

N° Ordre : ...../Faculté FS/UMBB/2020

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES



**Faculté des Sciences  
Département de Chimie**

**Thèse de Doctorat  
Présentée par**

**BELKESSAM Celia, ép. NAIT ABDELAZIZ**

Filière : Chimie  
Option : Physico-Chimie des Matériaux

***Thème***

***Synthèse et caractérisation d'un matériau composite à  
base de polymère conducteur – oxyde  
Application environnementale***

**Devant le jury :**

Mr. NOURI L'hadi	Professeur	U.M.B.Boumerdès	Président
Mme. DERMECHE Leila	Professeur	U. M.M.Tizi-Ouzou	Examinatrice
Mr. ZIATI Mounir	M.C.A	U.M.B.Boumerdès	Examinateur
Mr. DJELALI Nacer-Eddine	Professeur	U.M.B.Boumerdès	Directeur
Mr. MECHOUET Mourad	M.C.A	U. M.M.Tizi-Ouzou	Co-Directeur
Mr. GHILANE Jalal	Directeur de Recherche CNRS	Université de Paris, France	Invité

***Année universitaire : 2020 - 2021***

## Remerciements

Ce travail a été mené au Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) de l'université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès, au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou et au Laboratoire Interfaces, Traitements, Organisation et des Systèmes (ITODYS), de l'Université Paris Diderot.

Je tiens à remercier les directeurs et les anciens directeurs de ces laboratoires : Professeur Djamel ALIOUCHE, Professeur Abdelaziz KADRI, Professeur Nassima BENBRAHIM et Professeur François MAUREL de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse au sein de leurs équipes.

Je voudrais exprimer tout mon respect et ma profonde gratitude envers mon co-directeur de thèse Docteur MECHOUET Mourad (Maitre de conférence A), je lui suis redevable de m'avoir guidé dans toutes les étapes de préparation de ma thèse. Son soutien constant et inestimable dont il a fait preuve tout au long de ces années, ces précieux et judicieux conseils sur tous les plans, m'ont permis d'évoluer dans le début de ma carrière de chercheur. Grâce à vous j'ai beaucoup appris.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse Professeur DJELALI Nacer-Eddine, de l'université de Boumerdès, pour la qualité de son encadrement, pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et de l'autonomie qu'il m'a laissée dans mon travail. Il a su me conseiller et m'orienter pour que je mène à bien mes recherches en me laissant une grande part de liberté et de responsabilité.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Jalal GHILANE (Directeur de recherche à ITODYS-Paris Diderot) pour m'avoir accueillie avec bienveillance au sein de son équipe et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions. Je le remercie pour sa grande gentillesse, sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de mes séjours à ITODYS. Merci pour toutes les discussions qui ont contribué à l'enrichissement de cette thèse.

Merci à Professeur **NOURI L'Hadi**, le président de jury de soutenance ainsi qu'à tous les membres : Professeur **DERMECHE Leila** et Monsieur **ZIATI Mounir** (Maitre de conférence A), pour l'honneur qu'ils me font en prenant part de ce jury. Vos remarques et critiques ne seront qu'enrichissantes et constructives.

Je remercie tous les membres de l'équipe SIELE et du laboratoire LPCM, un grand merci à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au quotidien ou qui m'ont aidé pendant la durée de ma thèse, plus particulièrement : Christine et Selma. Tous vos nombreux conseils bienveillants me seront vraiment utiles pour la suite.

Mes vifs remerciements vont à tous ceux qui ont contribué à la caractérisation de mes matériaux. Je cite : M. T. MERZOUK de l'UMMTO (BET) Je le remercie pour ces précieux conseils et aide au quotidien. Merci pour votre constante disponibilité, M. S. BOUDINAR de l'UMMTO (MEB), M. MEGLAT de l'UMMTO (électrode en Teflon), M<sup>elle</sup>.D. HAOUANOUEH de L'URMPE (DRX et ATG-DSC), M<sup>elle</sup>. S. MAZALI et Z. TOUATI (FTIR), Philippe Decorse d'ITODYS (XPS).

Un grand merci à M<sup>me</sup> Naima Idiri pour m'avoir fourni les premiers échantillons d'oxyde et pour m'avoir également aidé dans la synthèse par voie Sol-gel.

Merci à mes collègues du LPCM et LTMFP : Selma, Nacer, Sonia, M'hand, Sabrina, Aghiles, Soumaia, Nadia

Merci à mes amies : Tina, Farida, Faroudja, Djawida et Sarah.

Un remerciement exceptionnel et très chaleureux est adressé à ma très chère tante Fatima qui m'a accueillie dans sa maison avec bras ouvert et me considère comme sa fille. Sans oublier mes cousines Ouardia, Zina et son mari ainsi que mes chères amies Hassina et Fazia, sans qui mon séjour en France serait très dur. Je les remercie pour tous les moments passés ensemble.

J'adresse mes chaleureux remerciements à tous les enseignants de mon cursus scolaire pour le savoir-faire qu'ils m'ont transmis, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, Evidemment, sont associés à ces remerciements tous mes oncles, mes tantes et mes cousins...

Que tous ceux qui, par inattention j'ai omis de citer les noms me pardonnent !

# Dédicace

*A la lumière de mes jours, la source de tendresse et d'amour éternel, à vous ma très chère maman. A celle qui a passé sa vie, les mains levées me souhaitant la grâce et la bénédiction, à vous ma très chère grand-mère. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'éprouve pour vous les deux. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices Maman que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation. Vous m'avez toujours poussé à travailler et à réussir. Vous représentez pour moi l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Votre prière et bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Chère mère, c'est grâce à vous que je dois toute ma réussite.*

*A ma source de bonheur, à toi mon adorable sœur, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour toi. Ta présence constante à côté de moi, ton soutien moral, tes encouragements, ta bonne humeur et aide pratique m'ont guidé dans les moments difficiles. Je te dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

*A toi mon cher mari. Que Dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et nous accorde un avenir meilleur. Que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle. Ton profond attachement, ton aide, tes conseils et tes encouragements m'ont donné la force de continuer, de réussir et de surmonter toutes les difficultés rencontrées.*

## Liste des abréviations et acronymes

### Liste des abréviations et acronymes

<b>ATG</b> : Analyse thermogravimétrique	<b>E<sub>eq</sub></b> : Potentiel d'équilibre
<b>ATR</b> : Atrazine	<b>ECS</b> : Electrode au calomel saturé
<b>BET</b> : Méthode de Brunauer-Emmett et Teller	<b>f (ka)</b> : Fonction de Henry ( $f(ka) = 1$ ou $1,5$ )
<b>BM</b> : Bleu de méthylène	<b>f</b> : Fréquence
<b>BV</b> : Bande de valence	<b>ϕ</b> : Déphasage
<b>BC</b> : Bande de conduction	<b>F</b> : Constante de Faraday
<b>B</b> : Coefficient de transfert de charge	<b>GS</b> : Galvanostatique
<b>β<sub>d</sub></b> : Largeur à mi-hauteur.	<b>h<sup>+</sup></b> : Trous ou « holes »
<b>C<sub>t</sub></b> : Concentration de l'EG et de BM au temps t	<b>ICSD</b> : Inorganic Crystal Structure Database
<b>C<sub>0</sub></b> : Concentration initiale	<b>IRTF</b> : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>VC</b> : Voltammétrie cyclique	<b>i<sub>trans an et cath</sub></b> : La densité de courant anodique et cathodique enregistré lors de l'étude de l'électroactivité
<b>CE</b> : Contre électrode	<b>I<sub>lim</sub></b> : Courant limite de diffusion convective stationnaire
<b>ECP</b> : Elément de phase constante	<b>I<sub>A</sub></b> : le courant enregistré sur l'anneau (ring)
<b>DSC</b> : Calorimétrie différentielle à balayage	<b>I<sub>D</sub></b> : le courant sur le disque
<b>DRX</b> : Diffraction des Rayons X	<b>I<sub>0</sub></b> : Intensités de la lumière incidente
<b>DCO</b> : Demande chimique en oxygène	<b>I</b> : Intensités de la lumière transmise
<b>D<sub>x</sub> (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b> : Coefficient de diffusion de l'espèce	<b>j</b> : Densité de courant électrique
<b>D</b> : Taille moyenne des cristallites en nm.	<b>K<sub>c</sub></b> : (cm.s <sup>-1</sup> ) Constante de transfert de charge
<b>SRD</b> : Spectroscopie de réflectance diffuse	<b>K<sub>app</sub></b> : Coefficient de vitesse apparent
<b>EDX</b> : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	<b>K</b> : Facteur de forme.
<b>EDT/ EDTA</b> : Electrode à disque tournant et ou à anneau	<b>L</b> : Parcours ou trajet optique (correspond à la largeur de la cellule)
<b>ET</b> : Electrode de travail	<b>λ<sub>max</sub></b> : Longueur d'onde maximale
<b>ER</b> : Electrode de référence	<b>VBL</b> : Voltammétrie à balayage linéaire
<b>ECT</b> : Electrode à cavité en Téflon	<b>MEB</b> : Microscopie Electronique à Balayage
<b>EG</b> : Ethylène glycol	<b>M</b> : Anode
<b>EC</b> : Electrocatalyse	<b>MET</b> : Microscope électronique à transmission
<b>E<sub>g</sub></b> : Energie de gap	<b>NPs</b> : Nanoparticules
<b>e<sup>-</sup></b> : Electrons	<b>N</b> : le facteur de collection
<b>E<sub>pc</sub></b> : Potentiel du pic cathodique	<b>n</b> : Nombre d'électrons échangés
<b>E<sub>pa</sub></b> : Potentiel du pic anodique	
<b>ERO</b> : Espèces réactives de l'oxygène	
<b>EC</b> : Electrocatalyse	
<b>E<sub>onset</sub></b> : Potentiel onset	

## Liste des abréviations et acronymes

**PCE** : Polymère conducteur électronique

**Ppy** : Polypyrrole

**Py** : Pyrrole

**PANI** : Polyaniline

**PC** : Photocatalyse

**PEC** : Photoélectrocatalyse

**PCEs** : Polymères Conducteur Electroniques

**PIE** : Point isoélectrique

**POAs** : Procédés d'oxydations avancées

**Rtc** : Résistance de transfert de charge

**Rs** : Résistance de la solution

**RHE** : Electrode réversible à hydrogène

**RRO** : Réaction de réduction de l'oxygène

**R (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)** : Constante des gaz parfaits

**R** : Polluants organiques à dégrader

**RDO** : Réaction de dégagement d'oxygène

**REO** : Réaction d'évolution d'oxygène

**·OH** : Radicaux hydroxyles

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de régression

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**rpm** : Rotation par minute

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**T(K<sup>0</sup>)** : Température

**θ** : Angle de diffraction en radian (position du pic considéré).

**Td** : Taux de dégradation

**t** : Temps de traitement

**V<sub>b</sub>** : Vitesse de balayage

**ω (rad.s<sup>-1</sup>)** : Vitesse de rotation

**XPS** : Spectroscopie de Photoélectron X

**γ (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)** : Viscosité cinématique de l'électrolyte.

**Zw** : Impédance de Warburg

**η** : Viscosité

**ζ** : Potentiel Zêta

**ε** : Coefficient d'extinction molaire

**η<sub>an</sub>** : Surtension anodique

**λ<sub>max</sub>** : Longueur d'onde

## Liste des abréviations et acronymes

## Liste des figures

<b>Figure.I.1.</b> Différentes techniques pouvant être utilisées pour le traitement des effluents.....	<b>08</b>
<b>Figure.I.2.</b> Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO...11	<b>11</b>
<b>Figure I.3.</b> Classification des procédés d'oxydation avancée.....	<b>12</b>
<b>Figure.I.4.</b> Photo-excitation d'un semi-conducteur pour dégrader un contaminant organique (R).....	<b>13</b>
<b>Figure.I.5.</b> Influence des différents paramètres physiques gouvernant les cinétiques des réactions photocatalytiques : (a) masse $m$ du catalyseur ; (b) longueur d'onde $\lambda$ .....	<b>16</b>
<b>Figure.I.6.</b> Caractéristique courant-potential représentant schématiquement la surtension de dégagement d'oxygène pour un matériau d'anode donné.....	<b>18</b>
<b>Figure.I.7.</b> Schéma d'oxydation anodique des composés organiques, simultanément à la réaction d'évolution d'oxygène sur : une anode non-active (réaction a, b et e) et sur une anode active (réaction a, c, d et f).....	<b>20</b>
<b>Figure.I.8.</b> Mécanisme de formation des radicaux oxydants par PEC sur une photoanode en $\text{TiO}_2$ .....	<b>22</b>
<b>Figure.I.9.</b> Phénomènes rencontrés lors de la dégradation d'un polluant organique à la surface d'un photocatalyseur.....	<b>24</b>
<b>Figure I.10.</b> Schéma présentant les voies de réduction possible de la molécule de dioxygène.....	<b>27</b>
<b>Figure.I.11.</b> Représentations structurales d'un (a) spinelle direct ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), (b) d'un spinelle inverse ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), et (c) d'un spinelle mixte ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ). Les polyèdres vert et violet correspondent respectivement aux sites octaédriques et tétraédriques.....	<b>29</b>
<b>Figure.I.12.</b> Quelques structures de polymères conducteurs électroniques et leur conductivité électrique.....	<b>32</b>
<b>Figure.II.1.</b> Diagrammes d'orbitales moléculaires et transitions électroniques.....	<b>45</b>
<b>Figure.II.2.</b> Schéma d'un système électrochimique à trois électrodes.....	<b>49</b>
<b>Figure.II.3.</b> Rampe linéaire de potentiel imposé en fonction du temps (A), et un voltammogramme cyclique typique enregistré dans le cas : d'un système réversible (B), quasi-réversible (C) et irréversible (D).....	<b>51</b>
<b>Figure.II.4.</b> voltammogramme type d'une électropolymérisation par oxydation du monomère pour former un PCE.....	<b>52</b>
<b>Figure.II.5.</b> Principe d'une mesure d'impédance électrochimique.....	<b>53</b>
<b>Figure.II.6.</b> Image et schéma de fonctionnement d'une EDT.....	<b>54</b>
<b>Figure.II.7.</b> Schéma de l'embout de l'EDTA, avec la circulation de l'électrolyte (vue de dessous).....	<b>58</b>
<b>Figure.III.A.1.</b> Schéma de synthèse des NPs d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ par la méthode Sol-gel.....	<b>65</b>
<b>Figure.III.A.2.</b> Courbe ATG – DSC des poudres du gel de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparée, avant calcination, par les précurseurs de : (A) chlorures, (B) sulfates et (C) nitrates. ....	<b>67</b>
<b>Figure.III.A.3.</b> Diagrammes de diffraction X des poudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ élaborées avec les différents précurseurs.....	<b>70</b>
<b>Figure.III.A.4.</b> Isothermes d'adsorption/désorption et courbes de distribution des tailles des pores des NPs d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparées par différents précurseurs. ....	<b>72</b>
<b>Figure.III.A.5.</b> Spectres FTIR du gel d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparés avec différents précurseurs avant et après calcination à $450^\circ\text{C}$ . ....	<b>74</b>
<b>Figure.III.A.6.</b> Spectre Uv-vis (SRD) de l'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparé avec les nitrates. ....	<b>75</b>
<b>Figure.III.A.7.</b> Energie de gap de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ obtenu par : (a) la méthode Kubelka–Munk, (b) méthode de Tauc. ....	<b>76</b>
<b>Figure.III.A.8.</b> Images MEB des NPs d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparées avec les sels de chlorures, sulfates et nitrates et calcinées à $450^\circ\text{C}$ . ....	<b>77</b>
<b>Figure.III.A.9.</b> Détermination graphique par zétamétrie du point isoélectrique des NPs de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparé avec les chlorures. ....	<b>79</b>
<b>Figure.III.A.10.</b> (a) Spectre XPS global de l'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ obtenu avec trois différents précurseurs, (b) spectres hautes résolutions de Ni2p, (c) Co2p, (d) O1s des trois échantillons, (e et f)	

## Liste des abréviations et acronymes

spectres hautes résolutions de S2p et Cl2p dans le Cl : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> et S : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub>, respectivement.  
..... 80

<b>Figure.III.B.1.</b> Voltammogramme de référence enregistré dans un milieu aqueux, [KCl]= 0,15 mol.L <sup>-1</sup> (pH = 5,8) à 50 mV.s <sup>-1</sup> sur une EDT à 600 rpm.....	85
<b>Figure.III.B.2.</b> Voltammogrammes cycliques du Py enregistrés dans un milieu aqueux [Py]= 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [KCl]= 0,15 mol.L <sup>-1</sup> (pH = 5,8) sur une EDTA à 600 rpm à 10 mV.s <sup>-1</sup> (A) et à 500 mV.s <sup>-1</sup> (B).....	86
<b>Figure.III.B.3.</b> Electropolymérisation du Py dans un milieu : aqueux, [Py]= 0,1mol.L <sup>-1</sup> , [KCl]= 0,15 mol.L <sup>-1</sup> (pH = 5,8) sur une EDT à 600 rpm à 10 mV.s <sup>-1</sup> (10 cycles) (a) et à 500 mV.s <sup>-1</sup> (25 cycles) (b).....	88
<b>Figure.III.B.4.</b> Variation de la densité de courant de dopage (A et B)/ dédopage (C et D) pour 10 mV.s <sup>-1</sup> et 500 mV.s <sup>-1</sup> , respectivement, en fonction du nombre de cycles effectués. Données extraites de la figure.III.B.3.A et III.B.3.B. ....	91
<b>Figure.III.B.5.</b> Voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage : eau + [KCl]= 0,15 mol.L <sup>-1</sup> à l'air. Sur Ppy obtenu avec 10 mV.s <sup>-1</sup> (A) et avec 500 mV.s <sup>-1</sup> (B).....	92
<b>Figure.III.B.6.</b> Schéma de changement d'état redox du Ppy.....	93
<b>Figure.III.B.7.</b> Processus de dopage/dédopage d'un polymère conducteur dans le cas du dopage type p.....	93
<b>Figure.III.B.8.</b> Variation des densités de courant d'oxydation ( <i>i</i> <sub>trans an</sub> ) (A et B) et de réduction ( <i>i</i> <sub>trans cath</sub> ) (C et D) extraites de la figure.III.B.5, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( <i>v</i> b <sup>0,5</sup> ).....	94
<b>Figure.III.B.9.</b> Voltammogrammes cycliques (25 cycles) : Eau+ [KCl]= 0,15 mol.L <sup>-1</sup> et [Py]= 0,1mol.L <sup>-1</sup> à 500 mV.s <sup>-1</sup> . Electropolymérisation du Py en absence d'oxyde et en présence de 7 g.L <sup>-1</sup> de Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> .....	97
<b>Figure.III.B.10.</b> Superposition du 10 <sup>ème</sup> et 15 <sup>ème</sup> cycle d'électropolymérisation du Py en absence (courbe noire) et en présence d'oxyde (courbe rouge).....	98
<b>Figure.III.B.11.</b> Images MEB des films de Ppy obtenus par VC en absence (a et a') et en présence (b et b') des NPs d'oxyde Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> .....	101
<b>Figure.III.B.12.</b> Electropolymérisation du Py dans KCl (0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) sur le disque de l'EDTA par GS avec et sans NPs d'oxyde Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> , à <i>j</i> = 1 mA.cm <sup>-2</sup> pendant 200 s.....	102
<b>Figure.III.B.13.</b> Images MEB des films de Ppy obtenus en mode GS en absence (a et a') et en présence (b et b') des NPs d'oxyde Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> .....	104
<b>Figure.III.B.14. (a)</b> Spectre XPS global de : l'oxyde Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> seul (en vert) et du film composite Ppy (Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub> ) obtenu par VC (en bleu) et par GS (en rouge), <b>(b)</b> spectres hautes résolutions de Ni2p, <b>(c)</b> Co2p, <b>(d)</b> O1s, <b>(e)</b> Cl2p des trois échantillons et <b>(f)</b> spectres hautes résolutions de N1s des deux films composites.....	106
<b>Figure.III.B.15.</b> Courbes VBL dans une solution saturée d'O <sub>2</sub> à 1600 rpm pour les électrodes composites préparée par VC et GS.....	108
<b>Figure.III.B.16.</b> Courbes VBL dans une solution : airée (en noir), saturée d'azote (en rouge) et saturée d'O <sub>2</sub> à 1600 rpm pour l'électrode GC/Ppy seul.....	109
<b>Figure.III.B.17.</b> Courbes VBL à différentes vitesses de rotation dans une solution saturée d'O <sub>2</sub> pour les électrodes composites préparée par VC et par GS.....	110
<b>Figure.III.B.18.</b> Tracé de Koutecky-Levich ( <i>j</i> <sup>-1</sup> vs. <i>ω</i> <sup>-0,5</sup> ) à différents potentiels (E) pour l'électrode composite préparée par VC et par GS.....	112
<b>Figure.III.B.19.</b> Variation du nombre d'électron vs. potentiel d'électrodes préparées par VC et GS ; <b>(b)</b> Variation de la quantité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> produite vs. potentiel d'électrodes préparées par VC et GS.....	113
<b>Figure.III.B.20.</b> Variation du courant relatif en fonction du temps pour les électrodes composites préparées par VC et par GS.....	114
<b>Figure.III.B.21.</b> Diagramme de Nyquist et circuit équivalent des électrodes composites préparées par VC et par GS.....	115

## Liste des abréviations et acronymes

<b>Figure.III.C.1.</b> Image du dépôt du Nafion/ NPs d'oxyde sur une EDTA.....	<b>117</b>
<b>Figure.III.C.2.</b> Diagrammes de Nyquist et circuit équivalent pour les électrodes Nafion/ NPs obtenues par les différents précurseurs.....	<b>118</b>
<b>Figure.III.C.3.</b> Courbes VBL dans une solution saturée d'O <sub>2</sub> à 1600 rpm pour les électrodes Nafion/ NPs obtenues par les différents précurseurs.....	<b>119</b>
<b>Figure.III.C.4.</b> (a) Nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel sur les électrodes préparées avec différents précurseurs ; (b) quantité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> produite en fonction du potentiel sur les électrodes préparées avec différents précurseurs.....	<b>121</b>
<b>Figure.III.C.5.</b> Variation du courant relatif en fonction du temps, à un potentiel de 0,2 V, pour les électrodes préparées avec différents précurseurs.....	<b>123</b>
<b>Figure.IV.1.</b> Images de l'électrode à cavité en Téflon (ECT).....	<b>128</b>
<b>Figure.IV.2.</b> Spectre UV : de l'EG (a) et BM (b), à différents intervalles de temps lors du processus de PEC.....	<b>130</b>
<b>Figure.IV.3.</b> Couleur de la solution de BM avant et après dégradation.....	<b>131</b>
<b>Figure.IV.4.</b> Taux de dégradation de l'EG (a) et de BM (b), en fonction du temps, dans différentes conditions. ....	<b>131</b>
<b>Figure.IV.5.</b> Tracé de ln (A/A <sub>0</sub> ) en fonction du temps (réaction du 1 <sup>er</sup> ordre) pour la dégradation de l'EG (a) et BM (b), dans différentes conditions. ....	<b>133</b>
<b>Figure.IV.6.</b> Schéma de dégradation de l'EG et de BM lors du processus de PEC.....	<b>137</b>
<b>Figure.IV.7.</b> Efficacité de l'ECT, contenant des NPs d'oxyde stockées pendant 365 jours, à dégrader le BM dans le cas de la PEC, en fonction du nombre de cycle de réutilisation. ....	<b>138</b>
<b>Figure.IV.8.</b> Spectre UV de l'atrazine à différents intervalles de temps lors du processus de PEC..	<b>139</b>
<b>Figure.IV.9.</b> (a) Taux de dégradation de l'atrazine en fonction du temps, dans le cas de la PEC ; (b) Tracé de ln (A/A <sub>0</sub> ) en fonction du temps (réaction du 1 <sup>er</sup> ordre) pour la PEC de l'atrazine.....	<b>141</b>

## Liste des abréviations et acronymes

### Liste des tableaux

<b>Tableau.II.1.</b> Produits chimiques utilisés et leurs caractéristiques.....	<b>60</b>
<b>Tableau.III.A.1.</b> Valeurs de la surface spécifique, volumes des pores et taille moyenne des pores de l'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ obtenu par différent précurseurs.....	<b>73</b>
<b>Tableau.III.B.1</b> Valeurs du rapport $i_{\text{trans}}/Q_{\text{synthèse}}$ à différentes vitesses de balayage dans eau+KCl sur les films synthétisés à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Donnée extraites de la figure.III.B.5.....	<b>95</b>
<b>Tableau.III.C.1.</b> Données extraites du circuit équivalent des électrodes Nafion/ NPs d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , préparées avec des précurseurs de nature différente.....	<b>117</b>
<b>Tableau.IV.1.</b> Paramètres cinétiques de la dégradation d'EG dans différentes conditions.....	<b>134</b>
<b>Tableau.IV.2.</b> Paramètres cinétiques de la dégradation de BM dans différentes conditions.....	<b>134</b>
<b>Tableau.IV.3.</b> Efficacité de notre système de dégradation mise en évidence dans ce travail.....	<b>135</b>
<b>Tableau.IV.4.</b> Efficacité des autres systèmes de dégradation rapportés dans la littérature.....	<b>135</b>

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	01
------------------------------------	----

## CHAPITRE I : Revue bibliographique

<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>06</b>
<b>I.2. Pollution d'eau par les contaminants chimiques et organiques</b> .....	<b>06</b>
<b>I.3. Impacts des contaminants chimiques et organiques</b> .....	<b>06</b>
<b>I.4. Stratégies de traitement des polluants organiques et chimiques</b> .....	<b>07</b>
I.4.1. Traitement biologique.....	09
I.4.2. Procédé thermique (incinération).....	09
I.4.3. Procédés de séparation.....	09
I.4.4. Procédés chimiques conventionnels.....	09
I.4.5. Procédés d'oxydation avancés (POAs).....	10
A. Photocatalyse hétérogène (PC).....	12
✚ Principe et utilisation de la PC.....	12
✚ Matériaux photocatalytiques.....	13
✚ Etat de l'art de la PC appliquée à l'élimination des polluants.....	14
✚ Paramètres inhérents à la PC.....	15
✚ Inconvénients de la PC.....	16
B. Elimination des contaminants par oxydation électrochimique.....	17
✚ Mécanismes de dégradation des contaminants par oxydation électrochimique...17	
C. Photoélectrocatalyse (PEC).....	21
✚ Etat de l'art.....	22
✚ Avantages de la PEC.....	23
✚ Etapes de la photoélectrodégradation d'un polluant organique.....	23
✚ Paramètres influant la PEC.....	24
<b>I.5. Réaction de Réduction de l'Oxygène (RRO)</b> .....	<b>24</b>
<b>I.5.1. Aspects thermodynamique et cinétique de la RRO</b> .....	<b>24</b>
<b>I.5.2. Mécanisme de la RRO</b> .....	<b>25</b>
<b>I.5.3. Propriétés électrocatalytiques des matériaux d'électrodes pour la RRO</b> .....	<b>27</b>
<b>I.5.4. Matériaux électrocatalytiques utilisés pour la RRO</b> .....	<b>27</b>
<b>I.6. Généralités sur la structure spinelle</b> .....	<b>28</b>
<b>I.6.1. Cobaltites "<math>M_xCo_{3-x}O_4</math>" pour l'électrocatalyse de l'Oxygène</b> .....	<b>29</b>
<b>I.6.2. Méthodes de préparation de <math>Ni_xCo_{3-x}O_4</math></b> .....	<b>29</b>

❖ Synthèse de $Ni_xCo_{3-x}O_4$ par voie Sol-gel.....	30
○ Définition et principe .....	30
○ Avantages de la méthode.....	30
○ Inconvénients de la méthode.....	31
<b>I.7. Matériaux composites.....</b>	<b>31</b>
<b>I.8. Polymères conducteurs électroniques (PCEs).....</b>	<b>31</b>
<b>I.8.1. Polypyrrole .....</b>	<b>32</b>
➤ Synthèse du Ppy par voie chimique.....	33
➤ Synthèse du Ppy par voie électrochimique.....	33
<b>I.9. Conclusion.....</b>	<b>33</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>35</b>

## **CHAPITRE II : Techniques expérimentales et modes opératoires**

<b>II.1. Techniques expérimentales.....</b>	<b>43</b>
<b>II.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....</b>	<b>43</b>
<b>II.1.2. Mesure de la surface spécifique - Méthode de Brunauer-Emmett et Teller (BET).....</b>	<b>44</b>
<b>II.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....</b>	<b>44</b>
<b>II.1.4. Spectrophotométrie UV-Visible.....</b>	<b>45</b>
<b>II.1.5. Zétamétrie.....</b>	<b>46</b>
<b>II.1.6. Spectroscopie de Photoélectron X (XPS).....</b>	<b>47</b>
<b>II.1.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....</b>	<b>47</b>
<b>II.1.8. Analyse thermogravimétrique (ATG/DSC).....</b>	<b>48</b>
<b>II.1.9. Méthodes électrochimiques.....</b>	<b>48</b>
<b>II.2. Procédures et modes expérimentaux.....</b>	<b>59</b>
<b>II.2.1. Produits chimiques.....</b>	<b>59</b>
<b>II.2.2. Tests de dégradation.....</b>	<b>60</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>62</b>

## **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisations**

<b>Préambule.....</b>	<b>63</b>
<b>Partie A</b>	
<b>III.A.1. Synthèse des nanopoudres de <math>Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4</math> par voie Sol-gel.....</b>	<b>65</b>
<b>III.A.2. Caractérisation des nanopoudres <math>Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4</math> obtenues avec différents précurseurs.....</b>	<b>66</b>

III.A.2.1. Analyse thermique (ATD/DSC).....	66
III.A.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	69
III.A.2. 3. Technique BET.....	71
III.A.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	74
III.A.2.5. Spectroscopie de réflectance diffuse (SRD) UV-Vis.....	75
III.A.2.6. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	77
III.A.2.7. Détermination du Point Isoélectrique (PIE) par Zétamétrie.....	78
III.A.2.8. Caractérisation par Spectroscopie de Photoémission X (XPS).....	79
<b>III.A.3. Conclusion.....</b>	<b>82</b>

## **Partie B**

<b>III.B.1. Introduction.....</b>	<b>84</b>
<b>III.B.2. Elaboration des électrodes composites.....</b>	<b>84</b>
III.B.2.1. conditions opératoires de synthèse.....	84
III.B.2.2. Domaine d'électroactivité.....	85
III.B.2.3. Comportement redox du monomère Pyrrole (Py).....	85
III.B.2.4. Electropolymérisation du Py seul par voltammétrie cyclique.....	87
III.B.2.5. Courant de dopage/dédopage en fonction des cycles.....	90
III.B.2.6. Electroactivité du film formé à l'électrode.....	92
III.B.2.7. Etape cinétiquement limitant.....	93
III.B.2.8. Choix de la vitesse de balayage.....	95
<b>III.B.3. Electropolymérisation en présence des NPs d'oxyde.....</b>	<b>96</b>
<b>III.B.4. Morphologie des films préparés par VC.....</b>	<b>100</b>
<b>III.B.5. Synthèse des électrodes en mode galvanostatique (GS).....</b>	<b>102</b>
<b>III.B.6. Morphologie des électrodes préparées en mode GS.....</b>	<b>103</b>
<b>III.B.7. Analyse par XPS des films du Ppy obtenu en présence des NPs par VC et GS.....</b>	<b>105</b>
<b>III.B.8. Activité électrocatalytique des électrodes composites GC/Ppy (Cl : Ni<sub>0.3</sub>C<sub>0.7</sub>O<sub>4</sub>).....</b>	<b>108</b>
<b>III.B.9. Stabilité des électrodes composites.....</b>	<b>114</b>
<b>III.B.10. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....</b>	<b>114</b>
<b>III.B.11. Conclusion.....</b>	<b>115</b>

## **Partie C**

<b>III.C.1. Préparation des électrodes Nafion/ NPs d'oxyde obtenues avec différent précurseurs.....</b>	<b>117</b>
---	------------

III.C.2. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	117
III.C.3. Propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO.....	119
III.C.4. Stabilité électrochimiques.....	122
III.C.5. Conclusion.....	123
Références bibliographiques.....	125
<b>CHAPITRE IV : Application pour la dégradation des polluants organiques</b>	
IV.1. Introduction.....	128
IV.2. Conditions opératoires.....	128
IV.2.a. Immobilisation des NPs de Cl : Ni <sub>0.3</sub> Co <sub>2.7</sub> O <sub>4</sub> .....	128
IV.2.b. Cellule électrochimique.....	129
IV.2.c. Test de dégradation de l'EG et de BM avec l'ECT.....	129
IV.3. Résultats expérimentaux de la dégradation de BM et EG.....	129
IV.3.a. Suivi de l'absorbance.....	129
IV.3.b. Taux de dégradation.....	131
IV.3.c. Cinétique de dégradation de l'EG et de BM.....	132
IV.3.d. Schéma de dégradation de l'EG et de BM.....	137
IV.3.e. Stockage et réutilisation de l'ECT.....	138
IV.4. Tests préliminaires de dégradation de l'Atrazine.....	139
IV.4.a. Cinétique de dégradation de l'atrazine.....	140
IV.5. Conclusion.....	142
Références bibliographiques.....	143
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>145</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>148</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'intensification et la diversification des industries, auxquelles on assiste depuis les 50 dernières années, ont pour conséquence un déversement de beaucoup d'effluents dans la nature, sous différentes formes et plus particulièrement liquide. Ces derniers s'écoulent dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore vers les nappes phréatiques, provoquant ainsi une pollution, pouvant être de nature biologique ou physico-chimique.

Pour y remédier, de nombreux procédés chimiques et/ou physiques, sont en application [1]. Néanmoins, ces procédés ne permettent pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux contenant des composés organiques non biodégradables pouvant être : des pesticides, des colorants ou des produits pharmaceutiques. A cet effet, des méthodes alternatives sont en cour de développement. Parmi lesquelles, les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) sont en plein essor, dont nous nous sommes intéressés dans cette thèse. Plus précisément, nous allons travailler avec l'électrocatalyse (EC), la photocatalyse (PC) et la photoelectrocatalyse (PEC). Ces procédés sont basés sur l'élimination des composés organiques, par réaction redox directe avec des espèces réactives très oxydantes, non sélectives, non polluantes, dites : intermédiaires peroxydes. Ces dernières, peuvent être générées in situ lors de leur utilisation [2-3], pouvant se faire soit via la réaction d'oxydation de l'eau (électrolyse), ou encore via la Réaction de Réduction de l'Oxygène (RRO) sur un matériau d'électrode. Cette dernière approche, a attiré notre attention au cours de cette thèse.

La RRO est très lente sur la majorité des substrats d'électrodes. Ce qui nécessite l'utilisation d'un catalyseur, dont les métaux nobles sont particulièrement efficaces. Cependant, leur coût économique élevé ainsi que leur mauvaise stabilité dans les solutions alcalines, restent un frein majeur à leur utilisation à grande échelle.

Une alternative prometteuse et également moins onéreuse, consiste à utiliser les oxydes de métaux de transition de type spinelle [4-5] et plus particulièrement l'oxyde cobaltite de nickel  $Ni_xCo_{3-x}O_4$  [6], car il présente une grande stabilité chimique et selon sa stœchiométrie et la méthode de préparation, il peut également avoir une conductivité électrique élevée et une grande surface active [7-8]. De plus, cet oxyde présente de très bonnes propriétés catalytiques redox, notamment lorsque  $x=0,3$  [9-10], ce qui nous a incité à adopté ce matériau avec cette stœchiométrie ( $Ni_{0,3}Co_{2,7}O_4$ ), comme matériau d'électrode.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour synthétiser ce type de matériau, citons par exemple : la décomposition thermique [11], la coprécipitation [12], la nébulisation réactive et la voie Sol-gel [13]. Cette dernière méthode, qui est un procédé de «chimie douce», nous intéresse plus particulièrement, du fait de son faible cout économique et sa facile mise en œuvre.

## Introduction générale

De plus, elle offre la possibilité de contrôler la stœchiométrie à l'échelle nanométrique et surtout elle permet l'obtention de particules très fines.

Alors, cette méthode a été adoptée pour synthétiser l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , en utilisant un précurseur à base de chlorures. Une fois obtenu, l'investigation de ses différentes propriétés physico-chimiques, sera menée en faisant appel aux différentes techniques de caractérisation spectroscopiques, thermales et B.E.T. Ensuite, nous allons mettre l'accent sur l'exploration de ses propriétés électrochimiques et électrocatalytiques. Pour ce faire, il est indispensable de fixer ces particules dans une matrice conductrice, formant ainsi un matériau composite, dont les propriétés redox appréhendées, doivent être attribuées uniquement aux nanoparticules (NPs) seules. Dans notre cas, une matrice de Polypyrrole (Ppy) a été utilisée, car celui-ci est biocompatible [14] et présente une grande stabilité chimique en milieu aqueux et surtout une conductivité élevée pouvant atteindre  $10^3 \text{ S.cm}^{-1}$  [15]. De plus, il est l'un des rares PCEs pouvant être obtenu en milieu aqueux [16]. Plus concrètement, nous allons travailler dans des conditions susceptibles de provoquer l'incorporation des NPs, présentes dans le milieu réactionnel, dans la matrice du Ppy, lors de son électrodéposition sur une électrode à disque tournant et à anneau (EDTA). Nous allons, bien sûr, initialement confirmer l'incorporation de l'oxyde, par différentes techniques, et donc vérifier la formation d'un matériau composite de type (GC/Ppy(Cl: $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ )). Celui-ci sera obtenu en mode galvanostatique (GS) [17-18]. En plus de cette approche, nous allons faire appel à la voltammétrie cyclique (VC). Ce mode de synthèse reste peu utilisé, même si la VC présente l'avantage, par rapport aux autres techniques, de pouvoir à la fois élaborer un matériau et de le caractériser [19]. Justement, dans notre cas, comme il va falloir mettre en évidence la formation du matériau (GC/Ppy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ )), l'utilisation de la VC peut nous permettre de voir si l'incorporation a bien eu lieu ou pas à travers d'éventuel perturbation du signal électrochimique du Ppy en présence des NPS, par rapport à leur absence. Ensuite, si l'incorporation des NPs est confirmée, nous allons passer à l'étude comparative qui sera réaliser sur les deux électrodes composites séparément élaborées, à la fois par GS et par VC, en nous intéressant à la morphologie, stabilité, résistance de transfert de charge et surtout à l'activité électrocatalytique.

Dans le cas où l'oxyde présente d'intéressantes propriétés catalytiques, nous allons tenter de varier un paramètre de synthèse relatif à la méthode Sol-gel, à savoir : la nature des précurseurs employés. En effet, initialement nous avons choisi de façon fortuite des précurseurs à base de chlorures et nous allons maintenant utiliser séparément des précurseurs de sulfates et de nitrates. Nous allons procéder ensuite, à la caractérisation physico-chimique des différentes poudres

## Introduction générale

obtenues. Alors que, les propriétés électrocatalytiques seront mises en évidence après les avoir immobilisées sur l'EDTA, de préférence en utilisant le Nafion, comme matrice. Celle-ci, reste de loin, la plus employée dans la littérature, car son utilisation demeure simple et pratique, par rapport au Ppy, mais plus chère. Nous allons, alors, comparer les propriétés électrocatalytiques des différentes poudres ce qui nous permettra de sélectionner le meilleur oxyde pour atteindre le but recherché.

L'application de l'oxyde choisi pour la dégradation des contaminants organiques nécessite une grande surface d'électrode et une quantité considérable de ce catalyseur, afin de générer des peroxydes de façon quantitative. Pour atteindre cette objectif, nous avons eu l'idée de confectionner une électrode en téflon (ECT) et de comprimer, par la suite, les nanopoudres d'oxyde à l'intérieure de sa cavité, par une pastilleuse. Cette électrode comprend, notamment une partie métallique en bronze pour assurer le contact électrique.

En travaillant séparément avec différentes conditions c.-à-d. : photocatalyse (PC), électrocatalyse (EC) et photo-électrocatalyse (PEC) et en utilisant une l'électrode ECT contenant des nanopoudres d'oxyde, nous allons évaluer son pouvoir à éliminer des contaminants organiques tels que l'éthylène glycol (EG) et le bleu de méthylène (BM), souvent utilisés dans la littérature comme model. Ce type d'étude de dégradation sera réalisé avec la spectroscopie UV-visible, en suivant la cinétique de variation de la concentration en fonction du temps. Si les résultats de dégradation de BM et d'EG sont satisfaisant, nous allons alors essayer d'élargir l'étude, en effectuant quelques tests de dégradation de l'atrazine (ATR), qui est un herbicide très largement utilisé dans le passé et interdit dans toute l'Europe depuis 2003 en raison de sa persistance et de son impact néfaste sur l'environnement[20-21], en particulier chez l'Homme, où ce composé peut causer des maladies neurodégénératives, congénitales et divers types de cancer.

Le travail développé dans le cadre de cette thèse s'articule autour de cinq chapitres : Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique présentant brièvement des généralités concernant la pollution de l'eau engendrée par les contaminants organiques surtout récalcitrants, plus en détails, nous exposerons les diverses technologies de traitements existantes et celles en développement, plus particulièrement les POAs, en se focalisant sur la PC, l'EC, et la PEC. Après cela, nous allons présenter la RRO et les différents matériaux utilisés pour catalyser cette réaction, en insistant sur les plus prometteurs, notamment les oxydes spinelles de cobaltite de nickel. Plus loin, nous allons entreprendre l'immobilisation et l'incorporation de ces NPs d'oxyde dans une matrice de polymère conducteur. Nous allons,

## Introduction générale

alors, compléter l'étude bibliographique en évoquant le Ppy, et les différentes méthodes pour l'obtenir, notamment électrochimiques.

Dans le second chapitre, les différentes méthodes de synthèse et techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, ainsi que l'appareillage et les modes opératoires adoptés sont décrit brièvement.

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxyde cobaltite de nickel, avec différents précurseurs, à savoir les chlorures, les sulfates et les nitrates. Les NPs du premier oxyde élaboré avec les chlorures seront immobilisées dans une matrice de Ppy pour étudier leurs propriétés rédox. Une étude comparative de la morphologie, stabilité et propriétés électrocatalytiques des différents composites, sera réalisée. Dans cette partie, nous allons également, essayer de mettre en parallèle, d'un côté la nature des précurseurs de synthèse et d'autre part, les propriétés électrocatalytiques des NPs d'oxyde vis-à-vis de la RRO.

Au final, nous allons choisir, au cours du quatrième chapitre, les conditions expérimentales adéquates susceptibles de favoriser la dégradation des trois contaminants choisis c.-à-d. BM, EG et éventuellement l'Atrazine. Nous allons aussi présenter l'électrode à cavité en téflon (ECT), ainsi que le protocole d'immobilisation des NPs d'oxyde et son application dans le processus d'EC, PC et PEC.

Les principaux résultats de ce travail et quelques perspectives seront regroupés dans la conclusion générale.

## Introduction générale

### Références bibliographiques

- [1] Li W W, Yu H-Q and Rittmann B E 2015 Reuse water pollutants Nat. [528 29-31](#).
- [2] Anglada A, Urriaga A and Ortiz I 2009 Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications J. Chem. Technol. Biotechnol. [84 1747-1755](#).
- [3] Jüttner K, Galla U and Schmieder H 2000 Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry J. Electrochim. Acta [45 2575-2594](#).
- [4] Li K, Zhang R, Gao R, Shen G Q, Pan L, Yao Y, Yu K, Zhang X and Zou J J 2019 Metal-defected spinel  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  with octahedral Mn-enriched surface for highly efficient oxygen reduction reaction Appl. Catal. B-Environ. [244 536-545](#).
- [5] Zhao Q, Yan Z, Chen C and Chen J 2017 Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond Chem. Rev. [117 10121-10211](#).
- [6] Nguyen-Cong H, de la Garza Guadarrama V, Gautier J L and Chartier P 2002  $Ni_xCo_{3-x}O_4$  mixed valence oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes for oxygen reduction J. New Mater. Electrochem. Syst. [5 35-40](#).
- [7] Yedluri A K and Kim H J 2019 Enhanced electrochemical performance of nanoplate nickel cobaltite ( $NiCo_2O_4$ ) supercapacitor applications RSC Adv. [9 1115-1122](#).
- [8] Wang J, Fu Y, Xu Y, Wu J, Tian J H and Yang R 2016 Hierarchical  $NiCo_2O_4$  hollow nanospheres as high efficient bi-functional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions, Int. J. Hydrog. Energy [41 8847-8854](#).
- [9] Gautier J L, Marco J F, Gracia M, Gancedo J R, de la Garza Guadarrama V, Nguyen-Cong H and Chartier P 2002  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  spinel particles/polypyrrole composite electrode : Study by X-ray photoelectron spectroscopy Electrochim. Acta [48 119-125](#).
- [10] Ortiz J, Puelma M and Gautier J L 2003 Indirect oxidation of phenol on graphite on  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  spinel electrodes in alkaline medium J. Chil. Chem. Soc. [48 67-76](#).
- [11] Rios E, Gautier J L, Poillerat G and Chartier P 1998 Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  system Electrochim. Acta, [44 1491-1497](#).
- [12] Bocca C, Cerisola G, Magnone E and Barbucci A 1999 Oxygen evolution on  $Co_3O_4$  and Li-doped  $Co_3O_4$  coated electrodes in an alkaline solution Int. J. Hydrogen Energy [24 699-707](#).
- [13] Serebrennikova I and Birss V I 2001 Structural and compositional properties of sol-gel formed Ni, Co and Ni-Co oxide films J. Mater. Sci. [36 4331-4343](#).
- [14] George P M, Lyckman A W, LaVan D A, Hegde A, Leung Y, Avasare R, Testa C, Alexander P M, Langer R and Su M 2005 Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics Biomaterials [26 3511-3519](#).
- [15] Alqudami A, Annapoorni S, Sen P and Rawat R S 2007 The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole : Conductivity changes Synth. Met. [157 53-59](#).
- [16] de Lazzari C A, Soares D P, Sampaio N M F M, Silva B G and Vidotti M 2019 Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone Microchim. Acta [7 398-407](#).
- [17] Rios E, Abarca S, Daccarett P, Nguyen Cong H, Martel D, Marco J F, Gancedo J R and Gautier J L 2008 Electrocatalysis of oxygen reduction on  $Cu_xMn_{3-x}O_4$ , spinel particles/polypyrrole composite electrodes Int. J. Hydrogen Energy [33 4945-4954](#).
- [18] Padwal P M, Kadam S L, Mane S M and Kulkarni S B 2015 Synthesis and characterization of supercapacitive behavior of electrodeposited PANI/ $Co_3O_4$  layered composite electrode J. Chinese Adv. Mater. Soc. [4 13-23](#).
- [19] Fernandez J, Bonastre J, Molina J and Cases F 2018 Electrochemical study on an activated carbon cloth modified by cyclic voltammetry with polypyrrole/anthraquinone sulfonate and reduced graphene oxide as electrode for energy storage Eur. Polym. J. [103 179-186](#).
- [20] Sass J. B and Colangelo A 2006 European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. International journal of occupational and environmental health [12 260-267](#).
- [21] Chevrier C, Limon G, Monfort C, Rouget F, Garlandezec R, Petit C, Durand G and Cordier S 2011 Urinary biomarkers of prenatal atrazine exposure and adverse birth outcomes in the P-ELAGIE birth cohort. Environmental health perspectives [119 1034-1041](#).

CHAPITRE I :  
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### **I.1. Introduction**

Ce travail réunit un ensemble très varié de domaines scientifiques à savoir : les matériaux, l'électrochimie, la catalyse et l'environnement. Nous aborderons, brièvement, en premier lieu, la problématique actuelle relative à la pollution de l'eau engendrée par les contaminants organiques, notamment récalcitrants. Ensuite, nous exposerons les différentes méthodes de traitements existantes mises en œuvres, en se focalisant sur les POAs est plus particulièrement la Photocatalyse (PC), l'Electroatalyse (EC) et la Photoélectrocatalyse (PEC). Ces dernières, sont basées sur la génération et l'utilisation in-situ des peroxydes via l'électrolyse de l'eau ou bien via la RRO, dont nous nous sommes intéressés. Cependant la RRO est assez lentes, donc elle nécessite l'utilisation d'un matériau d'électrode catalytique. Dans notre cas, nous avons l'intention d'utiliser un matériau à base de NPs d'oxyde. Nous allons, alors, compléter l'étude bibliographique, en insistant sur les propriétés physico-chimiques de ces NPs et plus précisément leurs propriétés électro-catalytiques, ainsi que les différentes techniques de synthèse permettant de les obtenir. Plus loin, nous allons évoquer quelques applications, dont elles font l'objet, qu'elles soient seules ou bien immobilisées dans une matrice de polymère conducteur électronique (PCE).

### **I.2. Pollution d'eau par les contaminants chimiques et organiques**

L'eau est un élément primordial à la vie. Malheureusement, elle est menacée par une pollution qui prend des dimensions de plus en plus importantes. En effet, la pollution de la ressource en eau est l'une des principales causes de la pollution environnementale. Deux types de pollution d'eau peuvent être distingués : organiques et chimiques.

Concernant les polluants organiques, ils proviennent des rejets des ordures des ménagères, végétales ou animales, des excréments ou des déjections animales. Ces déchets contiennent des bactéries ou des virus pouvant entraîner une pollution microbiologique.

Pour les polluants chimiques, ils proviennent du côté des grandes cultures et déjections animales : engrais (nitrates, phosphates, cadmium), pesticides, herbicides, médicaments vétérinaires, azote ammoniacal et phosphore...

### **I.3. Impacts des contaminants chimiques et organiques**

Les polluants chimiques et organiques présentent des effets néfastes sur la santé humaine et sur la faune. En effet, il est reconnu que les organismes vivants entrant dans la chaîne alimentaire sont souvent exposés à des doses fortes de contaminants, ou encore à des doses plus faibles, sur une longue période. Dans les deux cas, ceux-ci entraînent de nombreuses perturbations au

## Chapitre I : Revue bibliographique

niveau cellulaire et des dérèglements à l'échelle de l'écosystème, pouvant engendrer, entre autres :

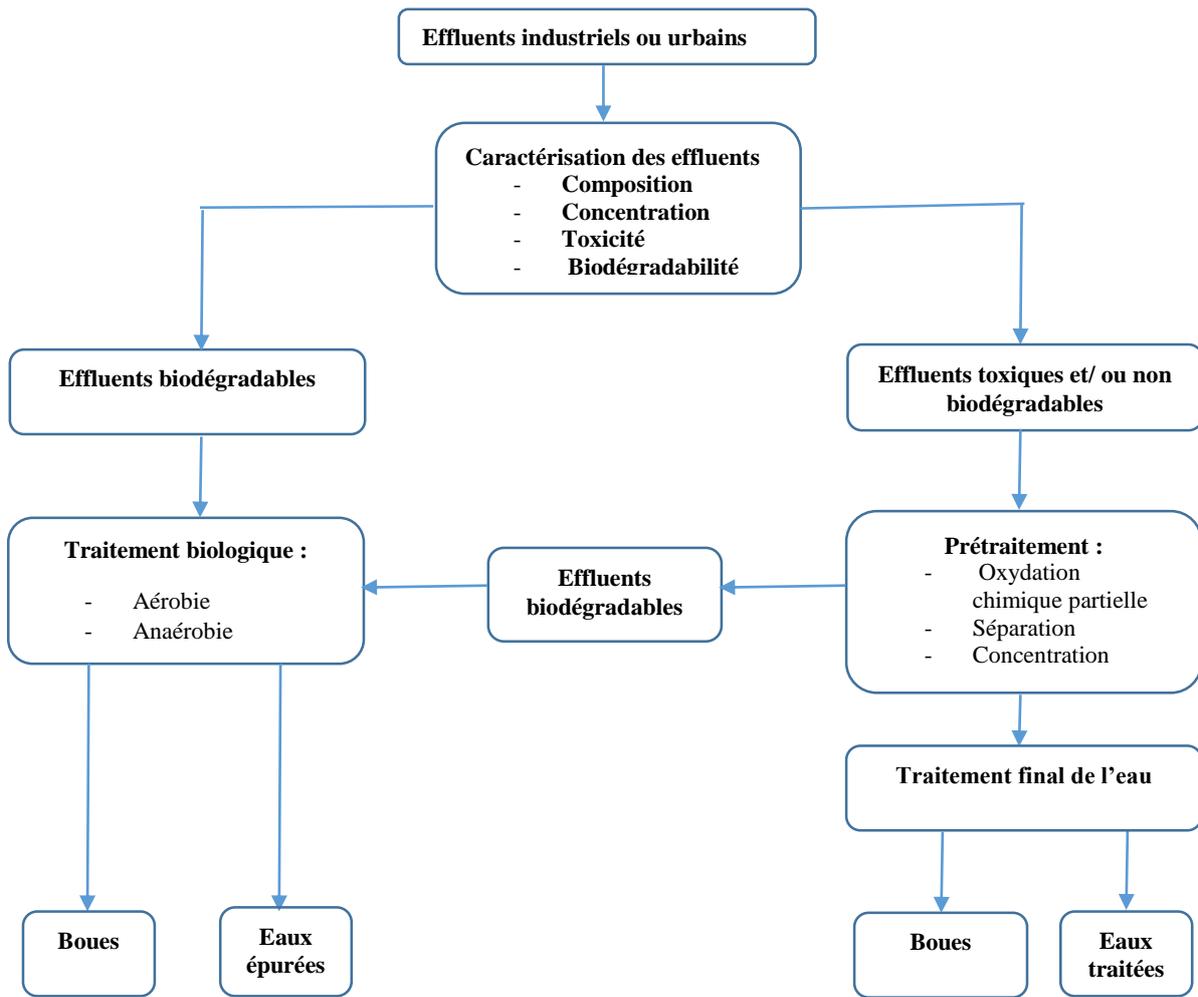
- des mortalités massives d'espèces,
- une eutrophisation des milieux,
- une prolifération des algues produisant des toxines dangereuses,
- des maladies, des déficiences physiologiques (dysfonctionnement d'organes par exemple),
- des perturbations endocriniennes et
- des effets mutagènes, tératogènes et/ou cancérigènes

De ce fait, la présence de ces composés organiques dans l'environnement constitue une des problématiques majeures. Pour y remédier, plusieurs techniques de traitement sont utilisées. Les spécialistes s'orientent actuellement vers la recherche de nouvelles technologies de traitement.

### **I.4. Stratégies de traitement des polluants chimiques et organiques**

Les différentes méthodes de traitement peuvent être appliquées seules ou couplées. Elles sont principalement classées en trois catégories, à savoir : le traitement biologique, physique et/ ou chimique, tel qu'illustré dans la figure.I.1.

## Chapitre I : Revue bibliographique



**Figure.I.1.** Différentes techniques pouvant être utilisées pour le traitement des effluents [Erreur ! Signet non défini.].

## Chapitre I : Revue bibliographique

D'une façon générale, l'efficacité de traitements d'un effluent varie en fonction du (des) polluant(s), qu'il contient, à savoir :

- sa (leur) nature chimique,
- sa (leurs) concentration(s),
- sa (leurs) biodégradabilité(s).

### **I.4.1. Traitement biologique**

Ces procédés aérobiques et anaérobiques utilisant des microorganismes, sont souvent utilisés dans le traitement secondaire des effluents [1-2]. Ils sont relativement peu coûteux et aisés à mettre en œuvre. Néanmoins, ces méthodes génèrent des quantités importantes de boues à traiter et nécessitent des grands réservoirs d'aération (lagunage). De plus, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents de forte concentration de polluant, toxiques ou ayant une faible biodégradabilité.

### **I.4.2. Procédé thermique (incinération)**

L'incinération est une combustion complète des polluants organiques [3-4]. Elle se fait, en général, dans des fours à haute température. Elle est très efficace dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration de polluants. Cependant, elle présente un coût énergétique élevé. De plus, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte, car elle peut produire, notamment des dioxines.

### **I.4.3. Procédés de séparation**

Ce type de procédés regroupe les technologies membranaires [5], les techniques d'adsorption [6], l'osmose inverse [7] et les procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation-floculation et décantation) [8-9]. Ces procédés physico-chimiques sont simples à utiliser et permettent d'avoir une réduction remarquable de la demande chimique en oxygène (DCO). Cependant, ils permettent seulement la séparation des polluants de la phase aqueuse, ce qui génère des boues et des concentrats de contaminants.

### **I.4.4. Procédés chimiques conventionnels**

Ces techniques sont appliquées pour le traitement des contaminants organiques dangereux de faibles concentrations, récalcitrants aux procédés biologiques et physiques précédents. Elles sont basées uniquement sur l'ajout d'un agent oxydant seul (tels que le  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), dans la solution à traiter. Néanmoins, il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces

oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants, rendant cette technique moins intéressante. Cela a poussé la communauté scientifique à développer de nouvelles technologies alternatives de traitement, dites : procédés d'oxydations avancées (POAs). Parmi ces procédés, nous nous sommes intéressés à l'électrocatalyse (EC), la photocatalyse (PC) et la photoélectrocatalyse (PEC).

### **I.4.5. Procédés d'oxydation avancés (POAs)**

#### ➤ *Définition des POAs*

Les POAs sont l'ensemble de procédés d'oxydation chimiques destructifs, basés sur la réaction des contaminants organiques avec des radicaux peroxydes produits in-situ lors du processus de traitement [10], aboutissant à leur élimination. Les POAs présentent un faible coût économique, une mise en œuvre simple, une faible production de boues, et surtout une grande efficacité et un pouvoir de dégradation totale, d'une manière non sélective et rapide, des contaminants organiques [11].

#### ➤ *Principes des POAs*

La particularité des POAs tient à la production des espèces peroxydes hautement actives, ayant un fort potentiel électrochimique d'oxydation [12], permettant ainsi l'élimination de la quasi-totalité des composés organiques [13], en réagissant sur la double liaison  $-C=C-$ , contenue dans la majorité des polluants réfractaires.

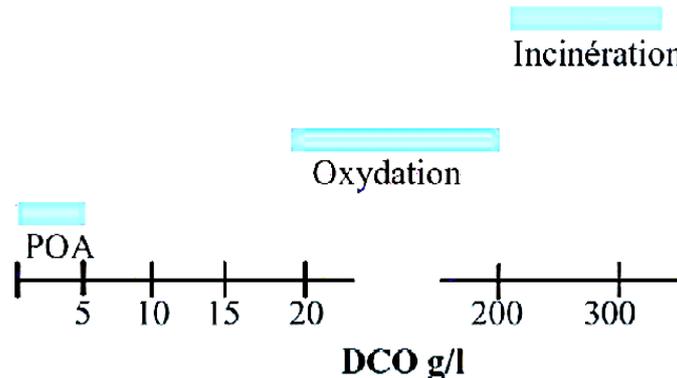
#### ➤ *Exemples d'application des POAs*

La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle du laboratoire. Alors que, d'autres techniques ont fait leur preuve à l'échelle industrielle, comme le couplage  $O_3/H_2O_2$  [14]. Les procédés POAs peuvent être employées, soit comme moyen de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [15-16]. Par exemple : le traitement des eaux de surface et souterraines [13], l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles [17], la décoloration et la désinfection des eaux [18], la dégradation de rejets issus des structures phytosanitaires et pharmaceutiques [19], le traitement des eaux de piscine [13], le traitement des eaux usées industrielles [20], le traitement des lixiviats d'enfouissement et pour le traitement des boues municipales [21].

## Chapitre I : Revue bibliographique

### ➤ *Inconvénients des POAs*

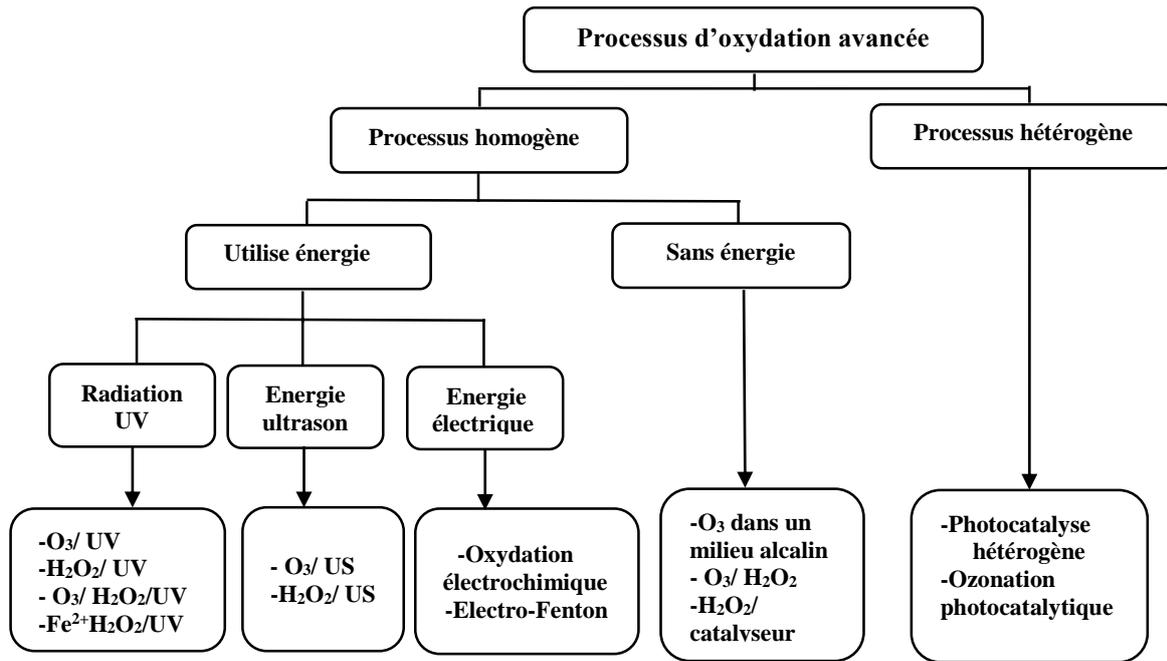
Bien que les POAs soient très prometteurs, ils ne peuvent être appliqués que pour le traitement des rejets ayant des valeurs de la DCO inférieures à  $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ , car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs [11]. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par l'oxydation humide ou l'incinération, comme le montre la figure.I.2.



**Figure.I.2.** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [11].

### ➤ *Production des radicaux hydroxyles*

Comme les radicaux hydroxyles sont caractérisés par une demi-vie d'ordre de  $10^{-9}$  sec [22], ils doivent être produits in-situ et de façon continue. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux, est donnée sur l'organigramme de la figure I.3.



**Figure.I.3.** Classification des procédés d'oxydation avancée [23].

Les principaux POAs fréquemment cités dans la littérature, peuvent être regroupés en quatre catégories [24] :

- i. procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) ;
- ii. procédés photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ;
- iii. procédés d'oxydation sonochimique ;
- iv. procédés d'oxydation électrochimique.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'application de deux techniques de POAs et leur couplage, à savoir : l'EC, la PC et la PEC, dont nous allons discuter ci-après.

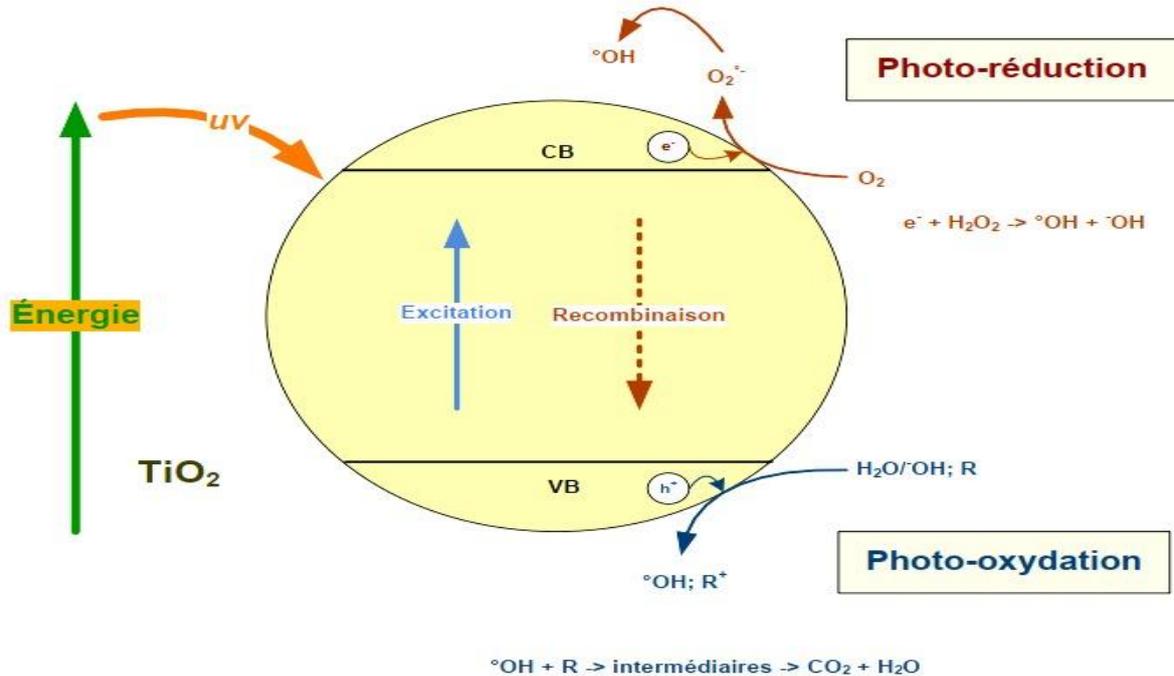
### **A. Photocatalyse hétérogène (PC)**

#### **✚ Principe et utilisation de la PC**

Elle est basée sur l'exposition d'un catalyseur à une onde électromagnétique, pouvant être naturelle (le soleil), ou artificielle (une lampe). Le matériau ainsi irradié est en général un semi-conducteur (ex.  $\text{TiO}_2$  [25],  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  [26],  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  [27],  $\text{ZnS}$ , etc). L'énergie fournie permet de faire passer des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et de générer des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes »,  $h^+$ ) dans la BV. Par conséquent, un système d'oxydoréduction est créé (Figure.I.4.).

## Chapitre I : Revue bibliographique

Si leur durée de vie le permet, les électrons ( $e^-$ ) peuvent être transférés à des accepteurs d'électrons, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électrons. Cela permet d'oxyder directement le polluant (R) ou alors oxyder l'eau pour former des radicaux peroxydes, lesquels peuvent être également générés par la RRO. Une fois formés, ces espèces radicalaires, à leurs tours, réagissent avec les contaminants pour les dégrader. Cette dernière, reste la voie de dégradation prédominante.



**Figure.I.4.** Photo-excitation d'un semi-conducteur pour dégrader un contaminant organique (R) [24].

La PC est utilisée dans des domaines très variés tels que : la production d'énergie propre (l'hydrogène) [28], la médecine pour le traitement du cancer [29-30], la synthèse des composés organiques [31] et l'environnement où cette technologie a connue plusieurs essors à savoir : l'élimination des bactéries, des virus et des champignons [32-33], la purification de l'air par élimination des oxydes d'azote [34] et des odeurs [35], l'application dans les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) [36-37] ainsi que la dégradation de divers polluants comme : les pesticides [38-39], les insecticides [40], les composés azotés [41-42] et les colorants [43-44].

### **✚ Matériaux photocatalytiques**

Les matériaux employés comme photocatalyseurs sont des semi-conducteurs à large bande interdite (*gap*), bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures ( $WO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,

## Chapitre I : Revue bibliographique

CdS, ZnS, TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc ...). [45-46]. Cependant, leur utilisation est limitée à cause de leur faible rendement quantique, faible efficacité d'absorption de la lumière visible et recombinaison rapide des charges photo-induites [47-48]. D'où la nécessité d'exploiter d'autres systèmes photocatalytiques plus actifs dans le domaine du visible.

Les oxydes binaires des métaux de transition tels que : ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [49], Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [50], Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [51], NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ...etc ont suscité beaucoup d'intérêts, car ils présentent de multiples états d'oxydation, facilitant ainsi le transport de charge et pouvant donner lieu à plus de réactions rédox [52]. De plus, ils possèdent une activité catalytique plus élevée que les oxydes simples correspondants. Ceci est probablement dû à une meilleure séparation de charges [53].

L'oxyde cobaltite de nickel Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (avec x=0,3), dont nous sommes intéressés au cours de ce travail, présente l'avantage d'être non toxique, très stable et d'avoir une morphologie facilement contrôlable [54]. De plus, les couples redox (Ni<sup>3+</sup> / Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>3+</sup> / Co<sup>2+</sup>) pourrait fournir à cet oxyde des sites d'activité catalytique, faisant de lui un candidat prometteur pour la PC [55]. En effet, plusieurs équipes de recherche à travers le monde se sont intéressés à cet oxyde [56-57].

### **Etat de l'art de la PC appliquée à l'élimination des polluants**

En 1970, Formenti et Teichner [58] ont montré l'efficacité du procédé photocatalytique pour l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques. Une année après, ces mêmes auteurs ont rapportés la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes, en présence de TiO<sub>2</sub> [59].

En 1972, Fujishima et Honda [60] ont mis en évidence la décomposition de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de TiO<sub>2</sub>.

On a vite réalisé que de tels processus redox pouvaient être utilisés pour des applications environnementales, quand les auteurs Franck et Bard [61], ont étudié l'oxydation photocatalytique de CN<sup>-</sup> et SO<sub>3</sub><sup>-</sup> à l'aide de différents matériaux semi-conducteurs comme TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>.

En 1983, Fox et Chen [62] ont étudié l'oxydation photocatalytique des amines aliphatiques en utilisant le TiO<sub>2</sub> en suspension. La photocatalyse utilisant TiO<sub>2</sub> est suivie de développements considérables :

- dopage par des ions métalliques (Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup>) (1994) [63],

## Chapitre I : Revue bibliographique

- fabrication des films superhydrophiles, lorsque Wang *et al.* ont constaté que les surfaces d'oxyde de titane présentaient une super-hydrophilie, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau de zéro degré sous exposition UV(1997) [64],
- dopage par l'azote, le soufre et le carbone (2001) [65] et
- étude de l'efficacité de couches minces de TiO<sub>2</sub> sous irradiation visible pour décomposer l'eau (2006).

Ces dernières années, les recherches sont accentuées afin d'améliorer les propriétés des photocatalyseurs déjà existants et/ou de développer de nouveaux matériaux plus performants.

Plusieurs études rapportées dans la littérature s'intéressent aux propriétés photocatalytiques de l'oxyde de cobaltite de nickel (Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>). Par exemple, Zhang *et al.* [56] ont synthétisé des nanoflocons poreux de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ayant une surface spécifique élevée et une distribution de tailles des pores adaptée, ce qui lui confère une activité photocatalytique élevée pour dégrader la rhodamine B.

Wan *et al.* [66] ont préparé des fibres mésoporeuses de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ayant une grande surface spécifique et de bonnes propriétés photocatalytiques pour dégrader le rouge de méthyle. De plus, ces fibres ont montré une bonne stabilité sous irradiation de la lumière visible. Jiang *et al.* [57] ont élaboré des composites de carbone dots/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnétiquement séparables et recyclables pour la photocatalyse de dégradation de tétracycline sous la lumière visible. Au regard des propriétés catalytiques vis-à-vis de la RRO, notamment par rapport à notre objectif d'élimination des polluants organiques récalcitrants, il semblerait que la composition avec x=0,3, dont nous nous sommes intéressés dans cette thèse, est prometteuse [67-68]. Toutefois, cette stœchiométrie n'a été que rarement étudiée dans la littérature.

### Paramètres inhérents à la PC

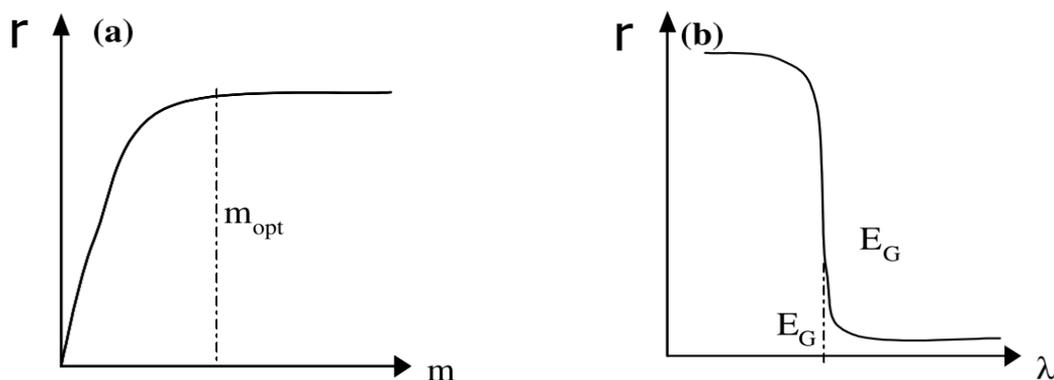
Plusieurs facteurs influencent l'efficacité et le rendement du processus d'oxydation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse, parmi lesquels nous pouvons citer :

- *la masse de catalyseur mise en jeu* : elle est proportionnelle au taux de dégradation [69], jusqu'à une certaine masse  $m$  (le seuil de saturation ( $m_{opt}$ )) (Figure.I.5.a). Au-dessus de laquelle, la turbidité élevée engendre un effet d'écran lumineux [70],
- *la longueur d'onde* : en effet, les variations de la vitesse de la réaction de PC en fonction de la longueur d'ondes suit le spectre d'adsorption du catalyseur (figure.I.5.b) avec un seuil correspondant à l'énergie de bande interdite ( $E_G$ ),

## Chapitre I : Revue bibliographique

- *la nature de la source d'irradiation* : lumière artificielle [71-72] ou d'origine solaire [73],
- *l'intensité lumineuse* : son augmentation favorise une meilleure excitation du catalyseur et par conséquent une meilleure dégradation des polluants organiques [74],
- *la forme du catalyseur* : massique dispersée ou fixe (support catalytique), l'avantage du catalyseur sous forme dispersée réside dans sa simplicité d'utilisation et sa surface spécifique importante (plus de sites actifs). De plus, la dispersion du catalyseur et la réduction de l'opacité permettent d'augmenter l'efficacité de l'irradiation [75], cependant la régénération du catalyseur est une étape à franchir en fin d'utilisation du catalyseur. Les réacteurs utilisant un catalyseur fixe n'ont pas ce genre de contraintes et n'exigent pas la récupération des fines particules catalytiques en fin du procédé, alors qu'ils sont soumis à la nécessité d'obtenir une couche catalytique stable et active et
- *l'oxygène dissout* : permet de piéger les électrons photo-excités de la BC, ce qui retarde la recombinaison des  $e^-/h^+$  [76], sans que cela affecte l'adsorption du polluant à la surface du catalyseur, car la RRO s'effectue sur des sites différents de ceux où l'oxydation des contaminants se produit [77]. De plus, il contribue à la formation des espèces peroxydes [78], d'où la nécessité de travailler sous atmosphère d'oxygène.

En pratique, d'autres facteurs peuvent avoir un effet sur la cinétique de dégradation photocatalytique : le pH, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...) et l'ajout d'espèces Rédox.



**Figure.I.5.** Influence des différents paramètres physiques gouvernant les cinétiques des réactions photocatalytiques : (a) masse  $m$  du catalyseur ; (b) longueur d'onde  $\lambda$  [79].

### **✚ Inconvénients de la PC**

Les inconvénients de ce procédé sont liés à :

## Chapitre I : Revue bibliographique

- l'efficacité et la durée de vie limitée des lampes utilisées,
- la turbidité des effluents limitant le parcours des rayonnements,
- des coûts supplémentaires d'installation et de fonctionnement,
- application industrielle difficile à réaliser à cause du rendement quantique faible,
- limitation par le transfert de masse,
- récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction, dans le cas des catalyseurs non fixés.

### **B. Elimination des contaminants par oxydation électrochimique**

Cette technologie est principalement basée sur un transfert d'électrons (l'électron considéré comme un réactif propre), ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental. De plus, la versatilité de ce procédé, sa facilité d'automatisation, son efficacité énergétique élevée, son faible coût économique et la réduction du volume d'équipements sont autant de paramètres qui concourent au développement industriel des techniques électrolytiques, et ce, comparativement aux procédés d'oxydation chimique conventionnels ainsi qu'aux autres POAs. De plus, cette technique présente le pouvoir de réagir sur les polluants, soit de manière directe ou indirecte, dont les détails seront évoqués ultérieurement. Ce qui permet ainsi leur minéralisation ou bien leur prétraitement, afin d'augmenter leur biodégradabilité [24].

#### **✚ Mécanismes de dégradation des contaminants par oxydation électrochimique**

Dans un processus électrochimique, les composés organiques peuvent être oxydés à l'anode (oxydation directe ou indirecte), mais aussi dans le compartiment cathodique de la cellule via la production d'agents oxydants puissants (électro-oxydation cathodique indirecte). C'est cette dernière approche qui nous intéresse dans ce travail.

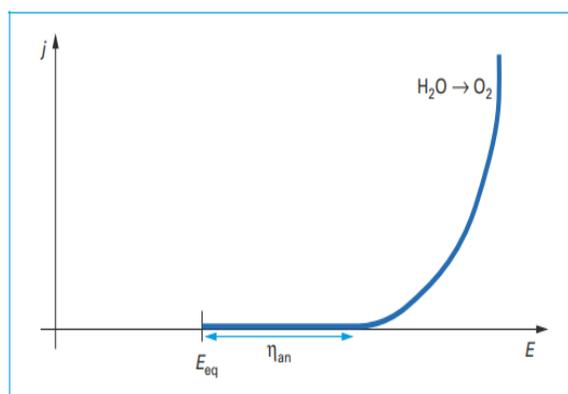
- ***Oxydation anodique directe et indirecte des contaminants***

Au cours de l'électrolyse de l'eau, lors de l'oxydation à l'anode (M), des espèces réactives de l'oxygène (ERO), telles que des radicaux hydroxyles (\*OH) sont formées à la surface du matériau (M[\*OH]), selon la réaction.I.1. [80], comme première étape du processus.



## Chapitre I : Revue bibliographique

Ensuite, la disponibilité de ces radicaux va dépendre de la surtension anodique ( $\eta_{an}$ ) représentant l'écart entre le potentiel anodique appliqué ( $E_{an}$ ), également appelé potentiel d'oxydation, et sa valeur à l'équilibre ( $E_{eq}$ ), définie par la thermodynamique (figure.I.6.). Autrement dit, la surtension traduit l'énergie supplémentaire à apporter au système afin de compenser cette différence de potentiel ( $E_{an} - E_{eq}$ ), dont la valeur dépend du matériau d'électrode utilisé.



**Figure.I.6.** Caractéristique courant-potential représentant schématiquement la surtension de dégagement d'oxygène pour un matériau d'anode donné.

Suivant la valeur de la surtension de dégagement d'oxygène, c.-à-d. la différence de potentiel nécessaire pour oxyder l'eau ( $H_2O$ ) en oxygène ( $O_2$ ), deux types d'anode peuvent être discernés [81] :

- **des anodes actives** avec une faible surtension de dégagement d'oxygène telles que le Pt, Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, etc. Ces anodes, couramment employées, [82-83] ont prouvé leur efficacité pour oxyder directement à l'anode, des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement (telles que : l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), chlorophénol, pentachlorophénol, etc.) [84-85].
- **des anodes non-actives** avec une forte surtension de dégagement d'oxygène, de valeur supérieure ou égale à 2 V/ENH, telles que le : PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, dopée ou non (par exemple avec l'antimoine (SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou avec le fluor (SnO<sub>2</sub>-F)), le dioxyde de titane Ti<sub>x</sub>O<sub>2(x-1)</sub> (4 ≤ x ≤ 9), le diamant dopé au bore (BDD), ... etc.

Pour **une anode active**, les  $\cdot OH$  vont être chimisorbés (fortement liés à la surface de l'anode (M)), d'où la formation d'un couple redox MO/M intermédiaire (réaction.I.2.), capable de dégrader les composés organiques (R) (réaction.I.3.). Dans ce cas, il s'agit d'une **oxydation directe**.

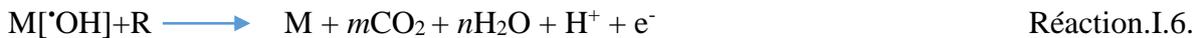
## Chapitre I : Revue bibliographique



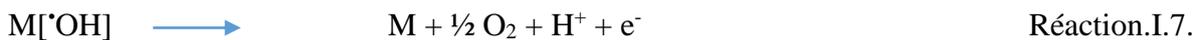
Une réaction compétitive de décomposition de MO pour donner l'oxygène (réaction.I.4), peut se produire parallèlement à la réaction.I.3.



Or, pour **une anode non-active**, les  $\cdot\text{OH}$  sont physisorbés, suggérant une faible interaction entre les  $\cdot\text{OH}$  et la surface de l'anode, ce qui rend le phénomène inverse (désorption) possible. Ainsi, ces  $\cdot\text{OH}$  sont disponibles pour réagir avec les composés (R), présents à la surface de l'électrode pour former des sous-produits d'oxydation (R') (réaction.I.5.) ou pour les minéraliser, lors de l'étape finale (réaction.I.6.). Dans ce cas, il s'agit d'une **oxydation indirecte**.



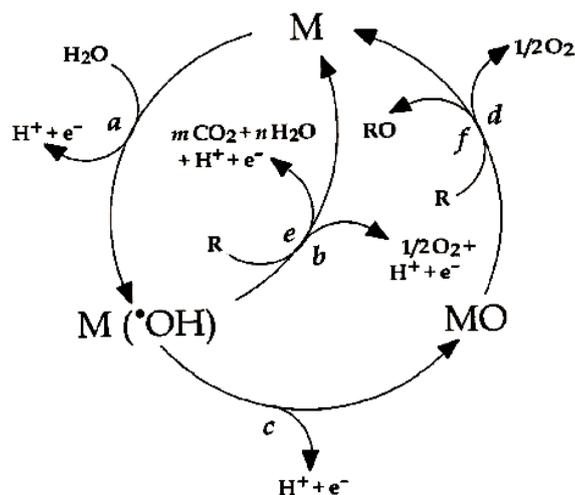
Dans la plupart des cas, ces deux réactions de dégradation se produisent parallèlement à une réaction parasite (réaction.I.7.), consistant à produire des molécules d'oxygène à partir des radicaux hydroxyles.



### • *Schéma réactionnel de l'oxydation anodique des contaminants*

Le schéma réactionnel général proposé par Comninellis [80], est représenté sur la figure.I.7 et les réactions susceptibles d'avoir lieu sont :

- formation des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  (réaction *a*) ;
- évolution d'oxygène par oxydation électrochimique des radicaux hydroxyles (réaction *b*) ;
- formation de l'oxyde métallique MO (réaction *c*) ;
- évolution d'oxygène par décomposition chimique de MO (réaction *d*) ;
- minéralisation des composés organiques par les radicaux hydroxyles (réaction *e*) et
- dégradation électrochimique partielle des composés organiques R, par l'oxyde métallique MO (réaction *f*).



**Figure.I.7.** Schéma de l'oxydation anodique des composés organiques, simultanément à la réaction d'évolution d'oxygène sur : une anode non-active (réaction a, b et e) et sur une anode active (réaction a, c, d et f) [20].

- ***Inconvénients de l'oxydation anodique des contaminants***

Plusieurs études ont démontré l'efficacité de l'oxydation anodique pour la dégradation de divers type de polluants organique issus d'industrie textiles [86], des eaux usées urbaines, de tannerie, ainsi que des eaux usées issus d'industries de production de huile d'olive [87-88]. Néanmoins, ce procédé reste non attractif économiquement, car il réclame des potentiels d'oxydation élevés fortement consommateurs d'énergie électrique. De plus, une grande partie de l'énergie électrique consommée est dissipée à travers la réaction parasite de production d' $\text{O}_2$ . Par conséquent, la quantité de radicaux  $\cdot\text{OH}$  formés par ce procédé est trop faible pour pouvoir achever la minéralisation et seul un nombre limité de composés est raisonnablement oxydé [89]. Par ailleurs, l'activité d'oxydation diminue suite à l'empoisonnement de l'anode, généralement provoqué par la polymérisation de certains composés sur sa surface.

- ***Production cathodique des peroxydes pour la dégradation des contaminants***

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement des oxydants (radicaux libres), qui réagiront par la suite en solution avec les polluants [90]. Ces oxydants tel que le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sont générés in-situ soit à l'anode via la réaction d'oxydation de l'eau, soit via la RRO à la cathode [91-92]. C'est cette dernière voie, qui nous intéresse dans ce travail. Nous donnerons plus de détail sur la RRO dans les prochains paragraphes.

Ce procédé possède, en effet, un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un oxydant puissant pouvant être produit à la cathode dans des conditions douces par réduction de

## Chapitre I : Revue bibliographique

l'oxygène, injecté dans le compartiment cathodique. Par ailleurs, la réaction d'oxydation des polluants par le peroxyde d'hydrogène conduit à la production d'eau, ce qui n'entraîne aucune pollution secondaire de l'effluent. Sa forme active majoritaire sera  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HO}_2^-$ , selon que le pH est acide ou basique. L'équilibre de la dissociation du peroxyde d'hydrogène est donné par la réaction.I.8. :



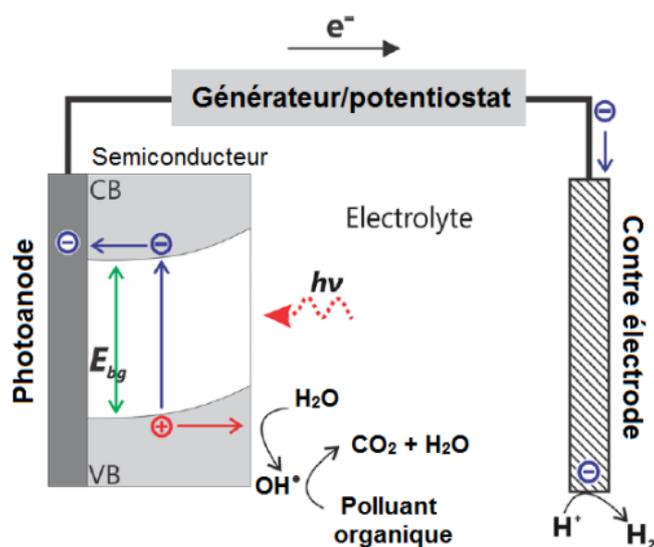
avec  $K = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

La présence de peroxyde d'hydrogène en quantité élevée est nécessaire. A cet effet, il est indispensable de privilégier une bonne solubilisation de l'oxygène injecté ainsi qu'une excellente diffusion de sa forme solubilisée, vers la cathode pour sa réduction en peroxyde.

L'électro-oxydation indirecte à la cathode par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  électrogénéré a été testée avec succès sur différents composés organiques tels que le formaldéhyde, le phénol, le crésol, le catéchol, l'hydroquinone, l'aniline, l'acide oxalique,...etc [26]. En outre, il est à remarquer que l'oxydation des composés organiques par des mécanismes cathodiques indirects se fait via des intermédiaires réactionnels réagissant à vitesse constante au cours du processus, et ce dans l'ensemble du volume de l'électrolyte. Le procédé sera donc beaucoup moins sensible au phénomène de diffusion des composés organiques, limitant la réaction d'élimination, lorsque les concentrations en polluant sont faibles, comme observé lors de l'oxydation directe à l'anode [93].

### **C. Photoélectrocatalyse (PEC)**

Afin de palier à l'inconvénient principal de la photocatalyse qui réside dans la recombinaison des paires électron-trous, une des solutions proposées consiste à immobiliser le photocatalyseur sur des électrodes conductrices et à appliquer une différence de potentiel. En effet, la combinaison du processus de dégradation électrochimique et photocatalytique, connue sous le nom de la photoélectrocatalyse, peut offrir l'opportunité d'augmenter l'efficacité et le taux de dégradation des contaminants avec un relatif faible coût économique, comparativement aux deux processus pris séparément (EC ou PC). En effet, la durée de vie des paires électron-trous photo-générés est de l'ordre de nanoseconde [94]. Le potentiel externe appliqué dans un procédé PEC (figure.I.8.) constitue un facteur clé, car il est capable de retarder la recombinaison de ces paires électron-trous photo-générés et d'allonger ainsi leur durée de vie [9694], permettant ainsi l'élimination d'avantage de polluants.



**Figure.I.8.** Mécanisme de formation des radicaux oxydants par PEC sur une photoanode en TiO<sub>2</sub> [95].

### ✚ Etat de l'art

Les premiers travaux, à ce sujet, ont été réalisés en 1972 par Fujishima et Honda [60] avec la décomposition photoélectrochimique de l'eau en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, grâce à l'utilisation d'une photoanode en TiO<sub>2</sub> rutile, exposée à l'UV. Plus tard, de nombreux scientifiques ont développé les bases théoriques de la photoélectrochimie [96]. Laquelle, peut être appliquée pour la minéralisation des composés organiques à travers leur réaction avec les espèces peroxydes générées in-situ. De plus, il a été mis en évidence, par plusieurs chercheurs, que ce procédé est plus efficace que la PC ou de l'EC appliqué séparément. Par exemples :

- An *et al.* [97] ont étudié, en 2002, la dégradation photo-électrochimique d'une solution aqueuse du bleu de méthylène à 1,0 mmol.L<sup>-1</sup> dans un réacteur à trois électrodes contenant du TiO<sub>2</sub> en suspension. L'efficacité de la décoloration et de la réduction de la DCO obtenues par ce procédé sont 95% et 87% respectivement, alors qu'elles ne sont que de 78% et 68% pour un procédé électrochimique seul et de 89% et 71% pour un procédé photochimique seul.
- Liu *et al.* [98] ont étudié la dégradation de la tétracycline, par une photoanode de nanotubes de TiO<sub>2</sub>, en appliquant un potentiel de 0,5 V et en utilisant une lampe UV de 4 W, dont la longueur d'onde du maximum d'adsorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) est de 254 nm. Ils ont obtenu un taux de dégradation de 81% lors du processus PEC, alors qu'il est uniquement de 2%, 16% et 38%, en travaillant avec l'EC, la photolyse directe et la PC, respectivement.

### **Avantages de la PEC**

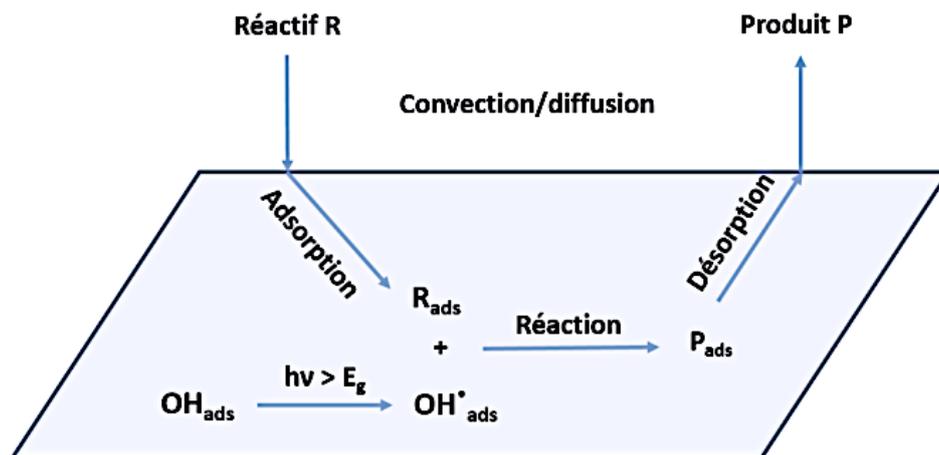
Par rapport au procédé photocatalytique, la PEC présente l'avantage de pouvoir utiliser une cathode appropriée (électrode de travail), sur laquelle des espèces peroxydes telles que le  $H_2O_2$  peuvent être générées par réduction cathodique de l'oxygène dissous [99]. Cela pourrait se faire par régulation du courant électrique, en jouant sur le bilan électronique et en contrôlant les conditions hydrodynamiques à l'intérieur de la cellule électrochimique [100]. Sous irradiations lumineuse ou UV, le  $H_2O_2$  produit, piège les photo-électrons de la BC et génère ainsi des radicaux hydroxyles [946], qui viennent s'ajouter à ceux générés directement sur la surface de la photoanode (figure.I.8). Ceci a pour effet d'amplifier d'avantage l'efficacité de dégradation des polluants. Par ailleurs, la génération in-situ d'accepteurs d'électrons (tel que  $H_2O_2$ ) empêcherait la recombinaison des électron-trous et augmenterait l'efficacité photocatalytique du procédé PEC [100].

### **Etapes de la photoélectrodégradation d'un polluant organique**

La dégradation d'un polluant organique par PEC est complexe, car elle comprend de nombreuses étapes [70] comme indiqué sur le schéma reporté sur la figure.I.9 où :

- le transfert de matière s'effectue d'abord par convection, loin de la surface, puis par diffusion au voisinage du photocatalyseur,
- l'adsorption des réactifs (contaminants) à la surface activée par l'énergie photonique,
- la production photoélectrochimique d'espèces radicalaires oxydantes ( $^{\bullet}OH_{ads}$ ,  $O^{\cdot-}_2_{ads}$ ),
- la réaction d'oxydation du polluant  $R_{ads}$  par un oxydant et
- la désorption des produits à la surface du photocatalyseur.

## Chapitre I : Revue bibliographique



**Figure.I.9.** Phénomènes rencontrés lors de la dégradation d'un polluant organique à la surface d'un photocatalyseur [97].

### **✚ Paramètres influant la PEC**

En plus des différents paramètres influant sur l'efficacité du processus EC et PC, cités précédemment (section I.2.2.5.1.d.), *le potentiel externe appliqué* est un autre paramètre affectant l'efficacité de la PEC. En effet, son augmentation contribue à séparer les paires d'électron-trous photo-générés et évite leur recombinaison, permettant d'oxyder davantage de polluants. Néanmoins, au-delà de la valeur optimale, ce potentiel appliqué ne présente pas une influence significative sur la dégradation du contaminant [101].

### **I.5. Réaction de réduction de l'oxygène (RRO)**

La RRO est considérée comme l'une des plus importantes réactions en électrochimie vue qu'elle présente des applications potentielles dans plusieurs domaines, notamment dans l'environnement [102] telles que : les piles à combustibles [103-104], les accumulateurs lithium-air et la dégradation des composés organiques par oxydation indirecte avec les peroxydes générés par cette réaction.

#### **I.5.1. Aspects thermodynamique et cinétique de la RRO**

La RRO est une réaction thermodynamiquement favorable, mais cinétiquement très lente, sur la plus part des matériaux d'électrode [105], ce qui nécessite d'utiliser un catalyseur.

Malgré les nombreuses études effectuées sur cette réaction, son mécanisme et sa cinétique ne sont encore pas clairs, même sur les catalyseurs à base de platine qui sont les plus étudiés. A présent, il s'agit d'un grand challenge pour les électrochimistes dans les instituts de recherche et les industries à cause de sa cinétique complexe. Ces connaissances vont permettre de

## Chapitre I : Revue bibliographique

développer de nouveaux catalyseurs à bas prix, mais à haute activité catalytique et sélectivité et aussi une grande stabilité dans le milieu électrolytique [106-107].

### **I.5.2. Mécanisme de la RRO**

Le processus de la RRO sur un matériau catalytique, comprend plusieurs étapes, à savoir [108] :

- 1- la diffusion du dioxygène au sein de l'électrolyte et du film catalytique suivie par son adsorption sur la surface du catalyseur,
- 2- le processus de réduction de la molécule de dioxygène et
- 3- la désorption des produits de réaction et leur diffusion à l'interface.

Le dioxygène peut être réduit selon deux voies différentes (mécanisme à 2é et / ou à 4é), suivant la nature du matériau catalytique employé. De nombreux travaux se sont focalisés sur l'étude des mécanismes de réduction électrocatalytique du dioxygène par des métaux ou des oxydes métalliques

[109-110]. Dans le cas de catalyseurs métalliques, la voie de réduction dépend du type d'adsorption de l'O<sub>2</sub> sur la surface du métal [111]. Trois types sont possibles : une adsorption dite bidentate (deux atomes d'oxygène reliés avec le métal), une adsorption consistant à lier chaque atome d'oxygène sur un atome métallique, et un 3<sup>ème</sup> type dit end-on (un atome d'oxygène coordonné perpendiculairement au métal) [112]. Les deux premiers types d'adsorption conduisent préférentiellement à l'échange direct de 4 électrons par molécule de dioxygène, grâce à une plus forte altération de la liaison O-O. Alors que, le troisième type d'adsorption conduit à une succession de deux réactions mettant en jeu l'échange de deux électrons [113] (mécanisme indirecte), avec la formation d'un intermédiaire de type peroxyde [114] (figure.I.10.).

Dans la majorité des cas, la RRO se déroule suivant ces deux mécanismes (directe ou indirecte) en parallèle [115].

**Mécanisme à 2 e<sup>-</sup>** : aura lieu sur des matériaux permettant une vitesse de désorption élevée tels que le carbone vitreux [116], l'or, le mercure et quelques oxydes de métaux de transition comme MnO<sub>2</sub> [117]. Les réactions mises en jeu :

\* **Milieu acide**



## Chapitre I : Revue bibliographique

$$E^0 = 0,695 \text{ V / ESH}$$

Suivie de la réduction de peroxyde d'hydrogène selon :



### \* Milieu alcalin



Suivie par la réduction de  $\text{HO}_2^-$  selon :



- ❖ **Mécanisme à 4 e<sup>-</sup>** : prédomine lorsque la vitesse de désorption est faible sur des catalyseurs tels que : Pt, Pd, Ag, Ru, les oxydes à valence mixte comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  et les oxydes métalliques [118], selon les réactions suivantes :

### \* Milieu alcalin



### \* Milieu acide

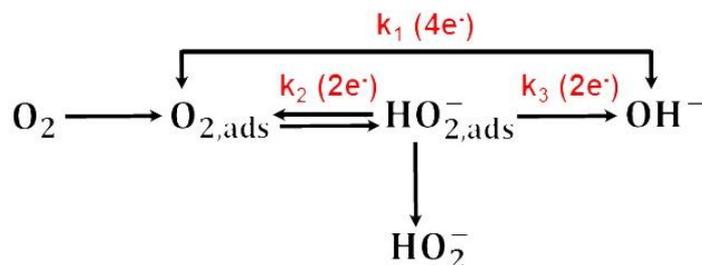


En outre, les espèces  $\text{HO}_2^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont susceptibles de se dismuter selon :



## Chapitre I : Revue bibliographique

La RRO se produit plus facilement dans le milieu basique par rapport au milieu acide. Elle peut être catalysée par une large gamme de matériaux, qui sont plus stables dans le milieu alcalin par rapport au milieu acide [119]. Pour cela nous avons choisi de travailler dans un milieu basique avec le KOH comme électrolyte.



**Figure I.10.** Schéma présentant les voies de réduction possible de la molécule de dioxygène [120].

### **I.5.3. Propriétés électrocatalytiques des matériaux d'électrodes pour la RRO**

L'enjeu est de développer des matériaux d'électrodes qui diminuent l'énergie d'activation de l'étape limitant le mécanisme réactionnel. Les caractéristiques spécifiquement recherchées des matériaux électrocatalyseurs sont les suivantes :

- excellentes propriétés électrocatalytiques intrinsèques ;
- surface active élevée ;
- une structure poreuse ;
- conductivité électrique élevée ;
- stabilité mécanique, chimique et électrochimique à long terme ;
- sélectivité accrue ;
- minimum de problèmes causés par la réaction de dégagement d'oxygène (RDO) ;
- disponibilité et coût de fabrication minime ;
- aucun effet néfaste sur la santé et sur l'environnement.

Toutes ces qualités sont difficilement rencontrées dans un même matériau. Généralement, le choix du matériau sera un compromis entre l'activité électrocatalytique, la stabilité et le coût économique.

### **I.5.4. Matériaux électrocatalytiques pour la RRO**

Les métaux nobles tels que le Pt, le  $RuO_2$  et l' $IrO_2$  sont depuis longtemps connus pour leurs excellentes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO et de la réaction d'évolution d'oxygène (REO) [121-122]. Cependant, du fait de leur coût économique élevé et leur mauvaise stabilité dans des solutions alcalines [123-124], de nombreux travaux sont en cours afin de

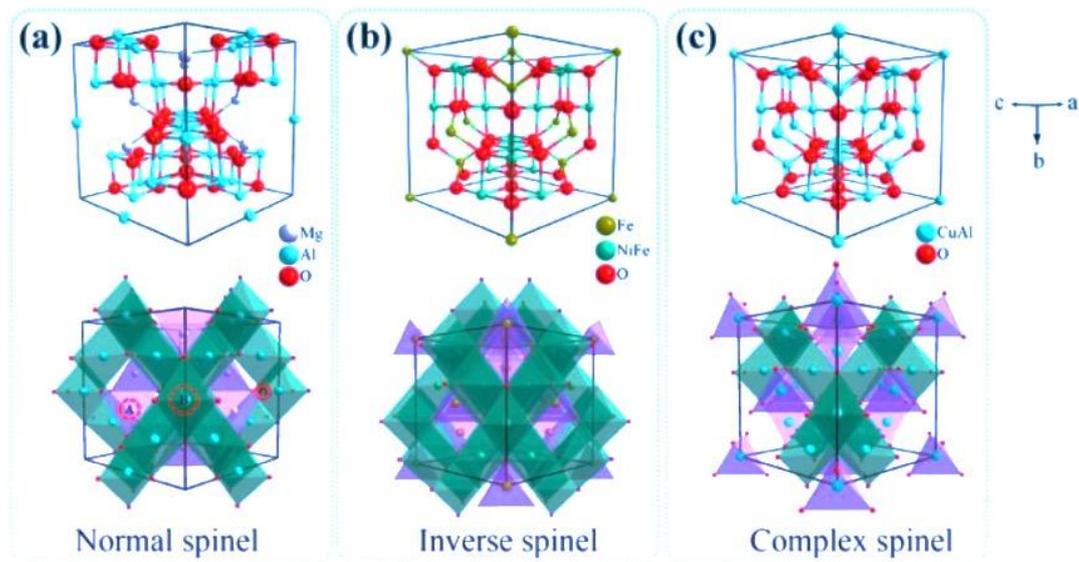
## Chapitre I : Revue bibliographique

trouver des catalyseurs alternatifs moins onéreux et plus efficaces. A titre d'exemples : les métaux non précieux tels que : les matériaux à base de carbone [125-126], les métaux de transition à base de chalcogenides [127-128], perovskites [129], hydroxydes [130] et spinelles [131-132]. Bien que ces métaux présentent parfois des performances comparables aux matériaux à base de Pt et de l'IrO<sub>2</sub> [133], il reste à promouvoir leur utilisation dans des applications pratiques.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l'étude des oxydes mixtes de métaux de transition de type spinelle et plus particulièrement la cobaltite de nickel (Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>), sous forme de nanoparticules, car ce matériau offre le meilleur compromis coût-disponibilité-stabilité-activité électrochimique.

### **I.6. Généralités sur la structure spinelle**

L'une des classes les plus importantes des oxydes de métaux de transition est celle ayant une structure spinelle [134], avec une formule générale AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, où A et B sont des cations métalliques et X un anion (O, N, S, ...). La maille élémentaire du réseau spinelle comporte 32 anions formant un réseau cubique à faces centrées délimitant 64 sites tétraédriques, dont un huitième est occupé, et 32 sites octaédriques dont la moitié est occupée. Selon la répartition des cations métalliques A et B dans ces deux sites interstitiels, on définit trois types de spinelles : direct, inverse et mixte. Cette répartition est caractérisée par un paramètre appelé taux ou degré d'inversion noté  $\lambda$  (compris entre 0 et 1), qui correspond à la fraction de cations divalents occupants les sites octaédriques. Si on note entre parenthèses les cations occupant les sites tétraédriques et entre crochets ceux occupant les sites octaédriques, on peut écrire la formule chimique d'un composé de type spinelle sous la forme : (A<sub>1- $\lambda$</sub> B <sub>$\lambda$</sub> ) [A <sub>$\lambda$</sub> B<sub>2- $\lambda$</sub> ]X<sub>4</sub>. Pour  $\lambda=0$ , le spinelle est dit normal ou direct (**figure.I.11.a**), pour  $\lambda=1$ , le spinelle est dit inverse ou indirect, (**figure.I.11.b**) et pour  $0 < \lambda < 1$ , le spinelle est dite mixte. Dans ce cas, le réseau est partiellement inversé, les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques (**figure.I.11.c**).



**Figure.I.11.** Représentations structurales d'un (a) spinelle direct ( $MgAl_2O_4$ ), (b) d'un spinelle inverse ( $NiFe_2O_4$ ), et (c) d'un spinelle mixte ( $CuAl_2O_4$ ). Les polyèdres vert et violet correspondent respectivement aux sites octaédriques et tétraédriques [135].

### I.6.1. Cobaltites " $M_xCo_{3-x}O_4$ " pour l'électrocatalyse de l'oxygène

Parmi les oxydes de structure spinelle, les cobaltites de formule  $M_xCo_{3-x}O_4$  (où M présente un métal de transition tels que le : Co, Ni, Fe, Li, Cu, Mn) ont suscité un intérêt grandissant pour l'électrocatalyse de l'oxygène, depuis les années 1980, en raison de leurs activité catalytique et stabilité thermodynamique prometteuses, en milieu alcalin [136]. Parmi les spinelles mixtes la cobaltite de nickel  $Ni_xCo_{3-x}O_4$ , nous intéresse particulièrement, car elle présente : une grande stabilité thermodynamique [67], un faible coût [137], une abondance naturelle élevée, des ions de différentes valences la composant, des morphologies et structures particulières ainsi qu'elle est non toxique [138]. De plus, quand  $x=0,3$  cet oxyde exhibe une taille nanométrique, une grande surface spécifique et une meilleure activité électrocatalytique pour réduire l' $O_2$  et produire le maximum de  $H_2O_2$ , dont on a besoin pour l'application souhaitée à savoir la dégradation de contaminants [68]. Des travaux antérieurs ont montré que la substitution partielle du cobalt par le nickel dans le réseau spinelle entraîne à la fois une augmentation de la conductivité électronique et du nombre de sites actifs en raison d'un enrichissement de la surface par des ions  $Ni^{+3}$  [139-140].

### I.6.2. Méthodes de préparation de $Ni_xCo_{3-x}O_4$

Plusieurs auteurs ont montré que la méthode de préparation et la composition chimique de ces oxydes sont des facteurs déterminants, étant donné qu'elles conditionnent leur distribution cationique, la taille des particules qui les composent et leurs propriétés électrocatalytiques

[141]. De loin, les méthodes chimiques sont les plus utilisées, pour synthétiser ce type de matériaux, car elles permettent un meilleur contrôle de la taille à l'échelle nanométrique. Citons par exemple : la décomposition thermique [142], la coprécipitation [143] et la voie Sol-gel [144]. Cette dernière méthode nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de notre travail, que nous allons présenter dans ce qui suit.

### ❖ **Synthèse de $Ni_xCo_{3-x}O_4$ par voie Sol-gel**

#### ○ **Définition et principe**

Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide [145], le terme Sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères présentant un diamètre moyen de quelques nanomètres. Par la suite, ce « sol » évolue par le biais de réactions d'hydrolyse-condensation, en un réseau de viscosité infinie, appelé « gel » [146]. Ensuite, une étape de séchage permet d'éliminer les solvants, puis un traitement thermique est effectué, afin d'obtenir la phase cristalline.

#### ○ **Avantages de la méthode Sol-gel**

C'est une méthode souple et facile à mettre en œuvre [147], avec un bon contrôle de la stœchiométrie [148], permettant la production de matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [149] et ayant des tailles moyennes nanométriques et de grandes surfaces spécifiques [150]. Plus particulièrement, elle permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres), avec de bonnes propriétés catalytiques et une grande stabilité [147]. Ces avantages, ont rendu ce procédé très attractif dans différents domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les membranes, les matériaux ferroélectriques, supraconducteurs, les capteurs et les supports de séparation (chromatographie) [151-152].

Un autre avantage de la méthode Sol-gel est la possibilité de moduler les propriétés des oxydes, en jouant sur la nature des précurseurs de synthèse, permettant d'étendre les applications potentielles de ces matériaux. Bien que, ce dernier point est très intéressant, il n'y a que très peu d'études, relatant l'effet de la nature des précurseurs sur les propriétés des oxydes obtenus. Nous pouvons citer les travaux réalisés par les deux groupes de recherche Yuan *et al.* [153] ainsi que Shaikh *et al.* [154], qui ont mis en évidence une forte influence de la nature du précurseur utilisé sur les performances électrochimiques et catalytiques des oxydes obtenus vis-à-vis de la RRO. Comme approche inédite, nous avons étudié l'effet de la nature du précurseur, utilisé lors de la méthode Sol-gel, sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de

## Chapitre I : Revue bibliographique

l'oxyde ( $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ ) obtenu et surtout sur ses performances électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO. Plus concrètement, nous allons utiliser les nitrates, les chlorures et les sulfates, comme précurseurs [155].

### ○ Inconvénients de la méthode Sol-gel

Malgré ces avantages, la méthode Sol-gel est lente et nécessite l'utilisation des précurseurs, dont le coût économique peut être élevé. De plus, elle fait appel à plusieurs paramètres de synthèse [156] (choix du solvant, type de catalyse (acide ou basique), type de précurseur et d'agent stabilisateur), dont la maîtrise est délicate et conduisant à des oxydes de composition et de performance différentes.

## **I.7. Matériaux composites**

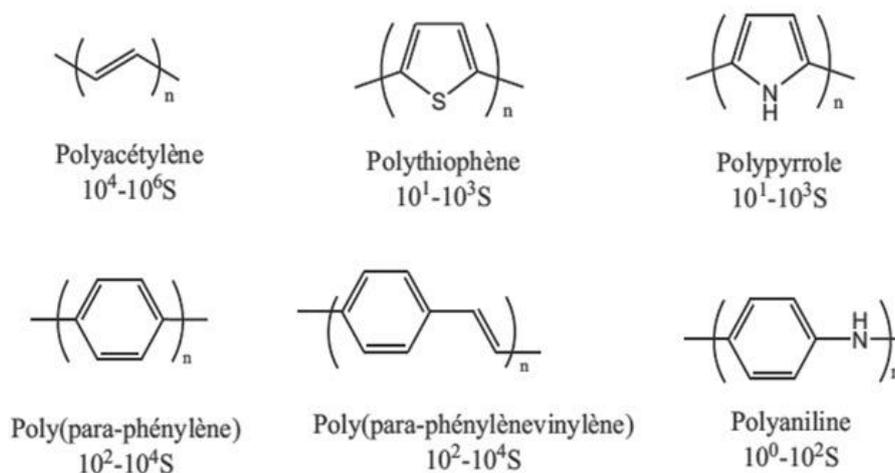
L'utilisation des nanomatériaux de cobaltite de nickel sous forme de nanopoudres cause des problèmes de dispersion, filtration et régénération [157], ce qui nécessite leur fixation et immobilisation sur un support conducteur, dont les polymères conducteurs sont de très bons candidats. En effet, ces derniers présentent une stabilité vis-à-vis de la corrosion et de bonnes propriétés électroniques [158]. De plus, outre une mise en forme aisée, ces polymères offrent une matrice d'ancrage importante pour ces NPs permettant l'obtention d'un matériau composite (PCE/NPs), avec une bonne dispersion des particules et une grande accessibilité des réactifs. Ce type de matériau peut être utilisé à échelle pilote et même industriel, tout en évitant une perte de masse du catalyseur.

Les matériaux composites constituent une classe fascinante de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées par rapport à celles des constituants pris séparément. Ces matériaux composites suscitent, à l'heure actuelle un grand attrait de la communauté, car ils répondent parfaitement aux exigences de performance, durabilité, faible coût, une grande surface spécifique et des propriétés physico-chimiques intéressantes. Ils font actuellement l'objet d'un nombre croissant d'études en vue de leur application, notamment dans le domaine des capteurs à gaz, la protection contre la corrosion, la biomédecine [159], les batteries et les supercondensateurs [160] et la microélectronique ou encore la photoélectrocatalyse.

## **I.8. Polymères conducteurs électroniques (PCEs)**

Ces composés sont communément appelés polymères conjugués, dont la structure moléculaire faisant intervenir alternativement des liaisons simples et doubles, le long de la chaîne macromoléculaire (Figure.I.12.).

## Chapitre I : Revue bibliographique



**Figure.I.12.** Quelques structures de polymères conducteurs électroniques et leur conductivité électrique.

Cette alternance n'est pas un critère suffisant pour avoir un matériau conducteur. En effet, seuls les PCEs dopés sont conducteurs. Cela consiste à donner (réduction) ou bien à extraire (oxydation) des électrons de celui-ci. Le polymère passe donc de l'état d'isolant à celui de conducteur nécessitant un contre-ion, appelé dopant, pour maintenir l'électroneutralité. Ce dernier est donc l'élément déterminant du caractère conducteur ou isolant du polymère.

Parmi les PCEs, les polyhétérocycliques sont les plus intéressants et plus particulièrement le polypyrrole (Ppy), dont nous allons d'avantage nous focaliser.

### **I.8.1. Polypyrrole**

Parmi l'éventail assez large de PCEs, le Ppy est vraisemblablement celui qui suscite le plus d'intérêt. En effet, il présente indéniablement de nombreux profits : non toxicité et biocompatibilité [161], potentiel d'oxydation peu élevé proche de 0,7 V, électropolymérisation réalisable en milieu aqueux avec une très bonne solubilité du monomère et la possibilité de faire varier le pH sur une large gamme [162]. De plus, il possède une conductivité électrique élevée qui peut atteindre  $360 \text{ S.cm}^{-1}$  et une bonne stabilité chimique [163]. Le Ppy se présente sous forme amorphe et c'est un polymère avec de bonnes propriétés mécaniques, d'où l'intérêt de le combiner avec d'autres matériaux.

## Chapitre I : Revue bibliographique

### ➤ Synthèse du Ppy par voie chimique

Elle consiste à faire réagir le monomère avec un agent oxydant (initiateur) tels que  $H_2O_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $PbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $HCl$  ou  $(NH_4)_2S_2O_8$ . La réaction peut avoir lieu dans des milieux de nature différente (aqueux ou organique). Le principal avantage de la voie chimique est l'obtention de grandes quantités de poudres de polymères avec un faible coût économique (rendement assez élevé). Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients, parmi lesquels nous pouvons citer le degré de réticulation élevé, engendrant un nombre important de défauts. Ceci réduit considérablement la conductivité du produit final. De plus, la présence de résidus réactionnels fait que la récupération des poudres doit passer par plusieurs étapes de lavage et de filtration.

### ➤ Synthèse du Ppy par voie électrochimique

Cette méthode consiste à imposer un potentiel ou un courant à un système à trois électrodes géré à l'aide d'un potentiostat-galvanostat, afin de former le polymère à partir d'une solution contenant simplement le monomère et un sel ou un acide, servant d'électrolyte support. En général, l'électropolymérisation est réalisée sous atmosphère inerte ( $Ar$ ,  $N_2$ ), afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Les synthèses électrochimiques sont les plus utilisées par rapport à la synthèse chimique standard au regard de ses conditions douces. De plus, cette technique d'élaboration est assez efficace, rapide, facile et propre et bien adaptée pour réaliser un film électroactif in-situ adhérent [164] sur la surface de l'électrode de travail, avec la possibilité de contrôler l'épaisseur du film. Cependant, la synthèse par voie électrochimique peut s'avérer complexe du fait de la multitude de paramètres entrant en jeu (l'anion dopant, l'électrolyte support, le pH, la technique électrochimique choisie...) ayant des effets sur les mécanismes de la polymérisation et par la suite sur la microstructure et les propriétés physico-chimiques du polymère formé sur l'électrode [165].

## **I.9. Conclusion**

Dans cette étude bibliographique, nous avons rapporté des généralités concernant la pollution de l'eau engendrée par les contaminants organiques notamment récalcitrants et les divers technologies de traitements existantes et plus particulièrement les POAs, en se focalisant sur la PC, l'EC, et la PEC, dont nous nous sommes intéressés au cours de ce travail. Etant donné que ces trois techniques sont basées sur la génération in-situ des peroxydes via la RRO sur des matériaux d'électrode, nous avons présenté brièvement quelques notions sur le mécanisme de

## Chapitre I : Revue bibliographique

cette réaction ainsi que sur les divers catalyseurs employés, en insistant sur les oxydes spinelles de cobaltite de nickel, ainsi que les différentes techniques de synthèse permettant de les obtenir, notamment la méthode Sol-gel. Plus loin, nous avons évoqué l'immobilisation et l'incorporation de ces NPs d'oxyde dans une matrice de polymère conducteur, notamment le Ppy, formant ainsi un matériau composite. Enfin, nous avons complété l'étude bibliographique sur le Ppy et les différentes méthodes pour l'obtenir, tout en mettant l'accent sur la méthode électrochimique.

### Références bibliographiques

---

- [1] Gauthier H, Yargeau V and Gooper D 2010 Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism *Sci. Total. Environ.* **408** 1701-1706.
- [2] Drillia P, Dokianakis S N, Foutoulakis M S, Karnaros M, Stamatelatou K and Lyberatos G 2005 On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole *J. Hazard. Mater.* **122** 259-265.
- [3] Han H, Hwang G, Kim D, Park S and Kim H 2015 Porous Ca-based bead sorbents for simultaneous removal of SO<sub>2</sub>, fine particulate matters, and heavy metals from pilot plant sewage sludge incineration *J. Hazard. Mater.* **283** 44-52.
- [4] Takigami H, Watanabe M and Kajiwaru N 2014 Destruction behavior of hexabromocyclododecanes during incineration of solid waste containing expanded and extruded polystyrene insulation foams *Chemosphere* **116** 24-33.
- [5] Saravia F and Frimmel F H 2008 Role of NOM in the performance of adsorption membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals *Desalination* **224** 168-171.
- [6] Braschi I, Blasioli S, Gigli L, Gessa C E, Alberti A and Martucci A 2010 Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications *J. Hazard. Mater.* **178** 218-225.
- [7] Watkinson A J, Murby E J and Costanzo S D 2007 Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling *Water Res.* **18** 4164-4176.
- [8] Chenna M, Chemlal R, Drouiche N, Messaoudi K and Lounici K 2016 Effectiveness of a physicochemical coagulation/flocculation process for the pretreatment of polluted water containing Hydron Blue Dye *Desalin Water. Treat.* **2016** 1-12.
- [9] Gagnaire J, Chapon L, Moulin P and Marrot B 2012 Physico-chemical treatment applied to compost liquor: Feasibility study *J. Ind. Eng. Chem.* **18** 1522-1528.
- [10] Glaze W H, Kang J W and Chapin D H 1987 The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation *Ozone Sci.Eng.* **9** 335-342.
- [11] Chergui-Bouafia S and Alloune R 2007 Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, **163-170**.
- [12] Suty H, De Traversay C and Coste M 2003 Application of advanced oxidation processes: Present and future. Dans: Proceedings of the 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment, 18 au 22 mai, Goslar, Germany, pp. 8.
- [13] Parsons S 2004 advanced oxidation process for water and wastewater treatment IWA publishing, Alliance House, Londres, Angleterre , P 356.
- [14] Galey C and Paslawski D 1993 Elimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances* **161** 46-49.
- [15] Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, Bernard C and Rambaud A 2001 Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell *Water Res.* **35** 3235-3241.
- [16] Panizza M, Zolezzi M and Nicoletta C 2006 Biological and electrochemical oxidation of naphthalene sulfonates *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81** 225-232.
- [17] Bhowmick M and Semmens M J 1994 Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air *Water Res.* **28** 2407-2415.
- [18] Hsing H J, Chiang P C, Chang E E and Chen M Y 2007 The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study *J. Hazard. Mater.* **141** 8-16.
- [19] Ikehata K and El-Din M G 2006 Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review *J. Environ. Eng. Sci.* **5** 81-135.
- [20] Martinez-Huitle C.A and Ferro S 2006 Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes *Chem. Soc. Rev.* **35** 1324-1340.
- [21] Flotron V, Delteil C, Bermond A and Camel V 2003 Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent *Polycyclic Aromatic Compounds* **23** 353-376.

- [22] Pulgarin C, Adler N, Peringer P and Comminellis C 1994 Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment *Water Res.* **28** 887-893.
- [23] Poyatos J M, Muñio M M, Almecija M C, Torres J C, Hontoria E and Osorio F 2010 Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **205** 187-204.
- [24] Zaviska F, Drogui P, Mercier G and Blais J F 2009 Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires *J. Water Sci.* **22** 535-564.
- [25] Akpan U G and Hameed B H 2009 Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review *J. Hazard. Mater.* **170** 520-529.
- [26] Pouretedal H R and Kadkhodaie A 2010 Synthetic CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism *Chin. J. Catal.* **31** 1328-1334.
- [27] Li X, Ni C, Yao C and Chen Z 2012 Development of attapulgite/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanocomposite as catalyst for the degradation of methylene blue *Appl. Catal. B: Environ.* **117** 118-124.
- [28] Kudo K 2007 Photocatalysis and solar hydrogen production *Pure Appl. Chem* **79** 1917-1927.
- [29] Blake D M, Maness P C, Huang Z, Wolfrum E J, Huang J and Jacoby W A 1999 Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells *Sep. Purif. Rev.* **28** 1-50.
- [30] Sakai H, Baba R, Hashimoto K, Kubota Y and Fujishima A 1995 Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO<sub>2</sub> semiconducting microelectrode under irradiation *Chem. Lett.* **24** 185-186.
- [31] Hubbard J S, Hardy J P, Voecks G E and Golub E E 1973 Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products *J. Mol. Evol.* **2** 149-166.
- [32] Guillard C, Bui T H, Felix C, Moules V, Lina B and Lejeune P 2008 Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis *C. R. Chim.* **11** 107-113.
- [33] Benabbou A K, Derriche Z, Felix C, Lejeune P and Guillard C 2007 Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation *Appl. Catal. B: Environ.* **76** 257-263.
- [34] Ibusuki T and Takeuchi K 1994 Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis *J. Mol. Catal.* **88** 93-102.
- [35] Yaron P 2010 Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview *Appl. Catal. B: Environ.* **99** 448-460.
- [36] Ding X, Zhou S, Wu L, Gu G and Yang J 2010 Formation of supra-amphiphilic self-cleaning surface through sun-illumination of titania-based nanocomposite coatings *Surf. Coat. Tech.* **205** 2554-2561.
- [37] Rathousky J, Kalousek V, Kolar M, Jirkovsky J and Bartak P 2011 A study into the self-cleaning surface properties-The photocatalytic decomposition of oleic acid *Catal. Today* **161** 202-208.
- [38] Devipriya S and Yesodharan S 2005 Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **86** 309-348.
- [39] Marinas A, Guillard C, Marinas J M, Fernández-Alba A, Aguëra A and Herrmann J M 2001 Photocatalytic degradation of pesticide-acaricide formetanate in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> *Appl. Catal. B: Environ.* **34** 241-252.
- [40] Topalov A, Molnár-Gábor D, Abramovic B, Korom S and Pericin D 2003 Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO<sub>2</sub> *J. Photochem. Photobiol. A* **160** 195-201.
- [41] Low G K C, McEvoy S R and Matthews R W 1991 Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms *Environ. Sci. Technol.* **25** 460-467.
- [42] Kim S and Choi W 2002 Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub><sup>+</sup> (0 ≤ n ≤ 4) in TiO<sub>2</sub> Suspension: The Role of OH Radicals *Environ. Sci. Technol.* **36** 2019-2025.
- [43] Karkmaz M, Puzenat E, Guillard C and Herrmann J M 2004 Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen *Appl. Catal. B: Environ.* **51** 183-194.
- [44] Sahel K, Perol N, Dappozze F, Bouhent M, Derriche Z and Guillard C 2010 Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5) *J. Photochem. Photobiol. A* **212** 107-112.

- [45] Wang Y, Li X, Wang N, Quan X and Chen Y 2008 Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities *Separation Purif. Technol.* **62** 727-732.
- [46] Habibi M H, Sabzyan H and Bayranvand M 2017 Sol-gel preparation, structural, thermal and spectroscopic analyses, and opto-electronic and photocatalytic activities of normal spinel nickel cobaltite nano-powder for photo-degradation of Reactive Red RB *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **28** 8546-8553.
- [47] Dong S, Feng J, Fan M, Pi Y, Hu L, Han X, Liu M, Sun J and Sun J 2015 Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review *RSC. Adv.* **5** 14610-14630.
- [48] Muñoz-Batista M J, Ballari M D L M, Kubacka A, Cassano A E, Alfano O M and Fernández García M 2014 Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies *J. Chem. Eng.* **255** 297-306.
- [49] Guo H, Chen J, Weng W, Wang Q and Li S 2014 Facile template-free one-pot fabrication of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres with enhanced photocatalytic activities under visible-light illumination *Chem. Eng. J.* **239** 192-199.
- [50] Zhang M, Yang H, Xian T, Wei Z Q, Jiang J L, Feng Y C, Liu and X Q 2011 Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> nanoparticles *J. Alloy. Compd.* **509** 809-812.
- [51] Shi W, Guo F and Yuan S 2017 In situ synthesis of Z-scheme Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts and enhanced photocatalytic performance for the degradation of tetracycline under visible light irradiation *Appl. Catal. B: Environ.* **209** 720-728.
- [52] Dubal D P, Gomez-Romero P, Sankapal B R and Holze R 2015 Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview *Nano Energy* **11** 377-399.
- [53] Zhang G and Lou X W 2013 General solution growth of mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors *Adv. Mater.* **25** 976-979.
- [54] Cui B, Lin H, Liu Y, Li J, Sun P, Zhao X and Liu C 2009 Photophysical and photocatalytic properties of core-ring structured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelets *J. Phys. Chem. C* **11** 314083- 14087.
- [55] Chen D, Wang Q, Wang R and Shen G 2015 Ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors: A review *J. Mater. Chem. A* **3** 10158-10173.
- [56] Zhang W, Su Y, Zhang X, Yang Y and Guo X 2016 Facile synthesis of porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoflakes as magnetic recoverable catalysts towards the efficient degradation of RhB *RSC Adv.* **6** 64626-64633.
- [57] Jiang J, Shi W, Guo F and Yuan S 2018 Preparation of magnetically separable and recyclable carbon dots/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline under visible light *Inorg. Chem. Front.* **5** 1438-1444.
- [58] Forment M, Juillet F, and Teichner S J 1970 Controlled photooxidation of paraffins and olefins over anatase at room temperature *C. R. Math. Acad. Sci. Paris* **270C** 138-141.
- [59] Formenti M, Juillet F, Meriaudeau P and Teichner S J 1971 Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins *Chem. Technol.* **1** 680-686.
- [60] Fujishima A and Honda K 1972 Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode *Nature* **238** 37-38.
- [61] Frank S N and Bard A J 1977 Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders *J. Phys. Chem. B* **81** 1484-1488.
- [62] Fox M A and Chen M J 1983 Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders *J. Am Chem. Soc.* **105** 4497-4499.
- [63] Choi W, Termin A and Hoffmann M R 1994 Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO<sub>2</sub> Particles *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** 1091-1092.
- [64] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M and Watanabe T 1997 Light-induced amphiphilic surfaces *Nature* **388** 431-432.
- [65] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K and Taga Y 2001 Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides *Science* **293** 269-271.
- [66] Wan Y, Chen J, Zhan J and Ma Y 2018 Facile synthesis of mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fibers with enhanced photocatalytic performance for the degradation of methyl red under visible light irradiation *J. Environ. Chem. Eng.* **6** 6079-6087.

- [67] Ortiz J, Puelma M and Gautier J L 2003 Indirect oxidation of phenol on graphite on  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  spinel electrodes in alkaline medium J. Chil. Chem. Soc. **48** 67-76.
- [68] Rios E, Nguyen-Cong H, Marco J F, Gancedo J R, Chartier P and Gautier J L 2000 Indirect oxidation of ethylene glycol by peroxide ions at  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  spinel oxide thin film electrodes Electrochim. Acta **45** 4431-4440.
- [69] Gaya U I and Abdullah A H 2008 Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **9** 1-12.
- [70] Chong M N, Jin B, Chow C W K and Saint C 2010 Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review water research **44** 2997-3027.
- [71] Habibi M H, Hassanzadeh A and Mahdavi S 2005 The effect of operational paramytc degradation of three textile azo dyes in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspension J. Photochem Photobiol. A : Chem **172** 89-96.
- [72] Madhavan J, Muthuraaman B, Murugesan S, Anandanl S and Maruthamuthu P 2006 peeroxomonosulphate, an efficient oxidant for the photocatalysed degradation of a textile dye, acid red 88 Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **90** 1875-1887.
- [73] Prieto O, Feroso J, Nunez Y, del Valle J L and Irusta R 2005 Decolouration of textile dyes in wastewaters by Photocatalysis With  $\text{TiO}_2$  Sol. energy **79** 376-383.
- [74] Chen F, Yang X, Mak H K C and Chan D W T 2010 Photocatalytic oxidation for antimicrobial controlin built environment: A brief literature overview Build. Environ. **45** 1747-1754.
- [75] Mohammadi-Aghdam S, Marandi R, Olya M E and Mehrdad Sharif A A 2014 Kinetic Frepoing of BB41 photocatalytic treatment in a semibatch flow photoreactor using a nanocomposite film J. Saudi Chem. Soc. **18** 317-326.
- [76] Chong M N, Vimonses V, Lei S, Jin B, Chow C and Saint C 2009a Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst Microporus Mesoporus Mater. **11** 233-242.
- [77] Malato S, Fernandez-Ibanez P, Maldonado M I, Blanco J and Gernjak W 2009 Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends Catal. Today **147** 1-59.
- [78] Yang J, Dai J, Chen C and Zhao J 2009 Effect of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by Photoelectrocatalytic reactions with  $\text{TiO}_2$ -film electrodes J. Photochem. Photobiol A. **208** 66-77.
- [79] Herrmann J M 2005 Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications Topics in Catalysis **34** 1-4.
- [80] Comninellis C 1994 Electro catalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment Electrochim. Acta **39** 1857-1862.
- [81] Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P A, Rodrigo M A and Comninellis C H 2003 Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes J. Electrochem. Soc. **150** 79-83.
- [82] Gandini D, Comninellis C, Tahar N B and Savall A 1998 Électrodépollution : Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques Actualité Chimique **10** 68-73.
- [83] Rajeshwar K. and Ibanez J G 1997 Fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, Londres, Angleterre Environmental electrochemistry p.776.
- [84] Nagata R, Prosnansky M and Sakakibara Y 2006 Electrochemical treatment of trace endocrine Disrupting chemicals with a tree-dimentional electrode system J. Adv. Oxid. Technol. **9** 97-102.
- [85] Pillaud J L 1987 Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II, Montpellier, France.
- [86] Wang A, Qu J, Liu H and Ge J 2004 Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process Chemosphere **55** 1189-1196.
- [87] Gotsi M, Kalogerakis N, Psillakis E, Samaras P and Mantzavinos D 2005 Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters Water Res. **39** 4177-4187.
- [88] Moraes P B and Bertazzoli R 2005 Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor Chemosphere **58** 41-46.
- [89] Janssen L J and Koene L 2002 The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection Chem. Eng. J. **85** 137-146.
- [90] Canizares P, Lobato J, Paz R, Saez C J and Rodrigo M A 2005 Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes Water Res. **39** 2687-2703.

- [91] Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, Bernard C and Rambaud A 2001 Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell *Water Res.* **35** 3235-3241.
- [92] Drogui P, Blais J F and Mercier G 2007 Review of electrochemical technologies for environmental applications *Recent Patent Eng.* **1** 257-272.
- [93] Warnier L 2007 Thèse de doctorat de l'université de Namur, Belgique.
- [94] Daghri R, Drogui P and Didier R 2012 Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications *J. Photochem. Photobiol. A.* **238** 41-52.
- [95] Bessegato G G, Guaraldo T T, de Brito J F, Brugnera M F and Zanoni M V B 2015 Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis : from Environmental to Energy Applications *Electrocatalysis* **6** 415-441.
- [96] Girish K S and Gomathi D G 2011 Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light : Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics *J. Phys. Chem. A* **115** 13211-13241.
- [97] An T C, Zhu X H and Xiong Y 2002 Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor *Chemosphere* **46** 897-903.
- [98] Liu Y, Gan X, Zhou B, Xiong B, Li J and Dong C 2009 Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO<sub>2</sub> nanopore arrays electrode *J. Hazard. Mater.* **171** 678-683.
- [99] Xie Y B and Li X Z 2006 Degradation of Bisphenol A in aqueous solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted photoelectrocatalytic oxidation *J. Hazard. Mater.* **8138** 526-533.
- [100] Drogui P, Blais J F and Mercier G 2007 Review of electrochemical technologies for environmental applications *Recent Pat. Eng.* **1** 257-272.
- [101] Wang N, Li X, Wang Y, Quan X and Chen G 2009 Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO<sub>2</sub> nanotube fabricated by anodic oxidation method *Chem. Eng. J.* **146** 30-35.
- [102] Gautier J L, Marco J F, Gracia M, Gancedo J R, de la Garza Guadarrama V, Nguyen-Cong H and Chartier P 2002 Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> spinel particles/polypyrrole composite electrode : Study by X-ray photoelectron spectroscopy *Electrochim. Acta* **48** 119-125.
- [103] Gewirth A A and Thorum M S 2010 Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges *Inorg. Chem.* **49** 3557-3566.
- [104] Wang Y, Chen K S, Mishler J, Cho S C and Adroher X C 2011 A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research *Appl. Energy* **88** 981-1007.
- [105] Bozec N L 2000 Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale.
- [106] Sealy C 2008 The problem with platinum *Mater. Today* **11** 65-68.
- [107] Brandon N P, Skinner S and Steele B C H 2003 Recent advances in materials for fuel cells *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** 183-213.
- [108] Cao R, Lee J S, Liu M and Cho J 2012 Recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries *Adv. Energy Mater.* **2** 816-829.
- [109] Stacy J, Regmi Y N, Leonard B and Fan M 2017 The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review *Renew. Sust. Energ. Rev.* **69** 401-414.
- [110] Shao M, Chang Q, Dodelet J P and Chenitz R 2016 Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction *Chem. Rev.* **116** 3594-3657.
- [111] Spendelov J S and Wieckowski A 2007 Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 2654-2675.
- [112] Yeager E 1984 Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction *Electrochim. Acta.* **29** 1527-1537.
- [113] Doyle M and Rajendran G 2003 Handbook of fuel cells.
- [114] Nie Y, Li L and Wei Z 2015 Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction *Chem. Soc. Rev.* **44** 2168-2201.
- [115] Kofuji Y, Ohkita S, Shiraishi Y, Sakamoto H, Tanaka S, Ichikawa S and Hirai T 2016 Graphitic carbon nitride doped with biphenyl diimide: efficient photocatalyst for hydrogen peroxide production from water and molecular oxygen by sunlight *ACS Catal.* **6** 7021-7029.
- [116] Garza-Gadarrama V 2004 Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I.
- [117] Yang J and Xu J J 2003 Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions *Electrochim. Comm.* **5** 306-311.

- [118] El Moustafid T, Cachet H, Tribollet B and Festy D 2002 Modified transparent SnO<sub>2</sub> electrodes as efficient and stable cathodes for oxygen reduction *Electrochim. Acta* **47** 1209-1215.
- [119] Liang Y, Wang H, Zhou J, Li Y, Wang J, Regier T and Da H 2012 Covalent Hybrid of Spinel Manganese-Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3517-3523.
- [120] Abidat I 2017 Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers.
- [121] Wang D, Xin H L, Hovden R, Wang H, Yu Y, Muller D A, DiSalvo F J and Abruna H D 2013 Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts *Nat. Mater.* **12** 81-87.
- [122] Reier T, Oezaslan M and Strasser P 2012 Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials *ACS Catal.* **2** 1765-1772.
- [123] Kong F, Zhang S, Yin G, Wang Z, Du C, Chen G and Zhang N 2012 Electrochemical studies of Pt/Ir-IrO<sub>2</sub> electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 59-67.
- [124] Gutsche C, Moeller C J, Kinpper M, Borchert H, Parisi J and Plaggenborg T 2016 Synthesis, structure, and electrochemical stability of Ir-decorated RuO<sub>2</sub> nanoparticles and Pt nanorods as oxygen catalysts *J. Phys. Chem. C.* **120** 1137-1146.
- [125] Qiao X, Liao S, Zheng R, Deng Y, Song H and Du L 2016 Cobalt and nitrogen codoped graphene with inserted carbon nanospheres as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4** 4131-4136.
- [126] Zhang C, Wang B, Shen X, Liu J, Kong X, Chuang S S C, Yang D, Dong A and Peng Z 2016 A nitrogen-doped ordered mesoporous carbon/graphene framework as bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions *Nano Energy* **30** 503-510.
- [127] Shen M, Ruan C, Chen Y, Jiang C, Ai K and Lu L 2015 Covalent entrapment of cobalt-iron sulfides in N-doped mesoporous carbon: extraordinary bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 1207-1218.
- [128] Ganesan P, Prabu M, Sanetuntikul J and Shanmugam S 2015 Cobalt sulfide nanoparticles grown on nitrogen and sulfur codoped graphene oxide : an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions *ACS Catal.* **5** 3625-3637.
- [129] Jung J I, Risch M, Park S, Kim M, Nam G, Jeong H Y, Yang S H and Cho J 2016 Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis *Energy Environ. Sci.* **9** 176-183.
- [130] Wang L, Lin C, Huang D, Zhang F, Wang M and Jin J 2014 A comparative study of composition and morphology effect of Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> on oxygen evolution/reduction reaction *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 10172-10180.
- [131] Wang J, Fu Y, Xu Y, Wu J, Tian J H and Yang R 2016 Hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres as high efficient bi-functional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions, *Int. J. Hydrog. Energy* **41** 8847-8854.
- [132] Zhao X, Fu Y, Wang J, Xu Y, Tian J H and Yang R 2016 Ni-doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres as efficient bi-functional catalysts *Electrochim. Acta* **201** 172-178.
- [133] Hong W T, Risch M, Stoerzinger K A, Grimaud A, Suntivich J and Shao-Horn Y 2015 Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis *Energy Environ. Sci.* **8** 1404-1427.
- [134] Brice Profeta S J 2004 Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [135] Zhao Q, Yan Z, Chen C and Chen J 2017 Spinels: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond *Chem. Rev.* **117** 10121-10211.
- [136] Abidat I, Morais C, Comminges C, Canaff C, Rousseau J, Guignard N, Napporn T W, Habrioux A and Kokoh K B 2017 Three dimensionally ordered mesoporous hydroxylated Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> spinels for the oxygen evolution reaction: on the hydroxyl-induced surface restructuring effect *J. Mater. Chem. A* **5** 7173-7183.
- [137] Hamdani M, Singh R N and Chartier P 2010 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co- based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes *Int. J. Electrochem. Sci.* **5** 556-577.
- [138] Yedluri A K and Kim H J 2019 Enhanced electrochemical performance of nanoplate nickel cobaltite (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) supercapacitor applications *RSC Adv.* **9** 1115-1122.
- [139] Chen R, Wang H Y, Miao J, Yang H and Liu B 2015 A flexible high-performance oxygen evolution electrode with three-dimensional NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanowires *Nano Energy* **11** 333-340.

- [140] Wang H Y, Hsu Y Y, Chen R, Chan T S, Chen H M and Liu B 2015 Ni<sup>3+</sup>-Induced Formation of Active NiOOH on the Spinel Ni-Co Oxide Surface for Efficient Oxygen Evolution Reaction *Adv. Energy Mater.* **5** 1350-1362.
- [141] King W J and Tseung A C C 1974 The reduction of oxygen on nickel-cobalt oxides-II: Correlation between crystal structure and activity of Co<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> and related oxides *J. Electrochim. Acta* **19** 493-498.
- [142] Poillerat G 1994 Electrocatalyse sur oxydes métalliques *J. Phys. IV France* **04** C1-107 - C1-115.
- [143] Bocca C, Ceriola G, Magnone E and Barbucci A 1999 Oxygen evolution on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Li-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated electrodes in an alkaline solution *Inter. J. Hydrogen Energ.* **24** 699-707.
- [144] Serebrennikova I and Birss V I 2001 Structural and compositional properties of sol-gel formed Ni, Co and Ni-Co oxide films *J. Mater. Sci.* **36** 4331-4343.
- [145] Carter C B and Norton M G 2013 *Sols, Gels, and Organic Chemistry*, Springer New York, New York, NY 411-422.
- [146] Brinker C J and Scherer G W 2013 *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier Inc.
- [147] Fu M, Lia Y, Wu S, Lu P, Liu J and Dong F 2011 Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles *J. Appl. Surf. Sci.* **258** 1587-1591.
- [148] De Koninck M, Poirier S C and Marsan B 2006 Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> used as bifunctional electrocatalyst physicochemical properties and electrochemical characterization for the oxygen evolution reaction *J. Electrochem. Soc.* **153** 2103-2110.
- [149] Gnanam S and Rajendran V 2011 Synthesis of CeO<sub>2</sub> or α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via sol-gel process and their optical properties *J. SOL-GEL Sci. Techn.* **58** 62-69.
- [150] Parkhomey O, Pinchuk N, Sych O, Tomila T, Kuda O, Tovstonoh H, Gorban V, Kolesnichenko V and Evych Y 2016 Effect of particle size of starting materials on the structure and properties of biogenic hydroxyapatite/glass composites *Process. Appl. Ceram.* **10** 1-8.
- [151] Tawara T, Suemune I and Kumano H 2002 Strong coupling of CdS quantum dots to confined photonic modes in ZnSe-based microcavities *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **13** 403-407.
- [152] Ptatschek V, Schmidt T, Lerch M, Müller G, Spanhel L, Emmerling A, Fricke J, Foitzik A and Langer E 1998 Quantized aggregation phenomena in II-VI-semiconductor colloids *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **102** 85-95.
- [153] Yuan X, Hu X X, Ding X L, Kong H C, Sha H D, Lin H, Wen W, Shen G, Guo Z, Ma Z F and Yang Y 2013 Effects of cobalt precursor on pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalyst toward oxygen reduction reaction *Nanoscale Res. Lett.* **8** 478-489.
- [154] Shaikh A A, Waikar M R and Sonkawade R G 2019 Effect of different precursors on electrochemical properties of manganese oxide thin films prepared by SILAR method *Synth. Met.* **247** 1-9.
- [155] Belkessam C, Bencherif S, Mechouet M, Idiri N and Ghilane J 2020 The effect of heteroatom doping on Nickel Cobalt oxide electrocatalysts for Oxygen Evolution and Reduction Reactions *Chem. Plus. Chem.* **85** 1-11.
- [156] Bischoff B L and Anderson M A 1995 Peptization Process in the Sol-gel Preparation of Porous Anatase (TiO<sub>2</sub>) *Chem. Mater.* **7** 1772-1778.
- [157] Lacombe S, Tran-Thi T H, Guillard C, Herrmann J M, Keller-Spitzer V, Keller N, Maurette M T, Pichat P, Pigot T, Pulgarin C, Rincon A G and Robert D mai-juin 2007 La photocatalyse pour l'élimination des polluants l'actualité chimique n° 308-309 page 79-93.
- [158] Zhu J, Zhang X, Haldolaarachchige N, Wang Q, Luo Z, Ryu J, Young D P, Wei S and Guo Z 2012 Polypyrrole metacomposites with different carbon nanostructures *J. Mater. Chem.* **22** 4996-5005.
- [159] Zare Y and Shabani I 2016 Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications *Mater. Sci. Eng. C* **60** 195-203.
- [160] Guo J, Gu H, Wei H, Zhang Q, Haldolaarachchige N, Li Y, Young D P, Wei S and Guo Z 2013 Magnetite-polypyrrole metacomposites: dielectric properties and magnetoresistance behavior *J. Phys. Chem. C* **117** 10191-10202.
- [161] George P M, Lyckman A W, LaVan D A, Hegde A, Leung Y, Avasare R, Testa C, Alexander P M, Langer R and Su M 2005 Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics *Biomaterials* **26** 3511-3519.

## Chapitre I : Revue bibliographique

---

- [162] de Lazzari C A, Soares D P, Sampaio N M F M, Silva B G and Vidotti M 2019 Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone *Microchimi. Acta* **7** 398-407.
- [163] Alqudami A, Annapoorni S, Sen P and Rawat R S 2007 The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole : Conductivity changes *Synth. Met.* **157** 53-59.
- [164] Troch-Nagels G, Winand R, Weymeersch A and Renard L 1992 Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization *J. Appl. Electrochem.* **22** 756-764.
- [165] Bard A J and Faulkner L R 2001 *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. Wiley & Sons, New York.

*CHAPITRE II*  
*TECHNIQUES EXPERIMENTALES*  
*ET MODES OPERATOIRES*

## Chapitre II : Techniques expérimentales et modes opératoires

Nous exposerons dans cette partie la description des différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail de thèse, ainsi que l'appareillage utilisé et les modes opératoires adoptés.

### II.1. Techniques expérimentales

#### II.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

##### Aspect théorique

La DRX est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser un matériau cristallin, en donnant des informations sur sa phase, les orientations des plans (texture) et d'autres paramètres structuraux, comme la taille moyenne du grain, la cristallinité et les défauts des cristaux. Un diffractogramme est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. L'identification des pics de diffraction s'effectue par comparaison des résultats avec les valeurs de références répertoriées dans les fichiers standards ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Ainsi, chaque spectre est constitué d'un ensemble de raies, dont chacune d'elle correspond à une famille unique de plans réticulaires (hkl), à un angle d'incidence  $\theta$  vérifiant la loi de Bragg.

Les points importants à extraire d'un diagramme de DRX à partir des raies sont :

- **Leurs formes** : donnent des informations sur la taille des domaines cohérents (cristallites) et sur les taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Leurs intensités relatives** : permettent de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.
- **Leurs positions** : permettent l'identification des phases cristallines et le calcul des paramètres de mailles, à partir de la largeur à mi-hauteur, en appliquant la relation de Scherrer [1] (équation.II.1.), qui est utilisée comme 1<sup>ère</sup> estimation.

$$D = K \frac{\lambda}{\beta_d \cdot \cos\theta}$$

Equation. II. 1

Où :

D : la taille moyenne des cristallites en nm.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X en nm.

$\beta_d$  : la largeur à mi-hauteur.

K : facteur de forme.

$\theta$  : angle de diffraction en radian (position du pic considéré).

### **Matériel utilisé**

L'analyse de nos échantillons a été effectuée en utilisant un diffractomètre de type *XPERT PRO*<sup>®</sup>.

Les échantillons sont soumis à un faisceau de rayon X monochromatique ayant une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$ , produit par une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une tension de 45 kV, émis par un filament en tungstène.

### **II.1.2. Mesure de la surface spécifique - Méthode de Brunauer-Emmett et Teller (BET)**

#### **Aspect théorique**

La surface spécifique appelée aussi aire massique d'une poudre est le rapport entre la surface totale des particules et leur masse. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de surfaces spécifiques, est basé sur la mesure du volume d'un gaz (généralement de l'azote) ultra-pur adsorbé sur la surface des particules à basse température et à utiliser la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) [2]. Avant le lancement de chaque analyse, les échantillons doivent être dégazés sous vide, pendant quelques heures, pour évacuer les molécules d'eau ou de CO<sub>2</sub> qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon, puis, la masse des échantillons dégazés est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique.

### **Matériel utilisé**

L'appareillage utilisé est de type *Quantachrome NovaWin* ©1994–2010 connecté à *Quantachrome Instruments v11.0*, pour le traitement des données. Nos échantillons, ont été dégazés sous vide à 120 °C pendant 12 h.

### **II.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

#### **Aspect théorique**

C'est un outil performant dans le domaine des sciences des matériaux où l'état de la surface est d'un intérêt primordial. Cette technique permet l'imagerie des surfaces avec une haute résolution et à grande profondeur de champ de la surface des échantillons. Cette dernière est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques (accélérés à une tension de 10 à 30 kV). Reliée à un détecteur auxiliaire EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), l'analyse MEB peut offrir une identification élémentaire de presque tout le tableau périodique des éléments.

**Matériel utilisé**

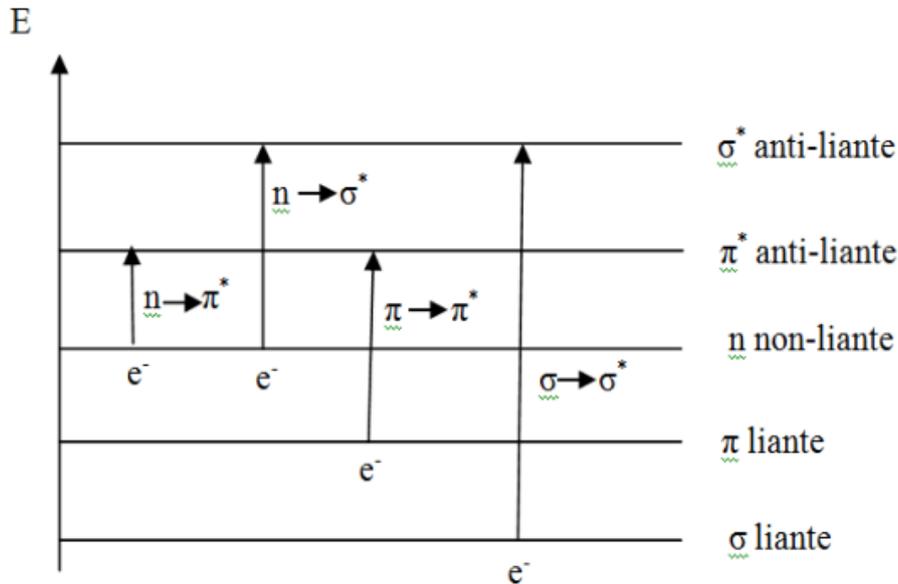
La caractérisation de nos matériaux est réalisées avec un MEB de type *Zeiss SUPRA 40*.

**II.1.4. Spectrophotométrie UV-Visible**

**Aspect théorique**

C'est une technique de caractérisation non destructive et rapide. Cette spectroscopie permet d'accéder à la nature des liaisons chimiques présentes au sein de l'échantillon, et également de déterminer la concentration d'espèces absorbantes.

L'absorbance des composés chimiques dans le domaine UV-visible est associée à des transitions entre les niveaux d'énergie électronique. Soumis à une énergie lumineuse donnée, un électron de valence peut être transféré d'une orbitale moléculaire à une autre, à partir duquel on peut prévoir les transitions suivantes (figure.II.1) :



**Figure.II. 1.** Diagrammes d'orbitales moléculaires et transitions électroniques [3].

L'absorbance est régie par la loi de BEER-LAMBERT (équation.II.2), indiquant que la fraction de la lumière absorbée est indépendante de l'intensité de la source, et décrit que, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance de la solution traversée par la lumière) et elle s'écrit comme suit :

$$\text{Log } I_0/I = \varepsilon * L * C$$

Equation.II.2

Avec :

$I_0$  et  $I$ , les intensités respectives de la lumière incidente et transmise

$L$  : parcours ou trajet optique (correspond à la largeur de la cellule)

$C$  : concentration en solution de l'espèce absorbante.

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

### Matériel utilisé

Nos mesures UV-Vis ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux de type *Shimadzu*, piloté par un logiciel fourni par le constructeur, permettant de faire une mesure de l'échantillon et de la référence, au même temps. De plus, ce logiciel permet également de traiter les données.

### II.1.5. Zétamétrie

#### Aspect théorique

Elle représente la charge électrique qu'acquiert une particule donnée dans un environnement ionique. De plus, elle permet de nous renseigner sur les interactions entre les particules et donc de la stabilité des colloïdes et des particules. Le potentiel Zêta ( $\zeta$ ) est proportionnel à la constante diélectrique ( $D$ ), à la force ionique du milieu ( $\mu$ ) et à la charge de surface ( $\sigma$ ). Sa mesure permet de déterminer la charge de surface, ainsi que le Point IsoElectrique (PIE). Ce dernier, noté aussi Point of Zero Charge (PZC), est le pH auquel la surface d'une particule est électriquement neutre (sa densité de charge de surface est nulle), autrement dit il y a autant de charges positives que de charges négatives. Le PIE est souvent considéré comme une propriété caractéristique et présente un grand intérêt dans l'étude de la chimie des systèmes colloïdaux. Plusieurs méthodes sont utilisées pour estimer le PIE d'un oxyde.

#### Matériel utilisé

Un zétamètre de type *Zétasizer, Malvern's instrument* a été utilisé pour mesurer le potentiel zêta de nos échantillons en fonction du pH.

Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la mesure des mobilités électrophorétiques. Ces dernières sont converties en potentiel zêta à l'aide de l'équation de HENRY (équation.II.3) qui s'écrit :

$$UE = \frac{2 \varepsilon * \zeta * f(ka)}{3 \eta} \quad \text{Equation.II.3}$$

Où :

UE : la mobilité

$\varepsilon$  : la constante diélectrique

$\zeta$  : le potentiel zêta

$\eta$  : la viscosité

f (ka) : la fonction de Henry (f (ka) = 1 ou 1,5).

Afin de tracer la courbe : potentiel zêta en fonction du pH et d'examiner le domaine de stabilité des particules et leur charge, des solutions de particules d'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) ont été préparées, contenant aussi  $\text{NaNO}_3$  ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à différentes valeurs de pH. L'ajustement de pH a été réalisé sous agitation par l'ajout de  $\text{NaOH}$  et de  $\text{HNO}_3$  avec des concentrations de ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### **II.1.6. Spectroscopie de Photoélectron X (XPS)**

#### **Aspect théorique**

L'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive, basée sur l'effet photoélectrique. Lorsque la surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques. Ceux-ci sont absorbés par la matière, servant à exciter les électrons de cœur des atomes présents, dont l'énergie cinétique des photons-électrons émis permettent de remonter aux énergies de liaison et donc déterminer la nature des atomes, leur concentration surfacique et leurs environnement chimique.

#### **Matériel utilisé**

L'analyse de nos échantillons a été réalisée en utilisant un spectromètre *Thermo Scientific-VG ESCALAB 250*.

### **II.1.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

#### **Aspect théorique**

Cette technique est une spectroscopie vibrationnelle basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par des molécules contenues dans un échantillon, en provoquant en elles des transitions vibrationnelles de différents types (élongation, déformation...), dont les longueurs d'ondes peuvent être différentes, selon la nature de la liaison et le type de vibration. Ce qui

constitue une empreinte spectrale d'absorption d'une molécule, qui lui est propre, permettant ainsi de l'identifier.

### **Matériel utilisé**

Nos échantillons ont été analysés par un spectromètre *Nicolet 8700*, piloté par un logiciel fourni par le constructeur.

### **II.1.8. Analyse thermogravimétrique (ATG/DSC)**

#### **Aspect théorique**

Cette technique d'analyse thermique consiste à mesurer la masse d'un échantillon, à l'aide d'une balance de grande précision, lorsque celui-ci est soumis à une augmentation de température. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure, qui est placée dans un four à l'intérieur duquel circule un gaz de balayage (l'azote, dans notre cas). Souvent, les ATG sont couplées à la calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC). Cette dernière, à l'aide d'un thermocouple situé au-dessous du creuset de référence et de mesure, permet d'évaluer le flux de chaleur associé aux transitions de phase ou aux réactions, comme la fusion, la cristallisation, la transition en phase solide, la transition à l'état de verre, le durcissement, la sorption, etc... De plus, elle permet de corrélérer les pertes de masses observées aux phénomènes exothermiques, endothermiques ou athermiques.

### **Matériel utilisé**

L'analyse de nos échantillons a été effectuée en utilisant l'appareil *NETZSCH STA 409PC/PG INSTRUMENT*. La gamme de température varie entre 27 et 800°C avec une vitesse de 5,0 (K.min<sup>-1</sup>).

### **II.1.9. Méthodes électrochimiques**

Dans ce qui suit, nous allons évoquer les différentes techniques électrochimiques utilisées dans notre travail, à savoir : la VC, la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous allons aussi préciser les conditions expérimentales adoptées lors de l'obtention des films de Ppy, en absence et en présence des NPs d'oxyde Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> (par voltamétrie cyclique (VC) ou en mode galvanostatique (GS)), sur une électrode à disque tournant (EDT) ou sur une électrode à disque tournant à anneau (EDTA).

### II.1.9.1. Cellule électrochimique

Pour toutes les études électrochimiques, le montage classique d'une cellule à trois électrodes a été utilisé (figure.II.2). Celui-ci comprenant une électrode de travail (ET), une électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) et une électrode de référence (ER).

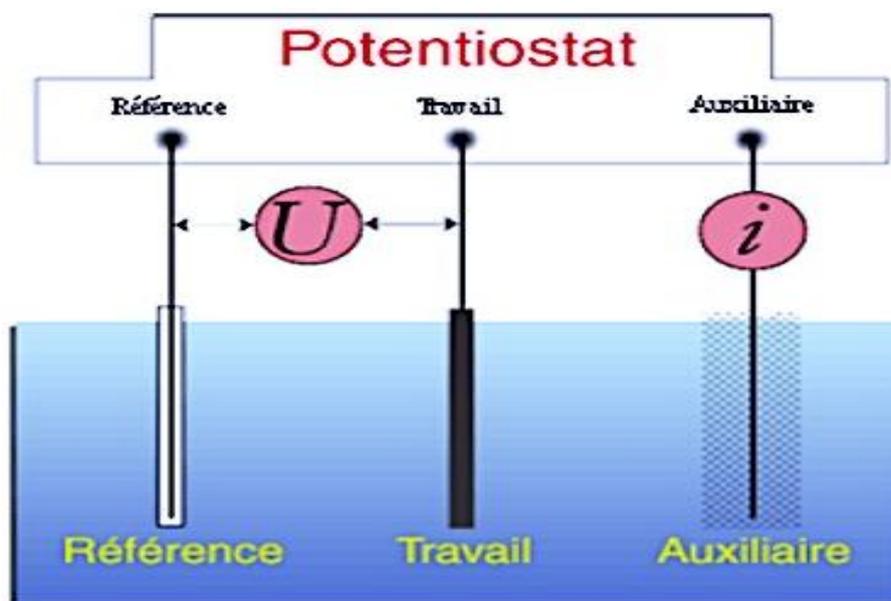


Figure.II. 2. Schéma d'un système électrochimique à trois électrodes [4]

#### ❖ Appareillages

Toutes nos études et investigations électrochimiques (GS, VC et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)) ont été effectuées sur deux types de potentiostat/Galvanostat : le premier est un potentiostat de type *Metrohm Autolab B.V*<sup>®</sup> piloté par un ordinateur équipé du logiciel *NOVA*<sup>®</sup> *version 1.10.4*. et le second est un bi-potentiostat *CHI920C* (*CH Instruments, Austin, Texas*), piloté par le logiciel *CHI900C*.

#### a. Electrode de travail

Selon les besoins expérimentaux, nous avons utilisés différents types d'électrodes de travail. Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes servis, lors de la synthèse et caractérisation électrochimique de nos matériaux d'une EDT, EDTA préalablement polies avec une poudre d'alumine, rincées à l'eau et séchées à l'air comprimé. Dans la deuxième partie, dédiée à la dégradation de polluants organiques, nous avons utilisé une électrode à cavité en Téflon (ECT), fabriquée au laboratoire, contenant le matériau à tester. Des détails sur ces différentes électrodes seront plus ample exposés ultérieurement.

### **b. Contre électrode (CE)**

La contre-électrode utilisée est une grille d'acier inoxydable de grande dimension afin de ne pas influencer le comportement de l'électrode de travail.

### **c. Electrode de référence (ER)**

Une électrode au calomel saturé (ECS : 0,242 V/ESH) muni d'une allonge pour éviter toute contamination, a été utilisée, dont les potentiels relevés ont été portés par rapport à une électrode RHE.

## **II.1.9.2. Techniques électrochimiques**

### **II.1.9.2.a. Chronopotentiométrie (galvanostatique GS))**

Cette technique communément employée pour la synthèse redox des films de polymère/oxyde [5-6], consiste à appliquer un courant constant à l'électrode de travail et à forcer l'oxydation du monomère (le Pyrrole dans notre cas). Elle présente l'avantage de contrôler la reproductibilité de l'épaisseur du film formé [7]. Cependant, l'efficacité de la polymérisation peut être réduite au cours de la réaction [8], du fait de l'augmentation du potentiel qui peut engendrer une suroxydation du matériau formé, ou provoquer l'apparition des réactions secondaires, entraînant probablement une altération des propriétés de conduction du matériau obtenu.

### **II.1.9.2.b. Chronoampérométrie (potentiostatique)**

Son principe consiste à appliquer un potentiel et à mesurer les variations du courant au cours du temps. Cette technique peut permettre de réaliser une étude de la stabilité électrochimique des différentes électrodes composites, par l'enregistrement de la variation du courant relatif en fonction du temps à un potentiel constant, tel que décrit dans la littérature [9].

### **II.1.9.2.c. Voltammétrie cyclique**

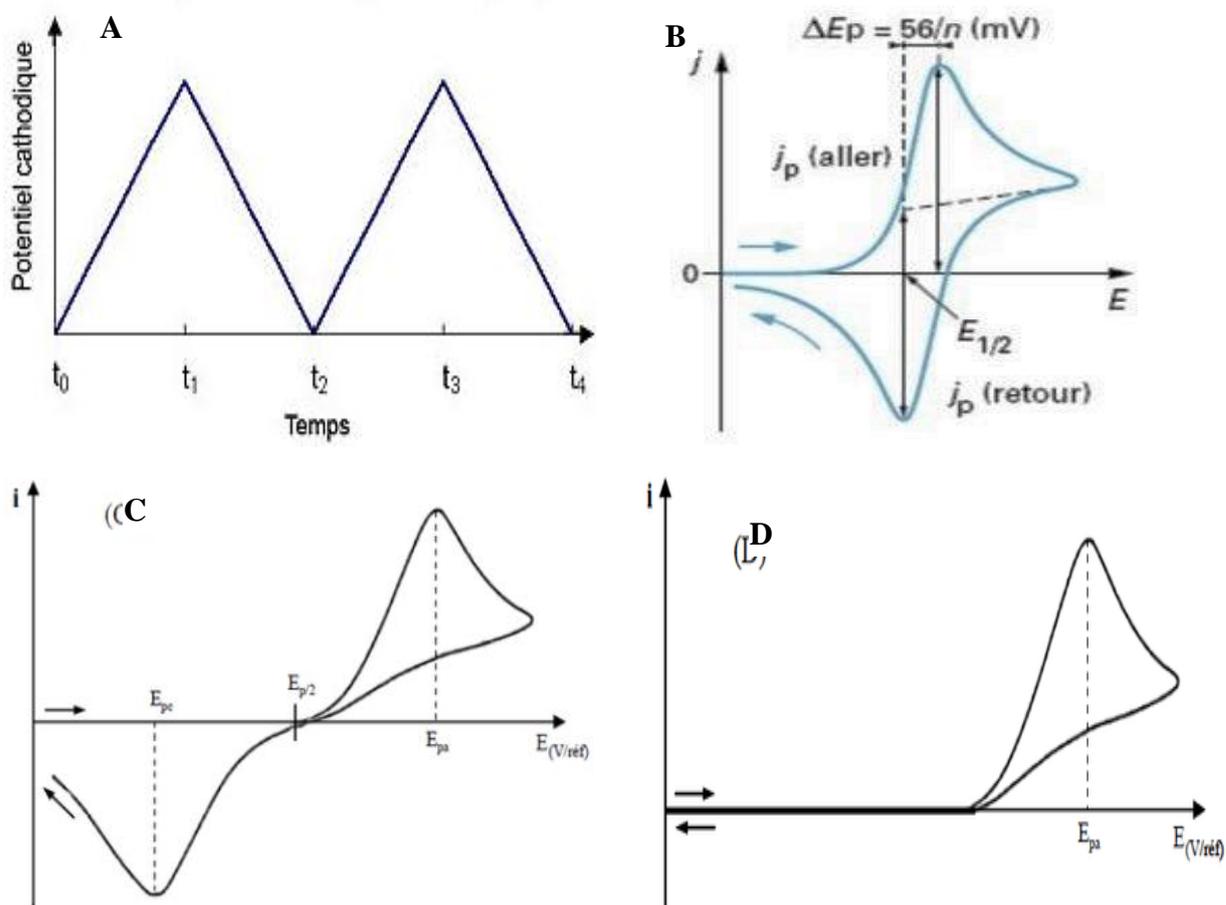
Cette méthode consiste à imposer, de façon cyclique (un cycle ou plusieurs), une rampe linéaire de potentiel ( $E_{app}$ ) (équation.II.4.) à une vitesse de balayage constante ( $V_b$ ) (Figure.II.3.A) et à enregistrer une courbe intensité-potentiel (voltammogramme), dont l'allure permet de distinguer les différents systèmes redox selon qu'ils sont réversibles, quasi-réversibles ou irréversibles (figure.II.3.B, C et D) [10].

$$E_{app} = E_i + V_b (t)$$

**Equation.II.4**

Où :

$$V_b = dE / dt \text{ en } (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$$



**Figure.II. 3.** Rampe linéaire de potentiel imposé en fonction du temps [11] (A), et un voltammogramme cyclique typique enregistré dans le cas : d'un système réversible (B), quasi-réversible (C) et irréversible (D).

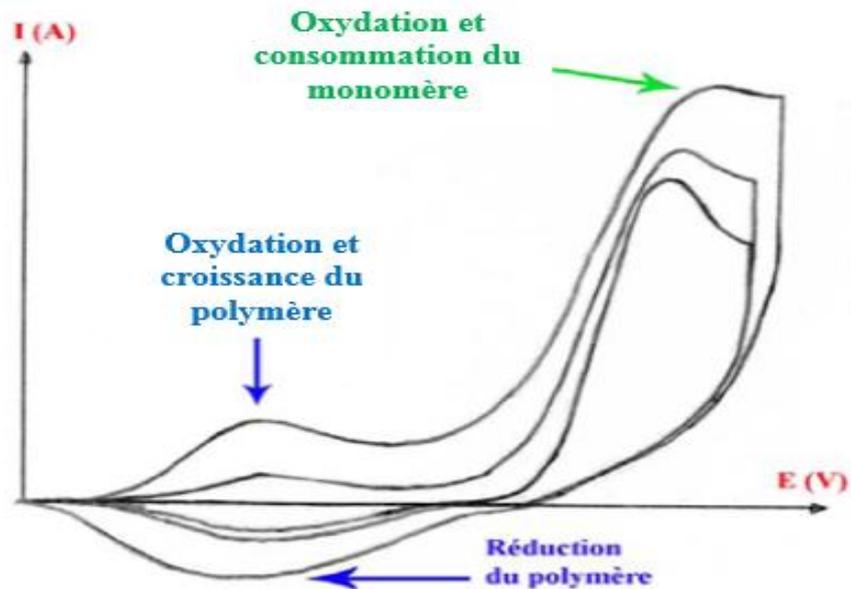
Selon les cas, ces courbes nous indiquent notamment les valeurs des courants et des potentiels des pics anodiques et cathodiques ( $I_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ,  $E_{pc}$  respectivement).

De plus, les tracés de  $I_p = f(V_b)^{1/2}$  ou  $E_p = f(\log V_b)$  peuvent nous apporter des renseignements sur le type de mécanismes électrochimiques et les cinétiques des réactions se déroulant à la surface de l'électrode.

#### **✚ Electrosynthèse des polymères conducteurs**

Bien que la VC soit rarement utilisée pour obtenir des films de polymère, elle peut fournir beaucoup d'information sur la croissance et les propriétés des films formés, dont le voltammogramme type est représenté dans la Figure.II.4. Une éventuelle modification du signal

électrochimique lors de l'électropolymérisation en absence des particules, par rapport à leur présence peut suggérer une incorporation des NPs dans la matrice de polymère.



**Figure.II. 4.** voltammogramme type d'une électropolymérisation par oxydation du monomère pour former un PCE [4].

### II.1.9.2.d. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

C'est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les différents mécanismes électrochimiques (transfert de charge, diffusion...) se produisant aux interfaces électrode/ solution.

#### ➤ Principe

Cette technique consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal sinusoïdal de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la réponse du système électrochimique.

Le signal appliqué est de la forme :  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est :  $y(t) = \beta \sin(\omega t + \phi)$ , avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\phi$ .

L'impédance électrochimique est définie comme étant le nombre complexe résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Où,  $\Delta E(\omega)$  est une perturbation à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  est la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$  (figure.II.5.).

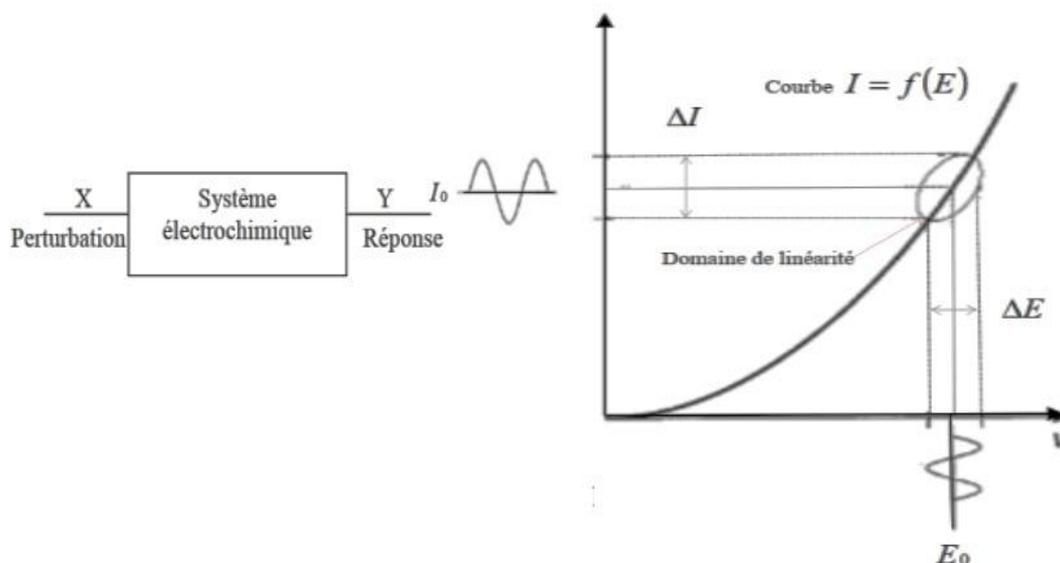


Figure.II. 5. Principe d'une mesure d'impédance électrochimique [12]

Nos mesures de SIE ont été effectuées en mode potentiostatique dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 1 mHz et une amplitude de perturbation de 5 mV.

Les résultats obtenus, grâce à cette méthode, peuvent être représentés sous la forme de diagrammes de Nyquist ou de Bode. Cette dernière consiste à tracer le logarithme décimal du module de  $Z(|\omega|)$  en fonction du logarithme décimal de la fréquence, d'une part, et le déphasage ( $\varphi$ ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence, d'autre part. La représentation de Nyquist se fait dans le plan complexe par un vecteur, dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement Re et -Im.

### ➤ Exploitation des résultats d'impédance par un circuit électrique équivalent

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent, comportant des composants électriques comme une résistance R, une capacité C, etc... Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes d'impédances expérimentaux, afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

### II.1.9.3. Electrodes de travail utilisées

Une réaction électrochimique au niveau d'une électrode de travail résulte d'une succession d'étapes se produisant avant et après l'étape de transfert de charge. Parmi elles, le transfert de masse, qui s'effectue principalement suivant trois modes : convection, diffusion et migration.

La convection correspond à la situation où le mouvement du fluide constitué par l'électrolyte est naturel (dû à des gradients de densité, de température,...) ou forcé, dont le mouvement peut être imposé sous forme d'agitation mécanique, dont l'électrode à disque tournant et ou à anneau (EDT/EDTA) sont l'exemple classique, que nous allons plus ample exposées ci-dessous.

### II.1.9.3.a. Electrode à disque tournant (EDT)

La diffusion des espèces électroactives vers l'interface s'effectue avec un régime de diffusion convective stationnaire.

#### ➤ Description de l'EDT

L'EDT est constituée d'un axe métallique inséré dans une matrice isolante. L'ensemble de l'électrode présente une forme d'un cylindre et la zone en contact avec l'électrolyte est un disque (figure. II.4.). Un moteur externe permet de faire tourner l'électrode autour de son axe vertical, avec une vitesse angulaire  $\omega$  ( $\text{rad.s}^{-1}$ )  $= 2\pi f$ , où  $f$  est le nombre de tours par seconde.

L'EDT que nous avons utilisée est de type *Radiometer*<sup>®</sup>, avec une surface de carbone vitreux (GC) de  $0,2 \text{ cm}^2$ .

#### ➤ Fonctionnement de l'EDT

La rotation de l'électrode à une vitesse constante crée une aspiration de la solution étudiée vers le centre de la surface d'électrode. Ensuite cette solution est expulsée du centre du disque vers la périphérie, créant ainsi un mouvement en spirale (figure.II.6.).

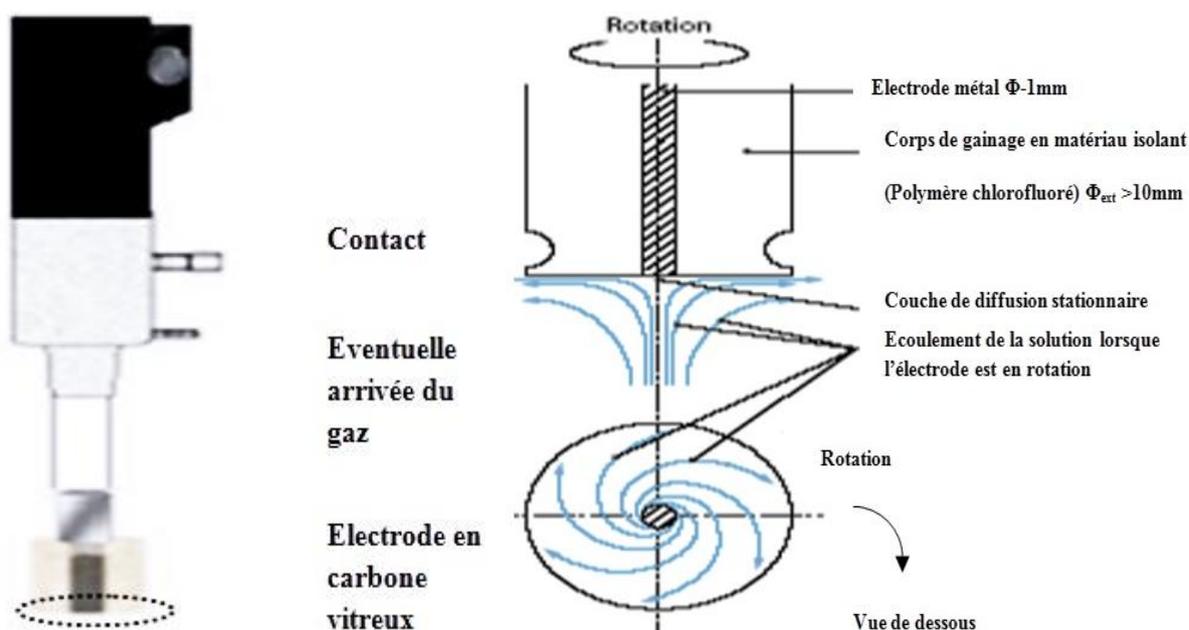


Figure.II. 6. Image et schéma de fonctionnement d'une EDT [13]

### ➤ Avantages de l'utilisation d'une EDT

La voltammétrie réalisée avec une EDT présente de nombreuses applications : analytiques (détermination de la concentration d'une espèce), ou physico-chimiques (détermination du coefficient de diffusion, du courant d'échange, des coefficients de transfert électronique hétérogène...).

Par rapport à notre étude, l'intérêt est triple, à savoir :

- le 1<sup>er</sup> est relatif à notre but de fixer les NPs d'oxyde et d'étudier leurs propriétés rédox. Le fonctionnement de cette électrode, fait d'elle une technique de choix au regard de l'objectif recherché. En effet, le mouvement de convection crée par l'EDT va amener l'oxyde insoluble à la surface de celle-ci, rendant possible l'incorporation de ce matériau, par entraînement, dans la matrice du Ppy, lors de sa formation par voltammétrie cyclique.
- Le 2<sup>ème</sup> par rapport à la dispersion de l'oxyde, l'EDT permettra de le faire de façon homogène au sein de la solution électrolytique.
- Le 3<sup>ème</sup> avantage est lié au fait qu'avec cette électrode, il sera possible de quantifier les paramètres cinétiques de la RRO avec l'équation dite de Koutckey-levich, que nous allons voir ultérieurement.

### ➤ Equation de Levich

Pour une réaction électrochimique, dont la cinétique est limitée par le transfert de masse, cette équation donne la densité de courant limite de diffusion convective stationnaire ( $I_{lim}$ ), en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation ( $\omega^{1/2}$ ) et de la concentration de l'espèce électroactive ( $C_x$ ) (équation.II.5).

$$| i_{lim} | = 0.62 n F D_x^{2/3} \gamma^{-1/6} C_x \omega^{1/2} = B \omega^{1/2} \quad \text{Equation.II.5}$$

$$\text{Avec : } B = 0.62 n F D_x^{2/3} \gamma^{-1/6} C_x$$

Où :

$i_{lim}$  ( $A.cm^{-2}$ ) : Densité de courant limite de diffusion.

$n$  : nombre d'é mis en jeu.

$F$  : Constante de Faraday.

$D_x$  ( $cm^2.s^{-1}$ ) : coefficient de diffusion de l'espèce  $x$ .

$\gamma$  ( $cm^2.s^{-1}$ ) : viscosité cinématique de l'électrolyte.

$C_x$  ( $mol.cm^{-3}$ ) : Concentration.

$\omega$  ( $rad.s^{-1}$ ) : vitesse de rotation.

➤ **Détermination des paramètres cinétiques par l'équation de Koutecky-Levich**

Lorsque le transport de matière est accompagné d'une réaction lente de transfert de charge, la réaction électrochimique est sous contrôle mixte d'activation-diffusion. Dans ce cas, la densité de courant ( $i$ ) peut être décomposée en deux termes comprenant une composante cinétique sans limitation par le transport de matière ( $i_k$ ) et une composante purement diffusionnelle ( $i_{lim}$ ), selon l'équation.II.6.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{lim}} = \frac{1}{i_k} + B^{-1}\omega^{-1/2} \quad \text{Equation.II.6}$$

Où :

$i$  : densité de courant total en ( $A.cm^{-2}$ ).

$i_{Lim}$  : densité de courant limite de diffusion-convection en ( $A.cm^{-2}$ ).

$i_k$ : densité de courant cinétique en ( $A.cm^{-2}$ ). mesuré sans aucune limitation par le transport de matière.

D'après l'équation.II.6, en traçant  $\frac{1}{i} = f(\frac{1}{\omega^{1/2}})$ , on obtient une droite dont la pente permet d'extraire le nombre d'électrons  $n$  échangés au potentiel d'électrode considéré et l'ordonné à l'origine permet de calculer la valeur de  $i_k$ . Ce dernier peut être exprimé en fonction de la constante de transfert de charge  $k_c$ , selon l'équation.II.7.

$$i_k = nFC_x k_c \quad \text{Equation.II.7}$$

Où :

$K_c$  : ( $cm.s^{-1}$ ) constante de transfert de charge

La constante  $k_c$  traduit la capacité de l'espèce à transférer son (ou ses) électron(s) sur un matériau d'électrode donnée. Cette constante est liée à la constante de transfert de charge standard ( $k^0$ ) et le potentiel par l'équation.II.8.

$$K_c = K^0 \exp\left[\frac{-\beta n F}{RT} (E - E^0)\right] \quad \text{Equation.II.8}$$

Où :

## Chapitre II : Techniques expérimentales et modes opératoires

$K^0$  (cm.s<sup>-1</sup>) : constante de transfert de charge standard.

$E$  (V) : Potentiel d'électrode.

$E'^0$  (V) : potentiel standard.

$\beta$  : Coefficient de transfert de charge.

$T$ (K<sup>0</sup>) : Température.

$R$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits.

En combinant les équations II.6 et 8, le courant cinétique ( $i_k$ ) peut s'écrire selon l'équation.II.9.

$$\ln i_k = \ln(i_0) + \frac{\beta n F}{RT} E'^0 - \frac{\beta n F}{RT} E \quad \text{Equation.II.9}$$

Avec :

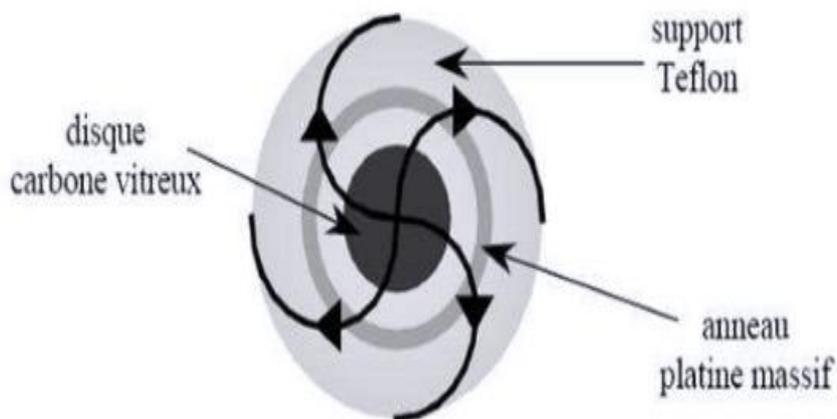
$$i_0 = n F C_x k_0$$

Le tracé linéaire de  $\ln i_k$  en fonction du potentiel ( $E$ ), permet à partir de la pente d'atteindre la valeur du coefficient de transfert de charge cathodique ( $\beta$ ). Alors que, la valeur de la constante de transfert de charge standard ( $k^0$ ) est mesurée à partir de l'ordonnée à l'origine.

### **II.1.9.3.b. Electrode à disque tournant et à anneau (EDTA)**

Cette électrode se compose d'un embout de téflon surmonté par un moteur qui permet, comme dans le cas de l'électrode tournante à disque, une rotation de l'électrode de travail à une vitesse constante, préalablement fixée. L'embout est constitué d'un disque de carbone vitreux, autour duquel est apposé un anneau en platine, tous les deux sertis dans un cylindre en téflon (figure.II.7.).

L'EDTA que nous avons utilisée est de type *Pine Research Instruments (E7R9 séries)*. Elle possède un anneau en Pt ayant une surface de 0,187 cm<sup>2</sup>, et un disque en carbone vitreux de 0,247 cm<sup>2</sup>.



**Figure.II. 7.** Schéma de l'embout de l'EDTA, avec la circulation de l'électrolyte (vue de dessous) [13].

### ➤ Principe

Le principe de cette électrode est d'effectuer la réaction à étudier sur le catalyseur déposé sur le disque, dans notre cas la réaction de réduction de l'oxygène (RRO), et les produits générés, le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , sont déplacés sur l'anneau par convection, grâce à la rotation de l'électrode, où ils vont être oxydés. Afin d'y parvenir, un potentiel est appliqué à l'anneau, ici il est de 1,2 V/RHE. Par contre, il est nécessaire de réaliser un étalonnage préalable de l'appareil, car seule une partie des produits formés sur le disque va réagir sur l'anneau. Il s'agit de calculer le facteur de collection,  $N$ , défini par l'équation.II.10 :

$$N = \frac{-I_A}{I_D} \quad \text{Equation.II.10}$$

Avec :

$I_A$  : le courant enregistré sur l'anneau (ring).

$I_D$  : le courant sur le disque.

$N$  : le facteur de collection.

L'étude de la réaction de réduction du  $Fe(CN)_6^{3-}$  en  $Fe(CN)_6^{4-}$ , permet de déterminer le facteur de collection, dont la valeur calculée est égale à 0,27, soit  $N = 27\%$ .

Les valeurs du courant sur le disque ( $I_D$ ) et sur l'anneau ( $I_R$ ) permettent de déterminer le nombre d'électron échangés et le pourcentage de  $H_2O_2$  produit lors de la RRO, selon les équations.II.11 et II.12 suivantes :

## Chapitre II : Techniques expérimentales et modes opératoires

$$\text{Nombre d'électrons échangés} = \frac{4I_D}{I_D + I_A/N} \quad \text{Equation.II.11}$$

$$\% \text{ H}_2\text{O}_2 = \frac{200 * I_A/N}{I_D + I_A/N} \quad \text{Equation.II.12}$$

### **II.2. Procédures et protocoles expérimentaux**

#### **II.2.1. Produits chimiques**

Les NPs de  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  ont été élaborées par voie Sol-gel et les films composites Ppy/ $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs ont été déposées par voie électrochimique (voltammétrie cyclique ou galvanostatique) dans un milieu électrolytique ( $\text{KCl } 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Tous les produits nécessaires pour ces synthèses sont de grade analytique et ont été utilisés sans purification préalable, à l'exception du pyrrole qui a été distillé, soumis à un barbotage d'azote et conservé au réfrigérateur à des températures inférieures à  $5^\circ\text{C}$ .

L'eau distillée a été utilisée pour la préparation des solutions électrolytiques. Ces dernières sont soumises aux Ultrasons pendant 5 à 10 minutes avant de lancer les tests, lorsqu'elles contiennent des NPs de  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ . Le tableau.II.1. résume les caractéristiques des produits utilisés.

## Chapitre II : Techniques expérimentales et modes opératoires

Tableau.II. 1. Produits chimiques utilisés et leurs caractéristiques.

Produit	Fournisseur	Pureté	Masse molaire (et densité dans le cas des liquides)
Nitrates de nickel (II) hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merk	N/A/%	290,81 g.mol <sup>-1</sup>
Nitrates de cobalt (II) hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merk	N/A/%	291,04 g.mol <sup>-1</sup>
Sulfate de nickel (II) hexahydraté $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merk	N/A/%	262,86 g.mol <sup>-1</sup>
Sulfate de cobalt (II) heptahydraté $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merk	N/A/%	281,10 g.mol <sup>-1</sup>
Chlorure de cobalt (II) hexahydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merk	N/A/%	237,90 g.mol <sup>-1</sup>
Chlorure de nickel (II) hexahydraté $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merk	N/A/%	237,66 g.mol <sup>-1</sup>
Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sigma-Aldrich	99,5 %	192,12 g.mol <sup>-1</sup>
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	VWR	97%	46,07 g.mol <sup>-1</sup>
Hydroxyde de potassium KOH	VWR	85%	56,11 g.mol <sup>-1</sup>
Chlorure de potassium KCl	Merck	Suprapur %	74,5 g.mol <sup>-1</sup>
Pyrrole $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	Alfa aesar	98%	67,09 g.mol <sup>-1</sup>
Ethylène glycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Alfa aesar	99 %	62,07 g.mol <sup>-1</sup>
Bleu de méthylène $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Sigma-Aldrich	96 %	319,85 g.mol <sup>-1</sup>
Atrazine $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	Acros	N/A/%	215,68 g.mol <sup>-1</sup>
Nafion $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{SC}_2\text{F}_4$	Sigma-Aldrich	99 %	Entre 10 <sup>5</sup> et 10 <sup>6</sup> g.mol <sup>-1</sup>

### II.2.2. Tests de dégradation

Les NPs d'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  ont été comprimées dans la cavité de l'ECT à l'aide d'une pastilleuse, en appliquant une pression de 290 bars. La partie de la cavité qui est en bronze est couverte avec du scotch de carbone. Cette électrode est utilisée comme une électrode de travail dans le même système électrochimique à trois électrodes décrit précédemment, et ce afin de tester son pouvoir à dégrader le bleu de méthylène (BM), l'éthylène glycol (EG) et l'atrazine. Dans un milieu basique (KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>), saturé en oxygène, trois processus de dégradation ont été testés à savoir :

## Chapitre II : Techniques expérimentales et modes opératoires

- L'électrocatalyse (EC) en appliquant, à l'obscurité, un potentiel d'électrode de  $-0,2 \text{ V /RHE}$ , dont la valeur a été choisi afin de généré le maximum possible de peroxydes.
- La photocatalyse (PC) en utilisant une lampe en Xénon (225w) située à 12 cm de l'ECT.
- La photoélectrocatalyse (PEC) par l'application simultanée du potentiel d'électrode et la lumière UV.

La concentration initiale des trois polluants est fixée à :  $12,5 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  pour l'EG, BM et atrazine, respectivement.

Le suivi de la cinétique de dégradation de ces molécules a été effectué par la spectroscopie UV-visible, en effectuant un prélèvement chaque 45 minutes de traitement.

Avant la réalisation de chaque test précédemment cité, l'électrode est préalablement mise en contact avec la solution à traiter à l'obscurité, afin d'évaluer la contribution du phénomène d'adsorption pouvant induire une diminution artificielle de concentration du contaminant.

### Références bibliographiques

---

- [1] Mechouet M, Idiri N and Belkessam C 2016 Hybrid electrode obtained by sol-gel derived  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles incorporated into polypyrrole: electrocatalysis of  $\text{O}_2$  reduction J. Process. Appl. Ceram. [10 107-115](#).
- [2] Brunauer S, Emmett P H and Teller E 1938 Adsorption of gases in multimolecular layers J. Am. Chem. Soc. [60 309-331](#).
- [3] Benmouhoub C 2015 Thèse de l'université de Tizi-Ouzou.
- [4] Bard A J and Faulkner L R 2001 Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd edition. Wiley & Sons, New York.
- [5] Riosa E, Abarcaa S, Daccaretta P, Nguyen Congb H, Martelb D, Marcoc J F, Gancedoc J R and Gautier J L 2008 Electrocatalysis of oxygen reduction on  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $1.0 \leq x \leq 1.4$ ) spinel particles/polypyrrole composite electrodes Int. J. Hydrogen Energy [33 4945-4954](#).
- [6] Padwal P M, Kadam S L, Mane S M and Kulkarni S B 2015 Synthesis and characterization of supercapacitive behavior of electrodeposited PANI/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  layered composite electrode J. Chinese Adv. Mater. Soc. [4 13-23](#).
- [7] Belkessam C, Mechouet M, Idiri N, Ghilane J and Djelali N 2019 Cyclic voltammetry and galvanostatic effect on prepared Polypyrrole/  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  for  $\text{O}_2$  electrocatalysis, Mater. Res. Express [6 125097](#).
- [8] Gvozdenovic M M, Jugovic B Z, Stevanovic J S and Grgur B N 2014 Electrochemical synthesis of electroconducting polymers Hem. Ind. [68 673-684](#).
- [9] Pham-Truong T N, Petenzi T, Ranjan C, Randriamahazaka H and Ghilane J 2018 Microwave assisted synthesis of carbon dots in ionic liquid as metal free catalyst for highly selective production of hydrogen peroxide, Carbon [130 544-552](#).
- [10] Trémillon B 1993 Electrochimie analytique et réactions en solution. Tome 2 Réactions et méthodes électrochimiques. Paris : Masson.
- [11] Doneux T 2005 Thèse de l'université libre de Bruxelles.
- [12] Joly-Marcelin S 2012 Thèse de l'université de Toulouse.
- [13] Krulic D 2015 Thèse de l'université PIERRE ET MARIE CURIE.

*CHAPITRE III*  
*SYNTHESE ET CHARACTERISATIONS*

### Préambule

Ce chapitre scindé en trois parties, décrit la méthode utilisée et le protocole adopté pour l'élaboration des nanopoudres d'oxyde cobaltite de nickel ainsi que les différentes techniques d'analyse utilisées pour les caractériser. Par ailleurs, l'immobilisation des NPs dans une matrice pour former des matériaux composites d'électrode, a été réalisée afin d'appréhender, entres autres, leurs propriétés électrochimiques, surtout électrocatalytiques.

L'oxyde  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  sous forme de nanoparticules (NPs) a été choisi, car il est bon marché, mais également en raison de sa grande stabilité chimique, sa conductivité électrique élevée, son importante surface spécifique [1], sa non toxicité et surtout par rapport à ses très intéressantes propriétés électrocatalytiques bifonctionnel pour la RRO et la réaction d'évolution d'oxygène REO, comme déjà rapporté dans les travaux initiaux de notre équipe de recherche [2] et par d'autres chercheurs [1,3].

Parmi les différents procédés pouvant servir à élaborer ces NPs, la méthode Sol-gel a été adoptée, car elle présente de multiples avantages précédemment évoquées dans l'étude bibliographique (§ I.4.2.1.b.). De plus, à travers une approche originale et inédite, elle peut nous permettre de moduler la forme et les propriétés physico-chimiques et surtout électrocatalytiques de l'oxyde cobaltite de nickel formé, en faisant uniquement varier la nature des précurseurs de synthèse, ce qui constituerait un atout pour étendre les applications potentielles de cet oxyde. Une telle approche n'a été que très rarement citée dans la littérature, nous pouvons évoquer uniquement les travaux réalisés par les deux équipes de recherche Yuan *et al.* [4] et Shaikh *et al.* [5] ayant élaboré une série du catalyseur Co-PPy-TsOH/C et des films d'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , respectivement.

Dans la première partie de ce chapitre, nous exposerons les résultats de la synthèse ainsi que l'étude comparative des propriétés physico-chimiques de la série d'oxyde élaborée avec les nitrates, les sulfates et les chlorures. Ensuite, dans la seconde partie, nous tenterons d'immobiliser les NPs d'oxyde dans une matrice de Ppy, en effectuant une électropolymérisation du Py en présence de ces NPs d'oxyde, en faisant appel à la VC et la GS, comme deux techniques de synthèse distinctes. Une éventuelle perturbation du signal électrochimique de formation du Ppy, par la présence des NPs dans le milieu électrolytique, nous permettra d'affirmer ou pas l'incorporation des NPs dans la matrice. Ce comportement sera confirmé ou pas, en effectuant des analyse XPS. Si cette étude s'avère concluante, les propriétés électrocatalytiques du matériau composite (Ppy/NPs) obtenu vis-à-vis de la RRO seront alors étudiées.

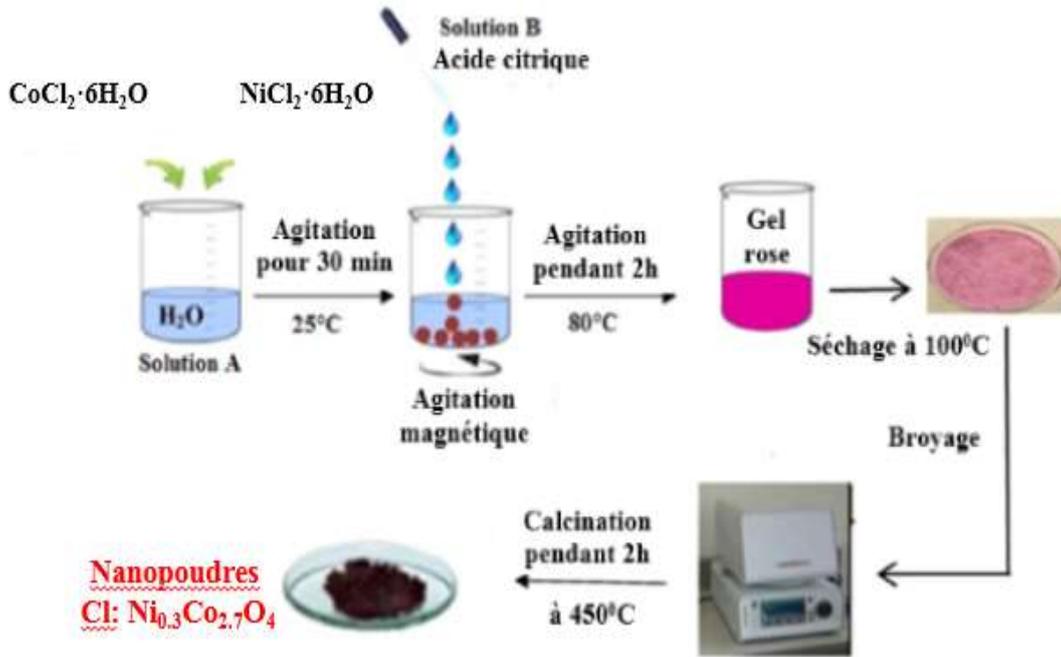
### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (préambule)

Si jusque-là, les résultats sont concluants, une dernière partie sera alors effectuée. Dans ce cas, à la place du Ppy, l'immobilisation des NPs d'oxyde préparées avec les trois différents précurseurs sera réalisée dans du Nafion. Bien que ce dernier matériau soit cher, il est néanmoins plus simple à utiliser, comme matrice. De plus, son emploi est souvent rapporté dans la littérature spécialisée, traitant ce genre d'étude. Par la suite, une étude comparative des performances électrochimiques et notamment électrocatalytiques des trois matériaux d'électrode à base de ces NPs et du Nafion sera effectuée. L'oxyde qui présenterait les meilleures performances pour réduire sélectivement l'O<sub>2</sub> en peroxydes via un mécanisme à 2 électrons, sera alors choisi pour l'application de dégradation de contaminants organiques, qui fera l'objet du quatrième chapitre.

*CHAPITRE III*  
*SYNTHESE ET CARACTERISATIONS*  
*PARTIE A*

**III.A.1. Synthèse des nanopoudres de  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  par voie Sol-gel**

Afin de synthétiser des nanopoudres de Cl:  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  par voie Sol-gel, nous avons suivi le protocole expérimental reporté sur la figure.III.A.1.



**Figure.III.A.1.** Schéma de synthèse des NPs d'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  par la méthode Sol-gel [2].

Pour ce faire nous avons procédé comme suit :

- Dissoudre 9 g ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de chlorure de cobalt (II) hexahydraté dans l'eau distillée (bêcher N<sup>0</sup>1).
- Dissoudre 1 g ( $0,011 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de chlorure de nickel (II) hexahydraté dans l'eau distillée. (bêcher N<sup>0</sup>2).
- Le contenu du bêcher N<sup>0</sup>2 est instillé dans le bêcher N<sup>0</sup>1.
- Dissoudre 14,85 g d'acide citrique dans l'eau distillée (bêcher N<sup>0</sup>3), en utilisant le minimum de solvant permettant d'obtenir une solution saturée. Celle-ci est versée goutte à goutte dans le mélange précédent, à la température ambiante. Le mélange de couleur rose foncé ainsi obtenu est maintenu sous agitation pendant 2 heures.
- Le mélange est chauffé à  $80^\circ\text{C}$  jusqu'à la formation d'un gel de couleur rose clair dont le pH est égal à 0,5.
- Le gel est séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 4h pour éliminer toutes traces du solvant.
- Après une semaine à l'air libre, le gel est broyé dans un mortier en agate pour éviter toute contamination. Nous obtenons ainsi des poudres.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)

- La dernière étape de ce processus consiste en un traitement thermique de ces poudres jusqu'à 450°C durant 2h avec une vitesse de 10°C. min<sup>-1</sup>.

Les mêmes étapes ont été suivies pour synthétiser le même oxyde avec deux autres précurseurs, utilisés séparément. Ils sont à base de nitrates (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) et de sulfates (Co(SO<sub>4</sub>).7H<sub>2</sub>O et Ni(SO<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O).

La température de calcination de 450°C, a été choisie au regard des résultats de l'analyse thermique, que nous allons exposer ci-dessous.

#### **III.A.2. Caractérisation des nanopoudres Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> obtenues avec différents précurseurs**

Les propriétés physico-chimiques des nanopoudres, obtenues avec les différents précurseurs de synthèse, ont été évaluées par plusieurs techniques de caractérisation à savoir : l'analyse thermique (ATD/DSC), la diffraction aux rayons X (DRX), l'analyse Infra-Rouge par Transmission IR, la technique B.E.T, Microscope électronique à balayage (MEB), Spectroscopie de Photoémission X (XPS), l'analyse UV visible, la zétamétrie, la voltammétrie à balayage linéaire (VBL) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

##### **III.A.2.1. Analyse thermique (ATD/DSC)**

L'analyse thermogravimétrique (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettent de suivre, en fonction de la température, les échanges thermiques correspondant aux différentes transformations et changements d'état des gels préparés et séchés à 100°C, avant calcination. La température appliquée aux échantillons, a été programmée pour aller de 27°C jusqu'à 800°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>. Les diagrammes obtenus pour l'oxyde préparé avec les trois précurseurs sont reportés sur la figure.III.A.2.

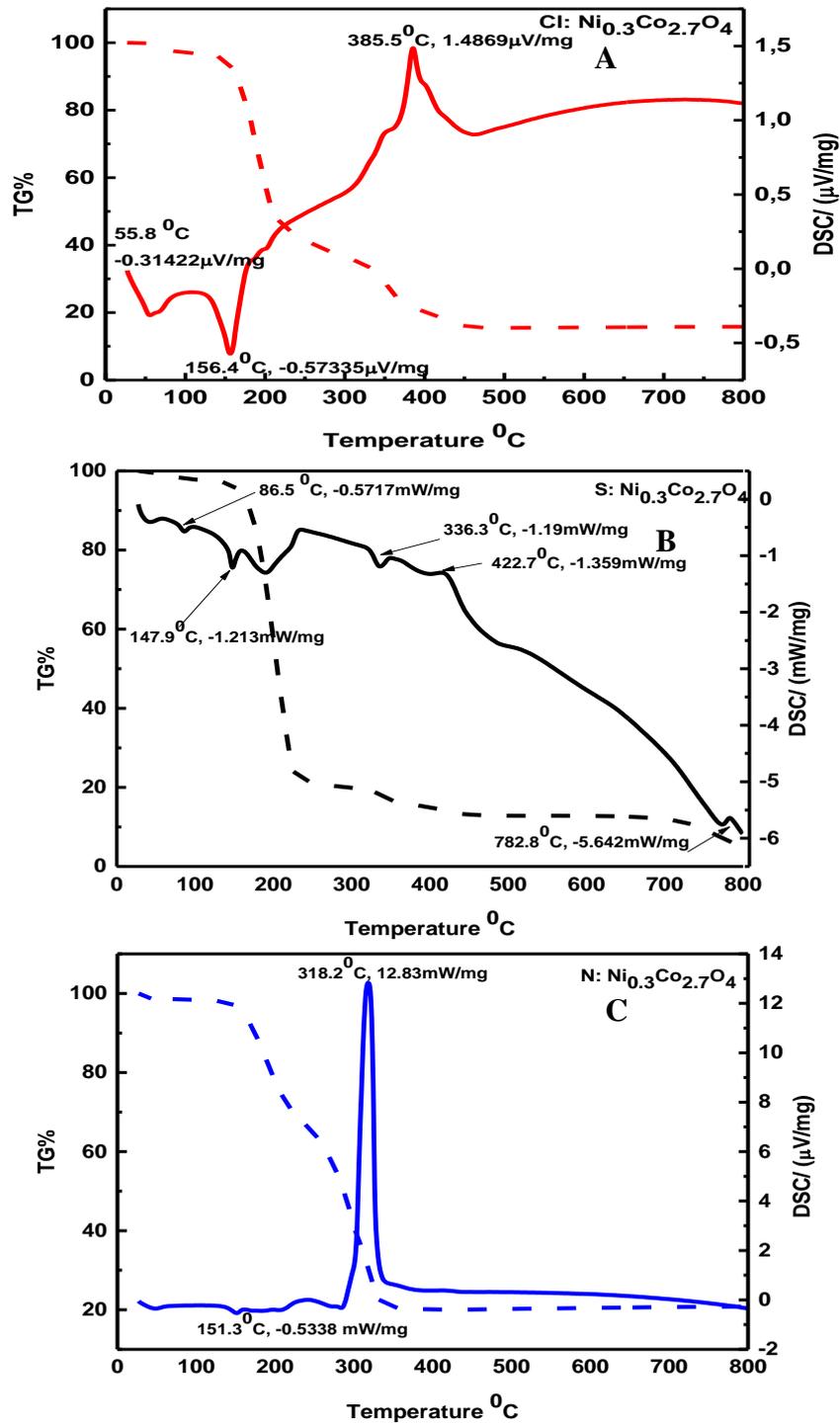


Figure.III.A.2. Courbe ATG – DSC des poudres du gel de  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparée, avant calcination, par les précurseurs de : (A) chlorures, (B) sulfates et (C) nitrates.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)

Avant calcination, la courbe ATG de chaque gel obtenu (figure.III.A.2.) présente de multiples étapes de perte de masse : une perte de masse cumulée de 88%, 84% et 80% est enregistrée pour le gel préparé avec les sulfates, les chlorures et nitrates, respectivement.

#### **✚ Pour le gel obtenu avec les chlorures,**

- *En ATG, la perte de masse a lieu en trois étapes :*
  1. la première perte de masse de 50% a été enregistrée dans l'intervalle [27°C - 209°C], correspondant à l'évaporation des molécules d'eau et à l'élimination des molécules d'acide citrique qui n'ont pas réagi [6].
  2. la 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> étapes ont lieu successivement dans l'intervalle [209°C - 340°C] et [340°C - 450°C] avec une perte de masse de 19% et 16%, respectivement. Elles sont dues à la décomposition des citrates et des précurseurs inorganiques (sels des chlorures) [1].
  3. au-delà de 450°C aucun pic exothermique de décomposition des précurseurs n'a été observé, indiquant la stabilité de la structure et la formation de la phase cristalline de l'oxyde correspondant[7].
- *Sur la courbe DSC :*
  1. les deux pics observés à 55°C et 156°C mettent en évidence des transformations endothermiques pouvant être liées à la déshydratation des molécules d'eau.
  2. le pic exothermique à 385°C, correspond à la formation de l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  [8]. Ces pics certifient les résultats obtenus à partir de la courbe ATG.

#### **✚ Pour le gel obtenu avec les sulfates,**

- *En ATG, la perte de masse a lieu en deux étapes :*
  1. dans l'intervalle [27°C - 227°C], une perte abrupte de 78% a été enregistrée, alors qu'elle est de 10%, dans l'intervalle [227°C - 450°C].
  2. ensuite, aucune perte n'a été observée dans l'intervalle [450°C - 800°C].
- *D'après la courbe DSC, un pic exothermique à 422°C et trois pics endothermiques à 86°C, 147°C et 336°C, ont été enregistrés.*

### **✚ Le gel obtenu avec les nitrates,**

- En ATG, deux étapes de perte de masse de 34% et 46% dans l'intervalle [27°C - 238°C] et [238°C - 345°C], respectivement. Au-delà de 345°C, aucune perte n'a été observée.
- Quant à la DSC, les deux pics endothermiques à 46°C et à 151°C sont dû à l'élimination des molécules d'eaux adsorbées, et le pic exothermique enregistré à 318°C, confirme bien la formation de l'oxyde cobaltite de nickel.

Des résultats similaires ont été obtenus par Shanmugavani *et al.* [9], en étudiant l'oxyde  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  préparé à partir des sels de nitrates, sous microondes assisté par la méthode à reflux.

A la lumière des résultats obtenus pour les trois échantillons préparés avec les différents précurseurs et afin d'obtenir l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  présentant une phase cristalline pure et dépourvue de précurseurs, la température de calcination a été fixée à 450°C. Les oxydes ainsi obtenus à partir des chlorures, sulfates et nitrates seront nommés : Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , respectivement et ceci sera valable dans tout le manuscrit.

### **III.A.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

Afin de vérifier la pureté des poudres préparées et de mettre en évidence l'effet de la nature des précurseurs de synthèse sur la taille moyenne des cristallites, une étude par DRX a été menée sur les poudres obtenues avec les trois précurseurs. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure.III.A.3.

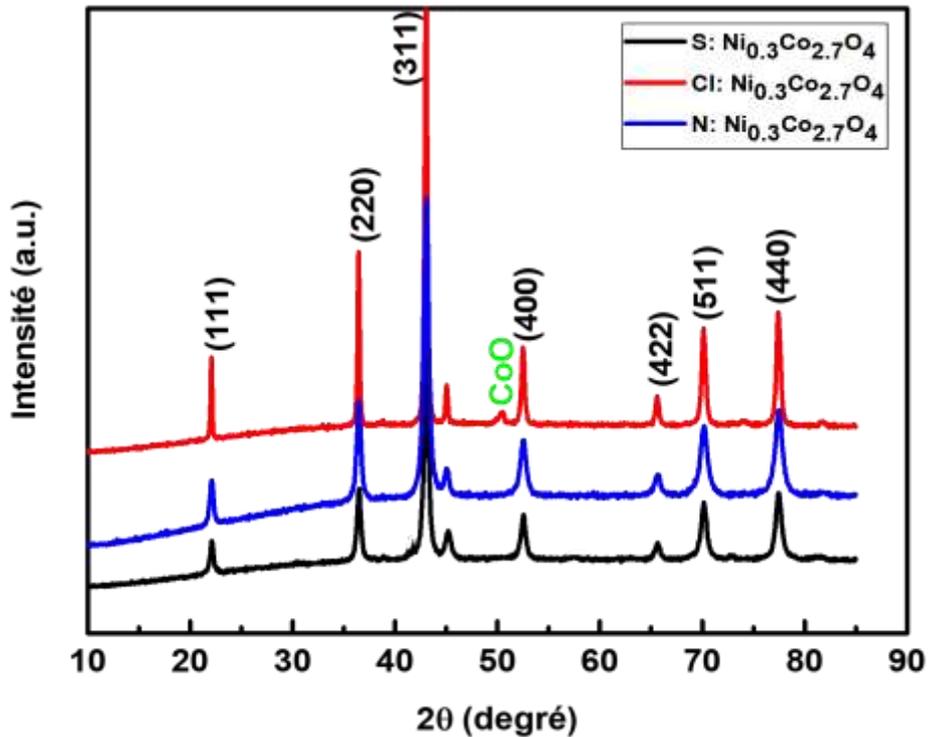


Figure.III.A.3. Diagrammes de diffraction X des poudres de  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  élaborées avec les différents précurseurs.

En fonction de la nature du précurseur utilisée, des points d'accord et de désaccord suivants ont été observés :

✚ **Points d'accord :**

- Quel que soit la nature du précurseur utilisé, les trois oxydes présentent des raies similaires de diffraction, avec quatre pics caractéristiques. Ces derniers sont localisés aux angles ( $2\theta$ ) :  $36,60^\circ$  ;  $42,60^\circ$  ;  $61,70^\circ$  et  $73,90^\circ$  et correspondent aux plans de diffractions (111), (200), (220) et (311), respectivement.

Ce résultat est en accord avec la fiche standard ICSD numéro (00-010-0188).

Toutes ces raies s'indexent dans le système cubique à faces centrées de type spinelle [10-11], de groupe spatial (Fd3m). Dans cette configuration, les ions de nickel sont positionnés uniquement sur des sites octaédriques. Cependant, ceux de cobalt sont dispersés sur des sites octaédriques et tétraédriques, et les atomes d'oxygène sont situés sur les faces [12-13]. Cela indique que la méthode Sol-gel nous a permis d'obtenir une phase cristalline de NPs d'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  relativement pure, qui n'est pas altérée par la nature des précurseurs.

### **Points de désaccord :**

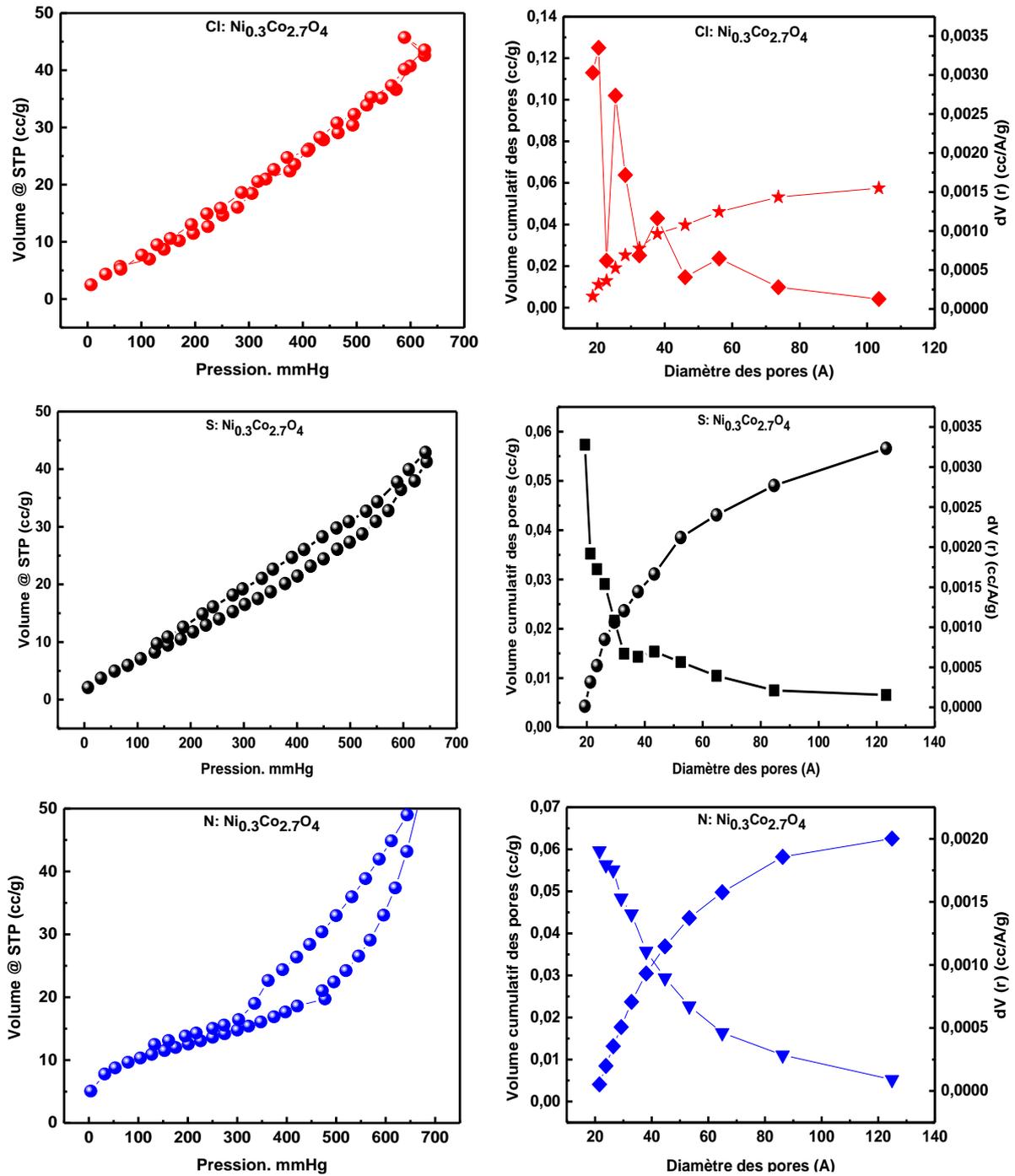
- L'oxyde préparé avec les chlorure (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) présente, en plus, un faible pic observé à  $2\theta = 50,5^\circ$ , indiquant la coexistence d'une très petite quantité d'oxyde CoO (PDF 43-1004) dans cet échantillon [4].
- Les pics deviennent de plus en plus fin et leurs intensité augmente selon l'ordre suivant : N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ . Ceci correspond à des tailles des cristallites de plus en plus grandes, dont les valeurs sont calculées à l'aide de l'équation de Scherer [5] (équation.II.1.). En effet, les cristallites présentent des tailles moyennes de 35, 52 et 65 nm, pour l'oxyde N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , respectivement.

Les résultats inédits ainsi obtenus, mettent en évidence l'influence de la nature des précurseurs sur la taille moyenne des cristallites de l'oxyde obtenu. Un comportement similaire a été déjà rapporté par Yuan *et al.* [4] et par Shaikh *et al.* [5].

### **III.A.2. 3. Technique B.E.T.**

La surface spécifique des NPs d'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparées par différents précurseurs a été mesurée par la méthode BET. Les isothermes d'adsorption/désorption et les courbes de distribution de la taille moyenne des pores obtenus par la méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH) sont illustrés dans la figure.III.A.4.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)



**Figure.III.A.4.** Isothermes d'adsorption/désorption et courbes de distribution des tailles des pores des NPs d'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparées par différents précurseurs.

Les résultats de la figure.III.A.4 suggèrent que quel que soit la nature du précurseur employé, les trois échantillons présentent des isothermes d'adsorption/désorption du type IV et des hystérésis de type H1 [14]. Selon la classification de l'IUPAC, ces poudres d'oxyde sont

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)

mésoporeuses avec une large surface spécifique et une distribution uniforme de la taille moyenne des pores.

Le tableau.III.A.1. résume les valeurs de la surface spécifique, volumes des pores et leurs diamètre moyen des pores.

**Tableau.III.A.1.** Valeurs de la surface spécifique, volumes des pores et taille moyenne des pores de l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  obtenu par différent précurseurs.

	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Volume des pores BET ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	BJH Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	BJH volume des pores ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	BJH diameter des pores $D_v(r)$ nm
<b>Cl: <math>\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4</math></b>	56,496	$7,074 \times 10^{-2}$	34,789	$5,8 \times 10^{-2}$	2,041
<b>S: <math>\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4</math></b>	49,011	$7,241 \times 10^{-2}$	31,300	$5,7 \times 10^{-2}$	1,931
<b>N : <math>\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4</math></b>	40,702	$7,925 \times 10^{-2}$	30,323	$6,3 \times 10^{-2}$	2,155

Le tableau.III.A.1. met en évidence que :

- ✚ la plus grande valeur de la surface spécifique est attribuée à l'oxyde préparé par les chlorures (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ).
- ✚ de plus, la taille moyenne des pores est d'environ 2 nm et ce quelque soit le précurseur utilisé.

La comparaison avec la littérature, indique que nos échantillons présentent la plus grande surface spécifique et la plus petite taille moyenne des particules. En effet, J. L. Gautier *et al.* [15] ont synthétisé l'oxyde de cobaltite de nickel de même composition chimique ( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ), par la méthode de décomposition thermique des nitrates et ils ont obtenus des poudres d'oxyde avec une surface spécifique de  $22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et une taille moyenne des particules de 35 nm. Pour le même composé avec la même méthode d'élaboration H. Nguyen *et al.* [3] ont obtenus une taille moyenne de particules de 42 nm et une surface spécifique de  $23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

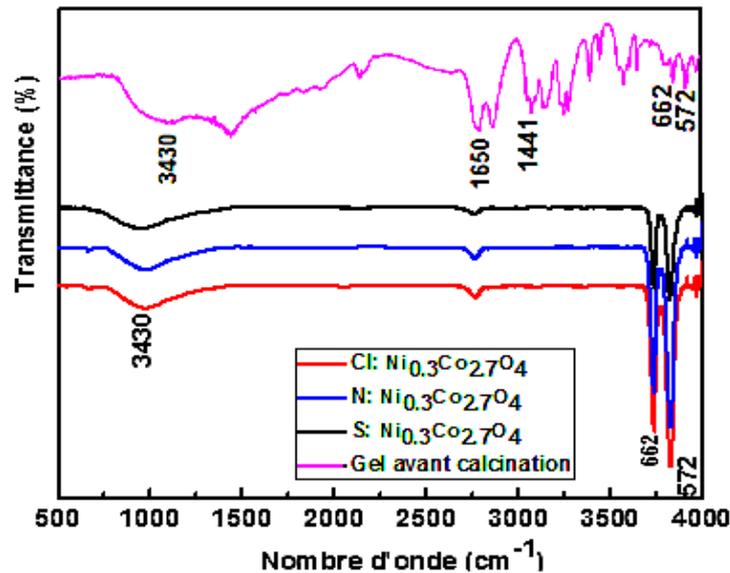
#### *Discussion :*

Cette taille moyenne est optimale pour une meilleure diffusion des ions et le transfert des électrons, tel que rapporté par Pang *et al.* [16] pour les nanosphères de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  préparées par la méthode de co-précipitation. Ce groupe de recherche ont suggéré que ces matériaux

d'électrode sont prometteurs pour plusieurs applications électrochimiques, car leurs structure et taille moyenne des pores permettent l'augmentation de la surface de contact électrode/électrolyte et de raccourcir la distance de diffusion, facilitant ainsi le déroulement des réactions Rédox.

#### III.A.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres IR du gel et de l'oxyde cobaltite de nickel, avant et après calcination à 450°C, sont représentés dans la figure.III.A.5.



**Figure.III.A.5.** Spectres FTIR du gel d'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparés avec différents précurseurs avant et après calcination à 450°C.

Comme les spectres des gels obtenus avec différents précurseurs sont similaires, nous avons représenté sur la figure.III.A.5., uniquement le spectre du gel obtenu avec les nitrates. Celui-ci a été séché à 100°C et son tracé présente plusieurs bandes à savoir :

- une bande de vibration observée à environ 800  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la liaison C-H.
- une bande de vibration caractéristique de la liaison C-C, située à 1317  $\text{cm}^{-1}$ .
- une bande fine et intense à 1624  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la double liaison C=O de la fonction COOH de l'acide citrique utilisé, comme agent complexant.

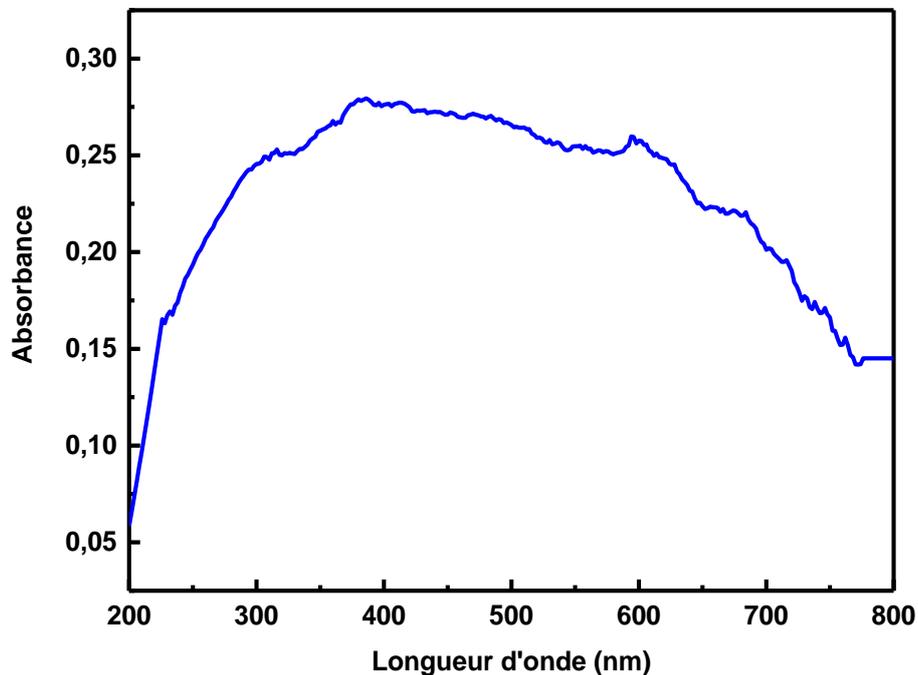
Toutes ces bandes disparaissent dans les spectres des poudres calcinées à 450°C, indiquant l'absence de résidus organiques, ainsi qu'une décomposition complète des

précurseurs. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'ATG/DSC, justifiant ainsi le choix de cette température de calcination.

- une bande large à  $3430\text{ cm}^{-1}$  est présente dans tous les spectres, mais après calcination elle devient faible et large. Elle correspond à la vibration OH de  $\text{H}_2\text{O}$  [17].
- deux bandes caractéristiques sont observées, dans tous les échantillons, approximativement à  $572\text{ cm}^{-1}$  et  $662\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la liaison nickel-oxygène et cobalt-oxygène, respectivement [18-19]. Ceci atteste la formation de l'oxyde spinelle de cobaltite de nickel, confirmant ainsi les résultats de l'analyse DRX.

#### III.A.2.5. Spectroscopie de réflectance diffuse (SRD) UV-Vis

L'étude des propriétés optiques des NPs d'oxyde Ni :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparées avec les nitrates a été effectuée par spectroscopie UV-Vis et le spectre enregistré est présenté dans la figure.III.A.6.

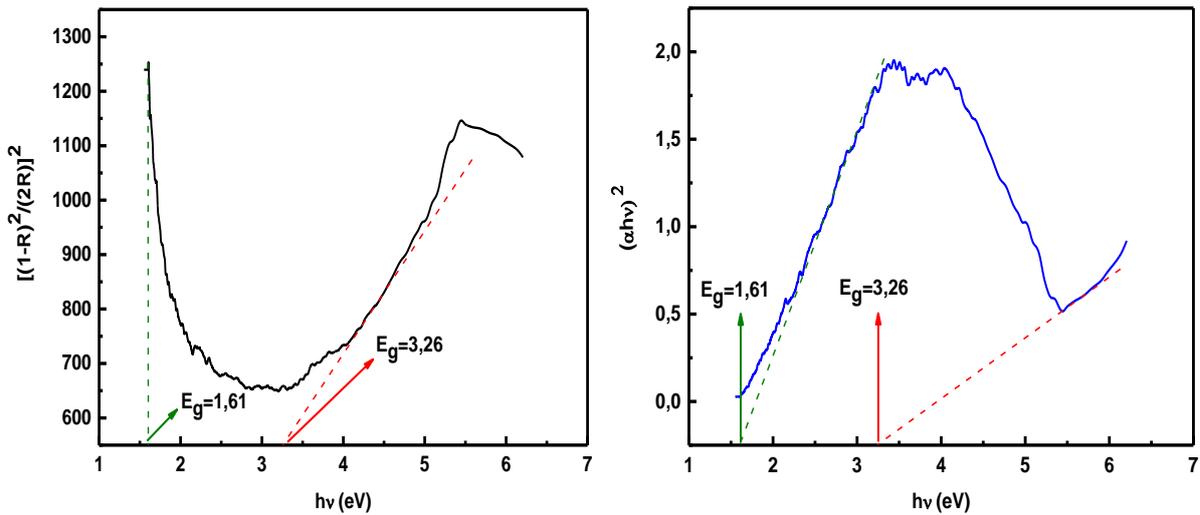


**Figure.III.A.6.** Spectre UV-vis (SRD) de l'oxyde Ni :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ .

La figure.III.A.6. révèle que l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  absorbe la lumière dans toute la région allant de 200 nm à 800 nm. Ce large domaine d'absorbance allant de la région UV jusqu'au domaine du visible, indique que cet oxyde peut jouer le rôle d'un catalyseur efficace dans le processus de photocatalyse [20-21]. Les bandes larges observées entre 390 nm et 720 nm sont probablement dû au chevauchement de différentes bandes, qui peuvent être attribuées aux

cations de Co dans ses différents états d'oxydation, lesquels occupent les sites octaédriques [22]. En effet, l'existence des cations  $\text{Co}^{2+}$  est caractérisée par la transition électronique aux alentours de 600 nm [23-24]. Tandis que, la présence de  $\text{O}^{3+}$  est confirmée par les bandes situées entre 400 nm et 700 nm [25].

La détermination de la valeur de l'énergie de gap de l'oxyde a été effectuée par la méthode Kubelka–Munk, en traçant  $\left[\frac{(1-R)^2}{2R}\right]^2 = f(h\nu)$  (figure.III.A.7.a) [26-27], et par le diagramme de Tauc, en traçant  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  (figure.III.A.8.b), où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et R est la réflectance [20,28].



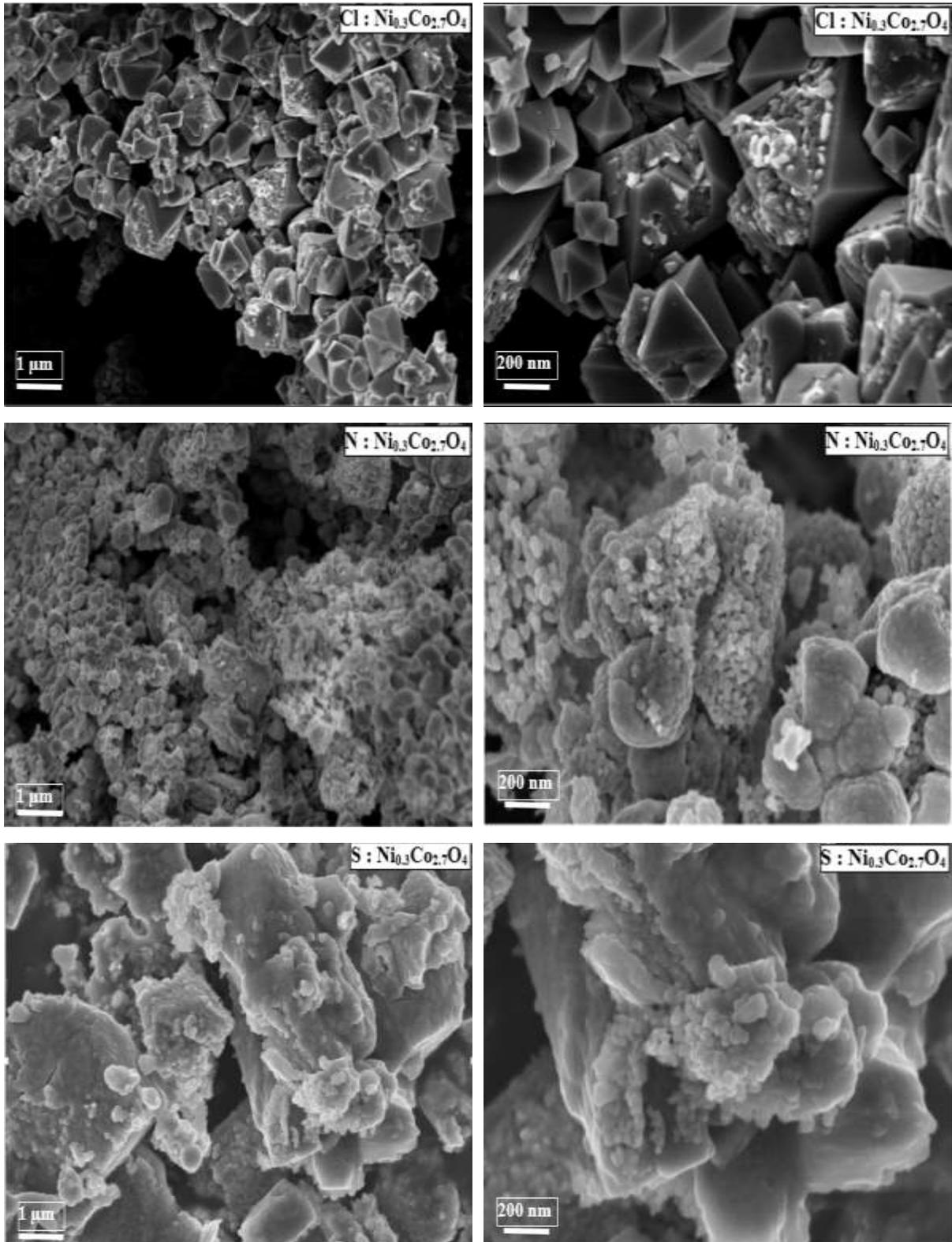
**Figure.III.A.7.** Energie de gap de  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  obtenu par :  
(a) la méthode Kubelka–Munk, (b) méthode de Tauc.

La figure.III.A.7.a met en évidence que l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  présente deux bandes de gap directs à 1,61 eV (770,96 nm) et à 3,26 eV (380,75 nm) [29-30], correspondant à la photoexcitation des électrons à partir des orbitales 2p de l'oxygène (bande de valence (BV)) vers les orbitales 3d du cobalt (bande de conduction (BC)). Les mêmes valeurs sont trouvées par la méthode de Tauc (figure.III.A.7.b).

En résumé, les résultats de la SRD confirment que l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  possède un large spectre d'absorption, s'étendant jusqu'à la région du visible, ce qui est en accord avec la couleur noire de l'oxyde. Par conséquent, ce dernier peut s'avérer un bon photocatalyseur [31], grâce aux transitions électroniques à partir du niveau énergétique  $\text{O}_{2p}$  vers les niveaux  $\text{Ni}_{3d}$  et  $\text{Co}_{3d}$  [32-33], qu'il fait apparaître.

**III.A.2.6. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)**

La morphologie de l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparé par différents précurseurs a été étudiée par le MEB et les images obtenues sont regroupées dans la figure.III.A.8.



**Figure.III.A.8.** Images MEB des NPs d'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparées avec les sels de chlorures, sulfates et nitrates et calcinées à 450°C.

## Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)

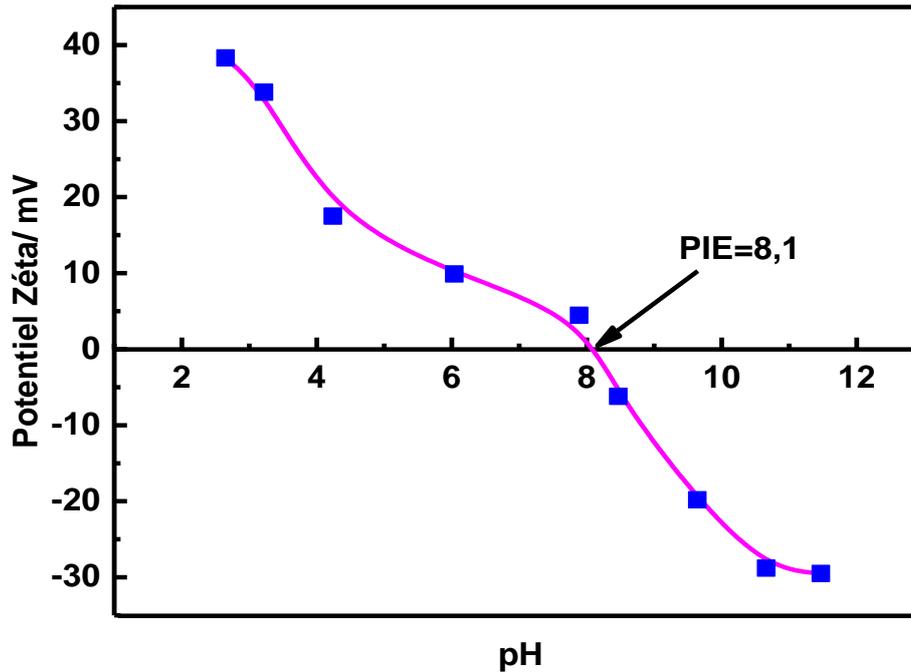
Les images (figure.III.A.8.) mettent en évidence l'obtention de plusieurs formes et en fonction des précurseurs utilisés, nous notons les points suivants :

- l'oxyde préparé avec les chlorures exhibe une forme homogène, pyramidale de facettes angulaires.
- avec les nitrates, une morphologie globulaire dense avec quelques agglomérats de NPs a été observée.
- avec les sulfates, l'oxyde préparé possède une forme inhomogène avec plein d'agglomérats et de collections de NPs assemblés aléatoirement, avec des géométries et tailles variées.

Les résultats obtenus indiquent que la nature des précurseurs de synthèse affecte considérablement la morphologie de l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ . Un comportement similaire a été déjà rapporté dans la littérature. En effet, Shaikh *et al.* [5] ont démontré l'effet de la nature des précurseurs (acétates, chlorures et sulfates) sur la morphologie de l'oxyde de manganèse.

### **III.A.2.7. Détermination du Point Isoélectrique (PIE) par Zétamétrie**

Le point PIE des particules d'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  a été évalué, en mesurant le potentiel zêta en fonction du pH des différentes solutions d'oxyde. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure.III.A.9. Cette étude nous permettra de connaître la charge surfacique des particules pour chaque valeur du pH, ce qui nous permettra d'évaluer la stabilité, à long terme, des solutions contenant ces NPs,

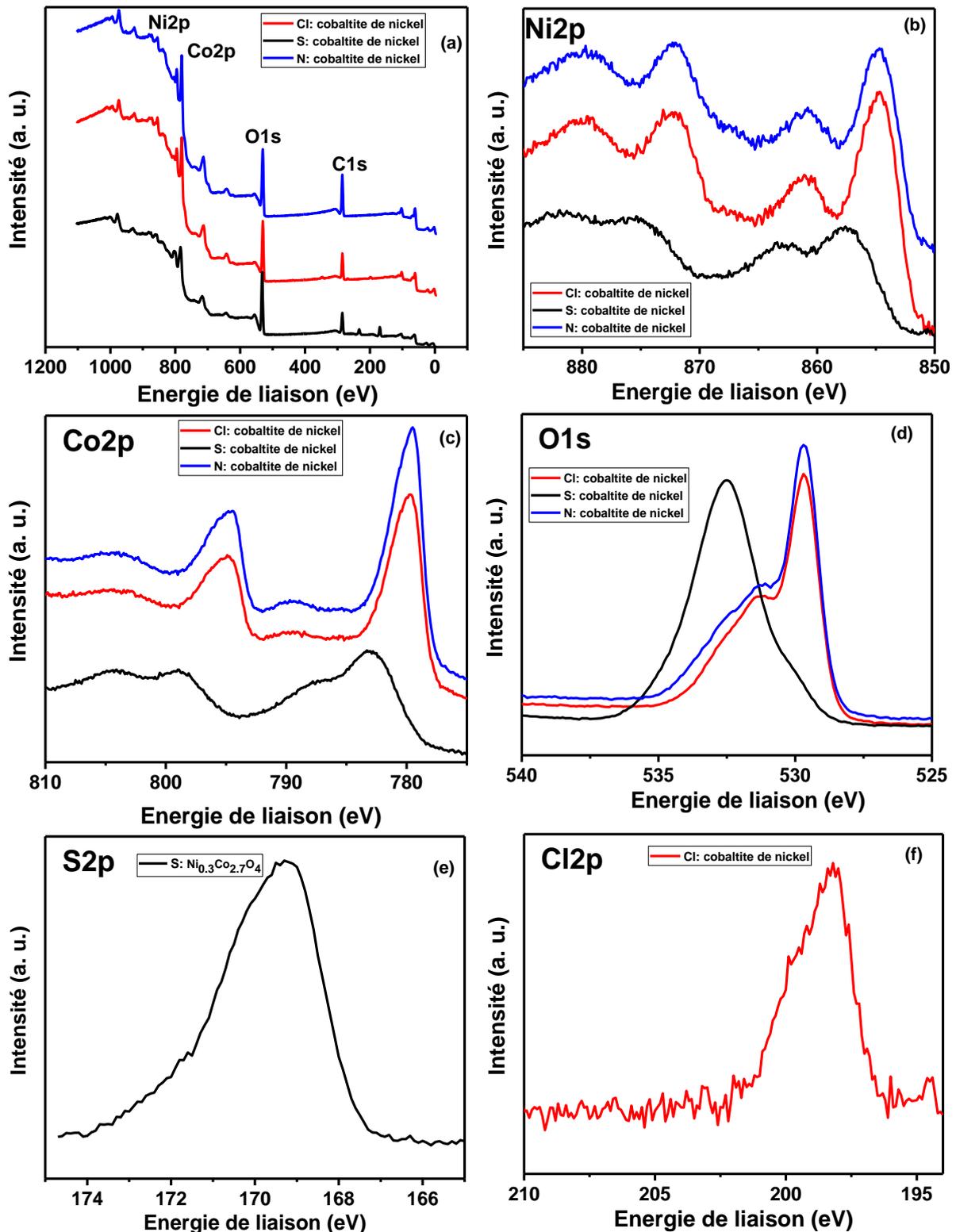


**Figure.III.A.9.** Détermination graphique par zétamétrie du point isoélectrique des NPs de Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) dans une solution de  $\text{NaNO}_3$   $10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$

La courbe (figure.III.A.9) représente une évolution typique du potentiel  $\zeta$  avec le pH. En milieu acide, la surface des particules est chargée positivement ( $\zeta$  positif), la tendance est à capter des protons du milieu. Le phénomène inverse se déroule en milieu basique où les particules ont tendance à céder leurs protons pour acquérir une charge négative ( $\zeta$  négatif). D'autre part, nous constatons sur notre graphe que le pH pour lequel le potentiel  $\zeta$  est nul est à 8,1. Ceci correspond au point isoélectrique (PIE) de l'oxyde étudié. La même valeur du PIE a été rapportée dans la littérature par H. Nguyen Cong *et al.* [34] et par L.A. De Faria *et al.* [35] pour le même oxyde préparé par la décomposition thermique des nitrates.

### III.A.2.8. Caractérisation par Spectroscopie de Photoémission X (XPS)

L'analyse XPS a été réalisée pour explorer la composition chimique et l'état de surface de l'oxyde cobaltite de nickel synthétisé avec différents précurseurs. Les spectres globaux obtenus sont illustrés dans la figure.III.A.11.a et les résultats de l'exploitation, à haute résolution, dans les domaines des énergies de liaison correspondant aux signaux  $\text{Ni}_{2p}$ ,  $\text{Co}_{2p}$  et  $\text{O}_{1s}$  sont représentés dans les figures.III.A.10.b, c et d.



**Figure.III.A.10.** (a) Spectre XPS global de l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  obtenu avec trois différents précurseurs, (b) spectres hautes résolutions de Ni<sub>2p</sub>, (c) Co<sub>2p</sub>, (d) O<sub>1s</sub> des trois échantillons, (e et f) spectres hautes résolutions de S<sub>2p</sub> et Cl<sub>2p</sub> dans le Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , respectivement.

La figure.III.A.10.a. présente le spectre général de l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  préparé avec les sulfates, nitrates et les chlorures. Le signal XPS des éléments Ni<sub>2p</sub>, Co<sub>2p</sub> et O<sub>1s</sub> sont clairement

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)

observés sur ce spectre, ce qui démontre l'existence des éléments nickel, oxygène, et cobalt dans les trois échantillons. Le signal  $C_{1s}$  est dû à la contamination de la surface extrême (contamination du substrat).

- ✚ Les spectres  $Ni_{2p}$  du niveau du cœur des trois échantillons d'oxyde (Figure.III.A.10.b.) présentent deux comportements distincts suivants :
  - pour les oxydes N :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  et Cl :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ , leurs spectres  $Ni_{2p}$  présentent deux pics à 854,6 eV et à 872 eV, correspondants à  $Ni_{2p3/2}$  et  $Ni_{2p1/2}$ , respectivement. Ces deux pics sont suivis d'un satellite [36]. La déconvolution des spectres  $Ni_{2p}$ , peut être fitée par deux pics, avec une contribution majeure de  $Ni^{2+}$  et une contribution mineure de  $Ni^{3+}$  à 857 eV [37-38].
  - néanmoins, pour l'oxyde S :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ , un déplacement des pics vers des énergies plus élevées a été observé, dont les deux pics de  $Ni_{2p3/2}$  et  $Ni_{2p1/2}$  sont localisés à 857 eV et 875 eV, respectivement. Contrairement au deux oxydes précédents, le  $Ni^{3+}$  est l'état d'oxydation prédominant dans l'oxyde S :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ .
  
- ✚ La figure III.A.10.c. illustre les spectres du  $Co_{2p}$  pour les trois échantillons ayant deux pics et deux satellites. Nous notons :
  - Comme le  $Ni_{2p}$ , les deux oxydes N :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  et Cl :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  possèdent une allure et une position de pics similaires. En effet, le 1<sup>er</sup> pic est observé à 779,6 eV et le 2<sup>ème</sup> à 794,5 eV [39]. La déconvolution du pic  $Co_{2p3/2}$  peut être fitée par deux pics, avec une contribution majeure de  $Co^{3+}$  (pic à 779,6 eV) et une petite contribution de  $Co^{2+}$  à 782 eV.
  - Cependant, le spectre de l'oxyde S :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ , est déplacé vers des énergies de liaison plus élevées avec un pic observé à 782 eV, attribué à  $Co^{2+}$  [40-41].

#### *Conclusion :*

Dans l'ensemble, l'état d'oxydation prédominante du nickel et de cobalt dans les deux oxydes N :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  et Cl :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  est le  $Ni^{2+}$  et  $Co^{3+}$ , alors que pour le S :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ ,  $Ni^{3+}$  et  $Co^{2+}$  sont majoritaires.

- ✚ Les spectres  $O_{1s}$  (figure III.A.10.d.) indiquent :
  - que les deux oxydes N :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  et Cl :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  présentent un pic à 529,6 eV attribué à la liaison métal oxygène (M-O), et deux épaulements à

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)

531,3 eV et 532,5 eV, correspondants aux défauts d'oxygène et aux liaisons physiques et/ou chimique de l'eau, respectivement [42].

- or, le S : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> possède un pic à 532,5 eV et un seul épaulement à 529,6 eV. En plus, des trois composants majeurs (Ni, Co, O) de l'oxyde cobaltite de nickel, les deux éléments Cl et S sont détectés dans l'échantillon Cl : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> et S : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub>, respectivement.

- ✚ Le spectre S<sub>2p</sub> ayant un pic à 169,2 eV, correspond au sulfure métallique et le spectre Cl<sub>2p</sub> ayant un pic à 198,2 eV est attribué au chlorure de métal.

Ces résultats indiquent que le Cl et S jouent le rôle de dopants (anions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), dans les deux oxydes Cl : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> et S : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub>. Par contre, pour l'oxyde N : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub>, aucun signal N<sub>1s</sub> n'a été enregistré.

Au final, nous pouvons conclure que la nature des précurseurs permet de réguler l'état d'oxydation des métaux dans l'oxyde cobaltite de nickel.

#### **III.A.3. Conclusion**

La synthèse par voie Sol-gel d'une série de NPs d'oxyde cobaltite de nickel a été réalisée avec succès, et ce quel que soit la nature du précurseur utilisé. En faisant varier ce dernier paramètre, l'étude comparative a mis en évidence d'intéressantes propriétés, quelques-unes sont communes et d'autres dépendent de la nature du précurseur choisi.

En effet, peu importe le précurseur choisi, les oxydes obtenus expriment deux bandes caractéristiques observées à 572 cm<sup>-1</sup> et 662 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la liaison Ni–O et à la liaison Co–O, respectivement. Ils présentent des tailles moyennes nanométriques avec une structure cristalline Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> et un PIE de 8,1. De plus, ils mettent en évidence des isothermes d'adsorption/désorption du type IV et des hystérésis de type H1. Selon la classification de l'IUPAC, ces poudres d'oxyde sont mésoporeuses avec une large surface spécifique et une distribution uniforme de la taille moyenne des pores d'environ 2 nm, idéale pour un transfert de charge optimal (diffusion des ions et transfert des électrons). Par ailleurs, ces oxydes absorbent la lumière dans toute la région allant de 200 nm à 800 nm, lui permettant probablement de jouer le rôle d'un photocatalyseur efficace. Ils présentent également deux énergies de gaps directs à 1,61 eV (770,96 nm) et à 3,26 eV (380,75 nm), correspondant à la

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie A)

photoexcitation des électrons à partir des orbitales 2p de l'oxygène (bande de valence (BV)), vers les orbitales 3d du cobalt (bande de conduction (BC)).

Cependant, il s'avère que le choix du précurseur affecte considérablement, la taille moyenne des cristallites, la surface spécifique, la morphologie, le degré d'oxydation du Co et du Ni contenu dans les NPs d'oxyde. En effet, les tailles moyennes des cristallites sont de l'ordre de 35, 52 et 65 nm pour l'oxyde N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , respectivement. Lorsque les nitrates sont utilisés, une morphologie globulaire dense avec quelques agglomérats de NPs a été observée. Alors que, l'oxyde préparé avec les sulfates, possède une forme inhomogène avec plein d'agglomérats et de collections aléatoires de NPs de géométries et tailles variées. Toutefois, l'oxyde préparé avec les chlorures présente la plus grande surface spécifique d'environ  $56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  avec une forme homogène de forme pyramidale de facettes angulaires. De plus, une très petite quantité d'oxyde CoO coexiste dans cet oxyde. Concernant l'état d'oxydation du cobalt et de nickel dans cette série d'oxyde, le  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sont prédominants dans le composé S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , contrairement aux oxydes Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  où  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , sont majoritaires.

*CHAPITRE III*  
*SYNTHESE ET CARACTERISATIONS*  
*PARTIE B*

### **III.B.1. Introduction**

Lors de l'étude précédente, un oxyde sous forme de nanoparticules a été obtenu. Afin d'étudier ses propriétés catalytiques, il est nécessaire de l'immobiliser sur un support conducteur, dont le matériau choisi est le Ppy. Nous avons initialement essayé d'incorporer ces NPs dans la matrice de ce polymère conducteur, au moment de son obtention par voie électrochimique, dans le but d'obtenir un matériau composite (Ppy/NPs). Pour y parvenir, l'électropolymerisation du Py a été réalisée en présence de NPs. Afin d'optimiser nos chances de réussite, nous avons travaillé avec deux techniques électrochimiques séparément c.-à-d. la voltammétrie cyclique (VC) et celle où on impose un courant constant (mode galvanostatique (GS)). Initialement, nous avons d'abord choisi les conditions susceptibles de permettre l'incorporation des particules dans la matrice du polymère. Nous avons alors essayé d'atteindre le but de cette partie, à savoir l'étude des propriétés catalytique du matériau composite formé, tout en s'assurant que la contribution de l'oxyde est prépondérante et celle du Ppy est minime. Par conséquent, la morphologie, le comportement redox (électroactivité), la stabilité et surtout les propriétés électrocatalytiques de ces films sont examinés par différentes techniques de caractérisation. De plus, une étude comparative, des propriétés physico-chimiques des NPs obtenues avec les autres précurseurs (sulfates et nitrates de cobalt et de nickel) a été réalisée. Cette partie de la thèse a fait l'objet d'une publication parue en Juin 2019 dans le journal Materials research express [43].

### **III.B.2. Elaboration des électrodes**

#### **III.B.2.1. Conditions opératoires de synthèse**

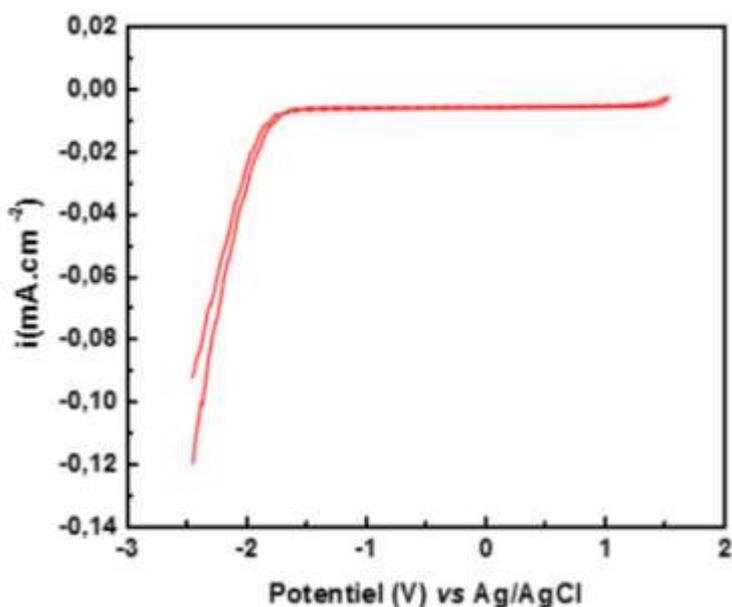
La démarche suivie pour la préparation des différentes électrodes consiste à faire une électropolymérisation du monomère Pyrrole (Py) ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), en absence et en présence des NPs de Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  ( $7 \text{ g.L}^{-1}$ ), et ce par VC ou par GS. Une étude comparative a été menée pour étudier les propriétés physico-chimiques, notamment électrocatalytiques des électrodes composites obtenues.

Principalement, nous avons utilisé le même système électrochimique à trois électrodes décrit précédemment dans la section III.B.1. Sauf que cette fois-ci, les électrodes ont été émergées dans une solution contenant du KCl ( $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et la vitesse de rotation de l'EDTA a été maintenue à 600 rpm.

Nous signalons qu'avant chaque synthèse, la solution électrolytique a été désaérée avec l'azote pendant 10 minutes, et soumise aux ultrasons pendant 5 à 10 minutes, afin de permettre une meilleure dispersion des NPs.

### III.B.2.2. Domaine d'électroactivité

Avant d'étudier l'électropolymérisation du Py, il est nécessaire de déterminer le domaine d'électroactivité du milieu électrolytique choisi. A l'intérieur de cet intervalle de potentiel, les études électrochimiques peuvent être réalisées, sans faire intervenir les processus redox du solvant et/ou de l'électrolyte support. Ce domaine a été exploré en réalisant un balayage par voltammétrie cyclique entre -2,5 V et +1,5 V avec une vitesse de balayage égale à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sur une EDTA, dont la vitesse de rotation a été fixée à 600 rpm et la courbe obtenue est reportée sur la figure.III.B.1.



**Figure.III.B.1.** Voltammogramme de référence enregistré dans un milieu aqueux,  $[\text{KCl}] = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH = 5,8) à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sur une EDTA à 600 rpm.

La figure III.B.1 révèle que le domaine d'électroactivité du milieu électrolytique choisi s'étend de -1,8 V à +1,5 V. Alors, c'est dans cette plage de potentiel qu'il est possible de réaliser les études électrochimiques souhaitées.

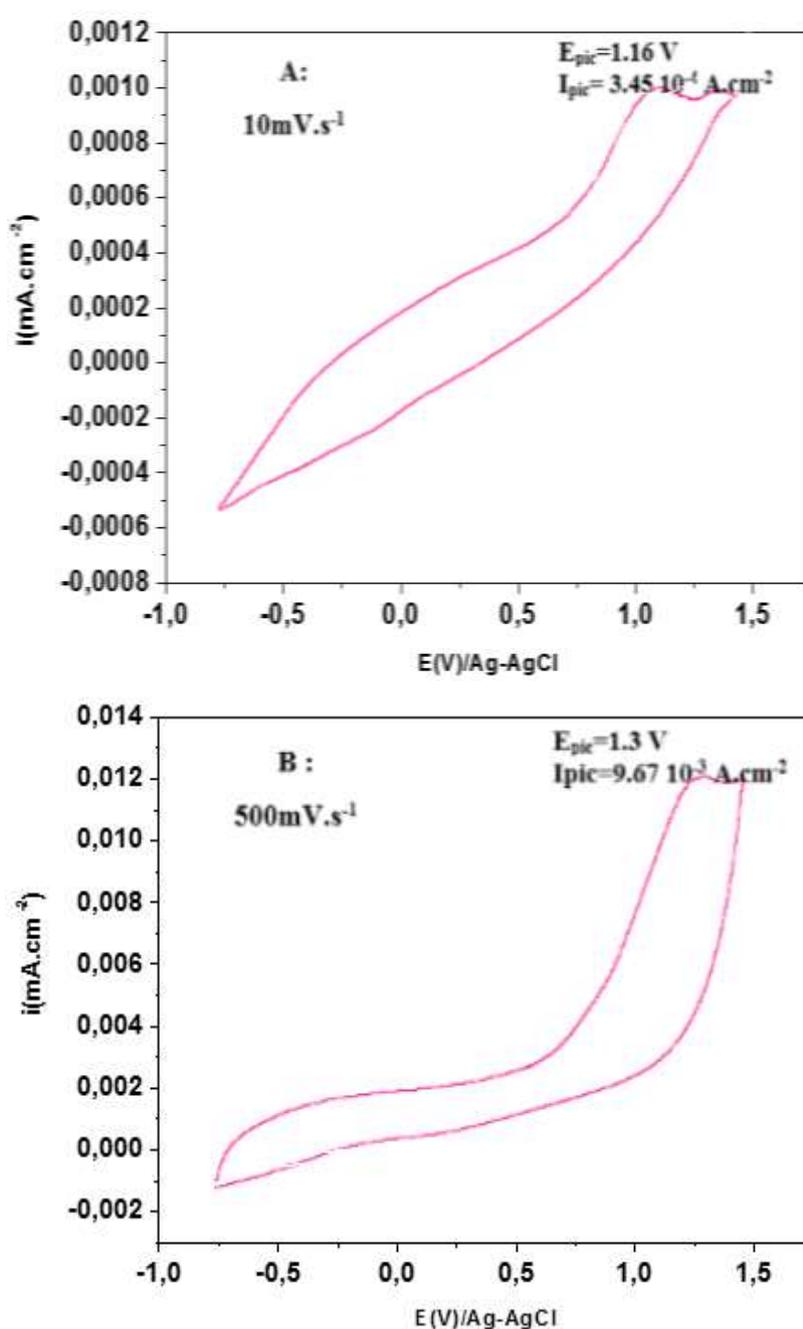
### III.B.2.3. Comportement redox du monomère Pyrrole (Py)

Sur une EDTA tournant à 600 rpm et plongée dans un milieu électrolytique contenant du Py  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  fraîchement distillée, nous avons réalisé séparément un seul voltammogramme avec une faible vitesse de balayage fixée à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure.III.B.2.a) et un autre à grande vitesse à  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure.III.B.2.b).

Préalablement à chaque acquisition, le bain a été désaéré avec l'azote. L'électrode de travail a été polie sur un feutre STRUERS PLANOPOC-2<sup>®</sup>, rincée à l'éthanol puis à l'eau distillée pour

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

éliminer toute impureté à sa surface. Durant l'acquisition, un flux d'azote a été maintenu au-dessus de la solution.



**Figure.III.B.2.** Voltammogrammes cycliques du Py enregistrés dans un milieu aqueux [Py] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [KCl] = 0,15 mol.L<sup>-1</sup> (pH = 5,8) sur une EDTA à 600 rpm à 10 mV.s<sup>-1</sup> (A) et à 500 mV.s<sup>-1</sup> (B).

D'après la figure.III.B.2 et pour les deux vitesses de balayage :

- seule une vague d'oxydation a été observée, dont le potentiel ainsi que le courant dépendent de la vitesse de balayage. En effet, à 10 mV.s<sup>-1</sup> le E<sub>pa</sub> = 1,16 V et

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

$i_{pa} = 0,34 \text{ mA.cm}^{-2}$ , alors que pour  $500 \text{ mV.s}^{-1}$  le  $E_{pa} = 1,3 \text{ V}$  et  $i_{pa} = 9,67 \text{ mA.cm}^{-2}$ . (Avec  $E_{pa}$  et  $i_{pa}$  sont le potentiel et la densité de courant du pic anodique, respectivement)

Par conséquent, avec ces conditions de travail, le Py possède un comportement redox irréversible. Ceci rend ce monomère électropolymérisable en effectuant, dans ce cas, plusieurs cycles de balayage.

Dans la partie suivante, nous allons réaliser deux études séparées de l'électropolymérisation du Py, dont une à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et une autre à  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### **III.B.2.4. Electropolymérisation du Py seul par voltammétrie cyclique**

Une synthèse a été réalisée à  $500 \text{ mV.s}^{-1}$  et une autre à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , avec les mêmes conditions citées dans le paragraphe III.B.2.b. Sauf que, le potentiel de retour anodique est fixé à une valeur inférieure de  $0,1 \text{ V}$  [44] par rapport au potentiel d'oxydation du monomère, afin d'éviter la suroxydation, pouvant engendrer des défauts et altérer ainsi la qualité de conductivité électrique du film [45]. Les voltammogrammes enregistrés sont illustrés dans la figure.III.B.3.

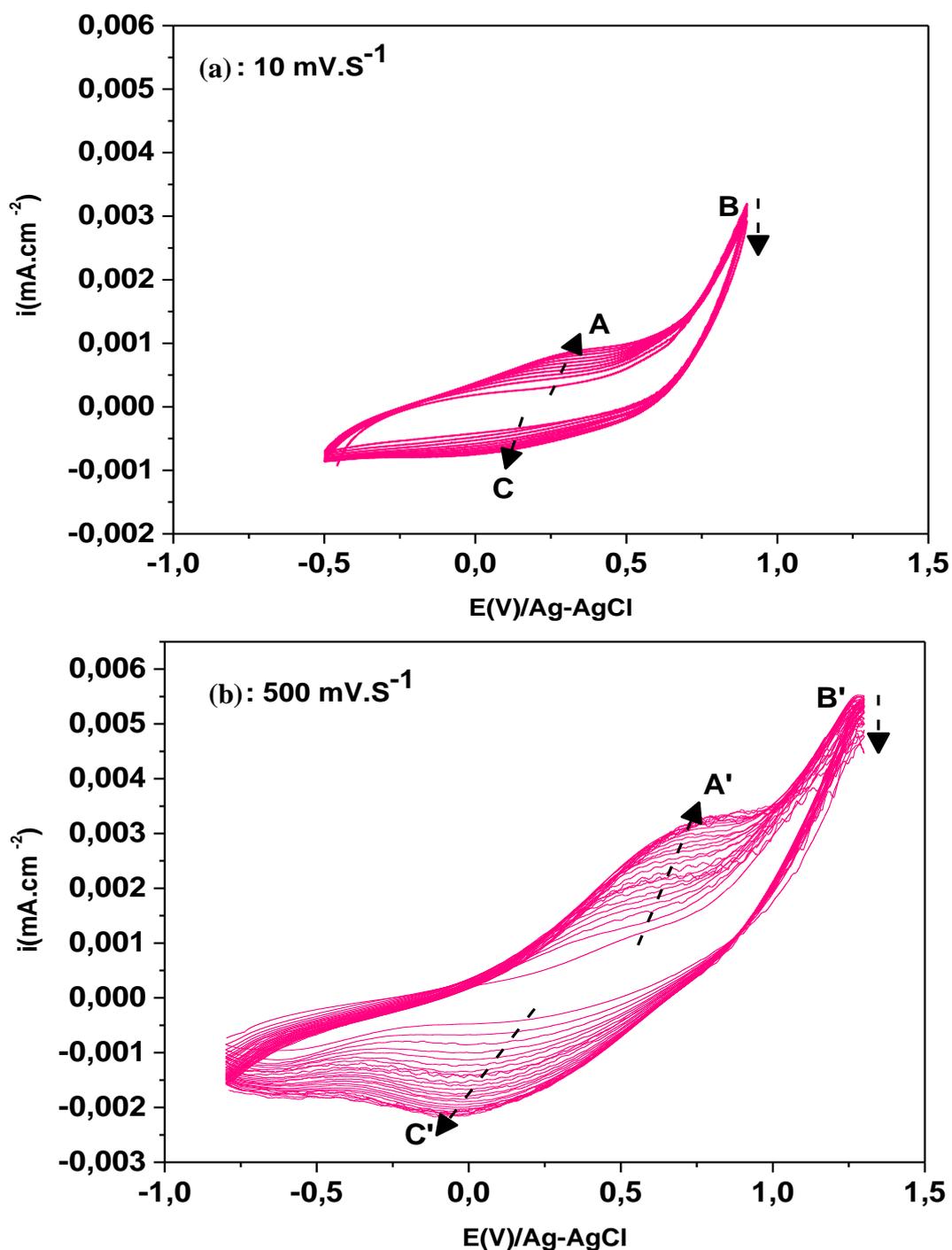


Figure.III.B.3. Electropolymérisation du Py dans un milieu : aqueux,  $[\text{Py}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{KCl}] = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 5,8$ ) sur une EDT à 600 rpm à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (10 cycles) (a) et à  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (25 cycles) (b).

La figure.III.B.3. indique que :

- A- l'allure des deux voltammogrammes (figure.III.B.3.a et figure.III.B.3.b) est similaire, quelle que soit la vitesse de balayage ( $10$  ou  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), à savoir :

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

- le pic d'oxydation (B, B') :
  - apparaît dès le 1<sup>er</sup> cycle. Il est donc attribué à l'oxydation du monomère, comme déjà observé lors de l'étude précédente.
  - diminue progressivement, lors des cycles. Ceci est vraisemblablement dû à la consommation progressive du monomère à la surface de l'électrode.
- la vague d'oxydation (A, A') :
  - apparaît à partir du 2<sup>ème</sup> cycle. Elle est donc attribuée au phénomène de dopage du polymère se formant à l'électrode.
  - s'étale sur une large gamme de potentiel. Cela est probablement dû à une différence de la taille des oligomères générés lors des différents cycles. Ceux-ci s'oxydent à des potentiels différents, donnant lieu ainsi à un élargissement de la vague.
  - présente une densité de courant, dont l'intensité augmente progressivement avec les cycles. Ceci indique la formation progressive du Ppy, sur l'électrode à l'état oxydé. Ce point sera plus amplement discuté ultérieurement.
  - le potentiel d'oxydation se déplace progressivement, avec les cycles, vers les valeurs plus anodiques. Deux phénomènes peuvent expliquer ce comportement. En effet, plus le film croît, plus la chute ohmique est grande et plus le transfert de charge est lent.
- la vague d'oxydation (A, A') et pic (B, B') :
  - le potentiel d'oxydation du polymère (A, A') est plus bas que celui du monomère (B, B'). Cette observation est attendue, car le polymère présente une plus forte densité électronique, donc plus facilement oxydable.
- la vague de réduction (C, C') :
  - nous observons les mêmes variations que celles observées avec la vague d'oxydation (A, A'). Sauf qu'avec les cycles, la vague de réduction se déplace vers des potentiels plus cathodiques. Le film à cette étape subi un dédopage [44].
- pour une vitesse de balayage donnée, la charge transférée pour un cycle complet est constante.

**B-** l'allure des figures.III.B.3.a et III.B.3.b enregistrées sont certes similaires, mais les amplitudes des modifications observées avec  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  par rapport  $500 \text{ mV.s}^{-1}$  sont différentes, qui sont :

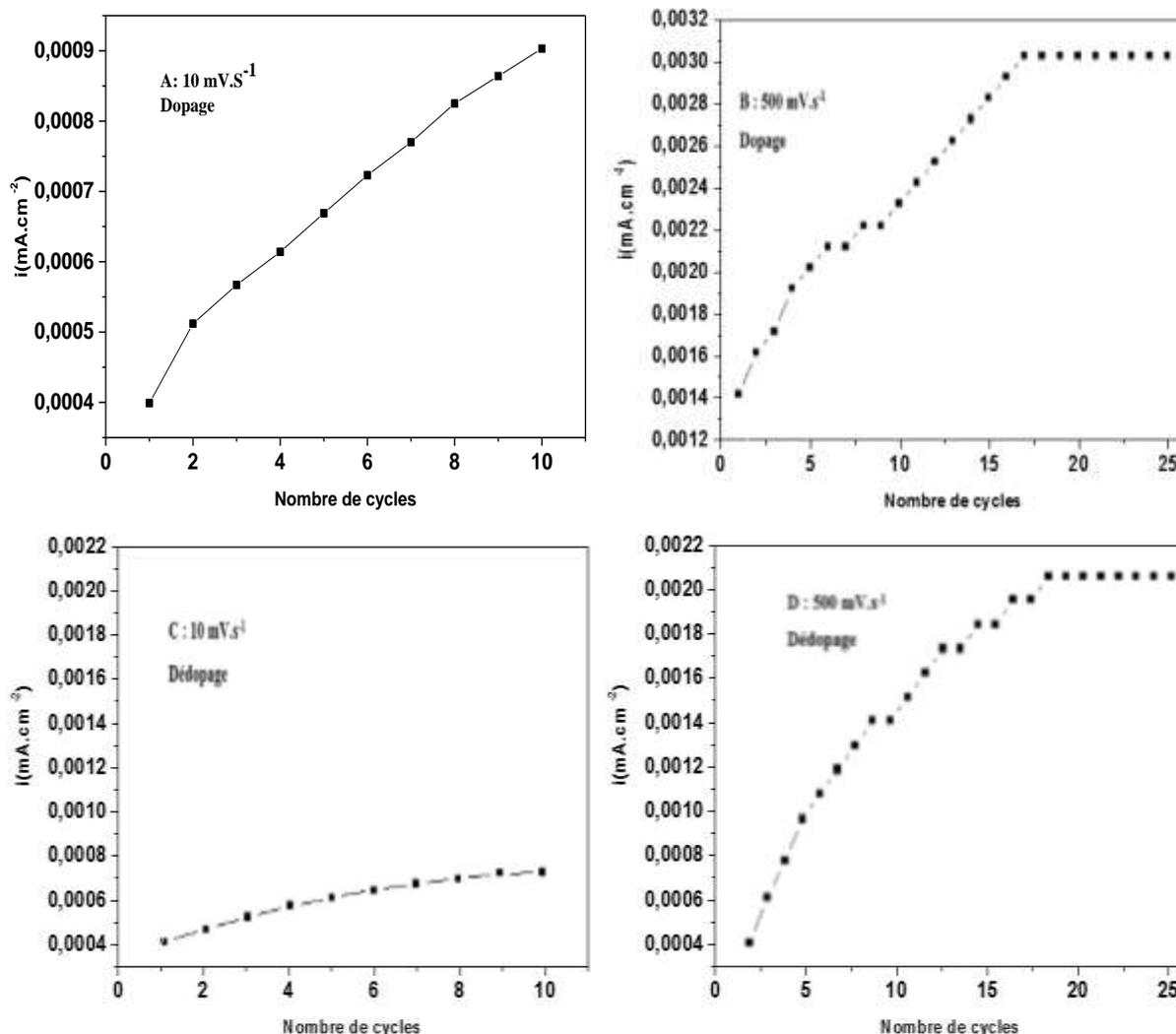
### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

- la vague d'oxydation (A, A') :
  - dans le cas du film obtenu à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , le potentiel de la vague du 1<sup>er</sup> cycle est situé à environ 0,07 V. Au fil des cycles, ce potentiel se déplace vers des valeurs plus positives pour atteindre une valeur de 0,5 V, lors du dernier cycle. Le même comportement a été observé pour le film préparé à  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ , dont le potentiel varie entre 0,1 V et 1,01 V.
  
- la vague de réduction (C, C') :
  - de même que la vague d'oxydation, le potentiel varie de -0,2 V à 0,45 V et de -0,52 V à 0,49 V pour le film synthétisé à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et à  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ , respectivement.
  
- la vague d'oxydation (A, A') et de réduction (C, C') :
  - à un cycle donné, l'écart entre la vague d'oxydation et de réduction ( $E_{\text{pic A}'} - E_{\text{pic C}'}$ ) enregistré à  $500 \text{ mV.s}^{-1}$  est plus grand par rapport à celui observé à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ceci est probablement dû au comportement quasi-réversible du transfert de charge se produisant sur le film, rendant l'écart entre la vague d'oxydation et de réduction dépendant de la vitesse de balayage.
  
- le rapport  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$  reste pratiquement inchangé, indiquant que le dopage/dédopage du Ppy est pratiquement réversible.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à la variation de l'intensité du courant de dopage/dédopage correspondant aux vagues redox du film, en fonction du nombre de cycle par rapport à la charge transférée avec  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ , pour conclure sur les propriétés de conduction électronique du film déposé.

#### **III.B.2.5. Courant de dopage/dédopage en fonction des cycles**

A partir de la figure.III.B.3.A enregistrée à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , l'intensité des vagues d'oxydation (A) et de réduction (C) sont reportées, en fonction des cycles effectués (figure.III.B.4.A). La même chose est réalisée pour la vitesse  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figure.III.B.4.** Variation de la densité de courant de dopage (A et B)/ dédopage (C et D) pour  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ , respectivement, en fonction du nombre de cycles effectués. Données extraites de la figure.III.B.3.A et III.B.3.B.

D'après la figure.III.B.4. il à noter que pour une vitesse de balayage donnée et en augmentant le nombre de cycles, l'évolution du courant cathodique et anodique est équivalente. Par conséquent, seule l'évolution du courant anodique sera décrite ci-dessous :

- en augmentant progressivement le nombre de cycles, deux phases peuvent être distinguées.

La 1<sup>ère</sup> étape est caractérisée par une croissance progressive de l'épaisseur et de la conductivité du film de Ppy. Celles-ci atteignent leur apogée, en arrivant au cycle correspondant au début du palier.

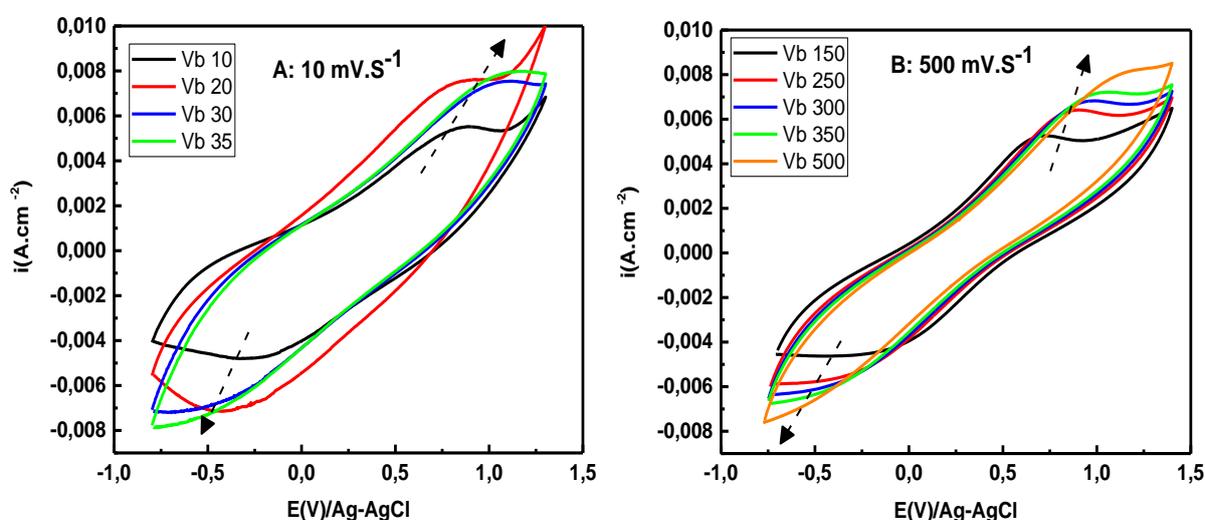
Si le nombre de cycles augmente d'avantage (2<sup>ème</sup> étape), le courant n'augmente plus et donc le film de Ppy ne devient pas plus conducteur. Probablement à cause de l'apparition de défauts structuraux pouvant rendre le film moins conducteur,

ou bien que le film se restructure et devient compacte, empêchant la pénétration des contre-ions ou toute autre réaction inter-faciale [44].

- pour une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , un maximum est atteint après 10 cycles. Par contre, avec  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ , 18 cycles sont nécessaires pour atteindre ce palier.

#### III.B.2.6. Electroactivité du film formé à l'électrode

L'étude de l'électroactivité des deux films de Ppy synthétisés par VC avec les deux vitesses de balayage a été réalisée comme suit. Une fois que ces deux films sont obtenus sur l'EDTA, celle-ci est retirée et rincée avec l'eau distillée puis introduite dans une solution ne contenant que l'électrolyte seul (eau+ KCl). Des voltammogrammes sont tracés à différentes vitesses de balayage (figure.III.B.5).



**Figure.III.B.5.** Voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage : eau + [KCl] =  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  à l'air. Sur le Ppy obtenu avec  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  (A) et avec  $500 \text{ mV.s}^{-1}$  (B).

La figure.III.B.5 met en évidence une évolution du potentiel et de l'intensité du courant de transfert des pics d'oxydation ( $i_{\text{trans an}}$ ) et de réduction ( $i_{\text{trans cath}}$ ) avec la vitesse de balayage, que nous pouvons énumérer comme suit :

- lorsque la vitesse augmente :
  - le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus anodiques, alors que le pic de réduction vers des valeurs plus cathodiques.
  - l'intensité de la vague d'oxydation et de réduction augmente. Ce qui accélère le processus de charge et de décharge du film de Ppy, faisant passer le Ppy de l'état

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

réduit à l'état oxydé et vice-versa pendant un cycle de voltammétrie (figure.III.B.6.).

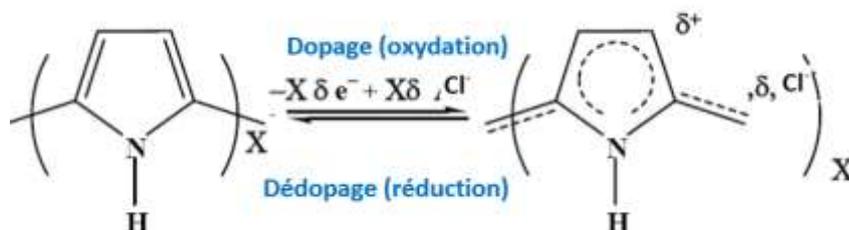


Figure.III.B.6. Schéma de changement d'état redox du Ppy.

Ce processus correspondant au dopage/dédopage du polymère, résultant d'un transfert de charge accompagné par l'insertion d'anions  $Cl^-$  dans la matrice du polymère afin d'en assurer l'électronéutralité (figure.III.B.7.).

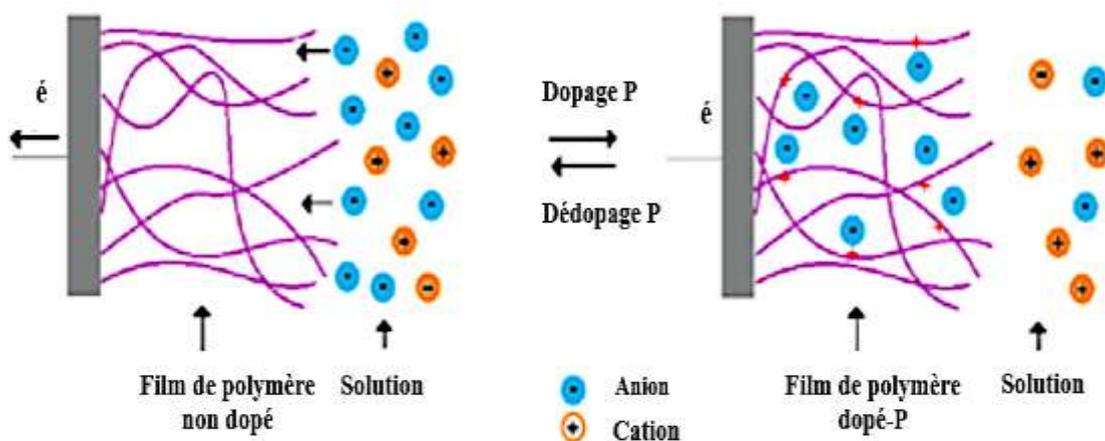
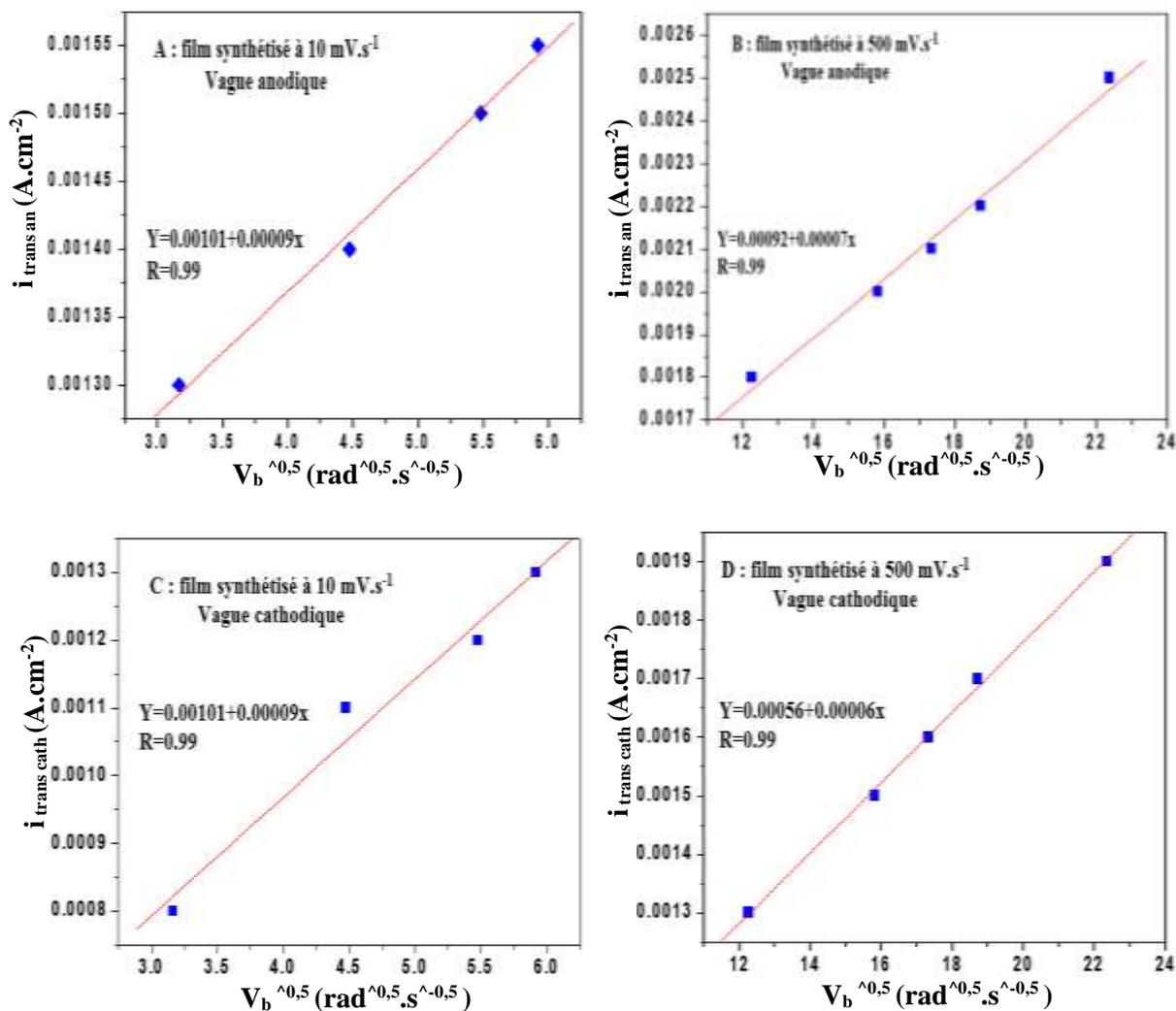


Figure.III.B.7. Processus de dopage/dédopage d'un polymère conducteur dans le cas du dopage type p.

#### III.B.2.7. Etape cinétiquement limitant

Afin de déterminer laquelle des deux étapes (transfert de charge et l'échange d'ions), celle qui est cinétiquement limitant, contrôlant le processus redox du dopage/dédopage du Ppy, nous avons tracé, à partir de la figure.III.B.5, les courbes de l'intensité de courants ( $i_{trans}$ ) de la vague en fonction de racine carré de la vitesse de balayage (figure.III.B.8).



**Figure.III.B. 8.** Variation des densités de courant d'oxydation ( $i_{trans\ an}$ ) (A et B) et de réduction ( $i_{trans\ cath}$ ) (C et D) extraites de la figure.III.B.5, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v_b^{0,5}$ ).

Les traces de la figure.III.B.8, font apparaitre une variation linéaire. En effet, la valeur du coefficient de corrélation (R) est proche de l'unité. Ce qui indique bien que le courant est limité par la diffusion infinie des contres ions  $\text{Cl}^-$  vers l'interface, donc le critère de Levich est vérifié (equation.II.5) [44].

Afin d'avancer dans notre travail, il va falloir retenir une vitesse de balayage pour étudier l'électrodéposition du Ppy en présence des NPs. Cependant, à ce stade de notre étude, il n'est pas possible de trancher entre les deux vitesses de balayage. Pour les départager, nous avons intérêt à retenir celle, dont la conductivité électrique du film de Ppy formé est la plus élevée, par unité de charge de synthèse.

**III.B.2.8. Choix de la vitesse de balayage**

Afin de choisir la vitesse permettant d’avoir le film de Ppy le plus électroactif possible, nous avons comparé le rapport ( $i_{trans}/Q_{synthèse}$ ) des deux films synthétisés à  $10\text{ mV.s}^{-1}$  et à  $500\text{ mV.s}^{-1}$ , dont les valeurs sont reportées sur le tableau.III.B.1.

Où :

$i_{trans}$  : la densité de courant enregistré lors de l’étude de l’électroactivité de Ppy dans une solution eau+KCL (figure.III.B.5).

$Q_{synthèse}$  : la charge qui a servi à la synthèse du film.

**Tableau.III.B.1.** Valeurs du rapport  $i_{trans}/Q_{synthèse}$  à différentes vitesses de balayage dans eau+KCl sur les films synthétisés à  $10\text{ mV.s}^{-1}$  et à  $500\text{ mV.s}^{-1}$ . Donnée extraites de la figure.III.B.5.

Synthèse du Ppy			Transfert dans le blanc (eau+KCl)				
Vitesse de synthèse	Nombre de cycle	$Q_{synthèse}$ totale (C)	$10\text{ mV.s}^{-1}$	$15\text{ mV.s}^{-1}$	$25\text{ mV.s}^{-1}$	$30\text{ mV.s}^{-1}$	$100\text{ mV.s}^{-1}$
			<b><math>I_{trans}/Q_{synthèse}</math> à différentes vitesses de balayage</b>				
$500\text{ mV.s}^{-1}$	58	0,07	$5,09\ 10^{-3}$	$4,28\ 10^{-3}$	$4,28\ 10^{-3}$	$2,86\ 10^{-3}$	$2,3\ 10^{-2}$
$10\text{ mV.s}^{-1}$	11	1,45	$8,97\ 10^{-4}$	$7,57\ 10^{-4}$	$1,03\ 10^{-4}$	$9,66\ 10^{-4}$	$1,38\ 10^{-4}$

D’après le tableau.III.B.1, quel que soit la vitesse de balayage utilisée lors du transfert dans le milieu eau+KCl, la valeur du rapport ( $i_{trans} /Q_{synthèse}$ ) enregistré pour le film synthétisé à  $500\text{ mV.s}^{-1}$ , est la plus élevée. Par conséquent, le film obtenu à  $500\text{ mV.s}^{-1}$  est celui dont la conductivité électrique est la plus élevée.

*Conclusion de l’étude électrochimique réalisée en absence des NPs*

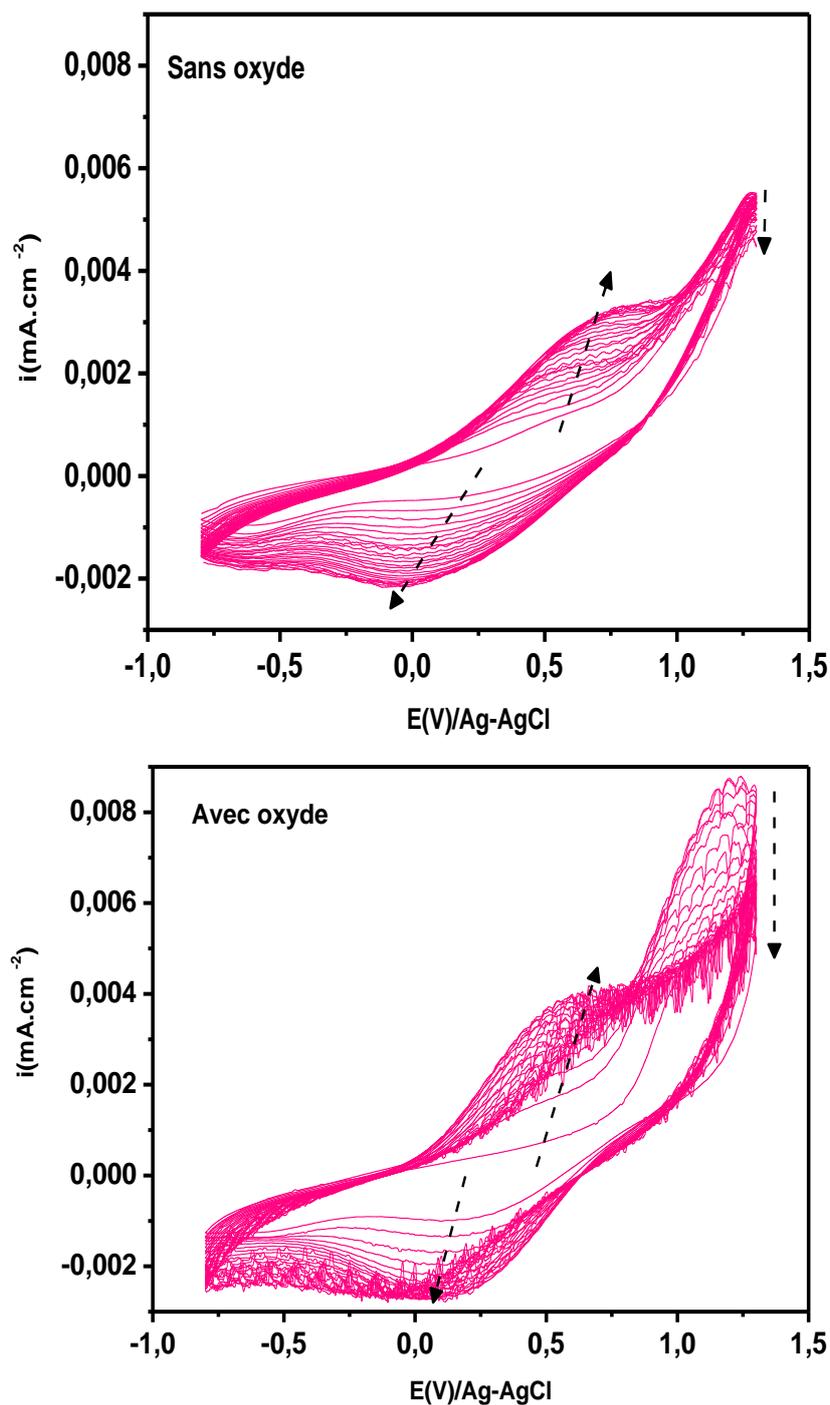
Nous pouvons conclure qu’en augmentant le nombre de cycle lors de l’électropolymérisation du Py, ce dernier est progressivement consommé au même temps que le film de Ppy se forme à la surface de l’EDT. Le film de Ppy présente une vague redox correspondant à son dopage/dédopage, dont l’étape cinétiquement limitante est contrôlée par la diffusion semi-infinie des contres-ions vers l’interface. Alors que, le transfert de charge s’apparente à un transfert réversible. Par ailleurs, l’apogée de la croissance du film a été observée après 10 cycles avec une vitesse de  $10\text{ mV.s}^{-1}$ , alors qu’il faut 18 cycles pour une vitesse de  $500\text{ mV.s}^{-1}$ . De plus, le film présentant la meilleure conduction, a été obtenu avec la plus grande vitesse. Celle-

ci a donc été retenue afin de réaliser l'électropolymérisation du Py en présence des NPs d'oxyde, dont les résultats sont exposés dans le paragraphe suivant.

#### **III.B.3. Electropolymérisation en présence des NPs d'oxyde**

La présence des NPs d'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  dans le milieu électrolytique influe-t-elle sur l'électropolymérisation du Py ? Pour y répondre nous avons comparé les voltammogrammes de l'électrosynthèse du Ppy seul obtenu précédemment (§ III.B.2.4.) à ceux obtenus en présence des NPs à la vitesse de balayage de  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , en gardant les mêmes conditions opératoire que celles du paragraphe III.B.2.1.

L'étude en présence des NPs d'oxyde a été réalisée en introduisant une masse de  $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ce composé dans le milieu électrolytique. Les voltammogrammes obtenus sont représentés sur la figure.III.B.9.

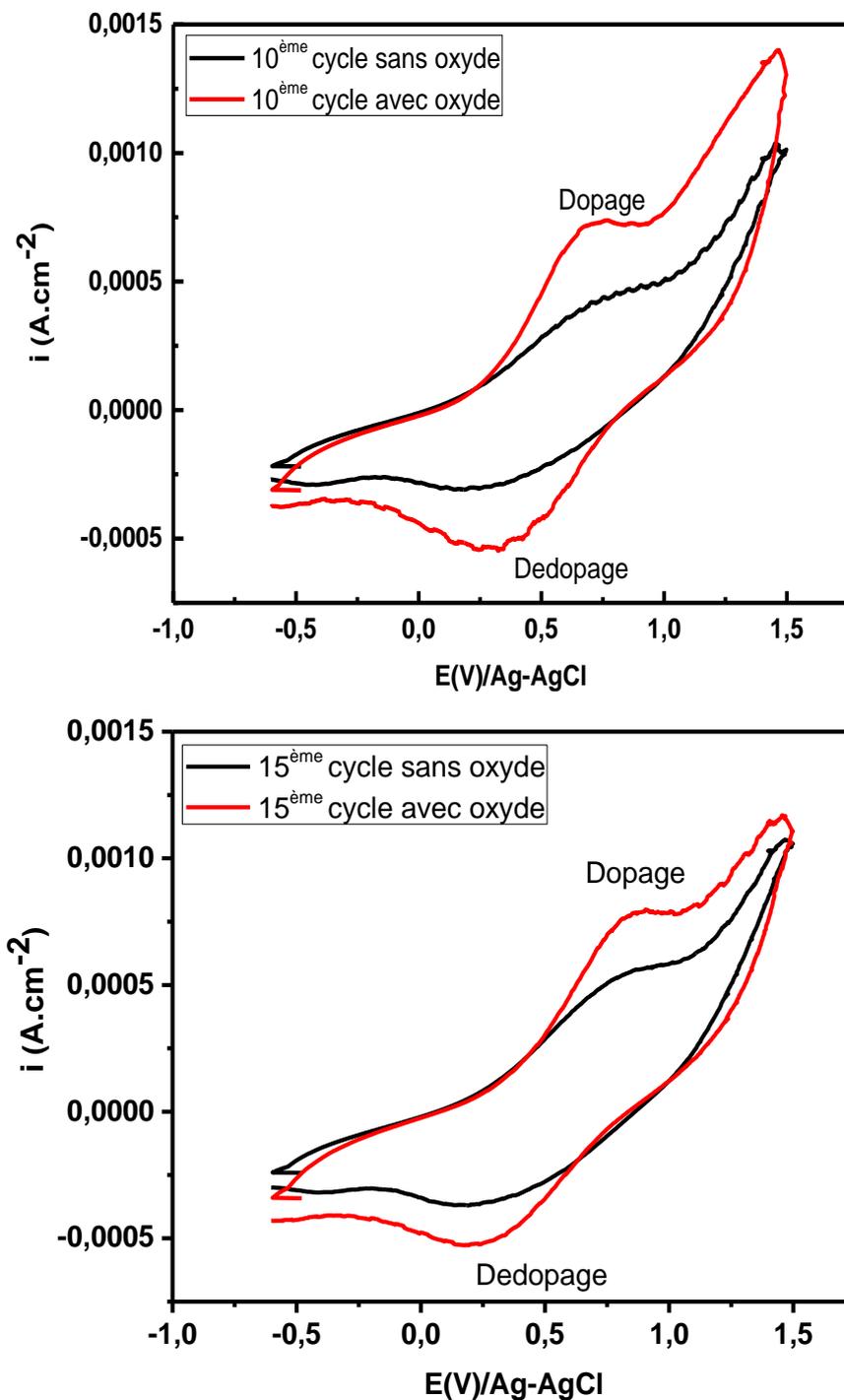


**Figure.III.B.9.** Voltammogrammes cycliques (25 cycles) : Eau+ [KCl]= 0,15 mol.L<sup>-1</sup> et [Py]= 0,1mol.L<sup>-1</sup> à 500 mV.s<sup>-1</sup>. Electropolymérisation du Py en absence d'oxyde et en présence de 7 g.L<sup>-1</sup> de Cl : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub>.

D'après la figure.III.B.9. la présence des NPs d'oxyde dans le milieu, n'altère pas l'allure générale des voltammogrammes enregistrés et donc le phénomène d'électropolymérisation du Py n'est pas inhibé.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

Par contre, le potentiel et l'intensité de la vague redox du polymère sont perturbés. Pour pouvoir comparer plus facilement, nous avons reporté sur la figure.III.B.10, les voltammogrammes enregistrés lors du 10<sup>ème</sup> et 15<sup>ème</sup> cycle.



**Figure.III.B.10.** Superposition du 10<sup>ème</sup> et 15<sup>ème</sup> cycle d'électropolymérisation du Py en absence (courbe noire) et en présence d'oxyde (courbe rouge).

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

En se basant que sur la vague redox du polymère (figure.III.B.10), il apparaît que quel que soit le rend du cycle choisi, les modifications observées sont comparables. Nous allons donc décrire uniquement les modifications observées sur le 15<sup>ème</sup> cycle enregistré, à partir duquel nous notons ce qui suit :

- la présence des NPs modifie la valeur du courant anodique et cathodique du Ppy, à savoir :
  - les densités de courants anodique ( $i_a$ ) et cathodique ( $i_c$ ) obtenues en présence d'oxyde sont nettement plus élevées que celles obtenues avec le Ppy seul, indiquant que la quantité de charge transférée est plus élevée lorsque nous ajoutons l'oxyde dans la solution. Ceci indique que la présence des NPs d'oxyde rend l'oxydation et la réduction du polymère plus facile, d'un point de vue cinétique.
  - le rapport ( $i_a/i_c$ ) du Ppy est proche de l'unité et ce en absence et en présence des NPs dans le milieu, ceci suggère que le dopage/dédopage du Ppy reste réversible en présence de l'oxyde.
- de même que le courant, le potentiel anodique et cathodique du Ppy sont également perturbés par la présence de l'oxyde et nous notons :
  - l'oxydation du Ppy seul se produit vers 0,75 V. Alors qu'en présence des NPs, elle a lieu vers 0,6 V.
  - la réduction du Ppy seul est observée vers 0 V. En ajoutant l'oxyde, elle est enregistrée vers 0,15 V.

Ceci indique que la présence des nanopoudres, rend l'oxydation et la réduction du polymère plus facile, d'un point de vue thermodynamique. De plus, la baisse du potentiel d'oxydation du polymère, peut contribuer à prévenir sa suroxydation.

  - en outre, l'écart entre les maxima des pics redox ( $E_{pic}^{ox} - E_{pic}^{red}$ ), pour le Ppy seul est égal à 0,75 V. Alors qu'il est moins grand, lorsque le milieu contient l'oxyde, dont la valeur est égale à 0,45 V. Ceci indique que le processus de dopage/dédopage du Ppy est relativement plus rapide (thermodynamiquement plus facile) en présence des NPs par rapport à leur absence.

Les modifications observées lorsque la solution contient l'oxyde suggèrent une probable incorporation de ce dernier dans la matrice du polymère lors de son obtention par voltammétrie

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

cyclique. Les variations du signal électrochimique tiennent probablement leurs origines à une ou plusieurs raisons listées ci-dessous :

- l'augmentation de la conductivité électrique [46]. C'est ce que Chen *et al.* [47], ont mis en évidence en étudiant le matériau Ppy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- l'augmentation de la porosité du composite [34],
- l'augmentation de la délocalisation des charges dans la matrice du Ppy, facilitant le transfert des électrons. Comme cela a été suggéré par plusieurs auteurs expliquant l'augmentation de l'intensité du courant lors de l'électropolymérisation de l'aniline en présence des nanotubes de carbone [48].

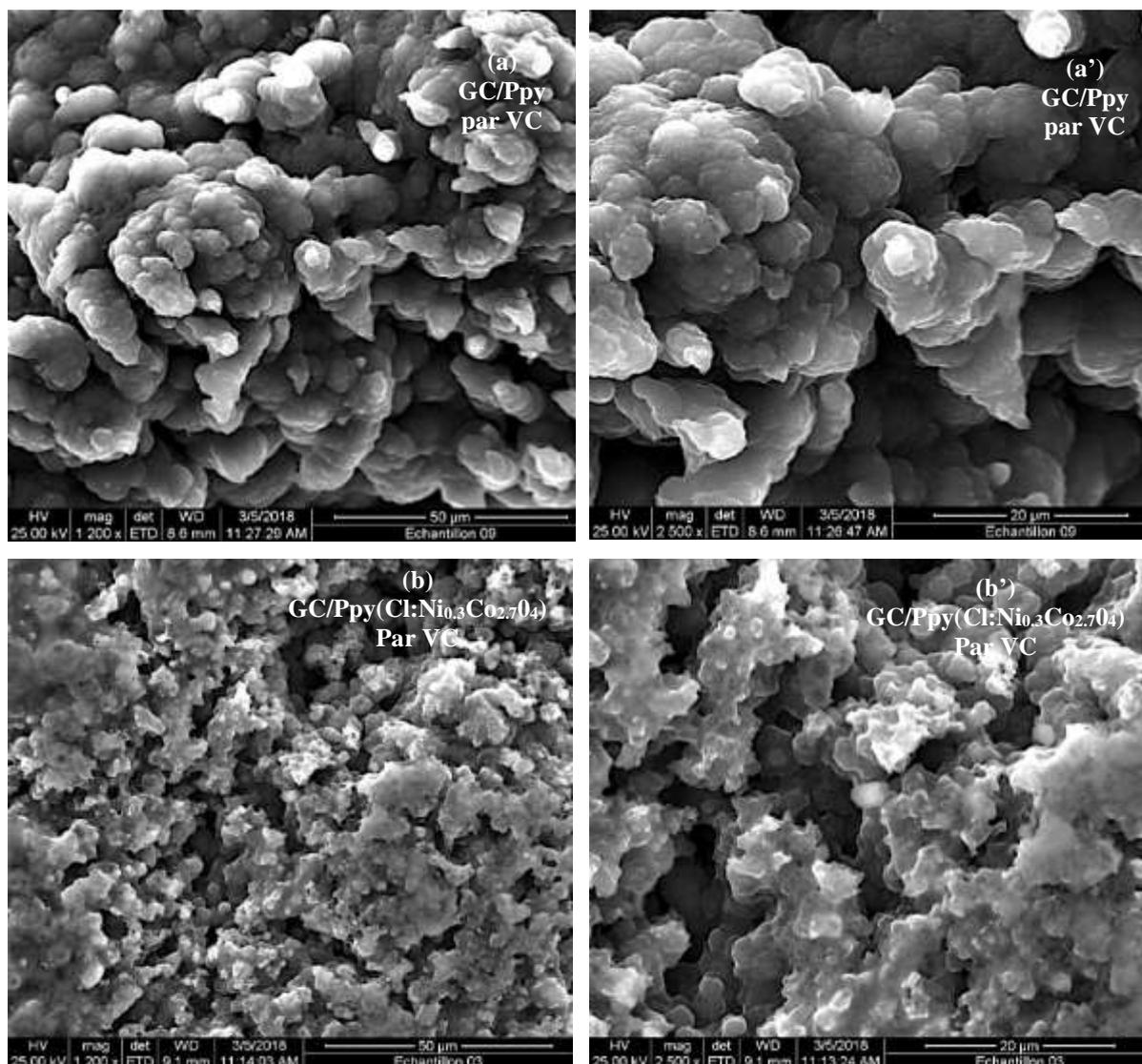
#### *Conclusion de l'étude électrochimique réalisée en présence des NPs*

Cette étude indique que l'électropolymérisation du Py est perturbée, mais sans altérer l'allure générale des voltammogrammes enregistrés. Par rapport au Ppy seul, la présence des NPs dans le milieu lors de la formation du Ppy, rend le matériau composite dans un état, tel que l'oxydation et la réduction se produisent à des potentiels moins élevés. De plus, le processus de dopage/dédopage est cinétiquement plus rapide avec des courants d'oxydation et de réduction plus importants. Les modifications observées plaident en faveur de l'incorporation des nanopoudres dans la matrice du polymère simultanément à son obtention par voltammétrie cyclique.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons comparé les images MEB et les résultats des analyses XPS du polymère obtenues en absence et en présence des nanopoudres (Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>), dont les résultats sont présentés et discutés dans les parties suivantes. Si cette hypothèse se confirme on pourra alors étudier ultérieurement les propriétés redox des particules d'oxydes incorporées au préalable.

#### **III.B.4. Morphologie des films préparés par VC**

Juste après leur synthèse, les différents films de Ppy déposés par VC sur la partie GC de l'EDTA, en présence et en absence des NPs d'oxyde Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> ont été rincés à l'eau distillée, pour éliminer tout résidu de sel de fond ou de monomère, puis séchés à l'air comprimé. Les images MEB de ces dépôts noirs, d'aspects lisses, adhérents et conducteurs sont présentées dans la figure.III.B.11.



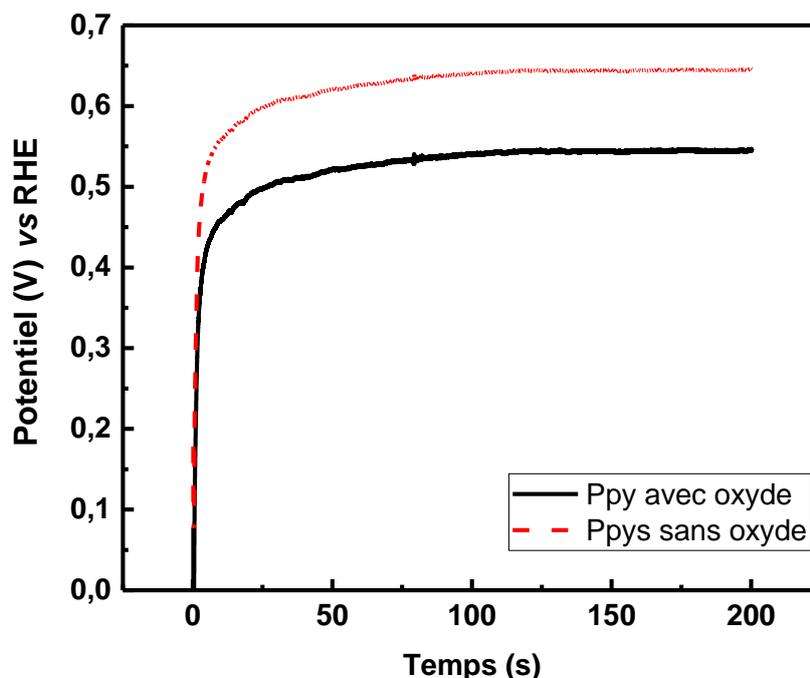
**Figure.III.B.11.** Images MEB des films de Ppy obtenus par VC en absence (a et a') et en présence (b et b') des NPs d'oxyde Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>.

A partir de la figure.III.B.11. le film de Ppy obtenu par voltammétrie cyclique (VC) en absence d'oxyde présente une surface globulaire rugueuse, s'apparentant à une forme de chou-fleur déjà rapportée dans la littérature [49-50]. Cependant, l'ajout des NPs d'oxyde dans la solution de synthèse provoque des changements profonds des films de Ppy obtenus. En effet, la taille moyenne des grains diminue notablement, conduisant à une morphologie spongieuse et moins compacte, permettant une meilleur accessibilité des sites actifs [51], ce qui pourrait expliquer la rapidité du transfert de charge observée précédemment, lors de l'étude électrochimique (section III.B.2.9). Ce comportement est dû à la croissance des dépôts de polymères en présence des NPs [52]. Ainsi, à chaque étape et par le mouvement rotatif de l'EDTA, les NPs sont

entraînées vers la surface de l'électrode et l'électropolymérisation du Py se produit probablement autour d'elles et la couche formée devient électrochimiquement active, avant le dépôt suivant [53]. Les mêmes changements de morphologie ont été rapportés par Malouki *et al.* [54] dans le cas de l'oxyde de fer enrobé de Ppy. Cao *et al.* [55] ont comparé la morphologie des films de Ppy obtenus par polymérisation chimique, en absence et en présence des NPs de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Ils ont noté que les NPs d'oxyde ayant une morphologie en forme de disque avec une surface lisse, ont tendance à s'agglomérer. Cependant, leur surface devient rugueuse lorsque ces NPs se trouvent en contact avec le Ppy, indiquant un revêtement des NPs de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  par le Ppy, ce qui réduit considérablement leur agrégation.

#### III.B.5. Synthèse des électrodes en mode galvanostatique (GS)

La synthèse des films de Ppy en mode GS, en présence et en absence d'oxyde  $\text{Cl} : \text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , a été effectuée avec le même système électrochimique décrit précédemment dans la section III.B.2.1, en imposant une densité de courant électrique ( $j$ ) de  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à l'électrode de travail pendant 200 s. Ces conditions permettent de transférer la même charge que celle échangée lors de la VC. Les chronopotentiogrammes obtenus sont représentés dans la figure.III.B.12.



**Figure.III.B.12.** Electropolymérisation du Py dans  $\text{KCl}$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sur le disque de l'EDTA par GS avec et sans NPs d'oxyde  $\text{Cl} : \text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , à  $j = 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 200 s.

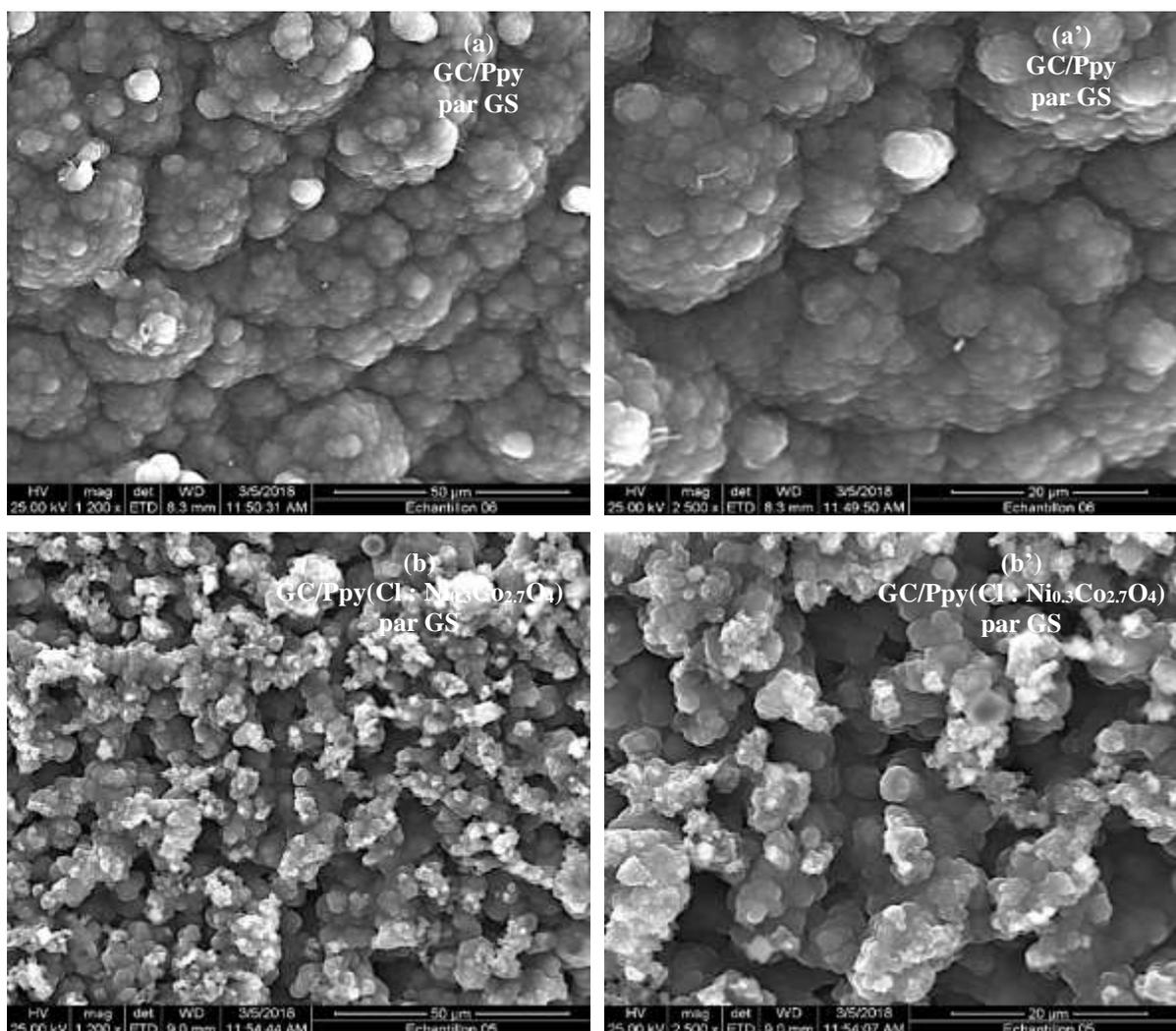
Les courbes de la variation de potentiel en fonction du temps (figure.III.B.12.) peuvent être scindées en deux étapes. Pendant les premières secondes (0 à 40 s), une augmentation rapide

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

du potentiel a été observée. Cette étape correspond au processus de nucléation, où des radicaux cations produits par oxydation monoélectronique du monomère pyrrole se forment, puis se couplent pour former des dimères, puis des oligomères qui, lorsqu'ils atteignent un certain poids moléculaire, précipitent sur toute la surface active de l'électrode de travail, en créant ainsi des brins de polymères. Par la suite (2<sup>ème</sup> étape), nous notons sur les deux courbes une tendance asymptotique où le potentiel augmente lentement, ce qui caractérise la phase de croissance des films [56]. Lors de cette étape, les nouveaux radicaux formés se combinent soit entre eux, soit aux oligomères déjà formés, pour générer des chaînes polymériques plus longues, après plusieurs étapes de couplages. La réaction de propagation évolue de sorte que les germes croissent, puis coalescent, et que le film croît globalement en épaisseur et donc en volume (en trois dimensions). Par ailleurs, nous notons que la présence des NPs de  $\text{Cl} : \text{Ni}_{10.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  n'a pas affecté le déroulement habituel du processus d'électropolymérisation du pyrrole, puisqu'aucune réaction relative à l'oxyde n'a été relevée à la densité de courant appliquée. Il faut également signaler que, l'électropolymérisation s'effectue à un potentiel plus faible (0,5 V) pour le film Ppy+oxyde, par rapport au Ppy seul (0,65 V), indiquant que la présence des NPs favorise la formation du Ppy [57], confirmant les résultats obtenus par VC.

#### **III.B.6. Morphologie des électrodes préparées en mode GS**

La morphologie des différentes électrodes d'EDTA, sur lesquelles l'électropolymérisation du Py en mode GS, a été appréhendée, et ce en présence et en absence des NPs d'oxyde  $\text{Cl} : \text{Ni}_{10.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et les images MEB obtenues sont illustrées sur la figure.III.B.13.



**Figure.III.B.13.** Images MEB des films de Ppy obtenus en mode GS en absence (a et a') et en présence (b et b') des NPs d'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ .

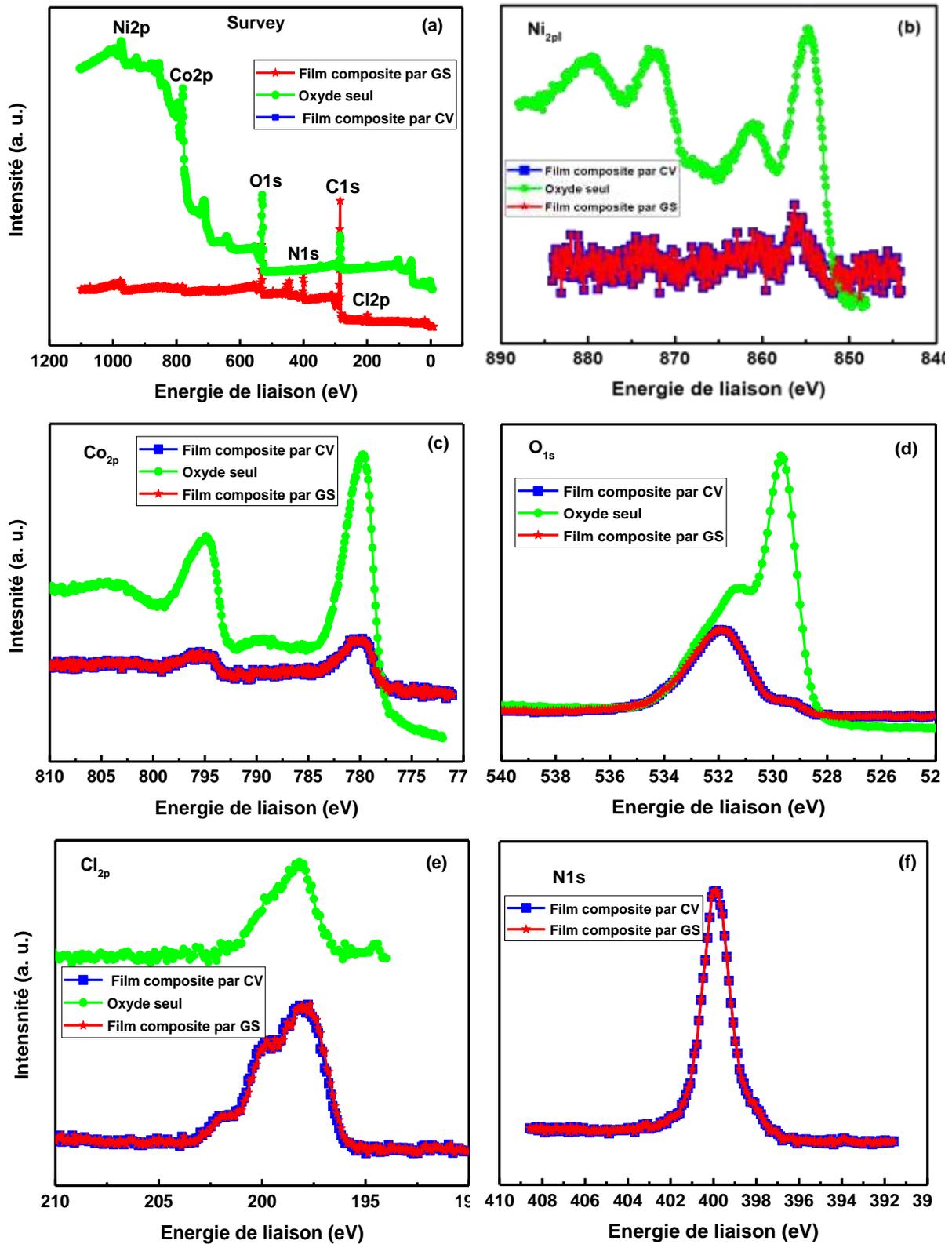
La figure.III.B.13. suggère que les films de Ppy obtenus en absence des NPs d'oxyde (figure.III.B.14. a et a') présentent la même morphologie dite 'chou-fleur' observée précédemment pour les films de Ppy seul préparés par VC (figure.III.B.11.a et a'). Ce comportement a déjà été rapportée dans la littérature, et ce quel que soit la méthode de synthèse adoptée [58]. Cependant, il semble que le film de Ppy seul préparé par VC a une forme moins compacte que celui obtenu par GS [43]. Ainsi, bien que le mécanisme d'électropolymérisation est probablement inchangé, il semblerait que la méthode de synthèse induit quelques modifications de la morphologie du film de polymère obtenu [59].

En présence des NPs de Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , le matériau composite préparé par GS possède une taille moyenne des grains plus petite que celle du Ppy seul et une structure plus dense et plus compacte, que celle du Ppy obtenu en présence des NPs, par VC [43].

### **III.B.7. Analyse par XPS des films du Ppy obtenu en présence des NPs par VC et GS**

Les modifications du signal électrochimique et les changements de la morphologie des films obtenus en présence des NPs d'oxyde par rapport à leur absence, suggèrent l'incorporation de ces NPs dans la matrice de Ppy, lors de l'électropolymérisation.

Afin de confirmer cette hypothèse et de mettre en évidence la formation des films composites Ppy (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ), par VC et GS, l'exploration de la composition chimique et l'état de surface de ces deux films (en comparaison avec l'oxyde seul) a été effectuée par l'analyse XPS. Les spectres globaux obtenus sont illustrés dans la figure.III.B.14.a et les résultats de l'exploration à haute résolution dans les domaines des énergies de liaisons correspondant aux signaux  $\text{Ni}_{2p}$ ,  $\text{Co}_{2p}$ ,  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{Cl}_{2p}$  et  $\text{N}_{1s}$  sont représentés sur les figures.III.B.14.b, c, d, e et f.



**Figure.III.B. 14.** (a) Spectre XPS global de : l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  seul (en vert) et du film composite Ppy (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) obtenu par VC (en bleu) et par GS (en rouge), (b) spectres hautes résolutions de Ni<sub>2p</sub>, (c) Co<sub>2p</sub>, (d) O<sub>1s</sub>, (e) Cl<sub>2p</sub> des trois échantillons et (f) spectres hautes résolutions de N<sub>1s</sub> des deux films composites.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

La figure.III.B.14.a. présente le spectre général des films composites Ppy (Cl : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub>) préparés par VC (en bleu) et GS (en rouge) (qui sont superposables) en comparaison avec celui de l'oxyde Cl : Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> seul (en vert).

Le signal XPS des éléments Ni<sub>2p</sub>, Co<sub>2p</sub> et O<sub>1s</sub> sont clairement observés sur ce spectre, ce qui démontre l'existence des éléments nickel, oxygène, et cobalt dans les trois échantillons, confirmant ainsi l'incorporation des NPs d'oxyde dans la matrice de Ppy et la formation du matériau composite, que ce soit par VC ou GS.

- ✚ le signal C<sub>1s</sub> dans le spectre de l'oxyde seul est dû à la contamination de la surface extrême (contamination du substrat), or dans le spectre des deux films composites, il est dû à la fois à la contamination de la surface extrême et aux atomes de carbone issus du Ppy.

La déconvolution du spectre C<sub>1s</sub> donne trois composants à des énergies de liaison de 285, 286,1 et 287,5 eV, correspondent à la liaison (C-C), au groupement amide (C-N) et à la liaison (-C=N), respectivement [60].

- ✚ le signal N<sub>1s</sub> à 399,5 eV est attribué au N pyrrolique du Ppy [55].

- ✚ le spectre XPS haute résolution de O<sub>1s</sub> (figure.III.B.14.d.) obtenus dans le cas des films composites peut être déconvolué en deux composants à 530 et 531,5 eV, correspondent à la liaison métal-oxygène et aux groupements hydroxyle adsorbés en surface[55]. Un décalage positif de 0,4 eV a été observé pour le spectre O<sub>1s</sub> dans les films composites par rapport à celui de l'oxyde seul, indiquant le couplage entre ce dernier et le Ppy à travers l'atome d'oxygène.

- ✚ le spectre de Ni<sub>2p</sub> (figure.III.B.14.b.) illustre deux pics à 854,6 et à 872 eV, correspondants à Ni<sub>2p3/2</sub> et Ni<sub>2p1/2</sub>, respectivement. Ces deux pics sont suivit d'un satellite.

- ✚ la figure III.B.14.c. illustre les spectres hautes résolution du Co<sub>2p</sub> pour les trois échantillons, sur lesquels deux pics et deux satellites, ont été observés. Bien qu'étant petits, les signaux Co<sub>2p</sub> et Ni<sub>2p</sub> ont été clairement observés, dans le spectre des deux films composites. Cela peut être expliqué par la faible concentration de l'oxyde ou bien par le fait qu'une fine couche de polymère, probablement d'épaisseur inégale, recouvre une partie des NPs d'oxydes, atténuant ainsi les signaux Co et Ni, qui doivent être pris en compte [61].

En conclusion, l'étude électrochimique ainsi que l'étude par MEB et XPS, confirment l'insertion des nanopoudres d'oxyde dans la matrice du polymère simultanément à son

obtention par VC et GS et aboutissant à la formation d'un matériau composite GC/Ppy (Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>). Par rapport au Ppy seul, le matériau composite de morphologie spongieuse, se forme à des potentiels d'oxydation et de réduction plus bas. De plus, le processus de dopage/dédopage correspondant à son oxydation et réduction est cinétiquement plus rapide avec des intensités élevées par rapport à celles enregistrées dans le cas du Ppy seul.

Nous avons, au terme de cette étude, réussi à atteindre notre 1<sup>er</sup> objectif consistant à obtenir un matériau composite noté GC/Ppy(Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) en travaillant avec la voltammétrie cyclique à 500 mV.s<sup>-1</sup>, ou en mode GS en appliquant un  $j = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 200 s. Afin d'étudier ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO, nous avons réalisé une étude comparative, dont les résultats sont exposés dans les prochains paragraphes.

#### III.B.8. Activité électrocatalytique des électrodes composites GC/Ppy (Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)

L'étude de l'activité électrocatalytique, vis-à-vis de la RRO, des films composites GC/Ppy(Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) déposés sur le disque de l'EDTA, par VC et GS, séparément, a été effectuée. Elle a été réalisée par voltammétrie à balayage linéaire (VBL) en réalisant un balayage de potentiel entre 1 V et -0,4 V avec une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup>, alors que la vitesse de rotation de l'EDTA a été fixée à 1600 rpm. Les courbes enregistrées sont présentées sur la figure.III.B.15.

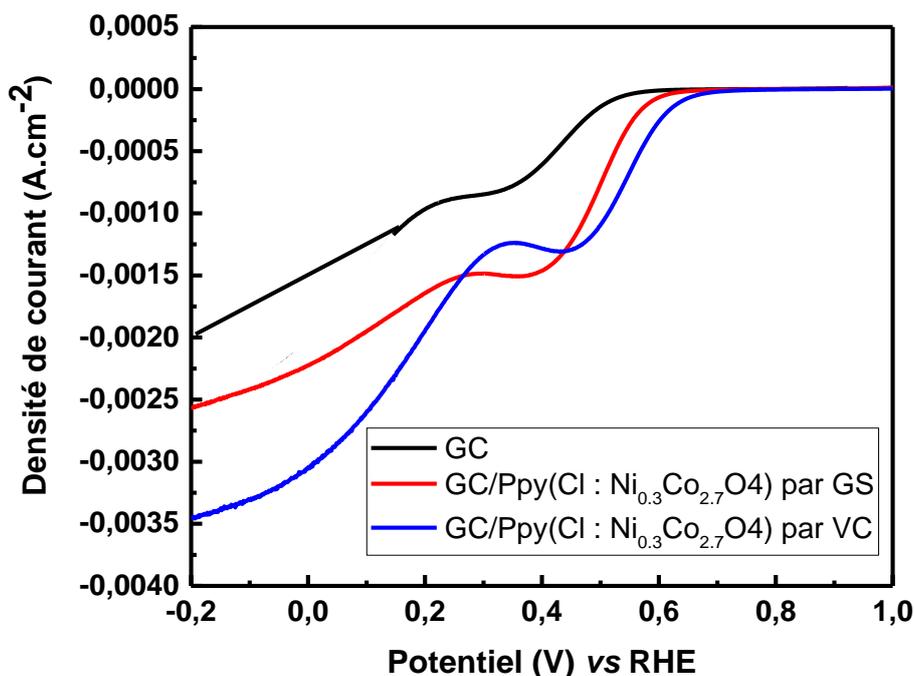
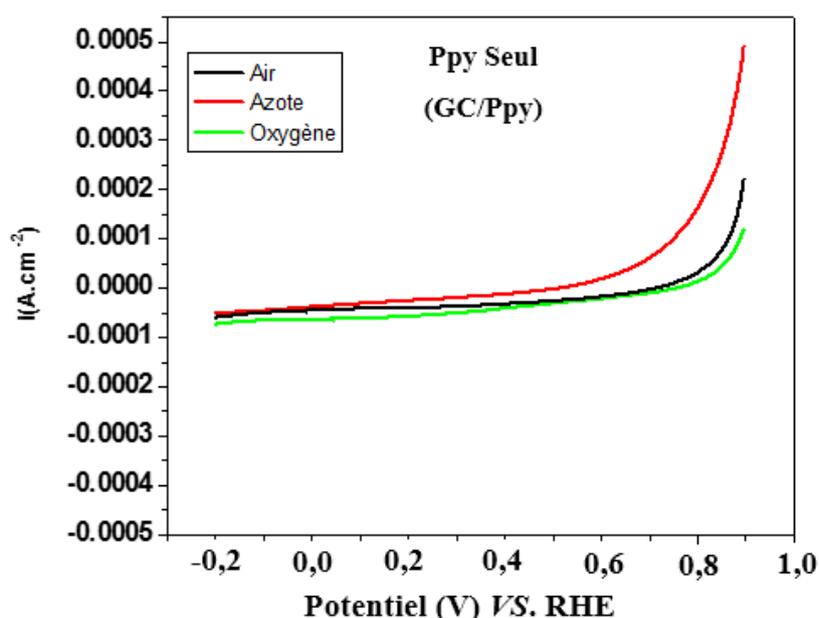


Figure.III.B.15. Courbes VBL dans une solution saturée d'O<sub>2</sub> à 1600 rpm pour les électrodes composites préparée par VC et GS.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

Les courbes de la figure.III.B.15. mettent en évidence la présence de deux vagues de réduction avec des courants importants. L'électrode composite préparée par VC présente un potentiel onset ( $E_{\text{onset}}$ ) plus positif et une densité de courant 'j' plus élevée, que les valeurs enregistrées avec l'électrode composite obtenue par GS. Il est à noter que par rapport aux deux films composites, le substrat nu (GC) possède le  $E_{\text{onset}}$  le moins positif et la densité de courant 'j' la plus faible.

Afin de voir si le Ppy contribue dans la catalyse de la RRO, nous avons tracé les courbes de polarisation cathodique (VBL) pour la RRO sur l'électrode GC/ Ppy seul, en travaillant successivement dans un milieu aéré, désaéré et enfin saturé en oxygène (figure.III.B.16).



**Figure.III.B.16.** Courbes VBL dans une solution : aérée (en noir), saturée d'azote (en rouge) et saturée d'O<sub>2</sub> à 1600 rpm pour l'électrode GC/Ppy seul.

La figure.III.B.16. met en évidence l'absence de pic de réduction en travaillant sur l'électrode GC/Ppy seul, malgré la saturation de la solution en oxygène. Nous pouvons en déduire que le matériau GC/Ppy ne présente pratiquement pas d'activité redox.

#### *Conclusion concernant l'activité catalytique*

Ces résultats indiquent que la RRO se déroule exclusivement sur les NPs d'oxyde et non pas sur le Ppy. Ceci va nous permettre d'attribuer, sans équivoque, tout comportement redox du matériau composite, aux seules nanoparticules se trouvant à l'intérieur de celui-ci. Par conséquent, nous pouvons réaliser une étude des propriétés électrocatalytiques plus exhaustive, toute en gardant les mêmes conditions expérimentales. Des courbes de polarisation cathodique

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

(VBL) ont été enregistrées dans un milieu saturé en oxygène, sur les deux électrodes composites préparées par VC et par GS, en faisant varier la vitesse de rotation de l'EDTA. Les courbes obtenues sont reportées sur la figure.III.B.17.

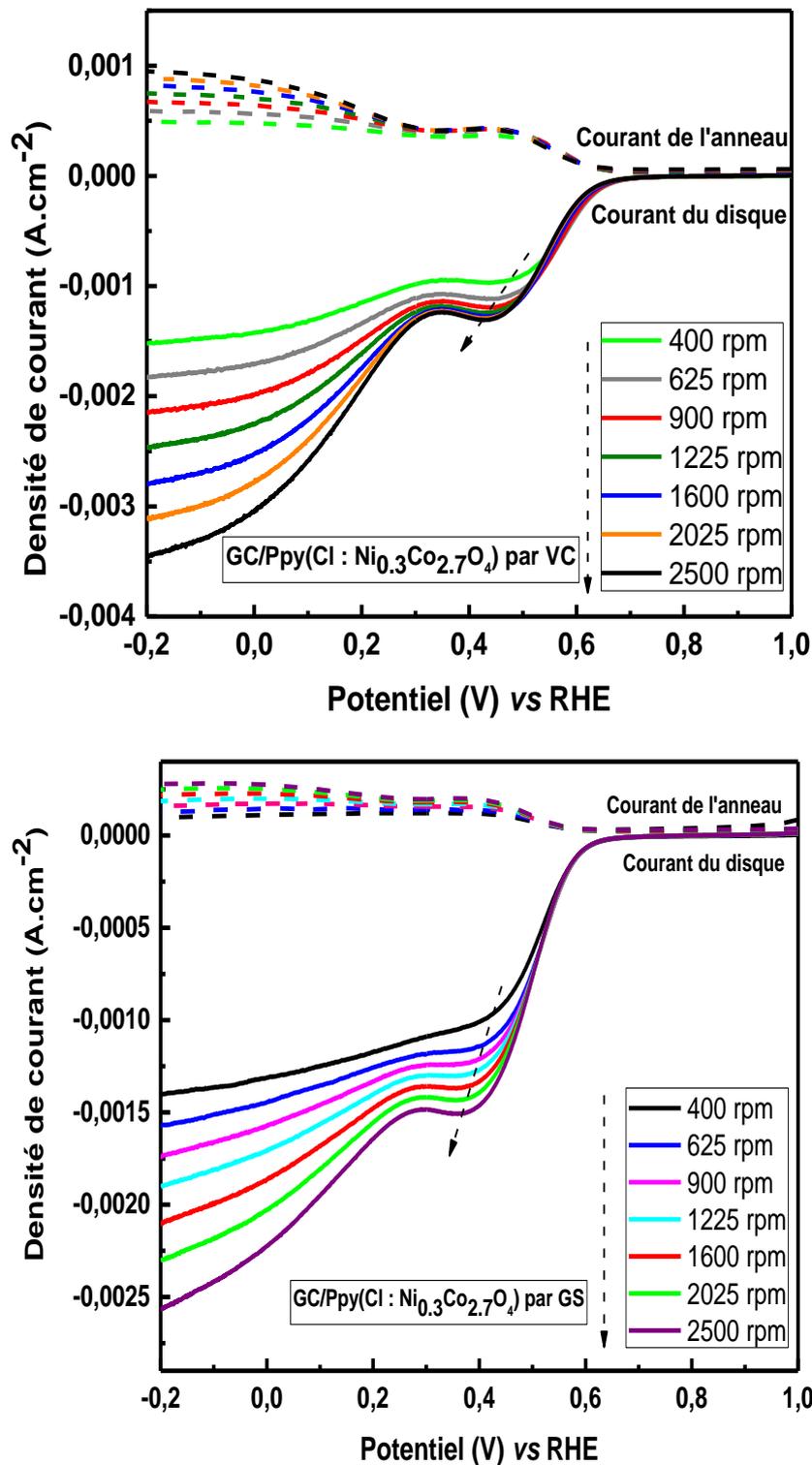


Figure.III.B.17. CourbesVBL à différentes vitesses de rotation dans une solution saturée d'O<sub>2</sub> pour les électrodes composites préparée par VC et par GS.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

Quel que soit la vitesse de rotation de l'EDTA, la figure.III.B.17. indique que pour une vitesse donnée :

- en allant progressivement vers des potentiels plus cathodiques, nous constatons que la réduction de l'oxygène commence à 0,65 V et à 0,59 V pour l'électrode composite préparée par VC et GS, respectivement.
- l'intensité de courant augmente progressivement pour atteindre un palier à partir de -0,1 V, dans les deux cas.

L'exploitation des résultats de la figure.III.B.16. a été réalisée avec l'équation de Koutecky-Levich (équation II.5.), en traçant l'inverse du courant limite de diffusion ( $j^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la vitesse de rotation ( $\omega^{-1/2}$ ). Cette étude permet de vérifier si la RRO est sous contrôle de la diffusion-convective ou pas, et permet aussi d'extraire à partir de la pente, le nombre d'électrons **n** échangés à un potentiel d'électrode donné. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure.III.B.18.

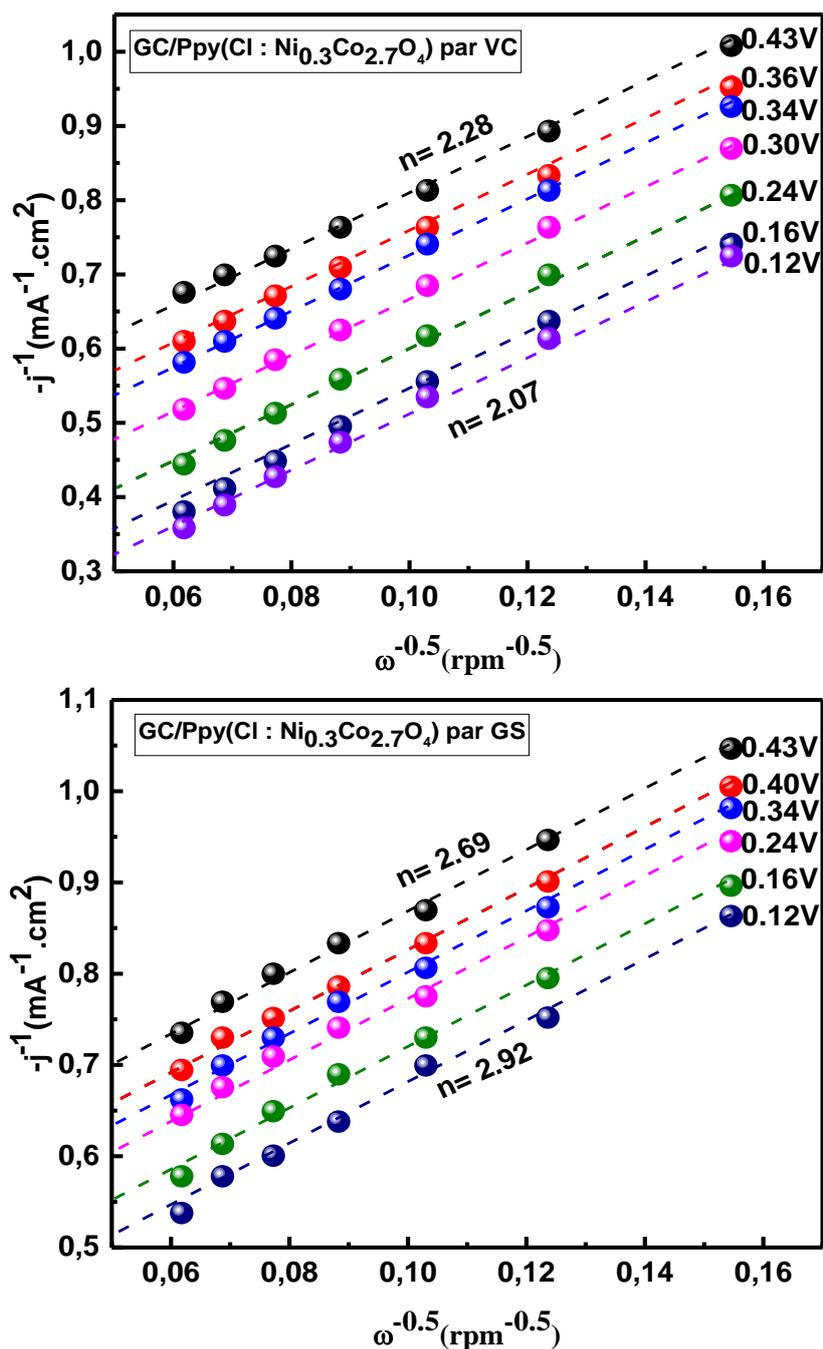


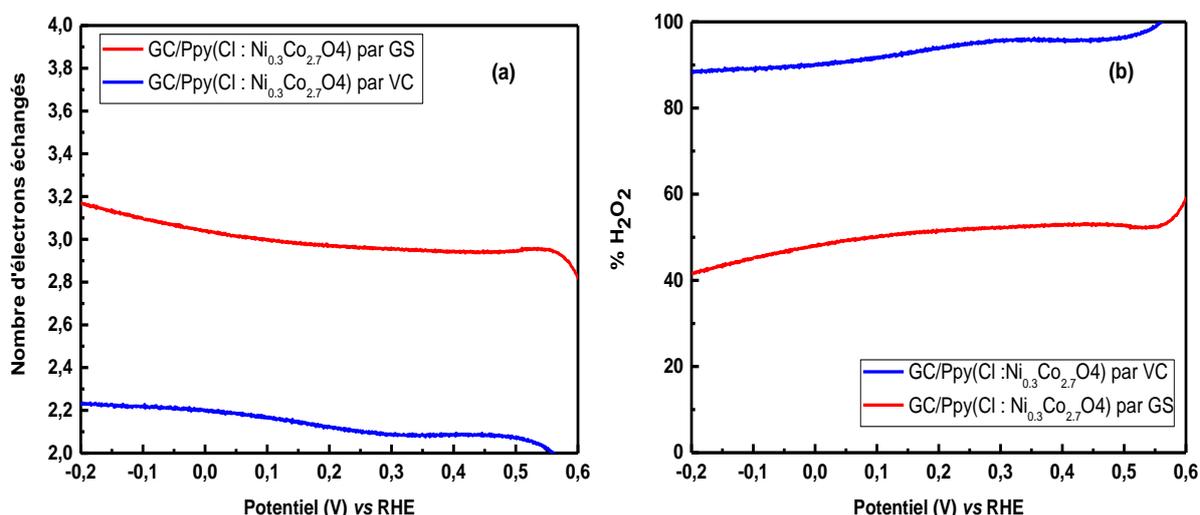
Figure.III.B.18. Tracé de Koutecky-Levich ( $j^{-1}$  vs.  $\omega^{-0.5}$ ) à différents potentiels ( $E$ ) pour l'électrode composite préparée par VC et par GS.

A partir des résultats expérimentaux reportés sur la figure.III.B.18., des tracés droits sont obtenus, vérifiant ainsi le critère de Levich. Par conséquent, le processus redox de la RRO sur le matériau composite GC/Ppy(Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>), obtenu par VC et par GS, est bien sous contrôle de la diffusion de l'O<sub>2</sub> vers l'interface.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

A partir des pentes de ces droites obtenues, et sur une large gamme de potentiel allant de 0,43 V à 0,12 V, le nombre d'électrons échangés varie entre 2,07 et 2,28 et entre 2,69 et 2,92 pour l'électrode composite préparée par VC et GS, respectivement.

D'autre part, l'exploitation des résultats de la figure.III.B.17. en utilisant les deux équations II.10 et II.11, permet de tracer, en fonction du potentiel d'électrode, le nombre d'électrons échangés et le pourcentage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit et les résultats obtenus sont présentés sur la figure. III.B.19.



**Figure.III.B.19.** (a) Variation du nombre d'électron vs. potentiel d'électrodes préparées par VC et GS ; (b) Variation de la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produite vs. potentiel d'électrodes préparées par VC et GS.

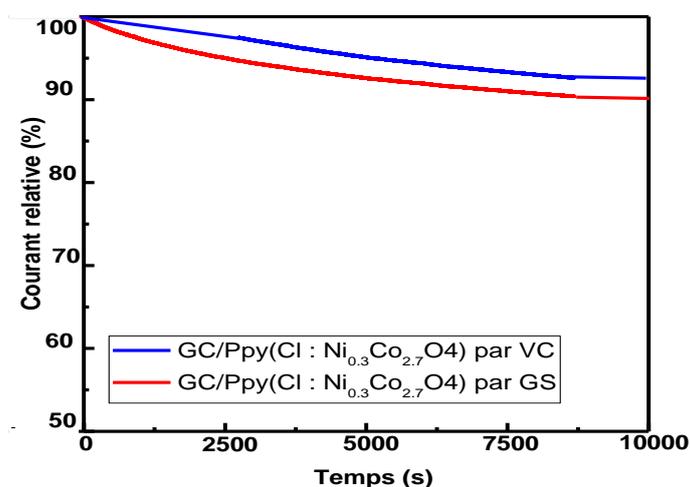
Les résultats de la figure.III.B.19. indiquent clairement que la technique de synthèse du matériau composite affecte le nombre d'électrons échangés et le pourcentage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit. En effet, sur une large gamme de potentiel de -0,2 V à 0,5 V, le nombre d'électrons transférés varie de 2,07 à 2,28 et de 2,69 à 2,92, avec une production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 96% et de 53% pour les électrodes composites préparées par VC et GS, respectivement.

Ces résultats indiquent que l'électrode élaborée par VC présente les meilleures performances électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO, suivant un mécanisme mettant en jeu un transfert de 2 électrons. Cela peut être expliqué par le fait que matériau déposé par VC, sur l'EDTA est plus conducteur que celui déposé par GS. En effet, Mondal *et al.* [52] ont étudié l'effet de la méthode de synthèse (GS ou VC) sur la polymérisation des films de la polyaniline (PANI) et ils ont affirmé que pendant la synthèse par GS, le monomère n'aurait presque aucune chance de se diffuser dans les couches internes du film PANI, entraînant ainsi une déplétion du monomère

en raison des réactions de dégradation, conduisant à des films de polymères avec des défauts, donc faiblement conducteur. Alors que, les films obtenus par VC présentent de meilleures propriétés de conduction électronique. En effet, le monomère peut diffuser dans les couches internes du film et l'augmentation de sa concentration qui atteint un niveau élevé, favorise la polymérisation, empêchant ainsi la dégradation du polymère.

#### III.B.9. Stabilité des électrodes composites

La stabilité des deux électrodes composites GC/ Ppy (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ), préparées par VC et GS, a été testée par chronoampérométrie, en appliquant un potentiel constant de 0,2 V pendant 10000 s (figure.III.B.20).



**Figure.III.B.20.** Variation du courant relatif en fonction du temps pour les électrodes composites préparées par VC et par GS.

Les deux chronopotentiogrammes enregistrés sur la figure.III.B.20. révèlent une légère diminution du courant relatif, durant les 3000 premières secondes pour atteindre une valeur de 93% et de 90% pour l'électrode préparée par VC et GS, respectivement. Ces valeurs restent stables pour une longue période dépassant 10000 s. Il semble que l'incorporation des NPs d'oxyde dans la matrice de Ppy par VC contribue à l'augmentation de la conductivité électrique et de la stabilité du matériau composite formé, en reliant les chaînes de polymère comme le suggère Sharma *et al.* [62].

#### III.B.10. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour étudier les propriétés électrochimiques interfaciales des deux électrodes composites, des tests de SIE ont été effectués et les tracés de Nyquist obtenus sont illustrés sur la figure.III.B.21.

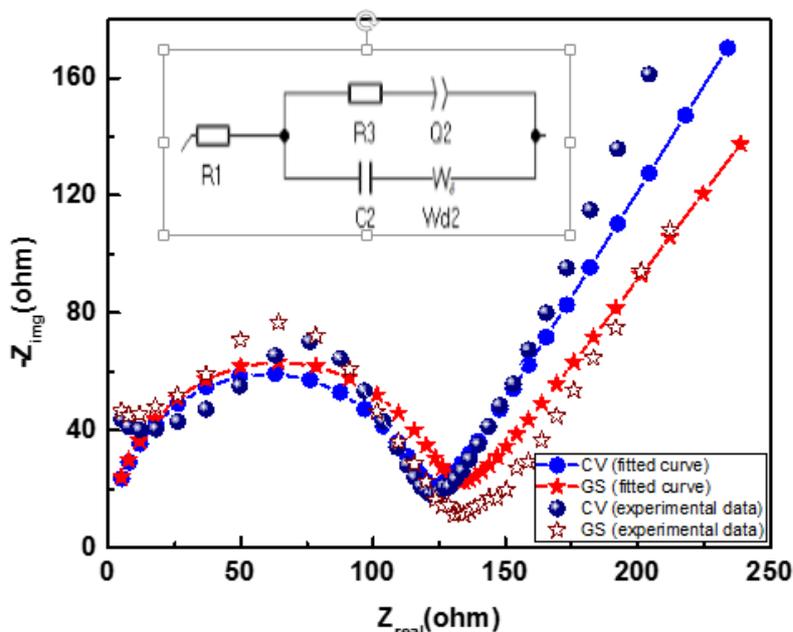


Figure.III.B.21. Diagramme de Nyquist et circuit équivalent des électrodes composites préparées par VC et par GS.

Les tracés de Nyquist (partie imaginaire changée de signe de l'impédance ( $-Z_{im}$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z_{real}$ )) (figure.III.B.21) des deux électrodes composites, préparées par VC et par GS, sont composés d'un demi-cercle à hautes fréquences, suivi d'une droite vers les faibles fréquences, attribuée à la diffusion des espèces électroactives vers l'interface. La résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) est évaluée à partir du diamètre de demi-cercle et elle est de 123 et 118  $\Omega$  pour les électrodes obtenues par GS et VC, respectivement. La faible valeur de  $R_{tc}$  notée pour l'électrode synthétisée par VC, indique que le transfert de charge est plus rapide, ce qui réduit la surtension d'électrode et augmente la cinétique de la RRO.

### III.B.11. Conclusion

Dans cette partie, la faisabilité de l'électrosynthèse du matériau composite GC/ Ppy (Cl :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ ), par voltammétrie cyclique (VC) et par le mode galvanostatique (GS) a été mis en évidence à travers les modifications du signal électrochimique et les images MEB. Ultérieurement, cela a été confirmé par les analyses XPS, qui indiquaient l'incorporation des NPs de Cl :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ , dans la matrice du Ppy. Ce phénomène s'est produit vraisemblablement par entrainement des particules contenues dans la solution électrolytique, engendré par le mouvement de convection-diffusion de l'EDTA.

Durant la première étape, deux types de films de Ppy ont été préparés en absence d'oxyde, par VC, en travaillant séparément avec deux vitesses de balayage (10 et 500  $mV \cdot s^{-1}$ ). Les résultats

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie B)

ont montré que le film de Ppy le plus actif et le plus conducteur est celui obtenu à  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ce qui explique le choix de cette vitesse lors de la synthèse du composite Ppy(NPs) par VC.

L'ensemble des techniques de caractérisation utilisées montrent que le contact intime des deux matériaux Ppy et NPs de Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  (organique-inorganique) n'a pas altéré le processus d'électropolymérisation. Au contraire, par rapport au Ppy seul, la présence des NPs dans le milieu lors de la formation du Ppy, rend le matériau composite dans un état, tel que l'oxydation et la réduction se produisent à des potentiels moins élevés. De plus, le processus de dopage/dédopage est cinétiquement plus rapide avec des courants d'oxydation et de réduction plus importants. Sans surprise, le présent travail a mis en évidence la formation du Ppy sous la forme chou-fleur, et ce quel que soit la technique de synthèse adoptée. Néanmoins, l'ajout des NPs d'oxyde dans la solution de synthèse provoque des changements profonds de la morphologie des films de Ppy obtenus. De plus, il est à noter qu'avec la VC, le composite formé est moins compacte que celui obtenu par GS.

Par rapport au but ultime de cette partie, il semblerait que le matériau GC/Ppy ne présente pas d'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO, alors que les électrodes composites GC/Ppy (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) en possèdent et présentent une bonne stabilité. Par rapport, à l'électrode élaborée par GS, celle obtenue par VC présente un potentiel onset ( $E_{\text{onset}}$ ) plus positif et une densité de courant 'j' plus élevée avec une faible résistance de transfert de charge. De plus, elle est sélective pour le transfert de 2 électrons sur une large gamme de potentiel de -0,2 V à 0,5 V, avec une production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 96%. Ce qui fait que l'utilisation de la VC pour la synthèse de ce type de composite est très prometteuse.

*CHAPITRE III*  
*SYNTHESE ET CARACTERISATIONS*  
*PARTIE C*

### III.C.1. Préparation des électrodes Nafion/ NPs d'oxyde obtenues avec différent précurseurs

Dans cette partie de la thèse, nous avons fait appel au Nafion à la place du Ppy pour immobiliser les NPs de Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , sur la surface de l'EDTA. D'une part, afin de confirmer les résultats obtenus précédemment avec la matrice de Ppy, quant à l'étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques ainsi que la stabilité du matériau composite. D'autre part, ceci nous permettra d'étendre aisément l'étude en incluant toute la série d'oxyde préparé avec les trois différents précurseurs (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ), ce qui nous permettra de choisir le meilleur oxyde pour l'application de dégradation des polluants organiques.

Pour se faire, l'encre catalytique a été préparé en mélangeant, sous ultrasons, 1 mg d'oxyde avec une solution de 20  $\mu\text{L}$  de Nafion® 117, qui sert de liant, et de 380  $\mu\text{L}$  d'éthanol. Après homogénéisation, 10  $\mu\text{L}$  de ce mélange (0,1  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ont été déposé avec une micropipette sur le disque (GC de l'EDTA) et séché à température ambiante (figure.III.C.1.).

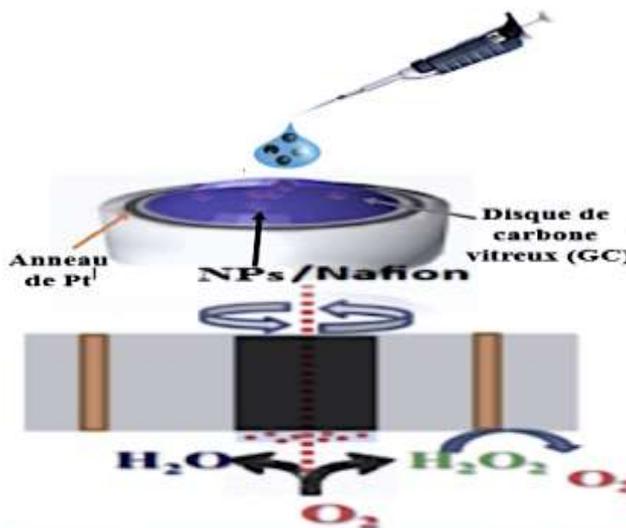


Figure.III.C.1. Image du dépôt du Nafion/ NPs d'oxyde sur une EDTA

Cette EDTA est ensuite placée dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant une solution de KOH 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , saturée en oxygène.

### III.C.2. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude des propriétés électrochimiques interfaciales des trois électrodes obtenues avec les différents précurseurs a été effectuée par SIE, et les tracés de Nyquist enregistrés avec le circuit équivalent sont illustrés sur la figure.III.C.2.

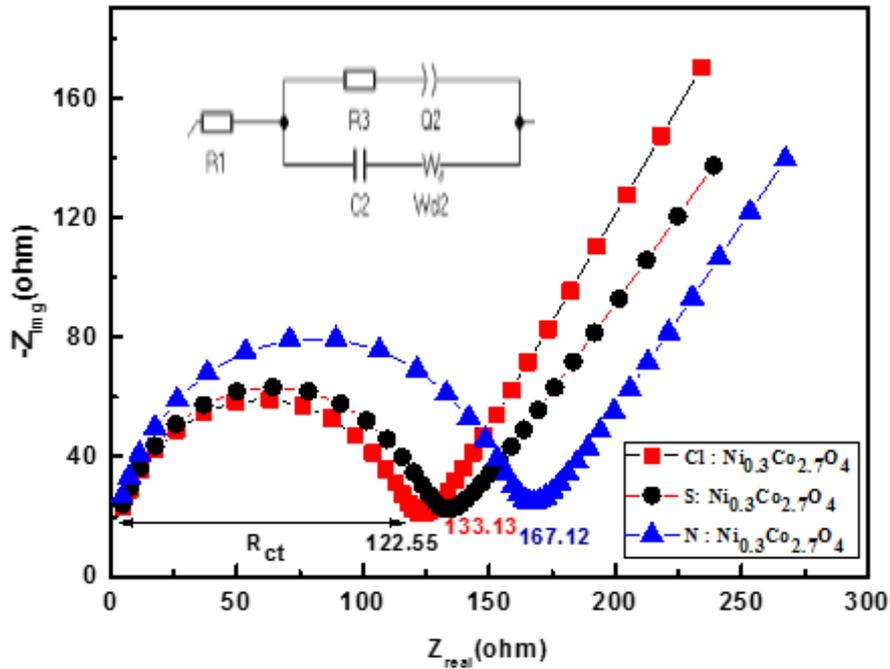


Figure.III.C.2. Diagrammes de Nyquist et circuit équivalent pour les électrodes Nafion/ NPs obtenues par les différents précurseurs.

La figure.III.C.2. indique que les diagrammes de Nyquist des électrodes Nafion/NPs présentent une allure similaire. En effet, il est composé d'un demi-cercle à hautes fréquences, suivi d'une ligne droite de pente positive à faibles fréquences. Ainsi, la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) des différentes électrodes peut être directement évaluée, à partir du tracé, comme déjà fait lors d'une étude similaire précédente (§ III.B.10). De plus, la résistance de la solution ( $R_s$ ), l'impédance de Warburg ( $Z_w$ ) et l'élément de phase constante (EPC), ont été calculés en fittant les résultats expérimentaux avec un circuit équivalent et les valeurs obtenues sont groupées dans le tableau.III.C.1.

Tableau.III.C.1. Données extraites du circuit équivalent des électrodes Nafion/ NPs d'oxyde  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ , préparées avec des précurseurs de nature différente.

Electrode	R1 (Ohm)	R3 (Ohm)	Q2 ( $F s^{-1}$ )	a2	C2 (F)	Rd2 (Ohm)	td2 (s)
Cl : $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$	$61,9e^{-15}$	122,55	$0,39e^{-3}$	0,55	$12,66e^{-9}$	$1,04e^{-21}$	0,081
S : $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$	$0,146 2e^{-39}$	133,13	$17,27e^{-6}$	1	$12,78e^{-9}$	0,303 2	$35,37e^6$
N : $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$	$0,538 2e^{-12}$	167,12	$0,140 1e^{-3}$	0,57	$11,5e^{-9}$	$0,105 4e^{84}$	$93,26 e^{297}$

Le tableau.III.C.1. suggère que la nature des précurseurs de synthèse n'affecte pas le processus redox se produisant sur les électrodes étudiées. Alors que, les propriétés électrochimiques interfaciales sont perturbées. De plus, l'électrode à base de Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  présente la plus faible valeur de  $R_{tc}$  de  $123 \Omega$ , indiquant un transfert de charge plus rapide [63].

#### III.C.3. Propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO

En prenant l'électrode de Nafion seul comme ligne de base, les tests de l'activité électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO, des trois différentes électrodes Nafion/NPs d'oxydes, ont été effectués par voltamétrie à balayage linéaire (LSV) en faisant varier le potentiel de 1 V à -0,4 V, avec une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et une vitesse de rotation de l'EDTA de 1600 rpm. Les courbes enregistrées sont présentées sur la figure.III.C.3.

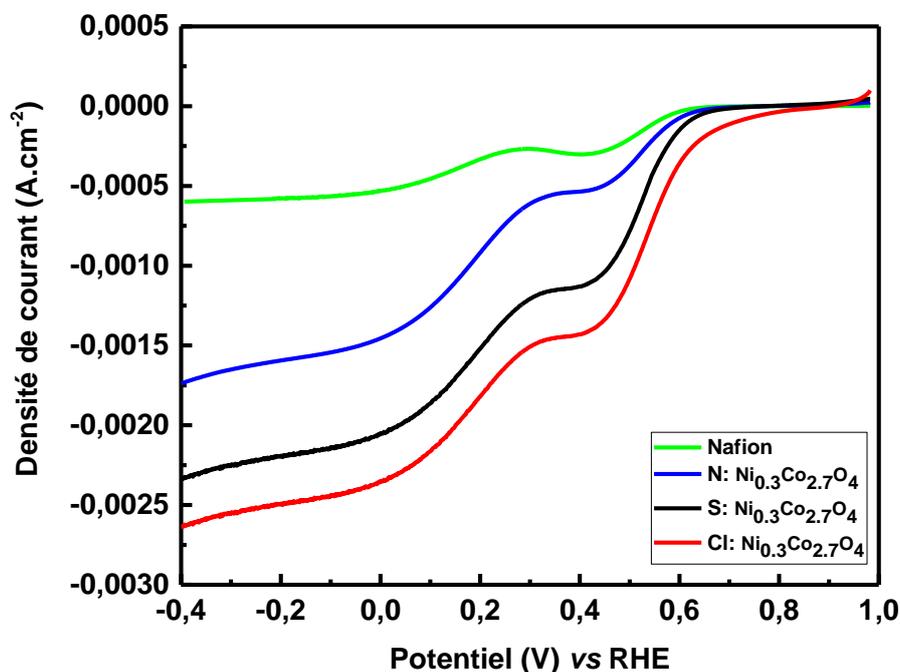


Figure.III.C.3. Courbes LSV dans une solution saturée d' $\text{O}_2$  à 1600 rpm pour les électrodes Nafion/ NPs obtenues par les différents précurseurs.

Les résultats de la figure.III.C.3. montrent qu'un courant de réduction non significatif a été enregistré pour le Nafion seul (sans les NPs d'oxyde), ce qui suppose que le Nafion ne contribue pratiquement pas dans le mécanisme de la RRO et qu'il joue juste le rôle d'un polymère liant et/ou d'une membrane échangeuse de protons, permettant la fixation des NPs d'oxyde sur la surface d'électrode. Par ailleurs, ses courbes présentent des points d'accord et d'autres de désaccord listés ci-dessous :

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie C)

#### **Points communs :**

- pour les trois autres électrodes Nafion/NPs d'oxyde, des densités de courant de réduction importantes ont été enregistrées, mettant en évidence de très bonnes propriétés electrocatalytiques vis-à-vis de la RRO.
- de plus, les courbes enregistrées présentent une allure similaire avec la présence de deux vagues de réduction de l'oxygène. Ce comportement s'apparente à un transfert d'électrons impliquant deux étapes consécutives, que nous allons plus ample étudier ultérieurement.

#### **Points différents :**

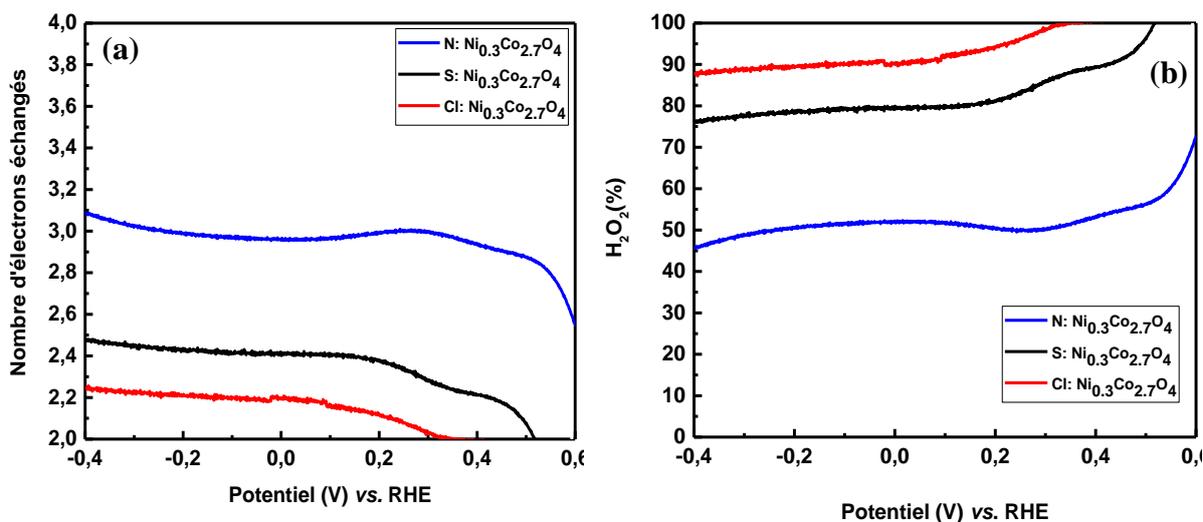
- lors de la 1<sup>ère</sup> vague, le potentiel ( $E_{\text{onset}}$ ) et la densité de courant de réduction, sont véritablement affectés par la nature des précurseurs. En effet : l'électrode à base de N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  présente les moins bonnes performances avec un  $E_{\text{onset}}$  de 0,6 V et une densité de courant limite de diffusion de  $-1,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Alors que, l'électrode S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  montre un  $E_{\text{onset}}$  de 0,63 V et une densité de courant d'environ  $-2,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Enfin, l'électrode préparée avec les chlorures (Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) exhibe les meilleures performances, car elle présente la plus positive valeur de  $E_{\text{onset}}$  qui est de 0,7 V, ainsi qu'une plus grande valeur de la densité de courant de réduction ( $-2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Apparemment, ces résultats confirment les résultats précédents (§ III.B.8.); à savoir, une bonne performance, notamment catalytique redox des particules Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , ainsi que l'inactivité redox du Ppy contenu dans le matériau composite. De plus, la présente étude indique clairement l'effet de la nature des précurseurs sur les propriétés catalytiques de l'oxyde synthétisé, dont les différences observées peuvent être reliées :

- aux changements de la morphologie, incluant la taille des pores et la surface spécifique, influençant l'accessibilité de l'oxygène vers les sites catalytiques. Ainsi, la structure pyramidale de facettes angulaires (section III.A.3.6.) de l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  avec une grande surface spécifique d'environ  $56 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (section III.A.3.3.) permet une diffusion plus facile de l'oxygène vers les sites electrocatalytiques.
- à l'état d'oxydation de Ni et Co.
- à la présence des anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , qui peuvent jouer le rôle de dopants.

- la présence des chlorures dans l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ , peuvent jouer le rôle de sites actifs, et générer des hypochlorites, dans un milieu neutre ou alcalin. De plus, lorsqu'ils sont à l'extrême surface, ils participent probablement à l'amélioration de la solubilité et de l'adsorption de l'oxygène ainsi qu'au relargage des espèces intermédiaires générées, via les interactions électrostatiques d'activation/clivage de la liaison O–O [63].

L'exploitation des courants enregistrés sur le disque et l'anneau de l'EDTA avec l'équation II.11 et l'équation II.12 permettent de remonter aux nombre d'électrons échangés et au %  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit, en fonction du potentiel pour les différentes électrodes. Les tracés obtenus sont reportés sur les figures.III.C.4.a et b.



**Figure.III.C.4.** (a) Nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel sur les électrodes préparées avec différents précurseurs ; (b) quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produite en fonction du potentiel sur les électrodes préparées avec différents précurseurs.

La figure.III.C.4.a et la figure.III.C.4.b indiquent que le nombre d'électrons échangés et la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produite dépendent significativement de la nature des précurseurs choisis lors de la synthèse Sol-gel. Ainsi :

- sur une large gamme de potentiel de -0,4 à 0,6 V, la RRO s'effectue, sur l'électrode Nafion + NPs d'oxyde Ni :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ , suivant un mécanisme mettant en jeu un transfert plutôt à 4 électrons, car la valeur moyenne notée sur le graphe est de 3 avec une production de 50% de  $\text{H}_2\text{O}_2$
- cependant, avec S :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  et Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ , le nombre d'électrons échangés est de 2,4 et 2,2 électrons avec 79 % et 90% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit, respectivement.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie C)

On peut conclure que selon la nature du précurseur, la sélectivité des différentes électrodes pour le transfert de 2 électrons suit l'ordre suivant :



La variation de la nature des précurseurs de synthèse permet de moduler l'activité électrocatalytique de l'oxyde vis-à-vis de la RRO.

Des résultats similaires sont obtenus par Yuan *et al.* [4] en utilisant le Co-PPy-TsOH/C synthétisé avec différents précurseurs. Ils ont constatés que l'efficacité et la sélectivité de ce catalyseur pour la RRO via un mécanisme à 4 électrons suit l'ordre suivant :

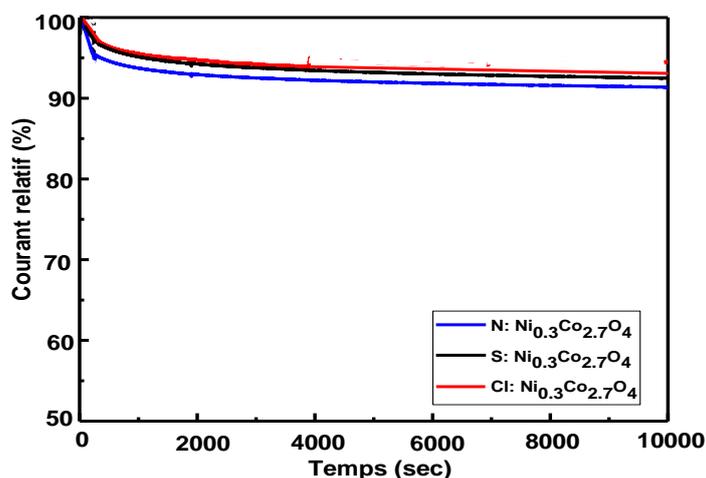
Acétate de cobalt > Nitrate de cobalt > Chlorure de cobalt > Oxalate de cobalt.

#### *Discussion :*

L'efficacité et la sélectivité de l'électrode à base de Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  peut être expliquées par sa : grande surface spécifique, cristallinité, structure mésoporeuse, morphologie régulière et faible résistance de transfert de charge. De plus, il est probable que les résidus des chlorures, peuvent être impliqués pour jouer le rôle de sites actifs pour catalyser la RRO. En outre, la présence d'une petite quantité d'oxyde CoO dans l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ , peut avoir un effet de synergie entre ces deux oxydes pour la catalyse de la RRO [3,64]. Ceci le rend très prometteur pour des applications environnementales, dont le principe repose sur la production et l'utilisation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que nous aborderons dans le chapitre 4.

#### **III.C.4. Stabilité électrochimiques**

La stabilité des trois électrodes préparées avec différents précurseurs a été testée par chronoampérométrie, en suivant la variation du courant relatif en fonction du temps, en appliquant un potentiel constant de 0,2 V durant 10000 s. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure.III.C.5.



**Figure.III.C.5.** Variation du courant relatif en fonction du temps, à un potentiel de 0,2 V, pour les électrodes préparées avec différents précurseurs.

La figure.III.C.5. indique que quel que soit la nature du précurseur utilisé, le courant relatif enregistré sur les trois électrodes diminue légèrement, lors des premières 1000 s, ensuite il se stabilise vers une valeur de 92%, sur une période de plus de 10000 s. Ces résultats confirment celui précédemment obtenu (§ III.B.9.) et mettent en évidence que ces trois électrodes sont très stables sur une longue période. De plus, il est à noter que l'électrode Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> est légèrement plus stable que les deux autres électrodes.

#### III.C.5. Conclusion

En utilisant différents précurseurs, la série d'oxyde cobaltite de nickel (Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>, S : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> et N : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) a été préparée et immobilisée avec du Nafion sur la surface de l'EDTA. Tous les oxydes formés présentent une faible résistance de transfert de charge, une relative grande stabilité. De plus, tous ses oxydes présentent une activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO, cependant son amplitude restent tributaires du type d'oxyde choisi, démontrant ainsi que ces performances peuvent être modulé en changeant uniquement la nature des précurseurs de synthèse lors de la méthode Sol-gel. Ce résultat est inédit et peut ouvrir plusieurs perspectives à l'avenir. En effet, cette stratégie peut être étendue pour d'autres oxydes de métaux de transition, en permettant le développement de nouveaux catalyseurs efficaces. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés dans ce travail à la RRO mettant en jeu 2 électrons et la sélectivité ainsi obtenue suit l'ordre suivant :



### Chapitre III : Synthèse et caractérisations (Partie C)

Par conséquent, l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$  a été sélectionné pour réaliser la suite du travail, consistant à dégrader des contaminants organiques, dont les résultats seront détaillés dans le chapitre 4. En effet, cet oxyde présente les meilleures propriétés recherchées c.-à.-d. une grande sélectivité pour le transfert de 2 électrons avec une production de 90% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et surtout une activité catalytique se produisant sur une large gamme de potentiel.

### Références bibliographiques

---

- [1] Hamdani M, Singh R N and Chartier P 2010 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co- based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes Int. J. Electrochem. Sci. **5** 556-577.
- [2] Mechouet M, Idiri N and Belkessam C 2016 Hybrid electrode obtained by Sol-gel derived Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles incorporated into polypyrrole: electrocatalysis of O<sub>2</sub> reduction J. Process. Appl. Ceram. **10** 107-115.
- [3] Nguyen-Cong H, de la Garza Guadarrama V, Gautier J L and Chartier P 2003 Oxygen reduction on Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> spinel particles/ polypyrrole composite electrodes: hydrogen peroxide formation J. Electrochim. Acta **48** 2389-2395.
- [4] Yuan X, Hu X X, Ding X L, Kong H C, Sha H D, Lin H, Wen W, Shen G, Guo Z, Ma Z F and Yang Y 2013 Effects of cobalt precursor on pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalyst toward oxygen reduction reaction, Nanoscale Res. Lett. **8** 478-489.
- [5] Shaikh A A, Waikar M R and Sonkawade R G 2109 Effect of different precursors on electrochemical properties of manganese oxide thin films prepared by SILAR method, Synth. Met. **247** 1-9.
- [6] Alizadeh-Gheshlaghi E, Shaabani B, Khodayari A, Azizian-Kalandaragh Y and Rahimi R 2012 Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate Powder Technol. **217** 330-309.
- [7] Rajeshkhanna G, Umeshbabu E, Justin P and Ranga Rao G 2015 In situ fabrication of porous festuca scoparia-like Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nanostructures on Ni-foam: An efficient electrode material for supercapacitor applications Int. J. Hydrogen Energy **40** 12303-12314.
- [8] Zhou J, Shen X and Jing M Nanosized 2006 Ni-Mn oxides prepared by the citrate gel process and performances for electrochemical capacitors J. Mater. Sci. Technol. **22** 803-806.
- [9] Shanmugavani A and Kalai Selvan R 2016 Microwave assisted reflux synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO composite: Fabrication of high performance asymmetric supercapacitor with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrochim. Acta. **189** 283-294.
- [10] Lenglet M, Guillamet R, Dürr J, Gryffroy D and Vandenberghe R E 1990 Electronic structure of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by XANES, EXAFS AND <sup>61</sup>Ni mössbauer studies Solid State Commun. **74** 1035-9.
- [11] Du J, Zhou G, Zheng H, Cheng C, Ma J, Wei W, Chen L and Wang T 2013 Ultrathin porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors ACS Appl. Mater. Interfaces **5** 7405-409.
- [12] Wang H W, Hu Z A, Chang Y Q, Chen Y L, Wu H Y, Zhanga Z Y and Yanga Y Y 2011 Design and synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors J. Mater. Chem. **21** 10504-10511.
- [13] Shen L, Che Q, Li S and Zhang X 2014 Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays Grown on Carbon Textiles as Binder-Free Flexible Electrodes for Energy Storage Adv. Funct. Mater. **24** 2630-2637.
- [14] Rouquerol F H, Rouquerol J and Sing K 1999 Adsorption by powders and porous solids. London: Academic Press.
- [15] Gautier J L, Marco J F, Gracia M, Gancedo J R, de la Garza Guadarrama V, Nguyen-Cong H and Chartier P. 2002 Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> spinel particles/polypyrrole composite electrode: Study by X-ray photoelectron spectroscopy Electrochim. Acta. **48** 119-125.
- [16] Pang M J, Jiang S, Long G H, Ji Y, Han W, Wang B, Liu X L, Xi Y L, Xu F Z and Wei G D 2016 Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres with high specific surface area as electrode materials for high-performance supercapacitors RSC Adv. **6** 67839-67848.
- [17] Meng Y, Chen D and Jiao X 2008 Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres J. Eur. Inorg. Chem. **2008** 4019-4023.
- [18] Umeshbabu E, Rajesh Khanna G, Justin P and Rao R G 2015 Synthesis of mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO by a solvothermal method for charge storage applications RSC Adv. **5** 66657-66666.
- [19] Syedvali P, Rajeshkhanna G, Umeshbabu E, Kiran G U, Rao R G and Justin P 2015 In situ fabrication of graphene decorated microstructured globe artichokes of partial molar nickel cobaltite anchored on a Ni foam as a high-performance supercapacitor electrode RSC Adv. **5** 38407-38416.
- [20] Zhu H Y, Jiang R, Huang S H, Yao J, Fu F Q and Li J B 2015 Novel magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes hybrids: facile synthesis, characterization, and application to the treatment of dyeing wastewater Ceram. Int. **41** 11625-11631.

- [21] Belkessam C, Mechouet M, Idiri N, Kadri A and Djelali N 2019 Synthesis and characterization of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  oxide nanoparticles immobilized in Teflon cavity electrode for organic pollutants degradation Mater. Res. Express **6** 105032-105046.
- [22] Habibi M H and Rezvani Z 2014 Nanostructure copper oxocobaltate fabricated by co-precipitation route using copper and cobalt nitrate as precursors: characterization by combined diffuse reflectance and FT infrared spectra Spectrochim. Acta, Part A **130** 309-312
- [23] Melo D, Vieira F T G, Costa T C C, Soledade L E B, Paskocimas C A, Melo D M A, Longo E, Marinho E P, Souza A G and Santos I M G 2013 Lanthanum cobaltite black pigments with perovskite structure Dyes Pigm. **98** 459-463.
- [24] Luser M, Forés A, Badenes J A, Calbo J, Tena M A and Monrós G 2001 Colour analysis of some cobalt-based blue pigments J. Eur. Ceram. Soc. **21** 1121-1130.
- [25] Cava S, Tebcherani S M, Pianaro S A, Paskocimas C A, Longo E and Varela J A 2006 Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$  phase transition J. Mater. Chem. Phys. **97** 102-108.
- [26] Marco J F, Gancedo J R, Gracia M, Gautier J L, Rios E I, Palmer H M, Greaves C and Berry F J 2001 Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  J. Mater. Chem. **11** 3087-3093.
- [27] Zhu Y, Zhang R, Fu Y, Li Y, Yao J and Jiang S T 2016 Novel multifunctional  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation J. Appl. Surf. Sci. **369** 1-10.
- [28] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K and Taga Y 2001 Visible-Light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides J. Sci. **293** 269-271.
- [29] Gu F, Li C Z, Hu Y J and Zhang L 2007 Synthesis and optical characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals J. Cryst. Growth **304** 369-373.
- [30] Cui B, Lin H, Liu Y Z, Li J B, Sun P, Zhao X C and Liu C J 2009 Photophysical and photocatalytic properties of core-ring structured  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoplatelets J. Phys. Chem. C **113** 14083-14087.
- [31] Habibi M H and Fakhri F 2017 Low temperature preparation, characterization, magnetic measurements, thermal, optical, morphological and photo-catalytic properties of nano-size single phase nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  J. Mater. Sci. **28** 13455-13463.
- [32] Hong Y, Ren A, Jiang Y, He J, Xiao L and Shi W 2015 Sol-gel synthesis of visible-light-driven  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  photocatalysts for degradation of tetracycline Ceram. Int. **41** 1477-1486.
- [33] Dom R, Subasri R, Radha K and Borse P H 2011 Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation Solid State Commun. **151** 470-473.
- [34] Nguyen Cong H, de la Garza Guadarrama V, Gautier J L and Chartier P 2002  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  Mixed Valence Oxide Nanoparticles/Polypyrrole Composite Electrodes for Oxygen Reduction J. New. Mat. Electrochem. Systems **5** 35-40.
- [35] De Faria L A, Prestat M, Koenig J F, Chartier P and Trasatti S 1998 Surface properties of Ni+ Co mixed oxides: a study by X-rays, XPS, BET and PZC Electrochim. Acta. **44** 1481-1489.
- [36] Yu X, Sun Z, Yan Z, Xiang B, Liu X and Du P 2014 Direct growth of porous crystalline  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowire arrays on a conductive electrode for high-performance electrocatalytic water oxidation J. Mater. Chem. A **2** 20823-20831.
- [37] Tian J, Chen J, Liu J, Tian Q and Chen P 2018 Graphene quantum dot engineered nickel-cobalt phosphide as highly efficient bifunctional catalyst for overall water splitting Nano Energy **48** 284-291.
- [38] Zhang Y, Wang H, Liu B, Zhao X and Wei Y 2020  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  hierarchical structure coated mesh with long-term stable underwater superoleophobicity for high-efficient, high-flux oil-water separation Appl. Surf. Sci. **504** 144598-144632.
- [39] Zhang Y, Wang B, Liu F, Cheng J, Zhang X W and Zhang L 2016 Full synergistic contribution of electrodeposited three-dimensional  $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2$  nanosheet networks electrode for a symmetric supercapacitors Nano Energy **27** 627-637.
- [40] Wang S, Chen M, Xie Y, Fan Y, Wang D, Jiang J J, Li Y, Grutzmacher H and Su C Y 2016 Nanoparticle Cookies Derived from Metal-Organic Frameworks: Controlled Synthesis and Application in Anode Materials for Lithium-Ion Batteries Small **12** 2365-2375.
- [41] Geng H, Guo Y, Ding X, Wang H, Zhang Y, Wu X, Jiang J, Zheng J, Yang Y and Gu H 2016 Porous cubes constructed by cobalt oxide nanocrystals with graphene sheet coatings for enhanced lithium storage properties Nanoscale **8** 7688-694.

- [42] Guan C, Liu X, Ren W, Li X, Cheng C and Wang J 2017 Rational Design of Metal-Organic Framework Derived Hollow NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Arrays for Flexible Supercapacitor and Electrocatalysis *Adv. Energy Mater.* **7** 1602391-1602399.
- [43] Belkessam C, Mechouet M, Idiri N, Ghilane J and Djelali N 2019 Cyclic voltammetry and galvanostatic effect on prepared Polypyrrole/ Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> for O<sub>2</sub> electrocatalysis, *Mater. Res. Express* **6** 125097-125106.
- [44] Guergouri M 2012 Thèse de l'Université Mentouri de Constantine - Université Paris Diderot-Paris7.
- [45] Syed A A and Dinesan M K 1991 Review: Polyaniline-A novel polymeric material *Talanta* **38** 815-837.
- [46] Porras-Gutiérrez A G, Frontana-Urbe B A, Gutiérrez-Granados S, Griveau S and Bedioui F 2013 In situ characterization by cyclic voltammetry and conductance of composites based on polypyrrole, multi-walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine *Electrochim. Acta* **89** 840-847.
- [47] Chen A, Wang H and Li X 2004 Influence of concentration of FeCl<sub>3</sub> solution on properties of polypyrrole-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by common ion absorption effect *Synth. Met.* **145** 153-157.
- [48] Pham Q L, Haldorai Y, Nguyen V H, Tuma D and Shim J J 2011 Facile synthesis of poly(p-phenylenediamine)/MWCNT nanocomposites and characterization for investigation of structural effects of carbon nanotubes *B. Mater. Sci.* **34** 37-43.
- [49] Ko J M, Park D Y, Myung N V, Chung J S and Nobe K 2002 Electrodeposited conducting polymer magnetic metal composite films *J. Synth. Met.* **128** 47-50.
- [50] Sahin M, Özcan L, Usta B and Sahin Y 2009 Determination of ascorbic acid by polypyrrole potentiometric detector in ion chromatography *J. Biosens. Bioelectron.* **24** 3492-3497.
- [51] Shao Y and Cong H N 2007 Oxygen reduction on high-area carbon cloth-supported oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes *Solid State Ion.* **78** 1385-1389.
- [52] Mondal S K, Prasad K R and Munichandraiah N 2005 Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods *Synth. Met.* **148** 275-286.
- [53] Gao M, Lu L, Xu X, Yao Z and Jiang Y 2017 Electropolymerization and multifunctional properties of novel polypyrrole films embedded with Co nanoparticles *Electrochim. Acta* **20** 522-527.
- [54] Mallouki M, Tran-Van F, Sarrazin C, Chevrot C and Fauvarque J F 2009 Electrochemical storage of polypyrrole-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites in ionic liquids *Electrochim. Acta* **54** 2992-2997.
- [55] Cao X, Wenning Yan W, Jin C, Tian J, Ke K and Yang R 2015 Surface modification of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with conducting polypyrrole as a highly active bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction *Electrochim. Acta* **180** 788-794.
- [56] Montoya P, Jaramillo F, Calderón J, de Torresi S I C and Torresi R 2009 Effect of the incorporation of magnetite particles in polypyrrol films portugaliae *Electrochim. Acta* **27** 337-344.
- [57] Aeiayach S, Zaid B and Lacaze P C 1999 A one-step electrosynthesis of Ppy films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution *Electrochim. Acta* **44** 2889-2898.
- [58] Zhu J, Xu Y, Wang J, Bai Y and Du X 2015 Morphology controllable nano-sheet polypyrrole graphene composites for high-rate supercapacitor *J. Phys. Chem. Phys.* **17** 19885-19894.
- [59] Heinze J, Frontana-Urbe B and Ludwigs S 2010 Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts *Chem. Rev.* **110** 4724-4771.
- [60] Pham-Truong T N, Petenzi T, Ranjan C, Randriamahazaka H and Ghilane J 2018 Microwave assisted synthesis of carbon dots in ionic liquid as metal free catalyst for highly selective production of hydrogen peroxide *Carbon* **130** 544-552.
- [61] Gautier J L, Marco J F, Gracia M, Gancedo J R, de la Garza Guadarrama V, Nguyen-Cong H and Chartier P 2002 Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> spinel particles/polypyrrole composite electrode: Study by X-ray photoelectron spectroscopy *Electrochim. Acta* **48** 119-125.
- [62] Sharma R K, Rastogi A C and Desu S B 2008 Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor *Electrochim. Acta* **53** 7690-7695.
- [62] Khilari S, Pandit S, Das D and Pradhan D 2014 Manganese cobaltite/polypyrrole nanocomposite-based air-cathode for sustainable power generation in the single-chambered microbial fuel cells *Biosens. Bioelectron.* **54** 534-540.
- [64] Anantha M V, Giridhar V V and Renuga K 2009 Linear sweep voltammetry studies on oxygen reduction of some oxides in alkaline electrolytes *Int. J. Hydrog. Energy* **34** 658-664.

*CHAPITRE IV*  
*APPLICATION POUR LA DEGRADATION*  
*DES POLLUANTS ORGANIQUES*

### IV.1. Introduction

Précédemment, nous avons mis en évidence que les NPs d'oxyde CI :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , préparées avec les chlorures, présentent toutes les caractéristiques essentielles requises pour une application visant à dégrader des contaminants organiques récalcitrants. Ceci va se produire par réaction directe entre ses espèces et les peroxydes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ...), générés par la RRO sur un matériau d'électrode à base de NPs. Le présent chapitre s'inscrit dans ce contexte. Par une approche simple et peu coûteuse, nous avons procédé à l'immobilisation des NPs CI :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  dans une électrode à cavité, que nous avons fabriquée au laboratoire. Celle-ci a été utilisée afin d'éliminer séparément l'éthylène glycol (EG) ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) et le bleu de méthylène (BM) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ), pris comme modèle de polluants. Il s'agit pour nous d'apporter la preuve du concept. Ensuite, nous avons essayé de dégrader l'atrazine ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$ ), un herbicide persistant.

### IV.2. Conditions opératoires

#### IV.2.a. Immobilisation des NPs de CI : $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$

L'immobilisation des NPs d'oxyde CI :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  a été effectuée par compactage de 0,3 mg de nanopoudres, à l'aide d'une pastilleuse à une pression de 290 bar, dans la cavité de l'électrode en Téflon, dont l'image est illustrée sur la figure IV.1.



**Figure.IV.1.** Images de l'électrode à cavité en Téflon (ECT).

Cette électrode contient une partie en bronze couverte par du scotch en carbone pour assurer le contact électrique entre les NPs d'oxyde immobilisées et le système électrochimique à trois électrodes.

### **IV.2.b. Cellule électrochimique**

Les tests de dégradation ont été réalisés avec un système électrochimique à trois électrodes, décrit précédemment, en utilisant l'ECT comme une électrode de travail. Les trois électrodes ont été immergées dans une solution de KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, saturée en O<sub>2</sub> et connectées à un potentiostat/ galvanostat type Metrohm Autolab B.V® piloté par le logiciel NOVA® version 1.10.4 software.

### **IV.2.C. Test de dégradation de l'EG et de BM avec l'ECT**

Afin de tester le pouvoir de l'ECT à dégrader le BM et l'EG avec des concentrations initiales de 8 mg.L<sup>-1</sup> et de 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, respectivement. Différents processus ont été appliqués à savoir :

- l'électrocatalyse (EC) : par application, à l'obscurité, d'un potentiel de -0,2 V/RHE permettant de générer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de manière significative, d'après les résultats du chapitre.III. section.C.3.
- la photocatalyse (PC) : En utilisant une lampe Xénon (source de lumière UV), située à 12 cm de l'ECT, à potentiel de circuit ouvert.
- la photoelectrocatalyse (PEC) : En appliquant un potentiel de -0,2 V, simultanément à l'utilisation de la lampe Xénon.

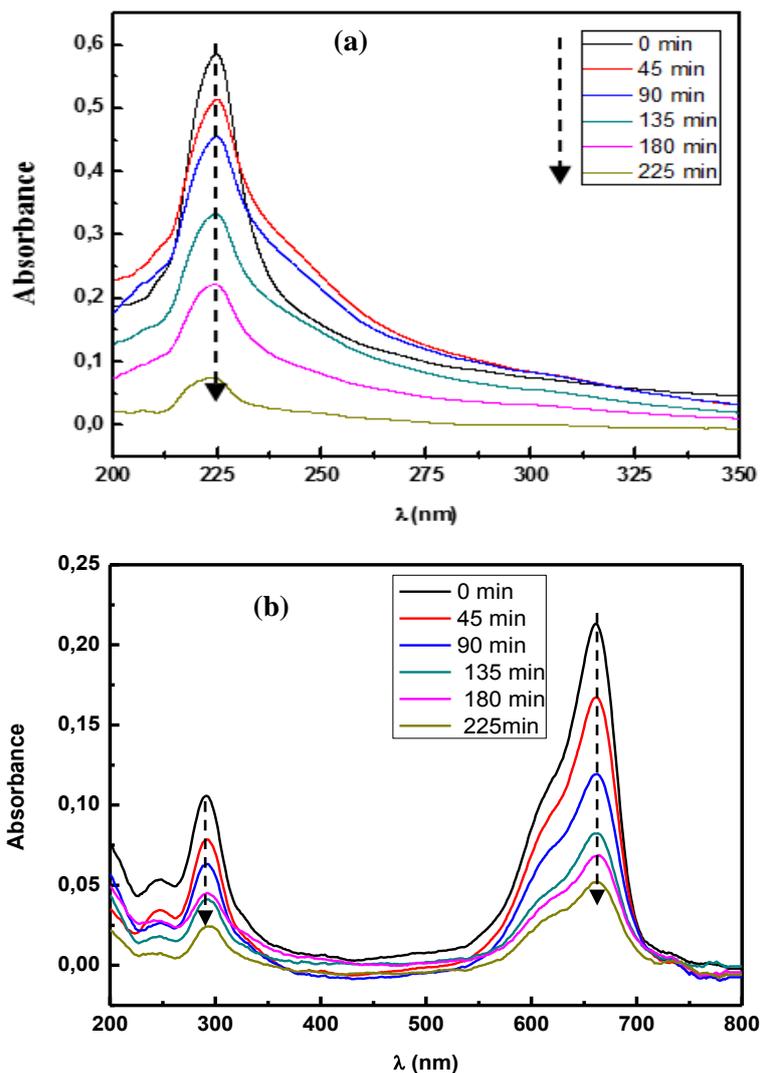
Avant de lancer un processus donné, la solution contenant le polluant à dégrader et mise en contact avec l'ECT pendant 30 min à l'obscurité et au potentiel de circuit ouvert, pour évaluer la contribution du phénomène d'adsorption.

Le suivi de l'évolution de la concentration des deux polluants EG et BM, en fonction du temps, a été effectué par la mesure de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, chaque 45 min. La concentration est corrélée à l'absorbance par la loi de Beer-Lambert (équation.II.2., chapitre II).

## **IV.3. Résultats expérimentaux de la dégradation de BM et EG**

### **IV.3.a. Suivi de l'absorbance**

Les spectres UV de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps, obtenus dans le cas de la PEC, sont reportés sur la figure.IV.2.a. et b., pour l'EG et le BM, respectivement.



**Figure.IV.2.** Spectre UV : de l'EG (a) et BM (b), à différents intervalles de temps lors du processus de PEC.

Les figures.IV.2.a. et b., indiquent que l'absorbance de l'EG et le BM décroît d'une manière significative avec l'augmentation de la durée de traitement.

Il est à noter que la couleur de la solution de BM devient complètement décolorée après 225 min de traitement par la PEC, telle que la montre la figure.IV.3. présentant la solution de BM avant et après dégradation.



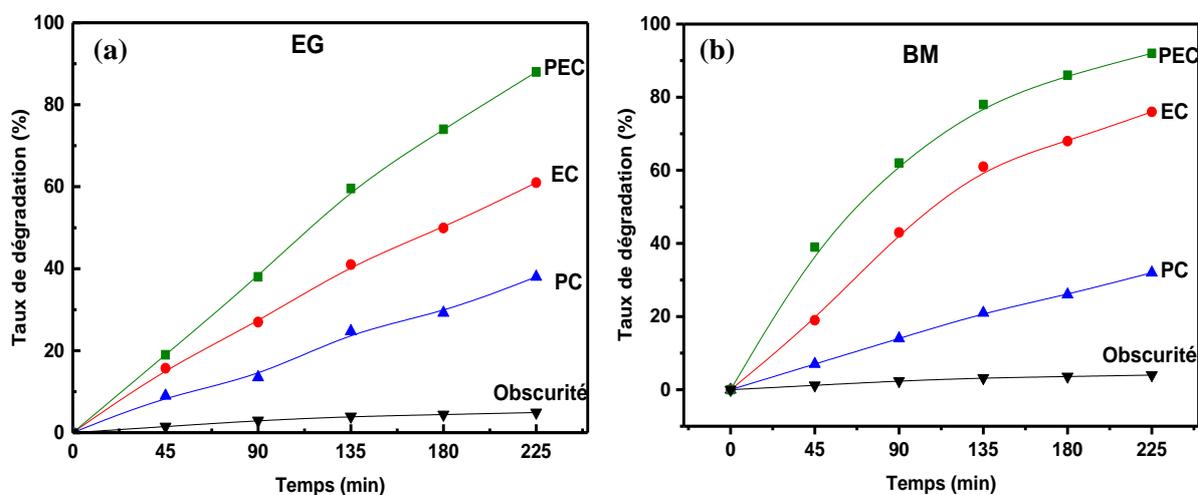
**Figure.IV.3.** Couleur de la solution de BM avant et après dégradation.

Cette décoloration correspond à la diminution du maximum d'absorbance dans le domaine du visible, de 420 nm à 620 nm. Cependant, la solution de l'EG reste incolore avant et après le traitement.

### IV.3.b. Taux de dégradation

Le taux de dégradation (Td) de l'EG et le BM a été calculé selon l'équation.IV.1. [1]. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures.IV.4.a et b., pour l'EG et le BM, respectivement.

$$Td = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100\% \quad \text{Equation.IV.1.}$$



**Figure.IV.4.** Taux de dégradation de l'EG (a) et de BM (b), en fonction du temps, dans différentes conditions.

## Chapitre IV : Application pour la dégradation des polluants organiques

Quel que soit le processus appliqué, les figures.IV.4.a. et b., indiquent que :

- l'EG et le BM se dégradent et leurs concentrations diminuent avec le temps de traitement. Cette diminution est rapide au début des tests, ensuite elle devient plus graduelle. Cela est peut-être dû :
  1. à l'adsorption des intermédiaires à la surface de l'électrode [2], ce qui engendre une diminution de l'accessibilité de l'O<sub>2</sub> vers les sites actifs de l'oxyde Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>, diminuant ainsi la quantité de peroxydes générés.
  2. à la réaction directe des intermédiaires avec les peroxydes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>...), compétitivement avec la réaction de ces peroxydes avec les molécules d'EG et BM [3].

Parmi ces deux hypothèses, la 1<sup>ère</sup> est exclue car à l'obscurité et sans application de potentiel, des taux d'adsorption non significatifs (uniquement 5% et 4%) ont été enregistrés pour l'EG et BM, respectivement. Par conséquent, c'est la 2<sup>ème</sup> qui expliquerait le comportement observé.

Dans ce cas, en fonction du processus appliqué, il est à noter que :

- pour le processus d'EC, un taux de dégradation de 61% et de 76% a été noté pour l'EG et BM, respectivement,
- dans le cas de la PC, ces valeurs sont de 38% et de 32% pour l'EG et BM, respectivement,
- pour le processus de PEC, autrement dit, lorsque la lumière UV est simultanément appliquée avec le potentiel, à l'électrode, le taux de dégradation croît d'une manière spectaculaire (3 fois supérieurs aux valeurs de la PC), pour atteindre une valeur de 88% et de 92% pour l'EG et BM, respectivement.

### **IV.3.c. Cinétique de dégradation de l'EG et de BM**

La cinétique de dégradation de l'EG et de BM a été évaluée ci-dessous et l'ordre de la réaction a été déterminé en comparant les coefficients de régression R<sup>2</sup>, obtenus en essayant de corréler les données expérimentales avec, successivement, les équations théoriques : d'ordre zéro (équation.IV.2), du premier ordre (équation.IV.3) et du second ordre (équation.IV.4) suivantes :

## Chapitre IV : Application pour la dégradation des polluants organiques

$$(A_t/A_0) = k t \quad \text{Equation.IV.2.}$$

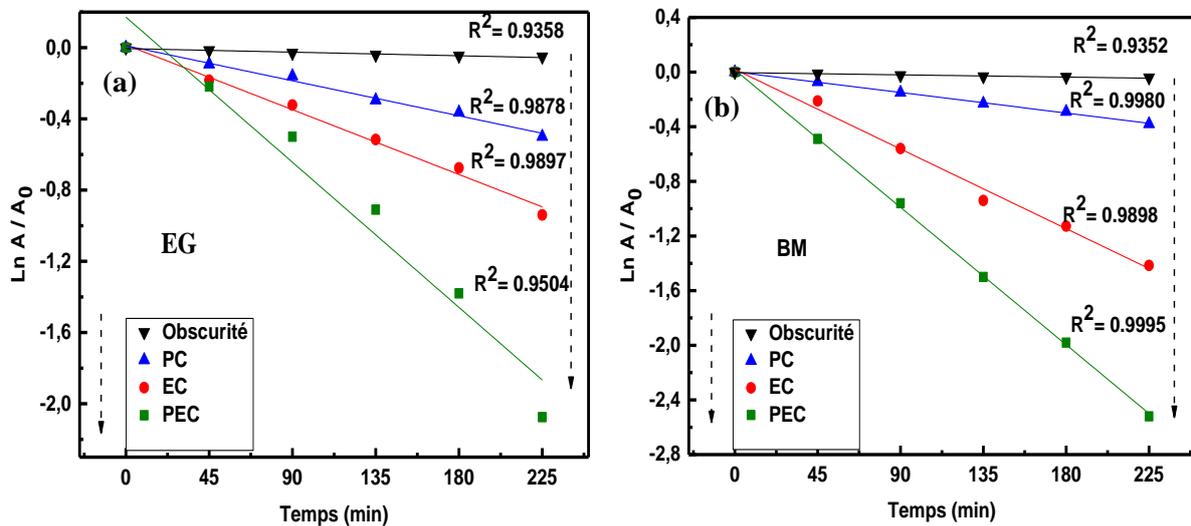
$$\ln (A_t/A_0) = k t \quad \text{Equation.IV.3.}$$

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_0} + k t \quad \text{Equation.IV.4.}$$

Avec :

t : temps de traitement

C<sub>t</sub> : absorbance de l'EG et de BM au temps « t » avec une valeur initiale de A<sub>0</sub> à t=0.



**Figure.IV.5.** Tracé de  $\ln (A/A_0)$  en fonction du temps (réaction du 1<sup>er</sup> ordre) pour la dégradation de l'EG (a) et BM (b), dans différentes conditions.

Pour les deux polluants étudiés et quel que soit le processus appliqué, après le fit des résultats expérimentaux, il semble que la réaction de dégradation est du premier ordre, comme l'atteste le coefficient de corrélation  $R^2$  voisinant l'unité (Figures.IV.5.a et b). Les équations et paramètres cinétiques de dégradation de l'EG et BM ont été regroupés dans les tableaux.IV.1. et 2., respectivement.

Ce résultat est en parfait accord avec celui trouvé par An *et al.* [4] et d'autres auteurs dans le cas de la PC en travaillant avec d'autres polluants organiques [5-6].

## Chapitre IV : Application pour la dégradation des polluants organiques

**Tableau.IV.1.** Paramètres cinétiques de la dégradation d'EG à différentes conditions.

Conditions de dégradation d'EG	Equations cinétiques	Coefficient de régression R <sup>2</sup>	Constantes cinétiques (min <sup>-1</sup> )	Temps de demi-vie (min)	Ordre	Taux de dégradation (%)
<b>PEC</b>	A=0,1719-0,009t	0,9504	0,009	77,0163	1	88
<b>EC</b>	A=0,0158-0,004t	0,9897	0,004	173,2868	1	61
<b>PC</b>	A=0,011-0,0022t	0,9878	0,0022	315,067	1	38
<b>Obscurité</b>	A= -0,0049-0,0002t	0,9358	0,0002	3465,7359	1	5

**Tableau.IV.2.** Paramètres cinétiques de la dégradation de BM à différentes conditions.

Conditions de dégradation de BM	Equations cinétiques	Coefficient de régression R <sup>2</sup>	Constantes cinétiques (min <sup>-1</sup> )	Temps de demi-vie (min)	Ordre	Taux de dégradation (%)
<b>PEC</b>	A=0,0162-0,0112 t	0,9995	0,0112	61,8881	1	92
<b>EC</b>	A=0,02-0,0065 t	0,9898	0,0065	106,6380	1	76
<b>PC</b>	A=0,0011-0,0017 t	0,9980	0,0017	407,7336	1	32
<b>Obscurité</b>	A= -0,004-0,0001 t	0,9352	0,0001	6931,4718	1	4

Les tableaux.IV.1. et 2. indiquent que la constante cinétique de dégradation lors du processus de PEC est apparemment supérieure à celle enregistrée lors de l'EC et de la PC. En effet :

- pour l'EG, la valeur de cette constante, dans le cas de la PEC est 2 fois et 4 fois supérieure à celle trouvée dans le cas de l'EC et de la PC, respectivement.
- pour le BM, cette valeur trouvée lors de la PEC est 2 fois et 7 fois plus élevée que celle enregistrée lors de l'EC et de la PC, respectivement.

Notons qu'à l'obscurité, les valeurs de la constante de dégradation des deux polluants sont très faibles.

Ces résultats mettent en évidence un effet de synergie lors de l'application simultanée d'un potentiel d'électrode et de la lumière UV. De plus, l'effet de l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur est négligeable.

## Chapitre IV : Application pour la dégradation des polluants organiques

### Discussion

Afin de bien situer l'efficacité de dégradation de notre catalyseur, en termes de potentiel d'électrode et de temps de traitement, par rapports aux différents travaux rapportés dans la littérature, les différents résultats sont regroupés dans les tableaux IV.3.a et b.

**Tableau.IV.3.** Efficacité de notre système de dégradation mise en évidence dans ce travail.

Polluants	Catalyseurs	Durée de traitement	Potentiel Appliqué	PEC	PC	EC	Ordre	Réf
EG 0,2 mol.L <sup>-1</sup>	Oxyde Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub>	225 min	-0,2 V/ RHE	88%	38%	61%	1	Présent travail
BM 8 mg.L <sup>-1</sup>	Oxyde Cl : Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>2,7</sub> O <sub>4</sub>	225 min	-0,2 V/ RHE	92%	32%	76%	1	Présent travail

**Tableau.IV.4.** Efficacité des autres systèmes de dégradation rapportés dans la littérature

Polluants	Catalyseurs	Durée de traitement	Potentiel appliqué	PEC	PC	EC	Ordre	Réf
BM 1,0 mmol.L <sup>-1</sup>	Electrode tridimensionnelle de TiO <sub>2</sub>	30 min	30 V	95%	89%	78%	1	[4]
BM 10 mg.L <sup>-1</sup>	Nanotubes de TiO <sub>2</sub>	120 min	0,6 V/ECS	97,5%	31,65%	7%	1	[1]
Tétracycline 10 mg.L <sup>-1</sup>	Nanofilm de TiO <sub>2</sub>	3 h	0,5 V/ Ag/AgCl	81%	38%	2%	1	[7]
Quinoline 0,25 mmol.L <sup>-1</sup>	Electrode tridimensionnelle de TiO <sub>2</sub>	120 min	30 V	93%	71%	38%	1	[8]
Acide oxalique 50 mmol.L <sup>-1</sup>	Electrode tridimensionnelle de TiO <sub>2</sub>	60 min	30 V	49,8%	37,6%	23%	1	[9]

Le tableau IV.3. indique clairement l'efficacité de notre catalyseur pour dégrader le BM et l'EG.

En effet :

- les valeurs de taux de dégradation enregistrées, après 225 min de traitement, sont très proches de celles rapportées par An *et al.* [4] (tableau IV.4.). Ces auteurs ont étudié la faisabilité de dégradation de BM avec une électrode tridimensionnelle, dans différentes

## Chapitre IV : Application pour la dégradation des polluants organiques

conditions de lumière et de potentiel d'électrode, en appliquant un potentiel de 30 V durant 30 min.

- de même, Wu *et al.* [1] ont étudié la dégradation de BM avec les nanotubes de TiO<sub>2</sub> et ils ont observé une dégradation presque complète (97,57%) dans le cas de la PEC, en appliquant un potentiel de 0,6 V durant 60 min. Néanmoins, pendant 120 min, uniquement 31,65% et 7% (10 fois inférieur par rapport à notre cas) de BM est dégradé lors de la PC et l'EC, respectivement.
- Liu *et al.* [7] ont noté que la tétracycline, se trouvant dans les eaux usées, se dégrade lors de la PEC avec un taux de 81%, en utilisant une photoanode de nanotubes de TiO<sub>2</sub>, à un potentiel de 0,5 V/ECS et éclairé avec une lampe UV (4 W) de  $\lambda_{\max}$  de 254 nm. Alors qu'un taux de 2% uniquement a été enregistré avec l'EC, en raison du très faible pouvoir d'oxydation de l'anode TiO<sub>2</sub>. Ils ont noté une valeur de 16% pour la photolyse directe et 38% pour la PC.
- An *et al.* ont étudié la dégradation de la Quinoline [8] et l'acide oxalique [9] avec une électrode tridimensionnelle de TiO<sub>2</sub>, en appliquant un potentiel de 30 V. Ces co-auteurs ont aussi montré que ces deux polluants se dégradent mieux dans le cas de la PEC avec des rendements de 93% et de 49% pour la Quinoline et l'acide oxalique, respectivement.

Tous ces travaux de recherche ont prouvé que la dégradation suit une cinétique de premier ordre et que le processus de la PEC est plus efficace que la PC ou l'EC pris séparément, indiquant qu'il y a un effet de synergie entre l'application du potentiel d'électrode et de la lumière UV.

Cependant, notre approche est probablement plus intéressante, car notre procédé est moins coûteux et simple d'utilisation, pouvant même être utilisé à une plus grande échelle. En effet, dans notre cas, un faible potentiel a été appliqué sur une électrode bon marché. Contrairement aux études citées, où il est question d'appliquer un grand potentiel de 30 V sur des électrodes plutôt coûteuses et difficiles à mettre au point. De plus, cette présente étude n'est que préliminaire et pour plus d'efficacité, les dimensions de la cavité de cette électrode (diamètre et profondeur), la pression de compactage de l'oxyde ainsi que la quantité utilisée doivent faire l'objet d'une optimisation dans une autre étude ultérieurement.

### IV.3.d. Schéma de dégradation de l'EG et de BM

Au regard des schémas de dégradation déjà proposés dans la littérature, nous suggérons le schéma de dégradation de l'EG et de BM, lors du processus de PEC, lequel est illustré dans la figure.IV.6.

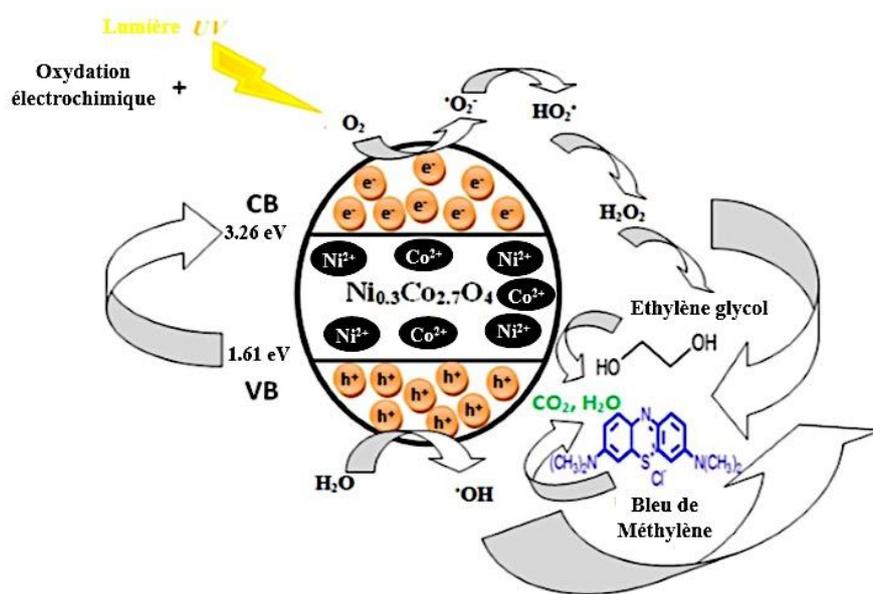


Figure.IV.6. Schéma de dégradation de l'EG et de BM lors du processus de PEC.

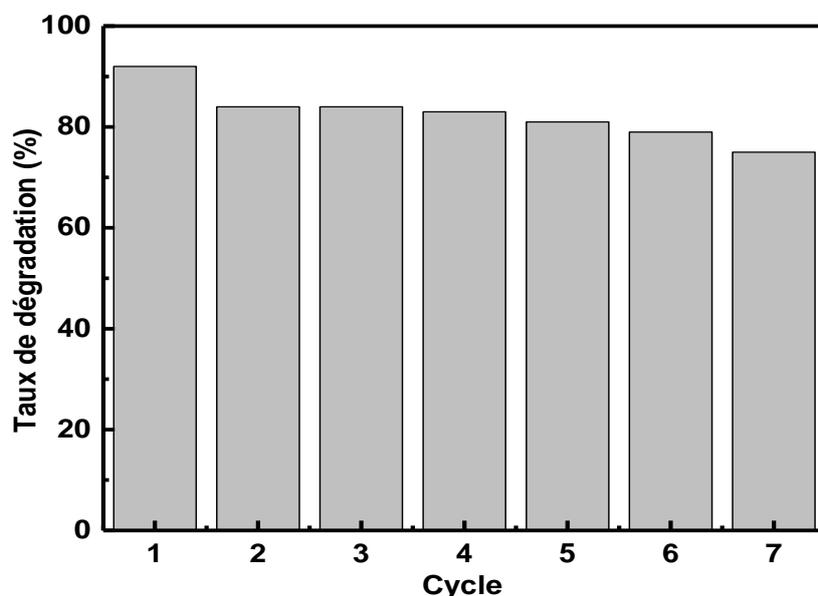
La figure.IV.6. illustre le schéma de dégradation de l'EG et de BM lors du processus de PEC. D'une manière générale, l'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  présente de bonnes propriétés catalytiques, probablement du fait qu'il absorbe la lumière UV-visible (section III.A.3.5.) et forme des paires d'électron-trous pour amorcer le processus de dégradation de l'EG et de BM (figure.IV.6). Le photon absorbé par les NPs d'oxyde permet de faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (BC). La présence des cations de métaux de transition ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ ) augmente l'efficacité de séparation de charge, permettant ainsi la génération d'avantage de paires électron-trous qui participent aux réactions redox [10-11].

De plus, les trous ( $\text{h}^+$ ) générés peuvent oxyder directement les contaminants adsorbés ou oxyder les molécules d'eau à la surface d'électrode pour créer des radicaux hydroxyles, ayant un très fort pouvoir oxydant [12]. Cependant, les photoélectrons ( $\text{e}^-$ ) éjectés vers la BC peuvent être directement acheminés dans le circuit électrique externe [12], ou réagir à leur tour avec des accepteurs d'électrons tel que l'oxygène adsorbé ( $\text{O}_2$  ads), pour former des espèces oxygénées réactives (EORs) (ex :  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , etc.) [13], ce qui empêcherait la recombinaison des paires électron-trous et augmenterait potentiellement l'efficacité photocatalytique du procédé

PEC [14]. Par ailleurs, le  $H_2O_2$  peut être produit par la réduction de l' $O_2$  dissout par application d'un potentiel de réduction approprié (processus électrochimique) à la surface de l'électrode. Ceci a pour effet d'amplifier d'avantage l'efficacité de dégradation des polluants [12].

### IV.3.e. Stockage et réutilisation de l'ECT

Pour vérifier la stabilité et l'efficacité des NPs d'oxyde Cl :  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  après leur stockage ainsi que leur réutilisation durant plusieurs cycles, des tests de dégradation ont été réalisés, dans les mêmes conditions citées précédemment (section IV.2.C.). Ceci a été effectué en utilisant des NPs stockées pendant 365 jours, depuis leur premier jour de synthèse. A la fin de chaque cycle d'utilisation, l'ECT a été rincée à l'eau distillée, séchée et ensuite immergée dans une nouvelle solution de BM à dégrader avec la même concentration de départ. Les résultats obtenus sont reportés sur l'histogramme de la figure.IV.7.



**Figure.IV.7.** Efficacité de l'ECT, contenant des NPs d'oxyde stockées pendant 365 jours, à dégrader le BM dans le cas de la PEC, en fonction du nombre de cycle de réutilisation.

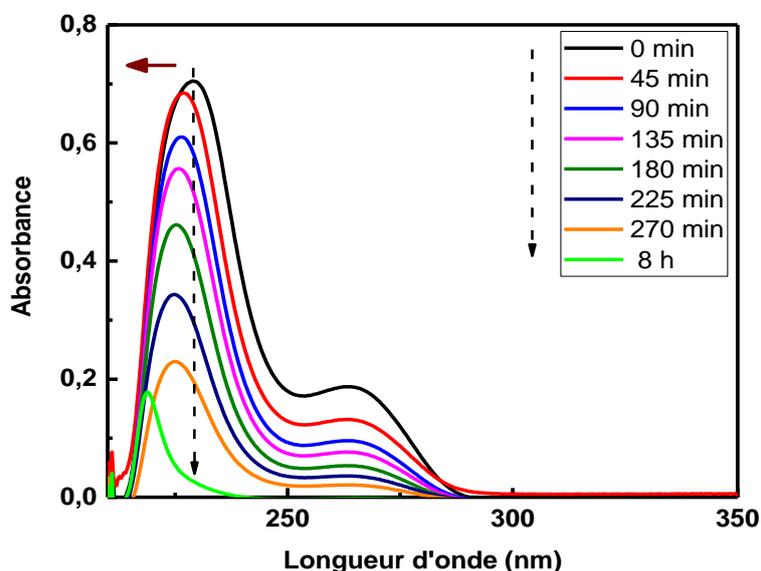
La figure.IV.7. indique que la même valeur du taux de dégradation (92%) a été obtenue que ce soit avec les NPs fraîchement préparées (section IV.3.b), ou bien avec celles stockées pendant 365 jours, démontrant ainsi la très bonne efficacité de l'oxyde, même après leur stockage à long terme. De plus, 75% de BM a été dégradé après 7 cycles de réutilisation de l'ECT, mettant en évidence l'efficacité de l'ECT à dégrader le BM après sa réutilisation successive. La faible diminution de l'efficacité (de 92% lors de la 1<sup>ère</sup> utilisation, jusqu'à 75% lors du 7<sup>ème</sup> cycle) est probablement dû à la perte de masse des NPs d'oxyde par diffusion vers la solution pendant

leur utilisation [15] et/ou dû à l'adsorption des intermédiaires formés à la surface de l'électrode, bloquant les sites actifs.

D'après ces résultats, les NPs d'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  sont très prometteuses pour la dégradation photoélectrocatalytique des deux contaminants pris comme modèles. Nous avons alors testé ces NPs pour dégrader l'Atrazine, en appliquant le processus PEC. Les résultats obtenus seront exposés dans la partie suivante.

### IV.4. Tests préliminaires de dégradation de l'atrazine

Ces tests, avec une concentration initiale de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , ont été effectués avec le processus de PEC, dans les mêmes conditions citées précédemment (section IV.2.C.). Cependant dans ce cas, afin d'éviter la diffusion des NPs, un autre type d'électrode de travail a été employé, à savoir une électrode en graphite de forme carrée ( $4 \text{ cm}^2$ ). Sur celle-ci  $160 \mu\text{L}$  du mélange catalytique Nafion/Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  a été déposé. Les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons prélevés à différents intervalles du temps, sont illustrés sur la figure.IV.8.



**Figure.IV.8.** Spectre UV de l'atrazine à différents intervalles de temps lors du processus de PEC.

La figure.IV.8. indique que l'absorbance de l'atrazine ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$ ) décroît d'une manière significative avec l'augmentation de la durée de traitement. Le spectre initial de l'atrazine présente un pic intense caractéristique, observé à une longueur d'onde  $\lambda$  de 229 nm, correspondant à une absorbance maximale, attribué à l'excitation d'un électron d'une orbitale

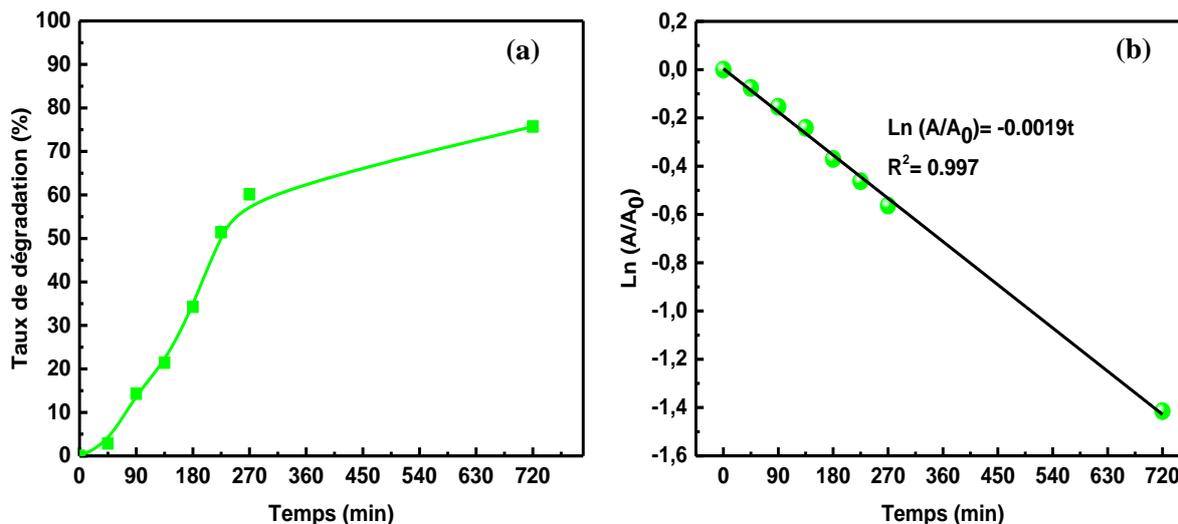
liante  $\pi$  vers une orbitale anti-liante  $\pi^*$  [16]. Alors que, la bande observée à 265 nm correspond à la transition électronique d'une orbitale non liante de l'atome d'azote, vers une orbitale liante  $\pi$  du cycle s-triazine [16]. Cette bande diminue progressivement avec le temps de traitement jusqu'à sa disparition complète après 12h. Tandis que, le pic apparu à 229 nm diminue avec le temps et subit un déplacement hypsochrome pour atteindre une valeur de 224 nm, après 270 min de traitement. Ce dernier pic disparaît après 12h de traitement et un nouveau pic apparaît à 218 nm.

### *Discussion*

Ce déplacement peut être associé à l'incorporation de groupements auxochromes (tels que  $-\text{OH}$  et / ou  $-\text{NH}_2$ ) dans le cycle s-triazine, modifiant ainsi la capacité de ce dernier à absorber la lumière. Par conséquent, ce changement de la position du pic est probablement dû à la formation de produits de substitution primaire, comme les intermédiaires hydroxylés issus de la réaction de déchloration-hydroxylation (comme le 2-hydroxyatrazine) et les dérivés désalkylés en raison de l'oxydation des chaînes latérales 4,6 (comme la di-éthyle atrazine ou la di-isopropyl atrazine). Ces composés ont été rapportés, comme intermédiaires dans la littérature, lors de la dégradation photocatalytique de l'atrazine avec le  $\text{TiO}_2$  [17-18]. Le nouveau pic formé à 218 nm après 12h peut correspondre à la formation des intermédiaires secondaires tels que l'ammeline, l'ammelide et l'acide cyanurique [19].

### **IV.4.a. Cinétique de dégradation de l'atrazine**

La cinétique de dégradation PEC de l'atrazine a été appréhendée par spectroscopie UV-visible comme expliqué dans le cas du BM et EG (paragraphe IV.2.C.). Les résultats obtenus sont exposés sur la figure.IV.9.a et b.



**Figure.IV.9. (a)** Taux de dégradation de l'atrazine en fonction du temps, dans le cas de la PEC ; **(b)** Tracé de  $\ln(A/A_0)$  en fonction du temps (réaction du 1<sup>er</sup> ordre) pour la PEC de l'atrazine.

La figure.IV.9.a. indique que le processus de dégradation de l'atrazine est très rapide au début du traitement (pendant les premières 90 min), puis il devient lent, avec un taux de dégradation de 75% après 12h.

D'après la figure.IV.9.b. la dégradation de l'atrazine, lors du processus de la PEC, se fait selon une cinétique de premier ordre, déjà rapportée dans la littérature [16,20]. De plus, une constante de vitesse ( $k$ ) de  $0,0019 \text{ min}^{-1}$ , a été calculée à partir de la pente de la droite de ( $\ln A/A_0$ ) en fonction du temps. En comparant cette valeur avec la littérature, il est à noter :

- que cette valeur est très proche de celle trouvée par Zhang *et al.* [21], dont la valeur est proche de  $0,0023 \text{ min}^{-1}$ , dans le cas de la photocatalyse (lumière visible) de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  d'atrazine par les NPs de  $\text{TiO}_2$  dopées par l'azote et le soufre (20 mg de NPs dans 20 ml de solution d'atrazine). Ces co-auteurs ont noté un taux de minéralisation de 43% après 6h de traitement.
- Lu *et al.* [22] ont enregistré un taux de dégradation de 66,8% et une valeur de  $K_{\text{app}}$  de  $0,018 \text{ min}^{-1}$ , lors de la PEC de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  d'atrazine avec une photoanode de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  dopés par 3,1% de bore, durant 60 min de traitement.
- Yola *et al.* [23] ont étudié la dégradation photocatalytique de l'atrazine ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) avec une lampe UV de 400 W, en utilisant  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ -BEW comme catalyseur. Ils ont rapporté un taux de dégradation de 94%, après 70 min de traitement. De plus, ces co-auteurs ont examiné l'effet de la quantité du catalyseur (de 0 à  $2 \text{ g.L}^{-1}$ ) sur le taux de dégradation de l'atrazine. Ils ont noté qu'en absence du catalyseur, la solution d'atrazine exposée à la lumière UV est stable et ne se dégrade pas. Cependant, la présence du

## Chapitre IV : Application pour la dégradation des polluants organiques

catalyseur avec des quantités croissantes fait augmenter le taux de dégradation avec un optimum de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalyseur. Cela est dû à l'augmentation du nombre des sites actifs.

### **IV.5. Conclusion**

Ce chapitre a été dédié à l'application des NPs d'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  pour tester leur pouvoir à dégrader trois polluants organiques. Il s'agissait d'immobiliser ces NPs sur une électrode fait maison (ECT) et de leur appliquer différentes conditions (lumière UV et/ou potentiel d'électrode).

Les résultats de cette étude sont très prometteurs. En effet, l'ECT contenant ces NPs présente un très fort pouvoir à dégrader l'EG et le BM, suivant une cinétique de 1<sup>er</sup> ordre et ce quel que soit les conditions de travail. Dans le cas du processus de PEC, l'efficacité atteint son maximum de 88% et de 92% pour l'EG et BM, respectivement. Ceci met en évidence l'effet synergique de la lumière UV et le potentiel d'électrode. En plus de son efficacité remarquable, l'ECT est réutilisable plus de 7 fois. Cette électrode est d'autant plus avantageuse, car elle a été élaborée d'une manière simple, peu couteuse, dont les dimensions sont ajustables.

Les tests préliminaires de dégradation de l'atrazine par la PEC, en utilisant du Nafion/NPs de Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  sur une électrode en graphite, ont démontré l'efficacité de cette électrode à dégrader ce contaminant connu par sa persistance, avec un taux de 75%, selon une cinétique de 1<sup>er</sup> ordre. Ces résultats sont très encourageants, cependant la durée de traitement reste assez élevée. Pour la réduire, il va falloir chercher d'autres conditions opératoires et/ou en optimisant l'électrode ECT.

### Référence bibliographiques

---

- [1] Wu X, Ling Y, Liu L and Huang Z 2009 Enhanced photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on smooth TiO<sub>2</sub> nanotube array and its impedance analysis J. Electrochem. Soc. **156** 65-71.
- [2] Zhao X and Zhu Y 2006 Synergetic degradation of rhodamine B at a porous ZnWO<sub>4</sub> film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis J. Environ. Sci. Technol. **40** 3367-3372.
- [3] Liu Z, Xu X, Fang J, Zhu X and Li B 2012 Synergistic degradation of Eosin Y by Photocatalysis and electrocatalysis in UV irradiated solution containing hybrid BiOCl/TiO<sub>2</sub> particles J. Water Air Soil Pollut. **223** 2783-2798.
- [4] An T C, Zhu X H and Xiong Y 2002 Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor J. Chemosphere **46** 897-903.
- [5] Matos J, Laine J and Herrmann J M 1998 Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon J. Appl. Catal. A **18** 281-291.
- [6] An T C, He Y F, Fang Y J, Jin X L and Chen H 2000 Synthesis and photocatalytic oxidation properties of Co(II)-tetra-[4-(p-toluenesulfonyloxy) phenyl] porphyrin J. Mol. Catal. A **159** 143-151.
- [7] Liu Y, Gan X, Zhou B, Xiong B, Li J and Dong C 2009 Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO<sub>2</sub> nanopore arrays electrode J. Hazard. Mater. **171** 678-683.
- [8] An T, Zhang W, Xiao X, Sheng G, Fu J and Zhu X 2004 Photoelectrocatalytic degradation of quinoline with a novel three-dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor J. Photochem. Photobiol. A. **161** 233-242.
- [9] An T, Li G, Zhu X, Fu J, Sheng G and Kun Z 2005 Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor Appl. Catal. A- Gen. **279** 247-256.
- [10] Causa M, De Jonghe-Risse J, Scarongella M, Brauer J C, Buchaca-Domingo E, Moser J E, Stingelin N and Banerji N 2016 The fate of electron-hole pairs in Polymer: fullerene blends for organic photovoltaics J. Nat. Commun. **7** 12556-12566.
- [11] Sardar S, Kar P, Remita H, Liu B, Lemmens P, Pal S K and Ghosh S 2015 Enhanced charge separation and FRET at heterojunctions between semiconductor nanoparticles and conducting polymer nanofibers for efficient solar light harvesting J. Sci. Rep. **5** 17313-17327.
- [12] Dagher R, Drogui P and Didier R 2012 Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications J. Photochem. Photobiol. A. **23** 41-52.
- [13] Macphee D E, Rosenberg D, Skellern M G, Wells R P, Duffy J A and Killham K S 2011 A tungsten oxide-based photoelectrocatalyst for degradation of environmental contaminants J. Solid State Electrochem. **5** 99-103.
- [14] Xie Y B and Li X Z 2006 degradation of Bisphenol A in aqueous solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted photoelectrocatalytic oxidation J. Hazard. Mater. B. **138** 526-533.
- [15] Wang H and Huang Y 2011 Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> J. Hazard. Mater. **191** 163-169.
- [16] Fernández-Domene R M, Sánchez-Tovar R, Lucas-granados B, Muñoz-Portero M J and García-Antón J 2018 Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO<sub>3</sub> nanosheets Chem.Eng. **350** 1114-1124.
- [17] Andersen J, Pelaez M, Guay L, Zhang Z, O'Shea K and Dionysiou D D 2013 NF-TiO<sub>2</sub> photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes J. Hazard. Mater. **260** 569-575.
- [18] Komtchou S, Dirany A, Drogui P, Delean N, El Khakani M A, Robert D, and Lafrance P 2016 Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO<sub>2-x</sub> photoanode Chemosphere **157** 79-88.
- [19] Chen C, Yang S, Guo Y, Sun C, Gu C and Xu B 2009 Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways J. Hazard. Mater. **172** 675-684.
- [20] McMurray T A, Dunlop P S M and Byrne J A 2006 The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO<sub>2</sub> films J. Photoch. Photobio. A **182** 43-51.

- 
- [21] Zhang Y, Honghai Wu H and Liu P 2014 Enhanced Transformation of Atrazine by High Efficient Visible Light-Driven N, S-Co doped TiO<sub>2</sub> Nanowires Photocatalysts Int. J. Photoenergy 2014 425836-425844.
- [22] Lu N, Zhao H, Li J, Quan X and Chen S 2008 Characterization of boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity Sep. Purif. Technol. 62 668-673.
- [23] Yola M L, Eren T and Atar N 2014 A novel efficient photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine Chem. Eng. J. 250 288-294.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Le présent travail a pour objectif la synthèse, caractérisation et immobilisation d'une série de NPs d'oxyde  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , et leur utilisation comme matériau d'électrode, afin d'éliminer des contaminants organiques.

La préparation de ce matériau par voie Sol-gel a été réalisée, en utilisant séparément différents précurseurs : les chlorures, les sulfates et les nitrates, ce qui nous a permis d'obtenir trois types d'oxydes, présentant d'intéressantes propriétés physico-chimiques, notamment électrocatalytiques, dont quelques-unes sont similaires et d'autres dépendent de la nature du précurseur employé.

En effet, quel que soit le type d'oxyde obtenu, des poudres fines mésoporeuses avec un PIE proche de 8,1, ont été obtenues et présentant une grande surface spécifique avec une distribution uniforme de la taille moyenne des pores d'environ de 2 nm. De plus, elles présentent toutes des isothermes d'adsorption/désorption du type IV et des hystérésis de type H1. Quant au matériau formé, à chaque fois, la même structure cristalline du composé souhaité a été obtenue, présentant deux bandes infra-rouge caractéristiques de la liaison Ni–O et Co–O à  $572\text{ cm}^{-1}$  et  $662\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. En outre, ces poudres absorbent la lumière dans un intervalle de longueur d'onde compris entre 200 nm et 800 nm, expliquant leurs propriétés photocatalytiques vis-à-vis de la RRO, comme cela a été confirmé lors de ce travail. De plus, elles présentent deux énergies de gaps directs à 1,61 eV (770,96 nm) et à 3,26 eV (380,75 nm), correspondant à la photoexcitation des électrons à partir des orbitales 2p de l'oxygène (bande de valence (BV)), vers les orbitales 3d du cobalt (bande de conduction (BC)).

Cependant, la nature du précurseur employé affecte considérablement, la taille moyenne des cristallites, la surface spécifique, la morphologie, la composition chimique et l'état de surface des NPs d'oxydes formées, ainsi quelques propriétés électrochimiques, surtout électrocatalytiques.

En effet, la taille moyenne des cristallites est estimée à 35, 52 et 65 nm pour l'oxyde N :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , S :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  et Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , respectivement. L'utilisation des nitrates et sulfates engendre une structure d'oxyde plus ou moins dense et inhomogène avec des collections d'agglomérats de NPs assemblés aléatoirement. De plus, celles-ci contiennent essentiellement des  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  dans leurs structures cristallographique. Tandis qu'avec les chlorures, un oxyde contenant principalement des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , a été obtenu et présentant une structure plutôt homogène sous forme pyramidale, dont la poudre présentant la plus grande surface spécifique estimée à  $56\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . De plus, cette structure contient une très petite quantité d'oxyde CoO.

## Conclusion générale

Concernant les propriétés redox, certes toute cette série d'oxyde présente une faible résistance de transfert de charge, une grande stabilité et de très bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO, mais leurs amplitudes sont différentes d'un type d'oxyde à un autre. En effet, les valeurs de  $R_{tc}$  suivent l'ordre suivant :

$$N : \text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4 .(167 \Omega) > S : \text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4 .(133 \Omega) > Cl : \text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4 (123 \Omega)$$

Plus généralement les propriétés de catalyse évaluées sont reportées sur le tableau ci-dessous

Réaction RRO	Cl : $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$	S : $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$	N : $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$
Electrons échangés	2,2	2,4	3
Pourcentage de $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	90	79	50
Fenêtre de potentiel (Volts)	[-0,4 à 0,4]	[-0,4 à 0,5]	[-0,4 à 0,5]

Ces résultats inédits n'ont pratiquement pas été rapportés dans la littérature. En plus, de sa sélectivité mettant en jeu 2 électrons, il apparaît que l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  engendre la plus grande quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et ce sur une large gamme de potentiel. Ces propriétés nous ont réconfortés dans le choix de l'utiliser afin d'éliminer les composés organiques, qui constitue le but ultime de notre travail.

Avant l'étude complète des propriétés catalytiques de la série d'oxyde, une 1<sup>ère</sup> étude a été réalisée avec une matrice de Ppy, qui en plus du but recherché, a permis d'observer les effets de la présence des NPs Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  dans le milieu réactionnel, sur l'électrodéposition du Ppy.

Le dépôt de ce polymère conducteur en absence des NPs d'oxyde a été réalisé avec la VC et GS, donnant lieu à un matériau de morphologie dite chou-fleur. Cependant, il semblerait que le film préparé par VC a une forme moins compacte que celui obtenu par GS. Toujours avec la VC, il semblerait que le polymère obtenu avec  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  est électriquement moins conducteur, que celui préparé à  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En présence de l'oxyde Cl :  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , la formation du Ppy n'est pas du tout inhibée, lors de la VC et de la GS. Bien au contraire, son obtention est favorisée, à la fois thermodynamiquement et même cinétiquement, aboutissant à un matériau de morphologie similaire à celle du Ppy seul, mais avec des agglomérats de plus petite taille. De plus, en mode GS, la structure est plus dense et plus compacte, que celle obtenue avec la VC. Toutes ces modifications suggèrent

## Conclusion générale

l'incorporation des particules dans la matrice, qui n'a été directement confirmé par XPS, qu'a posteriori, et aboutissant à la formation d'un matériau composite GC/Ppy(Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>). Cette étude, était un préalable indispensable dans le but d'étudier les propriétés électrocatalytiques de l'oxyde. Laquelle n'est possible que si les NPs d'oxyde sont immobilisées dans une matrice conductrice, comme celle adoptée c.-à-d. le Ppy. A condition que sa contribution soit négligeable. En effet, le Ppy ne présente pratiquement pas d'activité redox vis-à-vis de la RRO.

En dernier lieu, des résultats très prometteurs ont été obtenus, lors des tests de dégradation de l'EG et de BM, en utilisant l'électrode faite maison (ECT) contenant les NPs d'oxyde Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>. De plus, quel que soit le processus utilisé (EC, PC, PEC), une cinétique d'ordre 1 a été mise en évidence pour tous les contaminants étudiés. Cependant, par rapport à EC seul et PC seul, le processus PEC présente un rendement de dégradation nettement plus élevé, pouvant atteindre 88% et 92% pour l'EG et le BM, respectivement. Ceci est probablement dû à un effet de synergie entre le potentiel appliqué et l'exposition à la lumière UV de l'électrode. Nous avons essayé d'élargir notre étude pour dégrader l'atrazine par la PEC, à l'aide du Nafion / NPs de Cl : Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>, étalé sur une électrode en graphite. Un taux de dégradation de 75% a été obtenu. Cependant, la durée de traitement reste assez élevée. Par ailleurs, L'ECT maintient son efficacité de dégradation, même après 7 cycles de réutilisation, ce qui fait d'elle une électrode avantageuse.

Par ailleurs, les durées de traitement observées sont assez élevées, par rapport à celles de la littérature. Cependant, ceci est contrebalancé par l'utilisation d'une électrode bon marché et pouvant même être utilisée en continue et à plus grande échelle.

Comme perspective et dans l'optique de compléter ce travail, il va falloir identifier les sous-produits de dégradation. De plus, il est probable d'améliorer l'efficacité de cet oxyde, en faisant appel à la méthodologie de la recherche expérimentale, en optimisant les paramètres expérimentaux et ceux de la fabrication de l'électrode et de son remplissage, tout en tenant compte de l'aspect économique et hydrodynamique. Par ailleurs, il serait intéressant de tester le procédé PEC en continu, ou encore élargir la gamme de produits à tester, en incluant des contaminants issus de rejets réel, tels que les antibiotiques et la margarine.

# ANNEXES

# LES PUBLICATIONS



## Accepted Article

**Title:** The Effect of Heteroatom Doping on Nickel Cobalt Oxide  
Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Reduction Reactions

**Authors:** Jalal Ghilane, Celia Belkessam, Selma Bencherif, Mourad  
Mechouet, and Naima Idiri

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

**To be cited as:** *ChemPlusChem* 10.1002/cplu.202000436

**Link to VoR:** <https://doi.org/10.1002/cplu.202000436>

# The Effect of Heteroatom Doping on Nickel Cobalt Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Reduction Reactions

Celia Belkessam,<sup>[b]</sup> Selma Bencherif,<sup>[c,a]</sup> Mourad Mechouet,<sup>[c]</sup> Naima Idiri,<sup>[c]</sup> Jalal Ghilane<sup>\*[a]</sup>

[a] S. Bencherif, Dr J. Ghilane  
Chemistry department  
Université de Paris, ITODYS, CNRS  
F-75006 Paris, France  
E-mail: jalal.ghilane@univ-paris-diderot.fr

[b] C. Belkessam  
Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères  
Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdes  
35000 Boumerdes, Algeria

[c] S. Bencherif, Prof N. Idiri, Prof M. Mechouet  
Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux  
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou  
15000 Tizi-Ouzou, Algeria

**Abstract:** This work reports the synthesis of nickel cobalt oxides materials and their electrocatalytic performances toward the oxygen reduction and evolution reactions. Nickel cobalt oxides were synthesized using the sol-gel process with different precursors, nitrate, sulfate and chloride. The structural analyses display mesoporous and indicate the formation of nickel cobalt oxides spinel structure with a nanoparticles size ranging from 35 to 65 nm. Besides, the physico-chemical properties differ depending on the nature of the selected precursor's including the materials morphology and the chemical composition. The electrocatalytic investigations demonstrate that the catalytic activity toward ORR could be modulated between 2 and 4 electrons pathway depending on the used precursors. The Cl-NiCoO sample displays a selective 2 electron reduction of O<sub>2</sub>, with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production higher than 90%. Regarding the oxygen evolution reaction, the sample prepared using sulfate displays the highest performance with a low overpotential value (0.34 V) to drive a current density of 10 mA.cm<sup>-1</sup>. Overall, our results confirm that the precursor's chemical composition, used during the nanomaterials synthesis, leads to tune the electrocatalytic performances toward ORR and OER.

## Introduction

For decades, the society has faced several crucial problems including the need for energy production and storage technologies.<sup>[1]</sup> Within this context, several researches focused on investigating viable alternatives and innovative solutions for green and sustainable chemistry establishment.<sup>[2]</sup> Electrochemical based technologies are one of the proposed options to reach those requirements.<sup>[3]</sup> Therefore, several reviews have been devoted to the development of electrochemical energy storage and conversion devices.<sup>[4,5]</sup> The oxygen electrochemistry, including the oxygen reduction reaction (ORR) and the oxygen evolution reaction (OER), are the most studied reactions in energy conversion systems such as fuel cells, metal-air batteries and for environmental issues especially for waste water treatment.<sup>[6-8]</sup> However, these reactions are very slow and involve multiple electrons transfer steps and requires significant activation energy. Thus, a catalyst must be used to attain higher efficiencies. The ORR process occurs through 4-electrons generating water, or 2-electrons

reduction pathways with hydrogen peroxide as the main product.<sup>[9,11]</sup> The last process is less studied, even it allows to hydrogen peroxide production, which is one of the most important chemical products used in the industry, its production through the electrochemical ORR is less studied than the 4-electron pathway. Currently, platinum based materials and precious metal oxides (RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>) are the state of the art catalyst displaying superior ORR and OER activity, respectively.<sup>[12,13]</sup> Besides these materials, several catalysts have been investigated including the non-precious metals and carbon based materials, leading to reach performances comparable to Pt based materials and IrO<sub>2</sub>.<sup>[14,15]</sup> The development of inexpensive (non-noble), more active and stable nanocatalysts is a crucial task to achieve excellent ORR and/or OER performances. In addition, these materials should have a high specific surface area to provide rich active sites, suitable porous structure for efficient mass transport and good conductivity.<sup>[16]</sup>

Besides the classical electrocatalysts described above, transition metal oxides have attracted a wide attention due to their high stability, natural abundance, low cost, environmentally benign impacts and nontoxicity.<sup>[17,19]</sup> Different methods have been adopted to synthesis these materials, among them, the sol-gel chemistry, which is an attractive method since it has proven to be easy, low cost and successful soft approach frequently used to produce, at relatively low temperatures, a nanosized oxide powder, having usually a strong catalytic activity and relatively high stability.<sup>[20]</sup> Another advantage of the sol-gel route is the possibility to tune the precursor's solutions allowing the materials fabrication in a wide forms variety and properties, thus extending their potential applications. Yuan *et al.* report that the used cobalt precursor's nature affects strongly the materials electrochemical and the catalytic performances towards ORR.<sup>[21]</sup> Shaikh *et al.* have studied the different precursor's effects on the electrochemical properties of manganese oxide thin films prepared by successive ionic layer adsorption.<sup>[22]</sup>

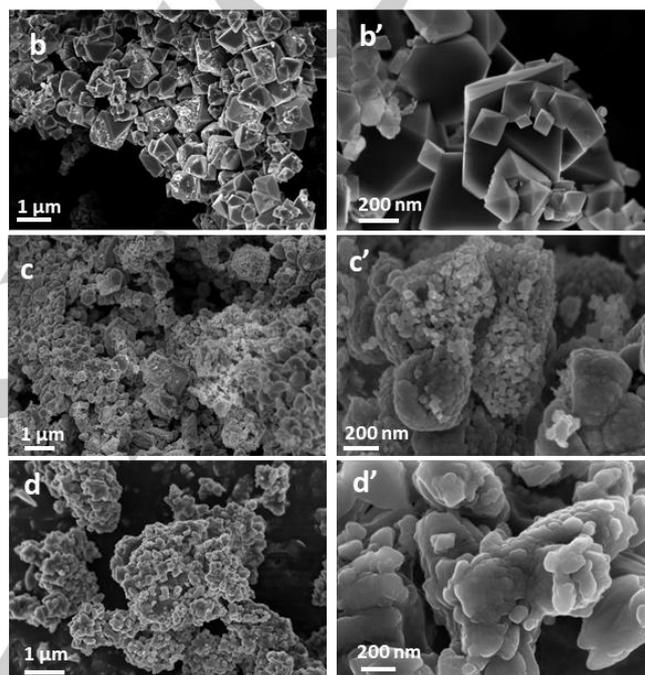
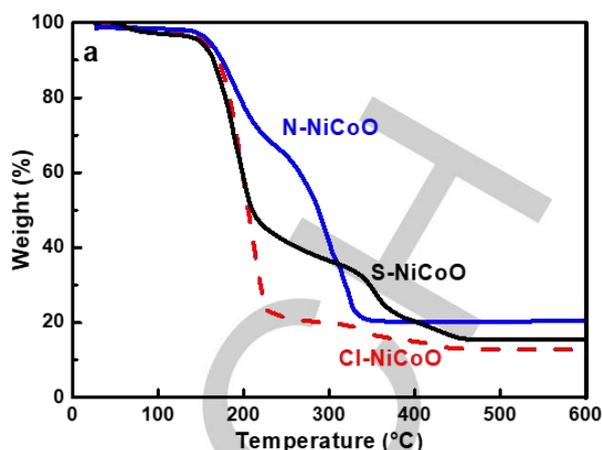
Recently, mixed transition metal oxides (MTMO) received an increase interest due to their electrochemical and electrocatalytic properties, leading to their use in various applications, including supercapacitors, metal air batteries and fuel cells.<sup>[23-26]</sup> Within this materials class, spinel nickel cobaltite oxide (Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) has been reported as a promising

materials.<sup>[17,18]</sup> Indeed, the generated materials provide several advantages including a high porosity and specific surface area. In addition, the presence of two transition metals (Ni and Co) provides to the composite with higher electrical conductivity and electrochemical activity. As an example, nickel cobalt oxides supported on different materials has been investigated as electrocatalyst for OER, ORR and as electrode materials in supercapacitor devices.<sup>[27,28]</sup> However, a little attention has been devoted to the electrochemical generation of hydrogen peroxide from the oxygen reduction using nickel cobalt oxides catalyst.

Herein, we report a systematic study on the used metallic precursors salts effects on the synthesized nickel cobalt oxide materials properties. As precursors, nickel and cobalt salts, charring the same anion nitrate, sulfate or chloride, were selected. The three synthesized nickel cobalt oxides were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transformer Infra-Red spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The surface analyses demonstrate the formation of spinel nickel cobalt oxides and that the Ni and Co oxidation states depend on the used precursor. In addition, the presence of metal chloride and metal sulfide on the annealed materials has been evidenced. Next, the electrocatalytic properties of the generated nickel cobalt oxides towards ORR and OER were evaluated. Our results demonstrate that the as-prepared nickel cobalt oxides exhibit a pronounced electrocatalytic activity towards ORR and OER. More interestingly, the material's electrocatalytic performances could be tuned depending on the used metallic salts anions.

## Results and Discussion

Thermogravimetric analyses (TGA) was first applied to investigate the thermal decomposition behavior on the dried nickel cobalt oxides powders generated using the three different precursors (Figure 1a).



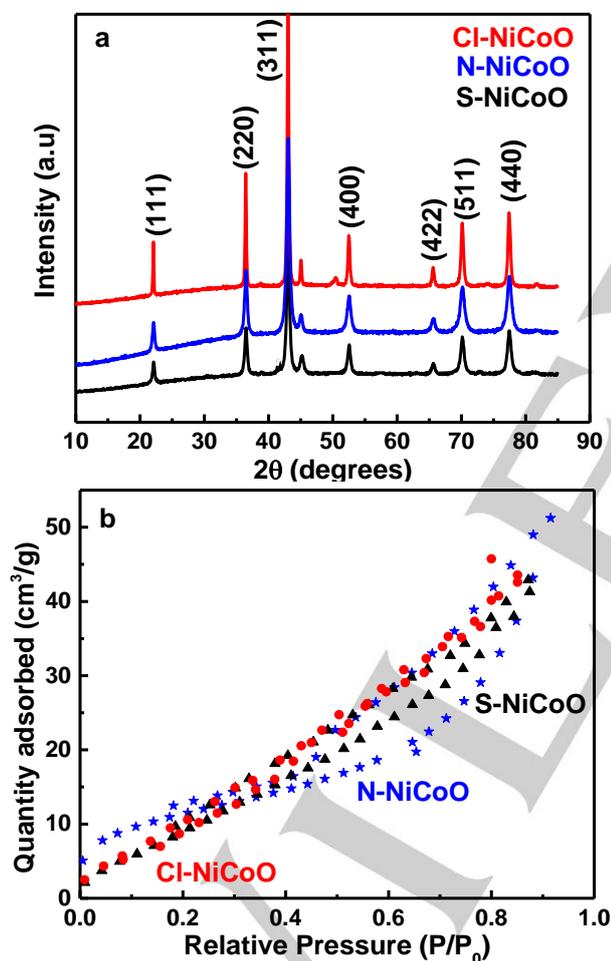
**Figure 1** (a) TGA profiles of the dried nickel cobalt oxides powders (using different precursors) and before the annealing step. Low- and high-magnification SEM images of the generated nickel cobalt oxides using different precursors and after annealing at 450 °C (b and b' Cl-NiCoO, c and c' N-NiCoO, d and d' S-NiCoO).

For the three samples two major weight loss steps are observed at 230 and 350 °C. The first loss indicates the hydroxide precursor's decomposition, while the second weight loss corresponds to the inorganic precursor's decomposition and CO<sub>2</sub> removal.<sup>[29, 30]</sup> For a temperature higher than 400 °C no significant weight loss was observed suggesting the precursor's total decomposition and the formation of the corresponding oxide phases. Based on the TGA results, the selected annealing temperature, in this work, was 450 °C for the three samples.

The synthesized nickel cobalt oxides morphologies are shown in Figure 1 b, c and d. The comparison of the SEM images clearly shows distinct structures depending on the precursor's nature. The oxide prepared using chloride salts exhibits homogenous pyramidal structured with angular faceted edges and a baseline

diameter ranged from 100 to 400 nm. In the case of nitrate salts, globular structure was observed having of porous and interconnected particles. The particles have different sizes ranged from 20 to 200 nm. For S–NiCoO, the surface is inhomogeneous and full of visible agglomerates, with a random connective particles collection, having different geometries and sizes, were observed. Although the annealing process for the all samples was performed at the same temperature 450°C, the SEM investigations reveal that the nature of the anion's in the metallic salts change drastically the generated materials morphology. Besides that, the SEM images suggest the presence of different porosity depending on the used precursor. Similarly, morphological changes have been reported for the manganese oxide prepared by acetate, chloride and sulfate precursors.<sup>[22]</sup>

Next, the generated materials were further characterized using XRD and BET methods. Figure 2a presents the X-ray diffraction (XRD) patterns of the nickel cobalt oxides obtained from various precursors.



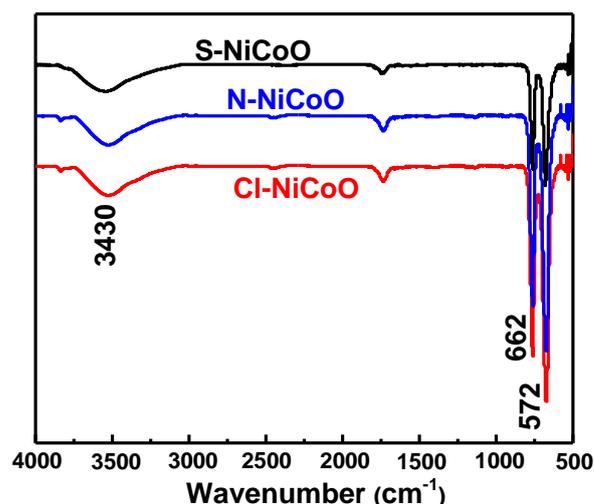
**Figure 2** (a) XRD patterns of the three generated nickel cobalt oxides. (b) Nitrogen adsorption/desorption isotherms.

All the samples display the same diffraction lines with four apparent characteristic peaks observed at  $2\theta$  about 22, 36.4, 42.8, which could be assigned to (111), (220), (311), and (400) plane, in a good agreement with the literature (JCPDS card no 73-1702).<sup>[31,32]</sup> Compared to the others published works, a small

peaks shift to lower angles was observed suggesting change in the lattice parameters. The sample prepared using Cl precursor displays an additional weak diffraction peak at  $50.5^\circ$  indicating the co-existence of a small amount of CoO (PDF 43-1004).<sup>[21]</sup> The XRD analysis indicates that the as-prepared material crystalline structure was not altered by varying the precursor's nature. However, the peaks sharpness changes as well as the intensity, suggesting the growth in the oxide's crystallites size from 35, 52 to 65 nm for N–NiCoO, S–NiCoO and Cl–NiCoO, respectively. The observed patterns confirm that the obtained nickel cobalt oxides have a spinel structure.<sup>[33,34]</sup> In this configuration, the nickel ions are positioned only at the octahedral sites, while the cobalt ions are dispersed over the octahedral and the tetrahedral sites and the oxygen atoms are situated in the faces.<sup>[35,36]</sup>

The structural characterization was complemented by the BET analysis. For all the samples, the adsorption/desorption isotherms, shown in Figure 2b, display the classic shape type IV isotherm shape and H1-type hysteresis.<sup>[37]</sup> The  $N_2$  uptake, for all the samples, starts at a relative pressure around 0.4 followed by a gradual increase, suggesting the presence of small pores size.<sup>[29]</sup> These oxides exhibit a high surface area with mesoporous nano-powders. For the three samples, similar pore size distribution is observed around 2 nm, which is ideal pore size dimension for ions and electrons diffusion within the materials.<sup>[38]</sup> Besides that, the highest measured BET surface area was found to be  $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  for the Cl–NiCoO while a value of 49 and  $41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  was observed for S–NiCoO and N–NiCoO, respectively. This tendency was also confirmed by the measured BJH surface area.<sup>[39]</sup> The BET surface area values are similar to those reported in the literature for nickel cobalt oxides material's annealed at temperature ranged from 400 to 550°C.<sup>[28,40]</sup>

The chemical and elemental compositions of the generated materials were investigated by FTIR and XPS spectroscopy. Figure 3 displays the FTIR spectra of the nickel cobalt oxides powders prepared from various precursors, after being annealed



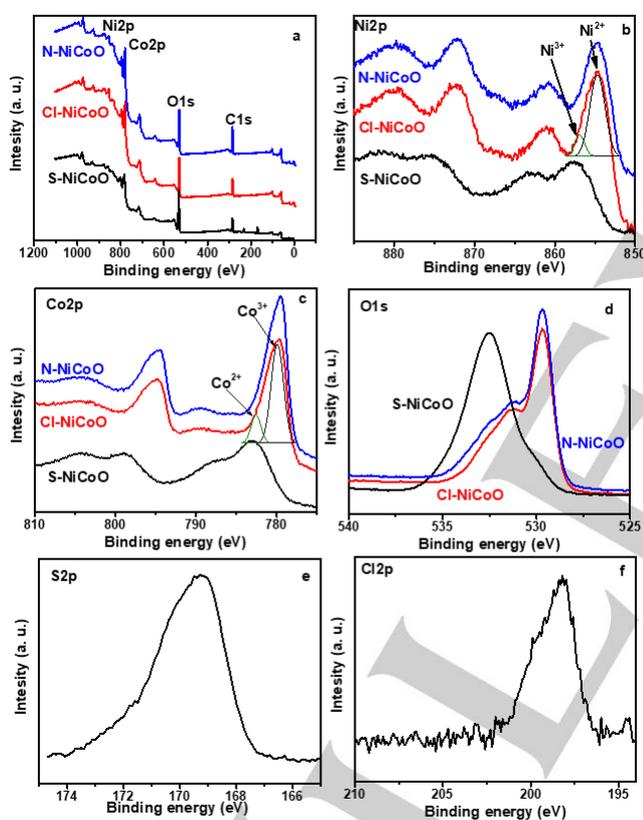
at 450°C.

**Figure 3** FTIR spectra of annealed nickel cobalt oxides.

The three investigated samples display the same FTIR spectra with two intense peaks located at 572, 662  $\text{cm}^{-1}$  and two broad peaks at 1626 and 3430  $\text{cm}^{-1}$ , which are a characteristic of the nickel cobalt oxide spinel structure formation.<sup>[40]</sup> These peaks at lower frequencies are assigned to the metal oxygen bond stretching vibrations of the Ni–O and Co–O, respectively.<sup>[41]</sup> They correspond to the metal ion that occupies the tetrahedral and octahedral sites in the spinel structure.<sup>[42,43]</sup> The broad peak at around 3430  $\text{cm}^{-1}$  and the peak at 1626  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the hydroxyl groups stretching and bending modes of physically absorbed water molecules.<sup>[43]</sup>

For all the samples, the absence of absorption peak in the range 1000–1500  $\text{cm}^{-1}$  and 1800–2500  $\text{cm}^{-1}$ , indicates the absence of carbon sources (C=O and C–H stretching-mode). This result suggests the complete decomposition of the precursors organic part at the selected annealing temperature (450°C).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed to investigate the surface compositions and chemical states of the generated nickel cobalt oxides. The corresponding results were presented in Figure 4.

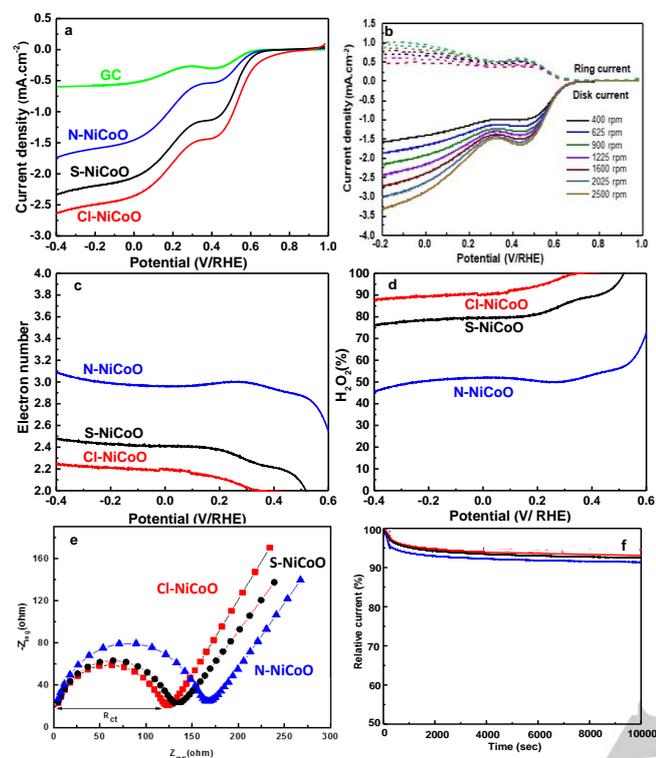


**Figure 4** (a) Survey XPS spectra of the three annealed nickel cobalt oxides (b) high XPS resolution spectra of Ni 2p, (c) Co 2p, (d) O 1s, (e and f) high XPS resolution spectra of S 2p and Cl 2p in S–NiCoO and Cl–NiCoO, respectively.

As shown in the XPS survey spectrum (Figure 4a), the signals of the elements Ni 2p, Co 2p and O 1s can be observed, demonstrating the existence of nickel, oxygen, and cobalt elements in the sample. The C1s signal is mainly due to the surface contamination. In addition, deep analysis of the XPS survey confirms the presence of C1s at the extreme surface (substrate contamination), as attested by the lack of background

change before and after the C1s signal. However, for the other elements O 1s, Co 2p and Ni 2p the background increases, after the corresponding peaks, due to the photoelectrons inelastic scattering suggesting the presence of those elements inside the material.<sup>[44]</sup> The core level spectrum of Ni2p was reported in Figure 4b and shows two different behaviors. The Ni2p spectra of the samples N–NiCoO and Cl–NiCoO display a peak at 854.6 eV corresponding to Ni2p<sub>3/2</sub> and a peak at 872 eV for Ni2p<sub>1/2</sub>, both peaks are followed by a satellite.<sup>[45]</sup> These peaks are assigned to the Ni<sup>2+</sup> oxidation state. The Ni2p spectra could be deconvoluted using two fitted peaks, with a major contribution from Ni<sup>2+</sup> and a minor contribution from Ni<sup>3+</sup> at 857 eV.<sup>[46,47]</sup> However, for the S–NiCoO sample, the main peak of Ni is located at 857 and 875 eV for Ni2p<sub>3/2</sub> and Ni2p<sub>1/2</sub>, respectively. Contrarily to the other samples, the predominant oxidation state is Ni<sup>3+</sup> and a small contribution of Ni<sup>2+</sup> is observed at 854.6 eV. Figure 4c shows the XPS Co2p high resolution spectra, for the three samples, with two major peaks and two satellites. Similarly to Ni2p, the samples N–NiCoO and Cl–NiCoO display the same shape and peaks position. Thus, the first peak is observed at a binding energy of 779.6 eV and the second is located at 794.5 eV.<sup>[48]</sup> The peak of Co2p<sub>3/2</sub> could be deconvoluted using two fitted peaks, with Co<sup>3+</sup> as a major oxidation state (at 779.6 eV) and a Co<sup>2+</sup> small contribution at 782 eV. However, for the S–NiCoO sample, the predominant peak is lactated at 782 eV assigned to Co<sup>2+</sup> associated to a small contribution of Co<sup>3+</sup>.<sup>[49,50]</sup> Overall, for the samples N–NiCoO and Cl–NiCoO, the predominant oxidation state within the nickel cobalt oxides material are Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup>, while for the S–NiCoO sample the Ni<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> are the main oxidation states. Besides, the O1s spectra for the N–NiCoO and Cl–NiCoO (Figure 4d) exhibit a major peak at 529.6 eV and two shoulders at higher binding energy 531.3 and 532.5 eV. The peak observed at 529.6 eV corresponds to the metal oxygen bond (M–O) and the shoulder observed at 531.3 eV is attributed to the defect sites with lowest oxygen coordination, while the oxygen at 532.5 eV is a signature of chemical and/or physical surface bonded water.<sup>[38, 51]</sup> Contrarily, the S–NiCo sample exhibits a main peak at 532.5 eV and a shoulder at lower energy of 529.6 eV. In addition to the major components, Cl, S and N elements were detected on the sample Cl–NiCoO, S–NiCoO and N–NiCoO, respectively. The S2p spectrum could be deconvoluted using two contributions at binding energy 168.2 and 170.5 eV confirming the presence of S–O bond in the sulfate form. In addition, the absence of peak at lower binding energy in the region from 161 to 164 eV suggests the absence of M–S bond. However, the peak of Cl2p is observed at binding energy lower than 200 eV indications the presence of metal chloride bond. Besides, the XPS analysis of the synthesized N–NiCoO does not show nitrogen peak, in the N1s XPs spectrum, in the region 405 to 410 eV highlighting the absence of nitrate form and thus the presence of adsorbed salt. These results indicate that the Cl, S and N could be considered as a doping element of the synthesized nickel cobalt oxides materials. The nickel cobalt oxide spinel structure has a general formula Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>. In the case of Cl–NiCoO and N–NiCoO, the XPS results reveal that the major oxidation states are Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> suggesting a x value higher than 0.6. While for S–NiCoO the main oxidation states are Ni<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> suggestion a value of x below 0.6 as well as the presence of sulfate.<sup>[32]</sup> The generated materials electrocatalytic activities toward the ORR were investigated. The LSV curves, on the RRDE disk

electrode, were performed in O<sub>2</sub>-saturated KOH (0.1 mol L<sup>-1</sup>) solution at 1600 rpm by scanning potential from 1 V to -0.4 V at 10 mV s<sup>-1</sup> scan rate (Figure 5a).

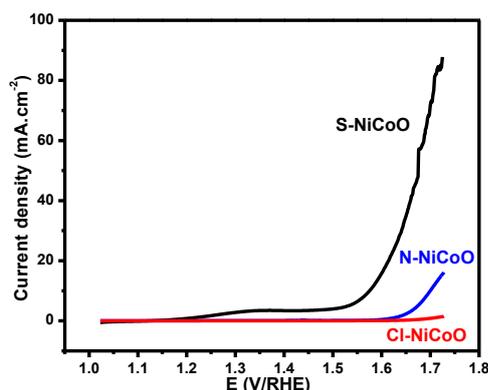


**Figure 5** ORR performances of the three nickel cobalt oxides samples Cl-NiCoO, N-NiCoO and S-NiCoO (a) LSV curves in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH solution at 1600 rpm and 10 mV s<sup>-1</sup> as a scan rate. (b) The RRDE LSV curves of Cl-NiCoO recorded at different rotation speed. (c) The electron number variation as function of the potential. (d) The variation of the hydrogen peroxide percentage versus the potential. (e) Electrochemical impedance spectroscopy of nickel cobalt oxides electrodes prepared with different precursors in 0.1 M KOH. (f) Variation of the relative current versus time in 0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH at an applied potential of 0.2 V/RHE.

Compared to the bare glassy carbon electrode and whatever the used precursor, the LSV's curves show clearly that the nickel cobalt oxides electrodes exhibit pronounced ORR electrocatalytic activity. For all investigated materials, the curves exhibit two reduction waves suggesting the presence of two consecutive electrons reduction steps, with the production of hydrogen peroxides during the first reduction. The LSV's comparison reveals that the onset ( $E_{\text{onset}}$ ) and half-wave ( $E_{1/2}$ ) potentials of the nickel cobalt oxides electrodes change depending on the used precursor. The electrocatalyst N-NiCoO displays the lowest performance with an onset potential at 0.6 V/RHE and a limiting diffusion current density at -1.7 mA.cm<sup>-2</sup>. The S-NiCoO shows an onset potential at 0.63 V and a maximum current density around -2.3 mA.cm<sup>-2</sup>. The sample Cl-NiCoO, shows the best performance as attested by the positive shift of the onset value measured at 0.8 V/RHE and a highest limiting current density (-2.5 mA.cm<sup>-2</sup>).

In order to get more insight about the different performances towards ORR, the transferred electrons numbers, as well as the hydrogen peroxide production amount (% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) were calculated as shown in Figure 5c and d, respectively. The results reveal

that the two previous parameters depend strongly on the used precursor's nature. Within a large potential range from -0.4 to 0.6 V, the ORR catalyzed by Cl-NiCoO proceeds preferentially through two-electrons-transfer reaction with a measured value around 2.2. For the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production, the efficiency is as high as 90% in the potential region from 0.2 to -0.2 V, and decreases slightly for lower potential reaching a value of 86% at -0.4 V. For the sample S-NiCoO the electrons transfer number is around 2.4 and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> percentage is varied between 70 to 80%, for a potential range from 0.2 to -0.4 V. However, the N-NiCoO displays an electrons transfer number around 3 and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> percentage is below 50%. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) investigation shows that the charge transfer resistance of Cl-NiCoO is 120 Ω, which is slightly smaller than those of S-NiCoO (134 Ω) and N-NiCoO (168 Ω), Figure 5e. All these results suggest that the Cl-NiCoO is an efficient electrocatalyst for the electrochemical oxygen reduction, through 2 electrons pathway, with high selective production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In addition, the precursor change leads to modulate the electrochemical reduction of oxygen from a preferential 2 electrons to a mixed 2 plus 2 electrons. Seemingly, the difference in the catalytic properties could be related to the change in the morphology as well as the presence of precursor anion which could act as doping element and thus affect the distribution of the active site.<sup>[52]</sup> The Cl-NiCoO shows a pyramidal structure with angular faceted edges and has the highest surface area, which may facilitate the oxygen diffusion to the electrocatalytic active sites. In addition, the presence of metal-chloride (as confirmed by XPS) could induce several effects, including an efficient oxygen adsorption and the intermediates species release through the electrostatic interactions and through the efficient O-O bond activation/cleavage. Furthermore, the presence of chloride anion at the extreme surface could participate in the oxygen solubility enhancement, thus, favors the oxygen adsorption and participate in the release of intermediates species through the electrostatic interactions.<sup>[53]</sup> The stability of the different nickel cobalt oxides electrodes was tested by recording the relative current variation as a function of time at a constant potential of 0.2 V during 10000 s (Figure 5f). All the tested materials display a large stability with a relative current up to 92% for a period up to 10000 s. During the first 1000 s, a slight decrease in the relative current is observed and then stabilizes at 95%, for a long period up to 10000 s. The Cl-NiCoO electrode was found to be slightly more stable than the two other electrodes. Besides the ORR, the OER is the reverse reaction which, has been extensively studied for water splitting and metal-air batteries.<sup>[54,55]</sup> In the literature, several works describe the bi-functional catalysts with an efficient catalytic activity toward the ORR and OER.<sup>[56,57]</sup> The as-prepared nickel cobalt oxides electrocatalytic activity towards OER was evaluated in alkaline solution. Figure 6 compare the OER linear sweep voltammetry curves of the three nickel cobalt oxides samples.



**Figure 6** OER of the three nickel cobalt oxides samples Cl–NiCoO, N–NiCoO and S–NiCoO. LSV curves recorded on the three nickel cobalt oxides sample in 0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH solution at a scan rate 10 mV.s<sup>-1</sup>.

The LSV's curves comparison shows the presence of catalytic activity towards the OER, for the samples N–NiCoO and S–NiCoO, while the Cl–NiCoO sample shows the lowest performance. Interestingly, the S–NiCoO displays the highest catalytic activity towards the OER, as attested by a lowest onset potential and a highest current density. The S–NiCoO LSV curve shows a small oxidation peak at 1.35 V, corresponding to the formation of Ni<sup>3+</sup> or Ni<sup>4+</sup> species.<sup>[58]</sup> As the XPS investigations demonstrate that in the S–NiCoO sample the predominant oxidation states is Ni<sup>3+</sup>, the observed oxidation peak would be attributed to Ni<sup>4+</sup>, which is known to be an active catalytic site for the OER.<sup>[59]</sup> The other important parameter for the OER is the over-potential value at current density of 10 mA.cm<sup>-2</sup>. This metric value is reached for an over-potential value of 0.340 V, which is comparable to the best performance of other nickel cobalt oxides reported in the literature.<sup>[32,40,60]</sup> Recently, heteroatoms (S, N, P) doped transition metal have been reported to be an efficient approach for enhancing the catalytic activities.<sup>[61,62]</sup> The pronounced OER performance is linked to the main Ni<sup>3+</sup> oxidation state of Ni on S–NiCoO and also to the presence of sulfide which increase the number of active sites, change the chemical as well as the coordination of Ni/Co.<sup>[63]</sup>

## Conclusion

In summary, several nickel cobalt oxides were prepared using three different metallic salts with nitrate, sulfite and chloride as anions. The generated materials were annealed at the same temperature 450 °C. Next, the different materials characterizations confirm the formation of nickel cobalt oxides spinel structure and similar XRD patterns were obtained. However, change in the morphology and the physicochemical properties, including the surface area and the pore size were observed, depending on the used precursor. In addition, the XPS investigations reveal that the Ni and Co oxidation states were found to be depending on the used precursors. Interestingly, the sulfate anion, used as precursor, shows a predominant Ni<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup>, while the others anions present Ni<sup>2+</sup>

and Co<sup>3+</sup>, as the main oxidation states. Next, the as-prepared nickel cobalt oxides catalytic performance towards the ORR and OER were investigated. As a result, the nanomaterials display a preferential oxygen reduction through a 2 electrons pathway in the following order Cl–NiCoO, S–NiCoO and N–NiCoO. However, for the OER, the S–NiCoO sample displays the highest electrocatalytic performance. Overall, this work demonstrates that changing the precursor's nature makes possible to tune the nickel cobalt oxide catalyst electrochemical performance. We anticipate that this strategy could be extended to others mixed transition metal oxides and could lead to the development of an efficient electrocatalyst but also for a bi-functional electrocatalyst.

## Experimental Section

### Chemicals

The used precursors for the nanomaterials synthesis were, Ni(NO<sub>3</sub>), Co(NO<sub>3</sub>), Ni(SO<sub>4</sub>), Co(SO<sub>4</sub>), NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> which are supplied from Merck. Citric acid was provided from Sigma-Aldrich. Potassium hydroxide (KOH) from BiochemChemopharma) was used as supporting electrolyte for the electrochemical measurements.

### Nickel cobalt oxides Synthesis

In this work, three different nickel cobalt oxides were synthesized using relatively similar procedure as reported in our previous work.<sup>[40]</sup> Briefly, 9 g of Co(SO<sub>4</sub>) and 1 g of Ni(SO<sub>4</sub>) were dissolved in 10 ml of distilled water and continuously stirred for 30 min. Next, a solution containing 14.85 g of citric acid, dissolved in 20 ml of distilled water, was added drop-wisely and a pink suspension solution was slowly formed. The mixture was then stirred for 2 h at room temperature before heating at 80 °C until a pink gel is formed. The latter was dried at 100 °C, for 3 h before being annealed for 2 h at 450 °C to obtain the final nickel cobalt oxide powder. Similar procedure was followed using the mixture Ni(NO<sub>3</sub>)/Co(NO<sub>3</sub>), and NiCl<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub>, to obtain different samples labeled as Cl–NiCoO, N–NiCoO and S–NiCoO.

### Material characterizations

X-ray diffraction (XRD) was used for the powders crystal phases identification and crystallites size estimation. The measurements were performed using a diffractometer (XPRT PRO, Cu K $\alpha$  radiation  $\lambda=1.5418$  Å). The XRD profile was measured in 2 $\theta$  range 10°–90° with a step width of 0.02° and collection time of 5 s. The generated materials specific surface area was estimated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation, after nitrogen adsorption measurement at 77.3 K, using a Quanta chrome NovaWin ©1994–2010, connected to Quanta chrome Instruments v11.0. Before the adsorption-desorption isotherm measurements, the samples were out gassed at 120 °C for 12 h. FTIR spectra were carried out using a Jasco 6300 spectrometer operating in ATR mode, with a wave number range of 4000–400 cm<sup>-1</sup>. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis were performed using a Thermo VG Scientific ESCALAB 250 system, fitted with a micro focused, monochromatic Al K $\alpha$  (h $\nu$  = 1486.6 eV). The nickel cobalt oxides morphologies and the microstructure were investigated using a Philips LS30 scanning electron microscope (SEM).

### Electrochemical measurements

The electrocatalytic tests, of the synthesized nickel cobalt oxides generated with different precursors, were performed using a conventional three-electrode cell. A graphite rod and saturated calomel electrode

(SCE) were used, as a counter and a reference electrode, respectively. The electrochemical measurements were performed in oxygen saturated aqueous electrolytic solution containing 0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH. All the potentials have been converted to the reference hydrogen electrode (RHE). The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed in the frequency range 100000 to 1 Hz. The working electrode was a rotating ring disk electrode (RRDE) (E7R9 series®), from Pine Research Instruments and monitored by CHI920C bipotentiostat® (CH Instruments, Austin, Texas).

The catalytic ink was prepared by dispersing under ultrasonication 1 mg of the nickel cobalt oxide with 380 μL of absolute ethanol, followed by the addition of 20 μL of Nafion® 117 solution (Sigma Aldrich). After that, 10 μL of the catalytic solution was drop casted onto the RRDE glassy carbon (GC) part with an estimated catalyst loading of 0.1 mg cm<sup>-2</sup>. The catalysts electrochemical performances were evaluated using linear sweep voltammetry (LSV) at a scan rate 10 mV s<sup>-1</sup>. The exchanged electrons number and the hydrogen peroxide production amount were evaluated using the following equations:

$$n_e = \frac{4I_D}{I_D + I_R / N} \quad \%H_2O_2 = \frac{200 * I_R / N}{I_D + I_R / N}$$

Where  $I_D$  is the faradic disk current and  $I_R$  is the corresponding faradic ring current and  $N = 0.37$  is the collecting efficiency.

## Acknowledgements

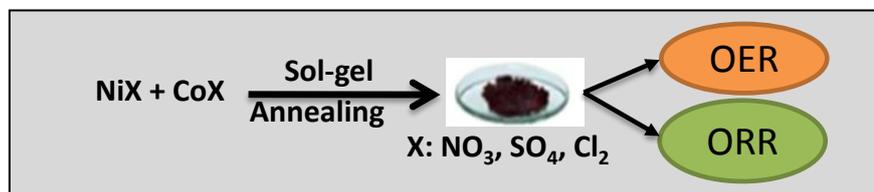
The authors thank Dr. Philippe Decorse for performing the XPS measurements. Special thanks to Mr Taher MERZOUK for BET analyses. C. Belkessam thanks the University of M'Hamed BOUGARA de Boumerdes, Algeria for the financial support of the exchange student program. S. Bencherif thanks the program Profas B+ and Campus France for the financial support.

**Keywords:** electrochemistry • heteroatom doping • nickel cobalt oxide • oxygen reduction reaction • oxygen evolution reaction

- [1] Z. L. Wang, D. Xu, J. J. Xu, X. B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746–7786.
- [2] X. Zou, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5148–5180.
- [3] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- [4] M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594–3657.
- [5] N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365.
- [6] Y. Bu, O. Gwon, G. Nam, H. Jang, S. Kim, Q. Zhong, J. Cho, G. Kim, *ACS Nano* **2017**, *11*, 11594–11601.
- [7] J. Wang, Y. Gao, D. Chen, J. Liu, Z. Zhang, Z. Shao, F. Ciucci, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 364–371.
- [8] J. Yu, Y. Zhong, X. Wu, J. Sunarso, M. Ni, W. Zhou, Z. Shao, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800514.
- [9] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2168–2201
- [10] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962–6984.
- [11] Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7021–7029.
- [12] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 81–87.
- [13] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772.
- [14] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1404–1427.
- [15] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904–3951.
- [16] E. Rios, S. Abarca, P. Daccarett, H. Nguyen Cong, D. Martel, J. F. Marco, J. R. Gancedo, J. L. Gautier, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4945–4954.
- [17] A. K. Yedluri, H. J. Kim, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 1115–1122.
- [18] F. Song, L. Bai, A. Moysiadou, S. Lee, C. Hu, L. Liardet, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7748–7759.
- [19] L. Han, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9266–9291.
- [20] M. Fu, Y. Li, S. Wu, P. Lu, J. Liu, F. Appl. Surf. Sci. **2011**, *258*, 1587–1591.
- [21] X. Yuan, X. X. Hu, X. L. Ding, H. C. Kong, H. D. Sha, H. Lin, W. Wen, G. Shen, Z. Guo, Z. F. Ma, Y. Yang, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 478–489.
- [22] A. A. Shaikh, M. R. Waikar, R. G. Sonkawade, *Synth. Met.* **2019**, *247*, 1–9.
- [23] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 79–84.
- [24] G. Gupta, K. Selvakumar, N. Lakshminarasimhan, S. M. S Kumar, M. Mamlouk, *J. Power Sources* **2020**, *461*, 228131
- [25] L. Zhou, D. Zhao, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 745–748.
- [26] J. S. Hong, H. Seo, Y. H. Lee, K. H. Cho, C. Ko, S. Park, K. T. Nam, *Small Methods* **2020**, *4*, 3.
- [27] (a) F. Lu, M. Zhou, Y. Zhou, X. Zeng, *Small* **2017**, *13*, 1701931. (b) G. Zhang, B. Y. Xia, X. Wang, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2408–2412. (c) L. Ma, H. Zhou, Y. Sun, S. Xin, C. Xiao, A. Kumatani, T. Matsue, P. Zhang, S. Ding, F. Li, *Electrochimica Acta* **2017**, *252*, 338–349.
- [28] (a) H. B. Wu, H. Pang, X. W. D. Lou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3619–3626. (b) A. Ashok, A. Kumar, J. Ponraj, S. A. Mansour, F. Tarlochan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 16603–16614. (c) Y. Li, G. Cheng, Z. Zhou, X. Liao, S. Han, F. Ye, M. Sun, L. Yu, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4429–4436.
- [29] G. Rajeshkhanna, E. Umeshbabu, P. Justin, G. R. Rao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 12303–12314.
- [30] D. P. Dubal, P. Gomez-Romero, B. R. Sankapal, R. Holze, *Nano Energy* **2015**, *11*, 377–399.
- [31] N. Padmanathan, S. Selladurai, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 8341–8349.
- [32] M. Cui, X. Ding, X. Huang, Z. Shen, T. L. Lee, F. E. Oropeza, J. P. Hofmann, E. J. M. Hensen, K. H. L. Zhang, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7618–7625.
- [33] M. Lenglet, R. Guillet, J. Dürr, D. Gryffroy, R. E. Vandenberghe, *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 1035e9.
- [34] J. Du, G. Zhou, H. Zheng, C. Cheng, J. Ma, W. Wei, L. Chen, T. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7405–7409.
- [35] H. W. Wang, Z. A. Hu, Y. Q. Chang, Y. L. Chen, H. Y. Wu, Z. Y. Zhang, Y. Y. Yanga, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10504–10511.
- [36] L. Shen, Q. Che, S. Li, X. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2630–2637.
- [37] F. H. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids. London: Academic Press; 1999.
- [38] P. Syedvali, G. Rajeshkhanna, E. Umeshbabu, G. U. Kiran, G. R. Rao, P. Justin, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 38407–38416.
- [39] J. Zho, Y. He, Z. Chen, X. Zheng, X. Han, D. Rao, C. Zhong, W. Hu, Y. Deng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 4915–4921.
- [40] a) E. Umeshbabu, G. Rajeshkhanna, G. R. Rao, *Int. J. Hydrogen energy* **2014**, *39*, 15627–15638. b) C. Belkessam, M. Mechouet, N. Idiri, A. Kadri, N. Djelali, *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 105032.
- [41] H. Guan, C. Shao, Y. Liu, N. Yu, X. Yang, *Solid State Commun.* **2014**, *131*, 107–109.
- [42] W. Luo, H. Xianluo, Y. Sun, Y. J. Huang, *Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8916–8921.

- [43] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806–4814.
- [44] S. Bouden, A. Dahi, F. Hauquier, H. Randriamahazaka, J. Ghilane, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36708.
- [45] X. Yu, Z. Sun, Z. Yan, B. Xiang, X. Liu, P. Du, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20823–20831.
- [46] J. Tian, J. Chen, J. Liu, Q. Tian, P. Chen, *Nano Energy* **2018**, *48*, 284–291.
- [47] Y. Zhang, H. Wang, B. Liu, X. Zhao, Y. Wei, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *504*, 144598.
- [48] Y. Zhang, B. Wang, F. Liu, J. Cheng, X. W. Zhang, L. Zhang, *Nano Energy* **2016**, *27*, 627–637.
- [49] S. Wang, M. Chen, Y. Xie, Y. Fan, D. Wang, J. J. Jiang, Y. Li, H. Grutzmacher, C. Y. Su, *Small* **2016**, *12*, 2365–2375.
- [50] H. Geng, Y. Guo, X. Ding, H. Wang, Y. Zhang, X. Wu, J. Jiang, J. Zheng, Y. Yang, H. Gu, *Nanoscale* **2016**, *8*, 7688–7694.
- [51] C. Guan, X. Liu, W. Ren, X. Li, C. Cheng, J. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602391.
- [52] K. Imran, K. Ramya, P. C. Ghosh, A. Sarkar, N. Rajalakshmi, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 7811–7822.
- [53] T. N. Pham-Truong, T. Petenzi, C. Ranjan, H. Randriamahazaka, J. Ghilane, *Carbon* **2018**, *130*, 544–552.
- [54] Y. Li, S. Chen, D. Xi, Y. Bo, R. Long, C. Wang, L. Song, Y. Xiong, *Small* **2018**, *14*, 1702109.
- [55] A. Seong, J. Kim, O. Kwon, H. Y. Jeong, R. J. Gorte, J. M. Vohs, G. Kim, *Nano Energy* **2020**, *71*, 104564.
- [56] T. N. Pham-Truong, H. Randriamahazaka, J. Ghilane, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 869–875.
- [57] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, L. Dai, *Nat. Nanotech.* **2015**, *10*, 444–452.
- [58] X. Lu, C. Zhao, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6616–6623.
- [59] M. W. Louie, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12329–12337.
- [60] C. Zhu, D. Wen, S. Leubner, M. Oschatz, W. Liu, M. Holzschuh, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7851–7854.
- [61] S. Lalwani, A. Joshi, G. Singh, R. K. Sharma, *Electrochimica Acta* **2019**, *328*, 135076.
- [62] M. A. R. Anjum, M. D. Bhatt, M. H. Lee, J. S. Lee, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8861–8870.
- [63] M. Gao, L. He, Z. Y. Guo, Y. R. Yuan, W. W. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 443–450.

## Entry for the Table of Contents



This work advances the investigation of precursor's impacts on the electrocatalytic performances of the generated nickel cobalt oxides. A series of materials have been synthesized with different precursors, nitrate, sulfate and chloride. The electrocatalytic investigations confirm that the precursor's chemical composition lead to tune the electrocatalytic performances toward ORR and OER.

WILEY-VCH

Accepted Manuscript



## PAPER

Cyclic voltammetry and galvanostatic effect on prepared Polypyrrole/ $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  for  $\text{O}_2$  electrocatalysisRECEIVED  
30 September 2019REVISED  
19 November 2019ACCEPTED FOR PUBLICATION  
27 November 2019PUBLISHED  
11 December 2019Celia Belkessam<sup>1</sup>, Mourad Mechouet<sup>2</sup> , Naima Idiri<sup>2</sup>, Jalal Ghilane<sup>3</sup> and Nacer-Eddine Djelali<sup>1</sup><sup>1</sup> Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères, Département de Chimie, Faculté des Sciences de l'université M'Hamed BOUGARA, Boumerdes, Algeria<sup>2</sup> Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), Département de Chimie, Faculté des Sciences de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, Algeria<sup>3</sup> Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, SIELE Group, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75013, Paris, FranceE-mail: [mechouetmourad@yahoo.fr](mailto:mechouetmourad@yahoo.fr)

Keywords: cyclic voltammetry, galvanostatic, hybrid electrode, electrocatalytic activity, peroxides

**Abstract**

$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  oxide embedded Polypyrrole (Ppy) thin films were successfully synthesized over glassy carbon disk (GC) part of rotating ring disk electrode (RRDE) by two different electropolymerisation route i.e. galvanostatic (GS) and multi-cyclic voltammetry (CV), from a solution containing  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  pyrrole (Py) and  $7 \text{ g L}^{-1}$  of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ . The Ppy electrodeposition signal has been studied by varying two parameters i.e. the oxide nanoparticles (NPs) presence and the preparation method. In addition, the obtained hybrid electrode morphology, stability especially in methanol presence, and electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR) have been also investigated. The results reveal that the obtained films properties have been affected by the used route and furthermore by the oxide addition. The CV shape was maintained in the NPs presence, however the reversibility behavior was better, since the potential gap between doping/dedoping processes became closer and its corresponding currents are significantly risen. The two synthesis methods lead to hybrids electrodes with pronounced ORR electrocatalytic activity. Thus, the GS obtained material exhibits a weak selectivity regarding electrons exchanged number and the  $\text{H}_2\text{O}_2$  produced amount was only about 50%. However, these interesting properties were enhanced i.e. mainly 2 electrons were exchanged by producing 96% of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , when the composite electrode was prepared by CV route. Moreover, this catalyst has good stability, as well as a higher tolerance to methanol for relative long time. Therefore, the CV method can be very useful on conducting polymer/NPs materials synthesis for environmental applications requiring peroxides use.

**1. Introduction**

Nowadays, polymer nanocomposites (PNCs) prepared by electrocatalyst NPs dispersion through an electronically conductive polymer (ECP) matrix, are widely used as electrocatalytic systems for various reactions, due to their many advantages, such as low cost, environmental stability, light weight, and unique properties [1–4]. Ppy was the choice material owing to its merits over other ECPs, particularly for its non-toxic properties [5], high electronic conductivity [6] electropolymerization easiness from both aqueous and organic solvents by chemical and electrochemical methods [7].

There are at least four methods to prepare Ppy/NPs, including simple blending, *in situ* polymerization, one-step chemical method, and electrochemical deposition [8, 9]. The latest can be performed potentiodynamically or galvanostatically and leads to a large Ppy film uniformly deposited on the electrode surface, which makes it one reliable method on Ppy/NPs preparation for industrial applications. The galvanostatic electrodeposition technic was commonly used in similar studies [10–12], since it is easy to control the polymer thickness reproducibility. Thus, by using this technic, a modified electrode based on GC/Ppy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) NPs exhibiting a very good electrocatalytic activity toward the ORR, have been prepared during our previous study

[13]. However, when the reaction is in progress, the ECP polymerization efficiency can be reduced [14], which alters the polymer conducting properties. This is probably caused by no controlled potential, which may increase and can promote side reactions. However, monitoring the electrode potential [15] is possible with potentiodynamic techniques, among which the CV is the most popular. Even this method was rarely used in similar studies; it can provide much information about the polymer growing properties [16] with versus without NPs, through a possible electrochemical signal change, induced by the oxide incorporation into the Ppy matrix. In addition, the formed materials properties can be influenced by the preparation voice [17–19]. For this purpose, a comparative study between these two different techniques has been carried out. Thus, with versus without adding  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  to Py electrolyte solution, electropolymerization was performed by CV method with a rate of  $500 \text{ mV s}^{-1}$  and by GS route by applying a current density ' $j$ ' of  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  during 200 s. The synthesized electrodes with the two different methods were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and their electrocatalytic activity toward the ORR was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by linear sweep voltammetry (LSV) using RRDE. Finally, the electrocatalysis stability and durability was checked by chronoamperometry, especially in the methanol presence during 1000 s.

## 2. Experimental

The electrochemical experiments were performed with conventional three-electrode cell containing KCl ( $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ ) from Sigma-Aldrich. A platinum (Pt) grid and saturated calomel electrode (SCE) were used, as counter and reference electrode, respectively. For the calculations, the potentials measured values have been converted to the reference hydrogen electrode (RHE). During all this study, a RRDE (E7R9 series<sup>®</sup>) from Pine Research Instruments was used as working electrode and monitored by CHI920C bipotentiostat<sup>®</sup> (CH Instruments, Austin, Texas). Actually, this electrode contains two working electrodes i.e. disk and ring made of GC and Pt, respectively. The Ppy preparation with and without NPs, was achieved on the disk. After film deposition, the resulting electrode signal was employed to evaluate the electrons exchanged number. While, the ring signal was only used to assess  $\text{H}_2\text{O}_2$  produced amount. The Py electropolymerization, purchased from Sigma-Aldrich ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ), in the absence and oxide presence ( $7 \text{ g L}^{-1}$ ), was performed at room temperature with CV by scanning potential from 1.5 V to  $-0.5 \text{ V}$  until reaching 25 cycles. In the same conditions, another composite electrode was synthesized galvanostatically by applying ' $j$ ' equals  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  during 200 s. The  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  oxide catalyst preparation and characterization details employed in this study have already been described elsewhere [10]. Prior every trial, the solution was deoxygenated by nitrogen bubbling for 15 min and maintained under it during the acquisition. Once the films have been deposited on the RRDE disc, the electrocatalytic performance's test was done by immersing it in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH solution (from Biochem-Chemopharma), bubbled with highly purified oxygen. So, The electrons exchanged number was evaluated from the disk current (equation (2)) [20] by using LSV measurement at a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$  and the  $\text{H}_2\text{O}_2$  formed amount was determined from the ring current (equation (1)), by applying constant potential of 1.2 V.

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{200 * IR/N}{ID + IR/N} \quad (1)$$

$$\text{Electron number} = \frac{4ID}{ID + IR/N} \quad (2)$$

where ID is the faradic disk current, IR is the corresponding faradic ring current and  $N = 0.37$  is the collecting efficiency.

The ORR current was determined by subtracting the  $\text{N}_2$  current from the  $\text{O}_2$  current.

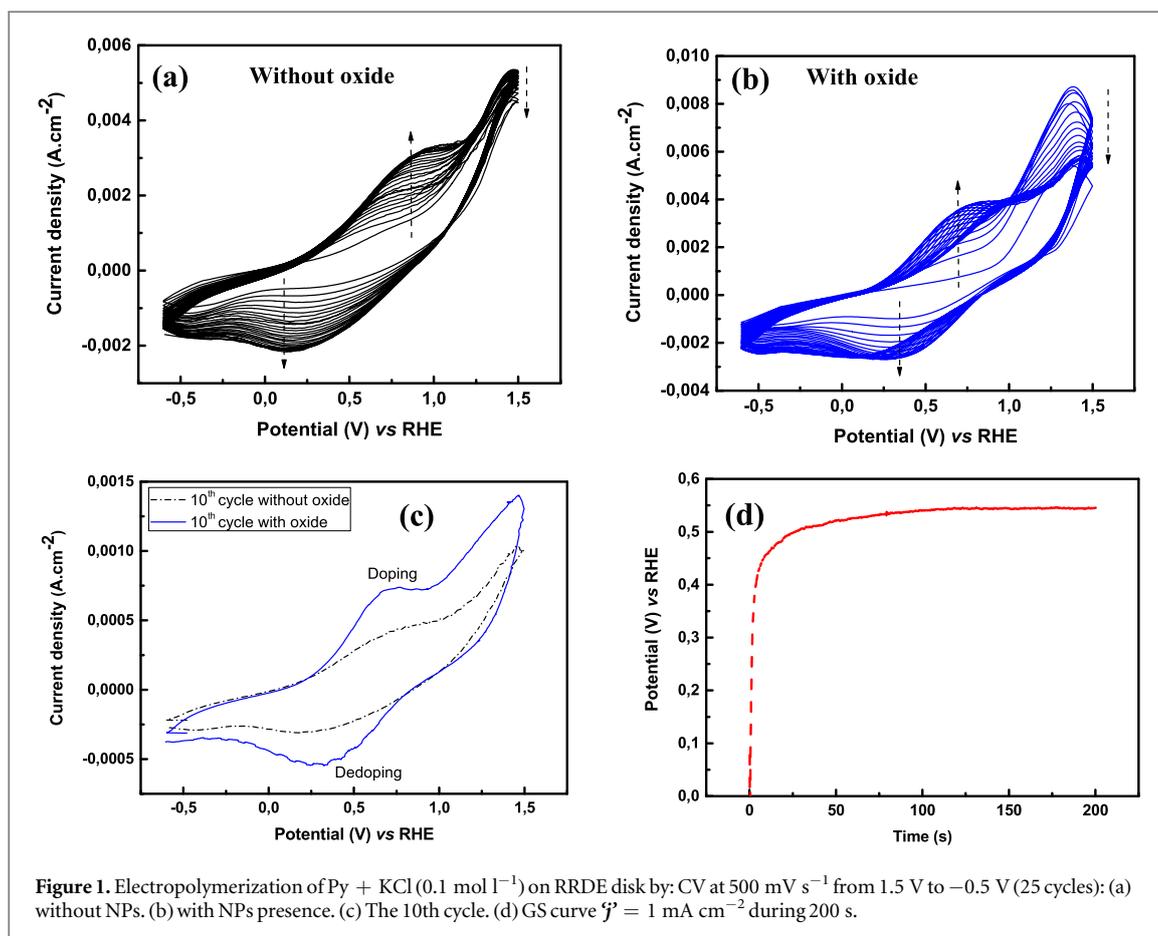
## 3. Results and discussion

### 3.1. Py electropolymerization by CV with and without $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$

The Py electropolymerization voltammograms in the oxide absence and presence were presented in figures 1(a) and (b), respectively.

It seems that both voltammograms (figures 1(a) and (b)) exhibit a similar shape, corresponding to the doping/dedoping process [21, 22], indicating that the deposition process is not inhibited by the NPs presence. Quite the opposite, the reversible charge-discharge ( $i_{anodic}/i_{cathodic} = 1$ ) behavior is slightly improved. For more relevant comparison between them, the 10th voltammogram registered during the electropolymerization was exposed in figure 1(c).

The CV voltammogram was affected by adding the oxide, which induces a higher reduction peak potential (dedoping) and a lower oxidation peak (doping) preventing the polymer overoxidation and deterioration, thus reducing the energy required for the Ppy film formation [23]. Moreover, the gap between these two redox peaks



**Figure 1.** Electropolymerization of Py + KCl ( $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ) on RRDE disk by CV at  $500 \text{ mV s}^{-1}$  from  $1.5 \text{ V}$  to  $-0.5 \text{ V}$  (25 cycles): (a) without NPs. (b) with NPs presence. (c) The 10th cycle. (d) GS curve  $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$  during 200 s.

is slightly lower with higher redox current intensities [24] than that registered without NPs, denoting a faster charge transfer. This behavior suggests oxide incorporation into the polymer matrix during its electrodeposition [13], which was promoted by the RRDE rotary motion, by driving the NPs towards its surface, probably leading to a film of better electronic conduction [25].

### 3.2. Py electropolymerization by galvanostatic route

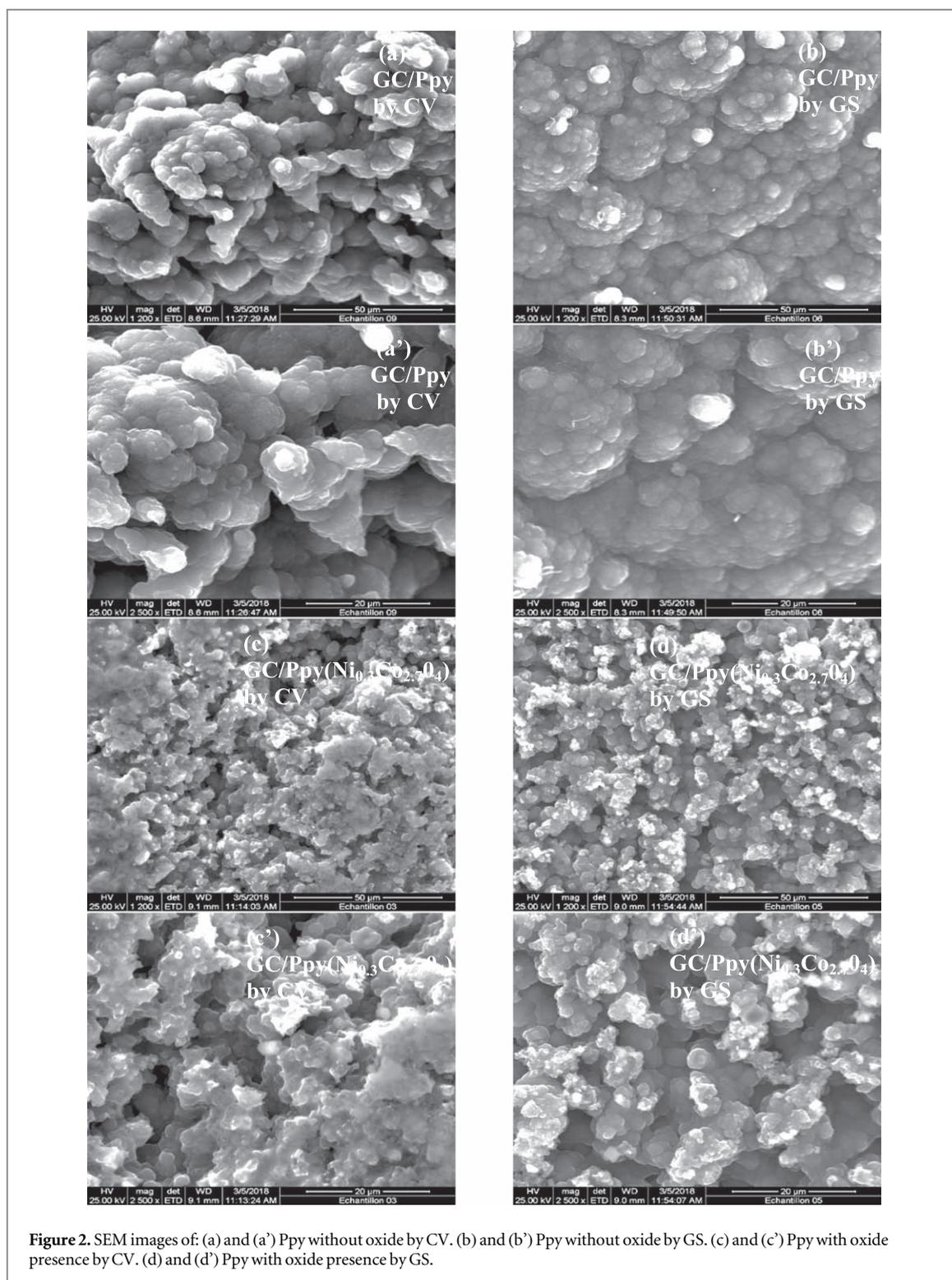
At the GC/Ppy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) chronopotentiometric initial stage (figure 1(d)), the curve is characterized by the electrode potential increase, indicating that the NPs presence could promote the Ppy formation [26]. After that, the potential is stabilized and reached a plateau, which refers to further polymerization on already formed polymer [27].

### 3.3. Morphology and composition

The Ppy films morphology elaborated by CV and GS methods in the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs oxide presence and absence has been studied by SEM and the corresponding micrographs were presented in figures 2(a) and (b).

The figures 2(a) and (b) show that Ppy films obtained from Py solution without oxide exhibit a typical structure so called ‘cauliflower’ as generally reported in literature, whatever the synthesis routes [28]. However, it seems that the CV film exhibit a 3D structure, while approximately a 2D structure was observed in GS film case. So, even the electropolymerization mechanism remains the same, the processing route induces the pure Ppy morphology modifications [10].

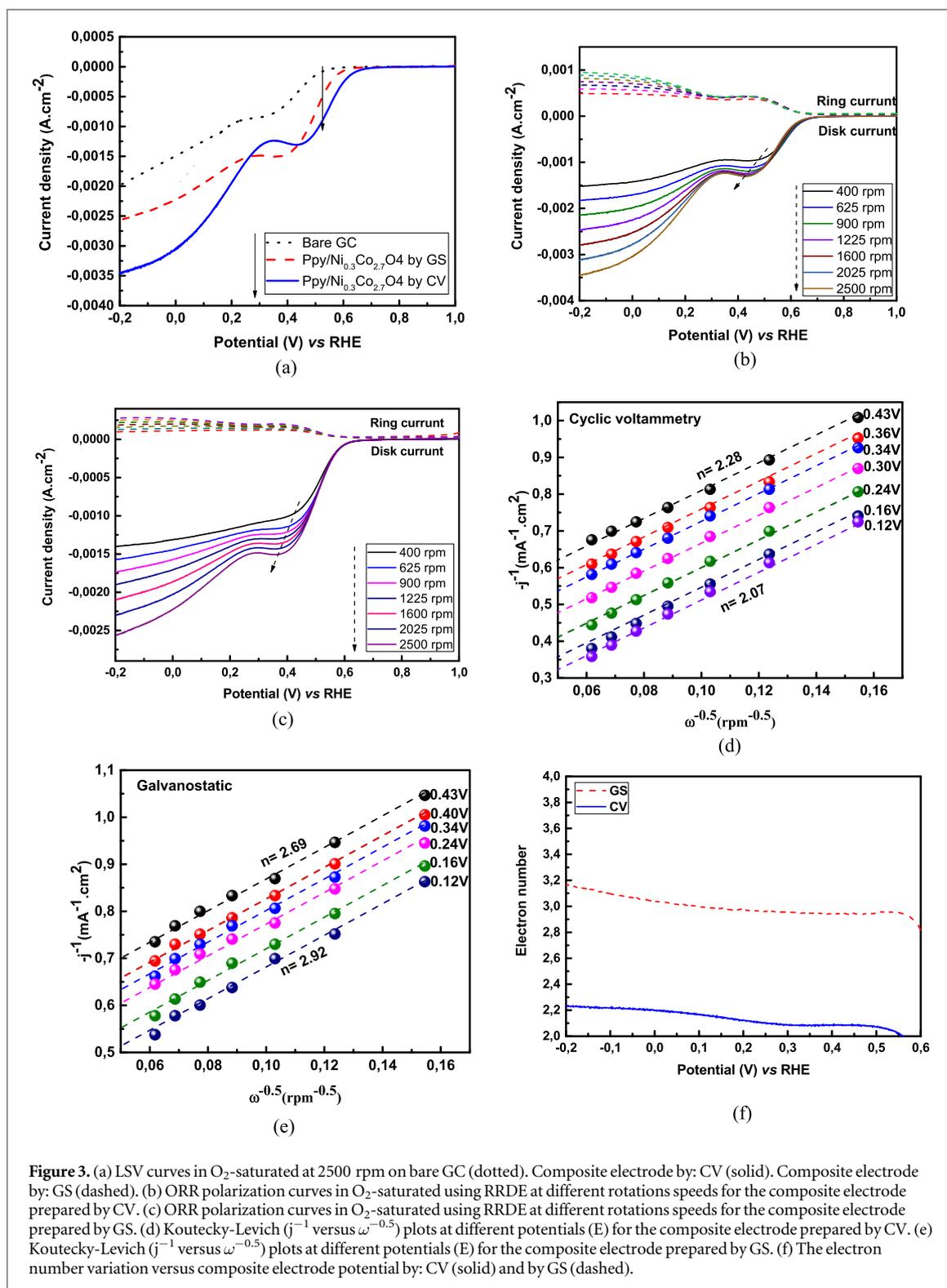
Adding the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs to the solution causes deep morphology changes with both procedures. Indeed, the material grains sizes notably decrease, probably leading to a less compact structure, allowing a better electrolytic ions migration and more accessible active sites [29], which may explain the faster charge transfer previously observed (section 3.1). This behavior is due to the polymer deposit growth in the NPs presence [30]. So, during each step and by the RRDE rotary movement, the NPs are driven into the disk electrode surface and the electropolymerization probably occurs around it and the layer becomes electrochemically active before the next deposition [31]. Ultimately, making the available surface area higher. The same morphology changes have been reported by Malouki 2009 *et al* [32] in the case of Ppy embedded iron oxide *v.s.* Ppy alone.



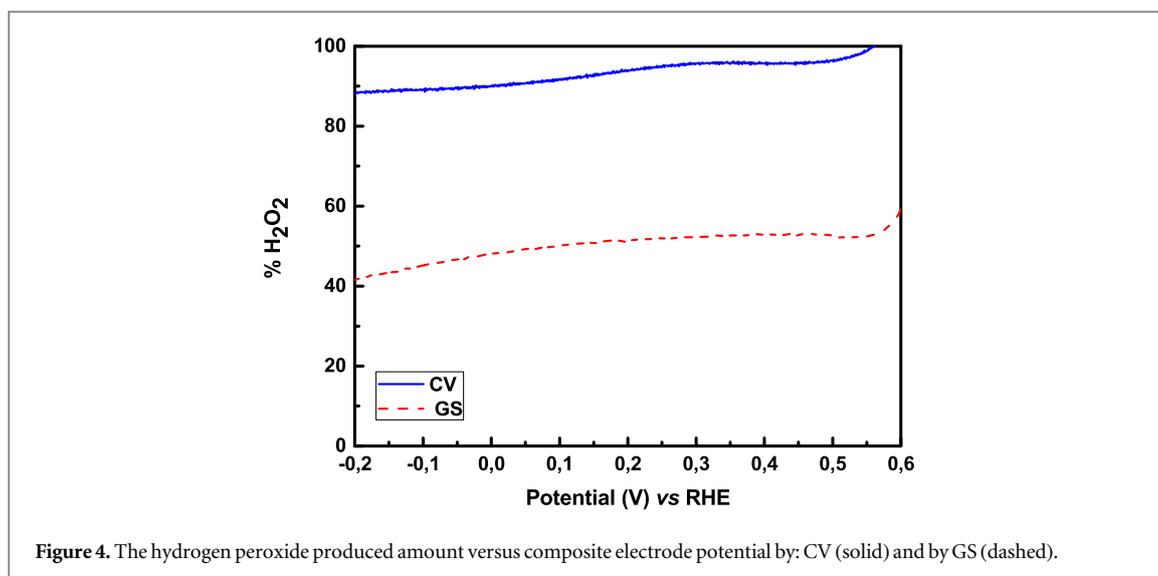
### 3.4. Electrocatalytical activity

In order to check the electrocatalytic activity of the GC/Ppy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) deposited on RRDE disk electrodes, prepared by CV and GS routes, separately. The LSV were performed at 2500 rpm by scanning potential from 1 V to  $-0.2$  V. (figure 3(a)).

The LSV curves in figure 3(a) show clearly that the GC/Ppy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) electrodes exhibit pronounced ORR electrocatalytic activity when compared to bare GC. The curves show two reduction waves, suggesting the ORR occurrence through consecutive two electrons steps with hydrogen peroxide generation [33]. In addition, the composite electrode prepared by CV route displays the best performance towards the ORR as attested by the more positive onset potential and higher current density. This behavior may be explained by less compact CV prepared material than GS made, as previously discussed in section 3.3. In addition, Mondal *et al* [30] have



reported a different polyaniline (PANI) polymerization behavior regarding the preparation routes (GS or CV). Since the degradation occurs competitively with the initiation and the polymerization reactions, they claimed that during GS condition, the monomer would have almost no chance to diffuse into the PANI film inner layers, resulting in monomer depletion due to the degradation reactions, leading to polymers films with defects, so weakly conductive [32]. While, the films obtained by CV exhibit better electronic conductive properties, since the monomer can diffuse into the film inner layers and by the time, the monomer concentration reaches a high level, thus favouring polymerization, so preventing the polymer degradation. In order to get more insight about the electrocatalytic performance, the LSV on RRDE disk at various rotation rates were complemented and reported in figures 3(b) and (c).



The voltammograms (figures 3(b) and (c)) seems similar. Indeed, when the rotational speeds increase, current rises and potential shifts to more negative values. For instance, at 400 rpm, the peak potential is around 0.42 V, while at 2500 rpm the peak potential is about 0.36 V. The varied peak potential at least suggest that the GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) surface has been altered in some degree due to the oxygen molecules interaction with either Ppy [17] or Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> molecules or both. From the LSV results, the Koutecky-Levich (K-L) plot was deduced and reported in figures 3(d) and (e) and, by using the equation (2), the total electron transferred number versus electrode potential was evaluated and reported in the figure 3(f).

Linear variation of  $j^{-1}$  and  $\omega^{-0.5}$  was observed at different potentials, suggesting a diffusional control towards electrode/solution interface, during the oxygen reduction process. The transferred electron number value varies from 2.07 to 2.28 and from 2.69 to 2.92 for the composite electrode prepared by CV and GS method, respectively for wide potential range from  $-0.2$  to  $0.5$  V (figure 3(f)).

Next, the produced hydrogen peroxide amount on the two electrodes (prepared by CV and GS) was checked and the result was shown in figure 4(a).

It seems that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced amount was about 96% and 53% for CV and GS composite electrode, respectively.

### 3.5. Electrocatalysis stability and durability

The catalyst electrodes stability was tested by recording the relative current variation as time function, at a constant electrode potential of 0.2 V, during 10000 s (figure 5).

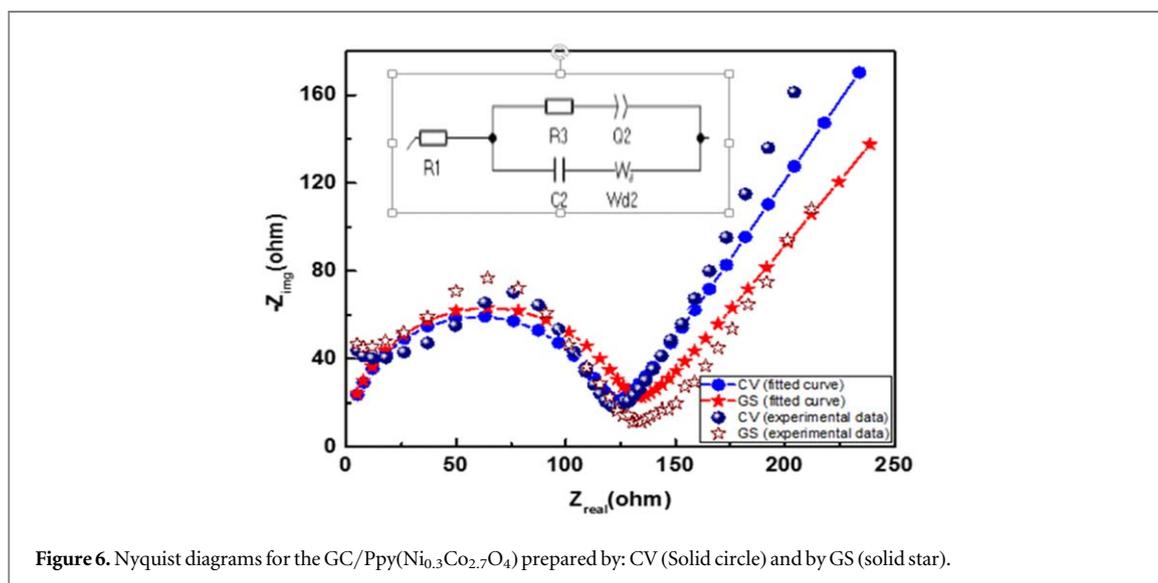
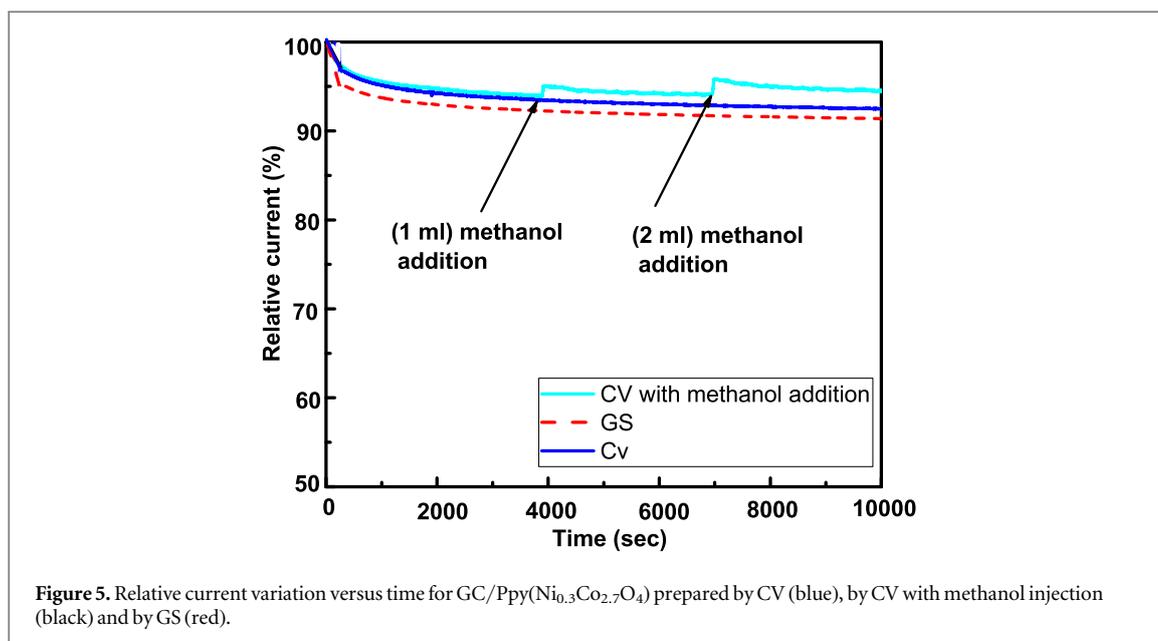
For the first 3000 s, the two chronopotentiograms (figure 5) show a slight decrease in the relative current to reach 93% and 90% for the electrode prepared by CV and GS, respectively, and these values was stabilized for a long period up to 10000 s. It seems that the oxide NPs nucleated over polymer chains contribute to enhance the nanocomposite material electronic conductivity and stability by interlinking the Ppy polymer chains as reported by Sharma *et al* [34].

The modified electrode poisoning effect by methanol was also tested. So, as show in figure 5, when methanol was added to the solution, only slight change was observed in the ORR current. So, the modified electrode catalytic performance is insensitive to methanol presence.

### 3.6. Electrochemical impedance spectroscopy

To study the composite electrodes interfacial electrochemical properties, EIS was used and the Nyquist plots were reported in figure 6.

The two composite electrodes show semicircle arc-like plots (figure 6) in the high-frequency region followed at the low-frequency region by straight line, which can be ascribed to the anion diffusion into the composite electrodes. This behavior has been frequently reported in the literature for similar composites such as S/T-Ppy (Tubular Ppy) and S/G-Ppy (Granular Ppy) [35], Ppy/multi-wall carbon nanotube/cotton [36]. The semicircle arc suggests that the electrode under study exhibits a charge transfer (Rct) behavior, which can be evaluated from the semicircle diameter. The solution resistance (Rs), Rct, constant phase element (CPE) and Warburg impedance (Zw), were calculated by fitting the experimental data with an equivalent circuit (figure 6 inset), commonly used in similar materials study and the results were reported in table 1.



**Table 1.** Equivalent circuit data for the composite films prepared by CV and GS route.

Routes	Modified electrode	R1 (Ohm)	R3 (Ohm)	Q2 (F s <sup>-1</sup> )	a2	C2 (F)	Rd2 (Ohm)	td2 (s)
CV	Ppy/NPs	$0.160 \times 10^{-12}$	117.1	$92 \times 10^{-6}$	0.615	$12.91 \times 10^{-9}$	$6.479 \times 10^{-309}$	$0.864 \times 10^{-39}$
GS		$0.139 \times 10^{-6}$	124.3	$0.156 \times 10^{-3}$	0.555	$12.66 \times 10^{-9}$	$0.262 \times 10^{-9}$	$0.190 \times 10^{-27}$

The electrodes obtained by GS and CV, exhibit an Rct values about 123  $\Omega$  and 118  $\Omega$ , respectively. The minimum Rct value obtained from GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) synthesized by CV route indicates faster electrons charge transfer [37], which reduces overpotential and increases the ORR rate supporting the RRDE results, previously presented in section 3.4.

#### 4. Conclusion

The present study has demonstrated that Ppy cauliflower aspect was obtained, whatever the preparation route. However, with the CV, the formed film was probably less compact. In addition, the Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> oxide embedded Ppy thin films were successfully synthesized over RRDE disk electrodes by two different

electropolymerisation (CV and GS) routes, leading to a similar small globular material having good electrocatalytic properties towards ORR, and a remarkable stability even in methanol presence for a relative long time.

However, the composite film prepared by CV have shown greater electrocatalytic activity than that deposited galvanostatically (GS), with an outstanding selectivity towards 2 electrons exchange, with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced amount of about 96%, over large potential range. Therefore, compared to the static methods, using CV route and more generally potentiodynamic methods can be very worthy in the case of ECPs/NPs material preparation having previous electrocatalytic properties, for industrial applications, whose principle is based on the production and peroxides use.

## ORCID iDs

Mourad Mechouet  <https://orcid.org/0000-0001-6724-9845>

## References

- [1] Zhu J, Zhang X, Haldolaarachchige N, Wang Q, Luo Z, Ryu J, Young D P, Wei S and Guo Z 2012 Polypyrrole metacomposites with different carbon nanostructures *J. Mater. Chem.* **22** 4996–5005
- [2] Guo J, Gu H, Wei H, Zhang Q, Haldolaarachchige N, Li Y, Young D P, Wei S and Guo Z 2013 Magnetite-polypyrrole metacomposites: dielectric properties and magnetoresistance behavior *J. Phys. Chem. C* **117** 10191–202
- [3] Zare Y and Shabani I 2016 Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications *Mater. Sci. Eng. C* **60** 195–203
- [4] Wei H, Yan X, Li Y, Wu S, Wang A, Wei S and Guo Z 2012 Electrochromic poly(DNTD)/WO<sub>3</sub> nanocomposite films via electropolymerization *J. Phys. Chem. C* **116** 16286–93
- [5] George P M, Lyckman A W, LaVan D A, Hegde A, Leung Y, Avasare R, Testa C, Alexander P M, Langer R and Su M 2005 Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics *Biomaterials* **26** 3511–9
- [6] Alqudami A, Annapoorani S, Sen P and Rawat R S 2007 The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole: Conductivity changes *Synth. Met.* **157** 53–9
- [7] de Lazzari C A, Soares D P, Sampaio N M F M, Silva B G and Vidotti M 2019 Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone *Microchim. Acta* **7** 398–9
- [8] Watanabe N, Morais J, Accione S B B, Morrone A, Schmidt J E and Alves M C M 2004 Electronic, structural, and magnetic properties of cobalt aggregates embedded in polypyrrole *J. Phys. Chem. B* **10** 4013–17
- [9] Xiao H M and Fu S Y 2014 Synthesis and physical properties of electromagnetic polypyrrole composites via addition of magnetic crystals *Cryst. Eng. Comm.* **16** 2097–112
- [10] Heinze J, Frontana-Urbe B and Ludwigs S 2010 Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts *Chem. Rev.* **110** 4724–71
- [11] Riosa E, Abarcaa S, Daccaretta P, Nguyen Congb H, Martelb D, Marcoc J F, Gancedoc J R and Gautier J L 2008 Electrocatalysis of oxygen reduction on Cu<sub>x</sub>Mn<sub>3</sub>L<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (1.0 ≤ x ≤ 1.4) spinel particles/polypyrrole composite electrodes *Int. J. Hydrogen Energy* **33** 4945–54
- [12] Padwal P M, Kadam S L, Mane S M and Kulkarni S B 2015 Synthesis and characterization of supercapacitive behavior of electrodeposited PANI/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layered composite electrode *J. Chinese Adv. Mater. Soc.* **4** 13–23
- [13] Mechouet M, Idiri N and Belkessam C 2016 Hybrid electrode obtained by sol-gel derived Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles incorporated into polypyrrole: electrocatalysis of O<sub>2</sub> reduction process *Appl. Ceram.* **10** 107–18
- [14] Gvozdenovic M M, Jugovic B Z, Stevanovic J S and Grgur B N 2014 Electrochemical synthesis of electroconducting polymers *Hem. Ind.* **68** 673–84
- [15] Mu S and Yang Y 2008 Spectral characteristics of polyaniline nanostructures synthesized by using cyclic voltammetry at different scan rates *J. Phys. Chem. B* **112** 11558–63
- [16] Fernández J, Bonastre J, Molina J and Cases F 2018 Electrochemical study on an activated carbon cloth modified by cyclic voltammetry with polypyrrole/anthraquinone sulfonate and reduced graphene oxide as electrode for energy storage *Eur. Polym. J.* **103** 179–86
- [17] Ding K Q and Cheng F M 2009 Cyclic voltammetrically prepared MnO<sub>2</sub>-Ppy composite material and its electrocatalysis towards oxygen reduction reaction (ORR) *Synth. Met.* **159** 2122–7
- [18] Kim E, Kang N, Moon J J and Choi M 2016 A comparative study of potentiodynamic and potentiostatic modes in the deposition of Polyaniline *Bull. Korean Chem. Soc.* **37** 1445–52
- [19] Endrodi B et al 2015 Challenges and rewards of the electrosynthesis of macroscopic aligned carbon nanotube array/conducting polymer hybrid assemblies *Inc J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **53** 1507–18
- [20] Pham-Truong T N, Petenzi T, Ranjan C, Randriamahazaka H and Ghilane J 2018 Microwave assisted synthesis of carbon dots in ionic liquid as metal free catalyst for highly selective production of hydrogen peroxide *Carbon* **130** 544–52
- [21] Komsyiska L and Staikov G 2008 Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO<sub>4</sub> solution containing [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> *Electrochim. Acta* **54** 168–72
- [22] Xie Y, Wang D and Ji J 2016 Preparation and supercapacitor performance of free standing Polypyrrole/Polyaniline coaxial nanoarrays *Energy Technol.* **4** 714–21
- [23] Nguyen-Cong H, El Abbassi K, Gautier J L and Chartier P 2005 Oxygen reduction on oxide/polypyrrole composite electrodes: effect of doping anions *Electrochim. Acta* **50** 1369–76
- [24] Mahla D K, Bhandari S, Rahaman M and Khashtgir D 2013 Morphology and cyclic voltammetry analysis of *in situ* polymerized polyaniline/graphene composites *J. Electrochem. Sci. Eng.* **3** 157–66

- [25] Montoya P, Jaramillo F, Calderón J, Córdoba de Torresi S I and Torresi R M 2010 Evidence of redox interactions between polypyrrole and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in polypyrrole- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composite films *Electrochim. Acta* **55** 6116–22
- [26] Aeiyaeh S, Zaid B and Lacaze P C 1999 A one-step electrosynthesis of Ppy films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution *Electrochim. Acta* **44** 2889–98
- [27] Montoya P, Jaramillo F, Calderón J, de Torresi S I C and Torresi R 2009 Effect of the incorporation of magnetite particles in polypyrrole films *portugaliae Electrochim. Acta* **27** 337–44
- [28] Zhu J, Xu Y, Wang J, Wang J, Bai Y and Du X 2015 Morphology controllable nano-sheet polypyrrole/graphene composites for high-rate supercapacitor *J. Phys. Chem. Phys.* **17** 19885–94
- [29] Shao Y and Cong H N 2007 Oxygen reduction on high-area carbon cloth-supported oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes *Solid State Ion.* **78** 1385–9
- [30] Mondal S K, Prasad K R and Munichandraiah N 2005 Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods *Synth. Met.* **148** 275–86
- [31] Gao M, Lu L, Xu X, Yao Z and Jiang Y 2017 Electropolymerization and multifunctional properties of novel polypyrrole films embedded with Co nanoparticles *Electrochim. Acta* **20** 522–7
- [32] Mallouki M, Tran-Van F, Sarrazin C, Chevrot C and Fauvarque J F 2009 Electrochemical storage of polypyrrole- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites in ionic liquids *Electrochim. Acta* **54** 2992–7
- [33] Lilloja J et al 2016 An oxygen reduction study of graphene-based nanomaterials of different origin *Catalysts* **6** 1–18
- [34] Sharma R K, Rastogi A C and Desu S B 2008 Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor *Electrochim. Acta* **53** 7690–5
- [35] Liang X, Wen Z, Liu Y, Wang X, Zhang H, Wu M and Huang L 2011 Preparation and characterization of sulfur-polypyrrole composites with controlled morphology as high capacity cathode for lithium batteries *Solid State Ion.* **192** 347–50
- [36] Liu C, Cai Z, Zhao Y, Zhao H and Ge F 2015 Potentiostatically synthesized flexible polypyrrole/multi-wall carbon nanotube/cotton fabric electrodes for supercapacitors *Cellulose* **23** 637–48
- [37] Khilari S, Pandit S, Das D and Pradhan D 2014 Manganese cobaltite/polypyrrole nanocomposite-based air-cathode for sustainable power generation in the single-chambered microbial fuel cells *Biosens. Bioelectron.* **54** 534–40



## PAPER

# Synthesis and characterization of Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> oxide nanoparticles immobilized in Teflon cavity electrode for organic pollutants degradation

RECEIVED  
11 June 2019REVISED  
21 July 2019ACCEPTED FOR PUBLICATION  
29 July 2019PUBLISHED  
21 August 2019Célia Belkessam<sup>1</sup>, Mourad Mechouet<sup>2</sup> , Naima Idiri<sup>2</sup>, Abdel aziz Kadri<sup>2</sup> and Necer-eddine Djelali<sup>1</sup><sup>1</sup> Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères, Faculté des Sciences de l'université M'Hamed BOUGARA, Boumerdes, Algeria<sup>2</sup> Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, AlgeriaE-mail: [mechouetmourad@yahoo.fr](mailto:mechouetmourad@yahoo.fr)**Keywords:** spinel nanopowders, sol-gel process, modified electrode, pollutants degradation, electrocatalytic properties

## Abstract

A simple cost effective sol-gel process for the nickel cobaltite oxide production using sulfate precursors and citric acid as chelating agent is reported. The obtained nanopowders were characterized, immobilized in teflon cavity electrode to investigate their catalytic properties, using ethylene glycol and methylene blue as contaminants models in various conditions. The electrode stability and re-utilization have also been discussed. Spinel Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallites of about 11 nm with regular cauliflower-like shape agglomeration and high surface area equals 49 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and having mesoporous structure, were obtained. This oxide displays two absorption transitions at 1.61 and 3.26 eV, besides; it can be stored for long-terms since its preparation. The formed electrode exhibits excellent electrochemical stability with sufficient charge transfer kinetics and a large accessible mesoporous surface area. Furthermore this electrode is powerful to remove both pollutants, by pseudo-first order mechanism, without significant adsorption and can be used again for several cycles. Indeed, it was found that the photoelectrocatalytic process is more efficient than photocatalytic or electrocatalytic oxidation alone, indicating the light synergistic effect combined with the applied potential. Low cost, simple preparation, long-term storage, operational stability and ability to degrade organics can make this electrode a candidate for industrial use.

## 1. Introduction

Innovative solutions for the efficient refractory organic contaminants elimination are currently a major environmental concern [1]. Recently, a great research deal has been reported on the advanced oxidation processes (AOPs) applications for pharmaceutical residues and wastewater treatment, such as: ozone [2], Fenton processes [3, 4], photocatalysis [5], electrochemical oxidation [6] and ultraviolet radiation [7]. Based on hydroxyl radicals *in situ* production, these non selective techniques are very advantageous owing to their environmental compatibility, versatility, amenability to automation, easy handling and high energy efficiency [8, 9] and among them, we are interested particularly, to the photocatalysis (PC) and electrocatalysis (EC) processes, which can be applied separately or in combined form. PC has attracted much attention since it has shown effectiveness in many pollutants kind's decomposition, by irradiating suspensions of metal oxide semiconductor particles such as TiO<sub>2</sub> and ZnO [10, 11] with photon energy higher than the photocatalyst band gap, leading to free electrons in the conduction band and holes in the semiconductor valence band formation. The generated electron-hole pairs can participate in redox reactions, thus allowing organics total decomposition. However, this process is still suffering from loss in efficiency, especially in visible light region [10] due to the electrons-hole recombination. The electrochemical process involves the pollutants direct oxidation or, indirectly via the peroxide ions generated from the oxygen reduction reaction (ORR). In this study, we are interested to the second approach, since it is no specific and can be used whatever the pollutants nature to

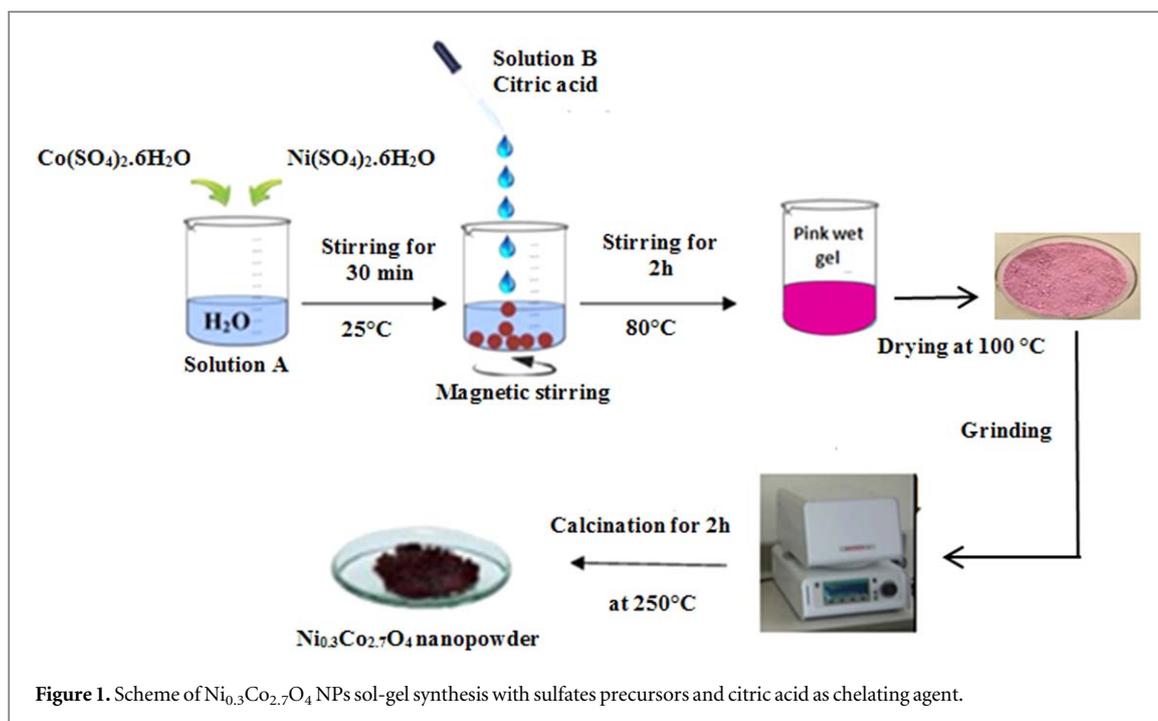


Figure 1. Scheme of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs sol-gel synthesis with sulfates precursors and citric acid as chelating agent.

achieve total mineralization [12]. For selectivity and efficiency, PC and EC require the catalyst materials use, which their nature, structure, surface area and size are crucial parameters [13]. Metal oxides are catalytic materials that allow the peroxide ions formation ( $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), in particular the spinel  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  which is an interesting candidate in addition to its low cost and remarkable stability [14, 15]. Indeed, when  $x = 0.3$ , the latter has an exceptionally high activity for ORR [12, 15] and the oxygen evolution reaction (OER) [16].

This work was carried out with the aim of obtaining  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  particles at the nanoscale for their large surface area [17, 18] and as a result, its catalytic activity can be significantly improved [19, 20]. We have chosen the sol-gel method which is considered as the soft chemical pathway [21] that can provide nanometric oxide powders with desired stoichiometry [22] and high stability [23]. In addition, the sulfate precursor choice and the low calcination temperature, adopted during the preparation [24, 25], can lead to very fine particles. The elaborated  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders physico-chemical properties, stability and reusability were studied and characterized by several methods. Then, these powders were immobilized into the teflon cavity electrode (TCE) to evaluate their capacity for ethylene glycol (EG) and methylene blue (MB) degradation under several conditions.

## 2. Experimental section

### 2.1. $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ powder synthesis

All chemicals were of analytical reagent grade and used as supplied. 9 g of  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) and 1 g of  $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) (9:1 mol ratio of  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ ) were successively dissolved in 10 ml of distilled water (solution A) and continuously stirred for few minutes. Solution B: 14.85 g of citric acid (Sigma-Aldrich) were dissolved in 20 ml of distilled water. A pink suspension solution was slowly formed when solution B was gradually added to the solution A, as shown in figure 1. The mixture is then stirred for 2 h at room temperature before fixing it at  $80^\circ\text{C}$  until a pink gel forms. This gel is then dried at  $100^\circ\text{C}$  for 3 h before being calcined for 2 h at  $250^\circ\text{C}$  to obtain  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  oxide.

### 2.2. Characterization

X-ray diffraction (XRD) was used for the as prepared powder crystal phase identification and the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs crystallite size estimation. The measurements were performed using a diffractometer (XPERT PRO,  $\text{CuK}\alpha$  radiation  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The XRD profile was measured in  $2\theta$  range  $10^\circ - 90^\circ$  with a step width of  $0.02^\circ$  and collection time of 5 s. The powders specific surface area ( $S_p$ ) was estimated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation after nitrogen adsorption measurement at 77.3 K using a Quantachrome NovaWin ©1994–2010 connected to Quantachrome Instruments v11.0 and before adsorption-desorption isotherm measurements, the samples were out gassed at  $120^\circ\text{C}$  for 12 h. FTIR spectra were investigated using a Jasco 6300 spectrometer operating in ATR mode with a wave number range  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . The cobaltite NPs optical properties were



Figure 2. Teflon cavity electrode (TCE) images.

investigated by UV-visible spectroscopy using a Shimadzu UV-visible spectrophotometer and the diffuse reflectance spectra (DRS) were collected with a V-670, Jasco spectrophotometer and transformed to the absorption spectra according to the Tauc and Kubelka-Munk relationships. The  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanocomposites morphology was checked with a Philips LS30 scanning electron microscope (SEM). The  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanocomposite photocatalytic activity was evaluated by EG and MB photodegradation in darkness and under UV irradiation.

### 2.3. NPs immobilization

NPs immobilization is necessary to avoid the high regeneration / separation difficulties encountered when using catalysts directly at the nanoscale. A simple and inexpensive approach was used in this work for  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders immobilization. 0.3 mg of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  was pressed into the homemade TCE, in the tablet form (1 cm in diameter and 2 mm thick) using a press at 290 bar. TCE contains bronze in the hollow to ensure binding during the electrochemical test. Figure 2.

### 2.4. Electrochemical characterization

The  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  TCE electrochemical stability and characteristics tests were performed with a three electrode undivided electrochemical cell. TCE was used as working electrode. A platinum plate of  $1\text{ cm}^2$  area and a saturated Ag/AgCl electrode were used as counter and reference electrodes, respectively. These electrodes were connected to potentiostat/ galvanostat type Metrohm Autolab B.V.<sup>®</sup> piloted by PC equipped with NOVA<sup>®</sup> version 1.10.4 software. A KOH solution ( $1\text{ mol.L}^{-1}$ ) was used as supporting electrolyte at room temperature. The system was oxygen saturated by bubbling  $\text{O}_2$  through the solution both before and during the acquisition. The cyclic voltammetry (CV) curves were registered in the potential window  $-0.8$  and  $1.4\text{ V}$ .

### 2.5. Degradation tests

To evaluate the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  TCE ability for organic pollutants degradation under several conditions, PC or EC processes individually or simultaneously (photoelectrocatalytic (PEC) process) were tested to demonstrate the electrode potential influence when associated with light on such pollutants degradation rate. Otherwise, is there any synergetic effect between these two parameters?

We have proceeded to follow EG and MB concentration variation with respect to time by UV-visible spectroscopy, since concentration is directly proportional to absorbance according to Beer-Lambert law. The EG ( $0.2\text{ mol.L}^{-1}$ ) and MB ( $0.025\text{ mol.L}^{-1}$ ) degradation tests were performed separately using TCE with or without applied potential and with or without light according to the following treatment conditions:

#### 2.5.1. EC test

In the dark, a potential of  $-0.2\text{ V}$  versus Ag/AgCl was applied to the working electrode which can most probably generate a significant peroxide amount according to previous work [26]. The EG and MB concentrations were determined by UV-Visible every 45 min by measuring the solution absorbance at  $\lambda_{\text{max}} = 227\text{ nm}$  and  $662\text{ nm}$  for EG and MB, respectively by using calibration curves. Beer-Lambert diagram was depicted out to correlate the absorbance to concentration.

#### 2.5.2. PC test

The  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanocomposite PC activity was evaluated by the EG and MB photodegradation exposed to Xeneon light located  $12.0\text{ cm}$  above the used cell at open circuit potential.

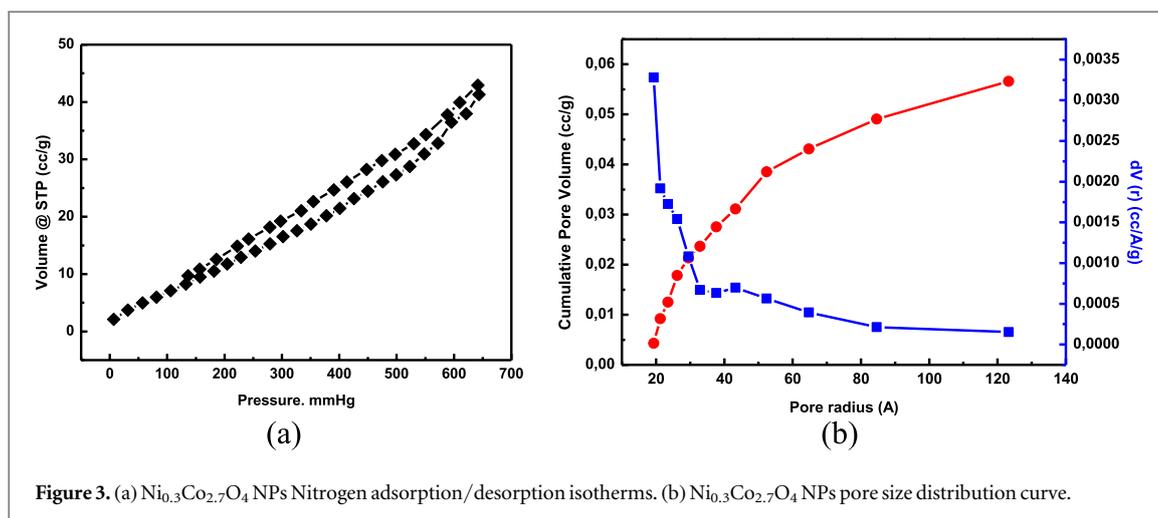


Figure 3. (a) Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> NPs Nitrogen adsorption/desorption isotherms. (b) Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> NPs pore size distribution curve.

### 2.5.3. PEC test

In this case, simultaneously, the electrode potential was applied in the light presence to detect any associative effects between these two parameters.

### 2.5.4. No illumination and no voltage

To evaluate the adsorption phenomenon contribution during the EG and MB degradation processes, two TCEs were placed in contact, separately, with the two so-called contaminant solutions, at open circuit potential and in the dark.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Specific surface area analyses (BET)

The Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> NPs specific surface area was measured by BET method and the Nitrogen adsorption/desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curve derived from the adsorption branch by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method were given in figures 3(a) and (b).

Figure 3(a) shows Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> NPs adsorption-desorption isotherms. The Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> NPs BET surface area ( $S_a$ ) and pore volume are measured to be  $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $0.072 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectively. From figure 3(b) the average pore diameter is about 14.79 nm. According to the IUPAC classification, this oxide is a mesoporous nano-powder. This ( $S_a$ ) value is similar to that obtained in our previous work for the Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> formed with nitrate precursors and annealed at 350 °C [26] and it is twice higher than that synthesized by Nguyen Cong *et al* [27]. In fact, the Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> NPs can be regarded as a promising candidate as electrode material, since the abundant internal porous structure with suitable pore size can not only increase the electrode/electrolyte contact area but also shorten the diffusion distance to the interior surfaces [28].

### 3.2. XRD results

The synthesized nano-powder XRD spectrum is presented in figure 4.

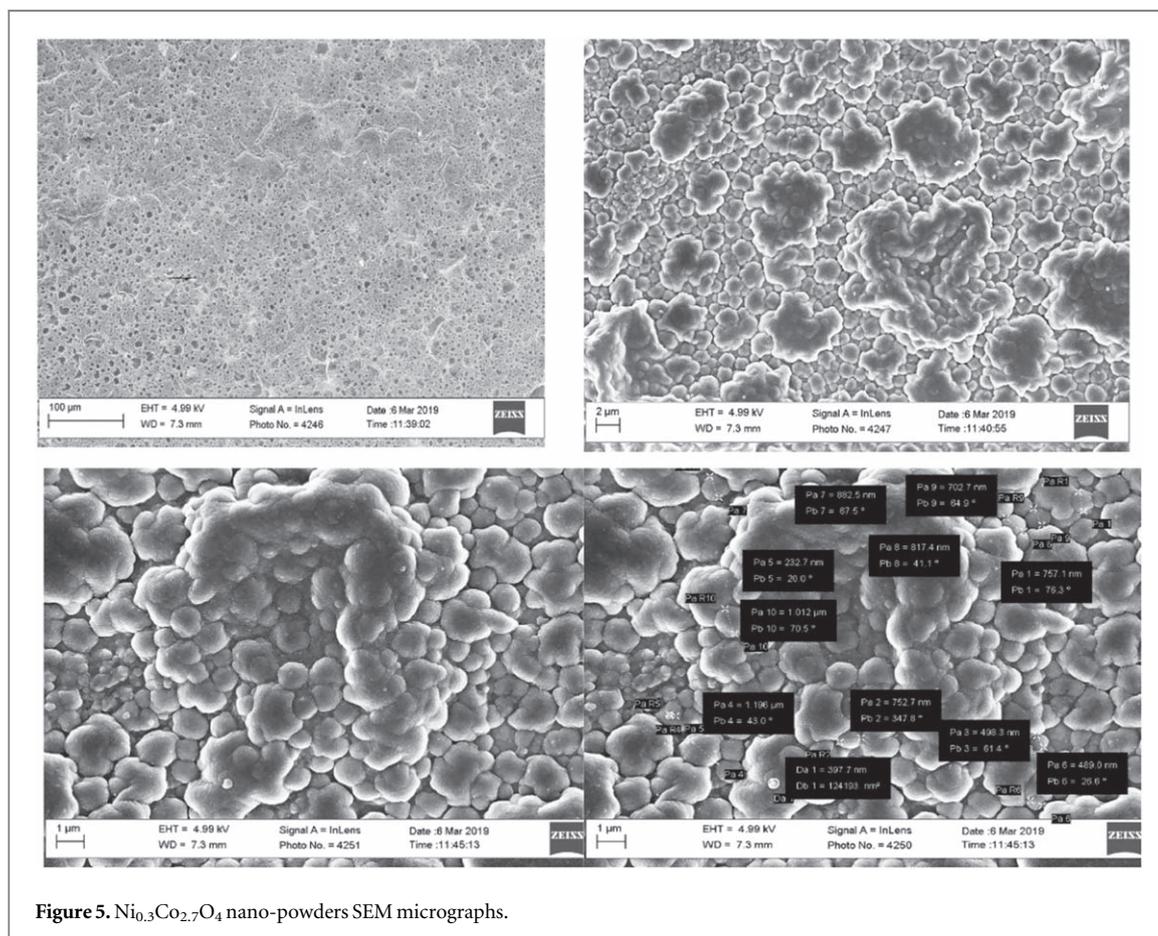
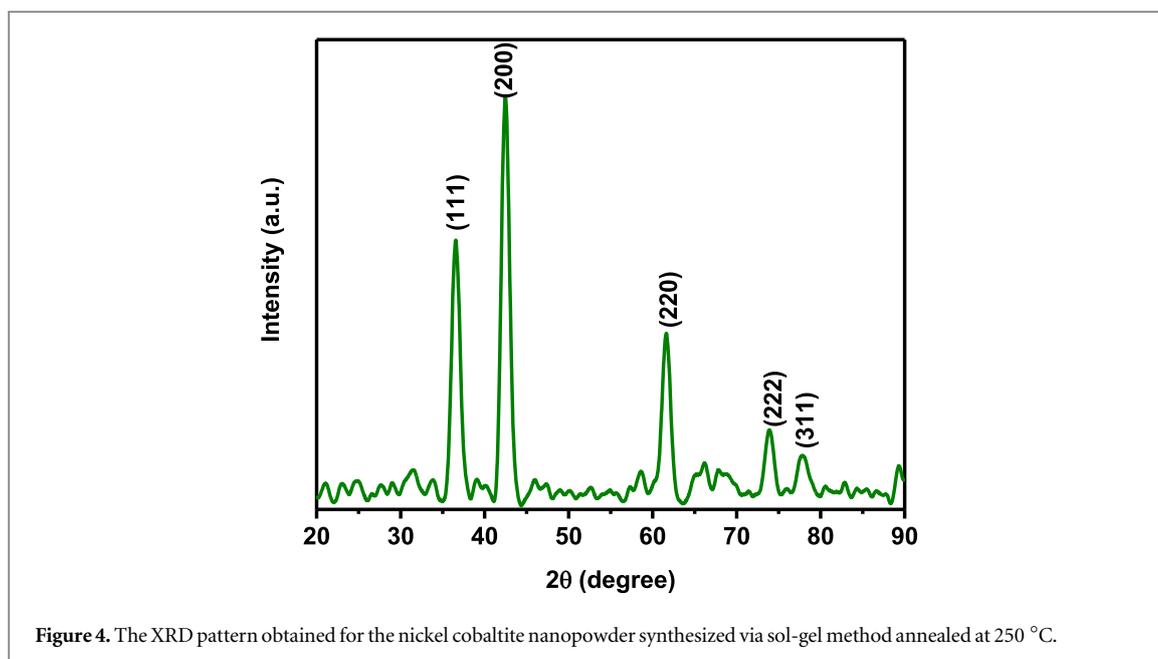
The x-ray diffraction pattern in figure 4 reveals the phase purity and crystalline structure of the as-prepared cubic (fcc) spinel Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> NPs with Fd3m as space group. The reflection from the XRD patterns depicts the main characteristic nickel cobaltite structure peaks (111), (200), (220), (311), (222) with no significant impurities and it well agrees with power diffraction file JCPDS number (00-010-0188). The estimated unit cell parameter  $a_0$  was about  $8.11 \pm 0.015 \text{ \AA}$ . The average crystallite size was calculated from x-ray line broadening using Scherrer's equation [29] and it was found to be about 11 nm.

This value is three times smaller (35 nm) than that reported by Nguyen cong *et al* [27] for the same oxide prepared by nitrates thermal decomposition and it is twice smaller (25 nm) than the same oxide obtained by sol gel rout, in our previous work [26], using nitrates as precursors, oxalic acid as chelating agent.

### 3.3. Morphology

To study the Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nano-powders morphology, the SEM images were presented in figure 5.

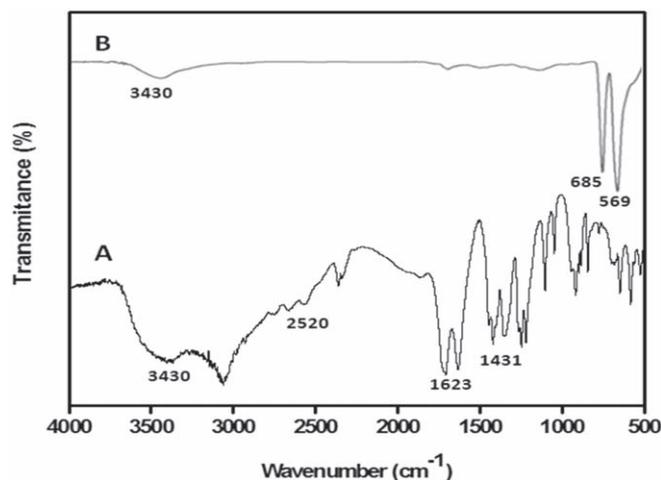
The Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> SEM micrographs illustrated in figure 5 show that the as obtained powders consist of uniform and small globular particles that sometimes agglomerate to form larger particles with regular cauliflower like shape.



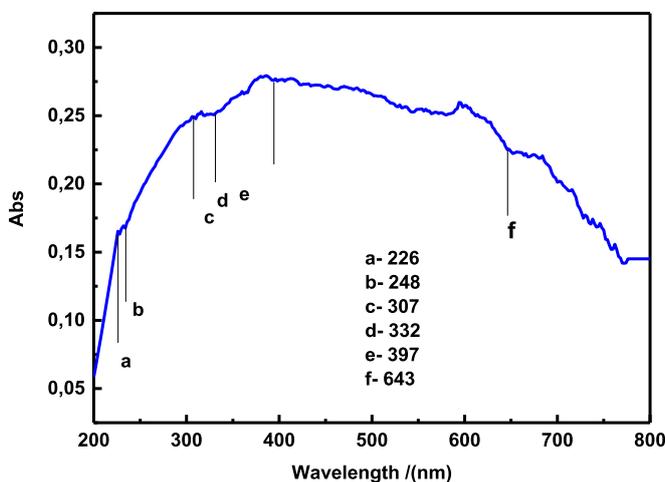
### 3.4. FTIR results

In addition to XRD structural analysis and to further study the oxide composition and structure, FTIR analysis was carried out before and after calcinations and the obtained spectra are reported in figure 6.

From the figure 6 the bands at  $3430$  and  $1623\text{ cm}^{-1}$  correspond to the O–H stretching and H–O–H bending vibrations of the water molecules adsorbed on the samples surface [30]. The bands observed in the range of  $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the organic precursors, remained in the lattice, vibrations. The two characteristic bands presence around  $569$  and  $685\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to nickel–oxygen and cobalt–oxygen



**Figure 6.** Nickel cobaltite nano-powder FTIR spectra: (A) dried gel before calcination and (B) nano-powder obtained after calcinations at 250 °C.



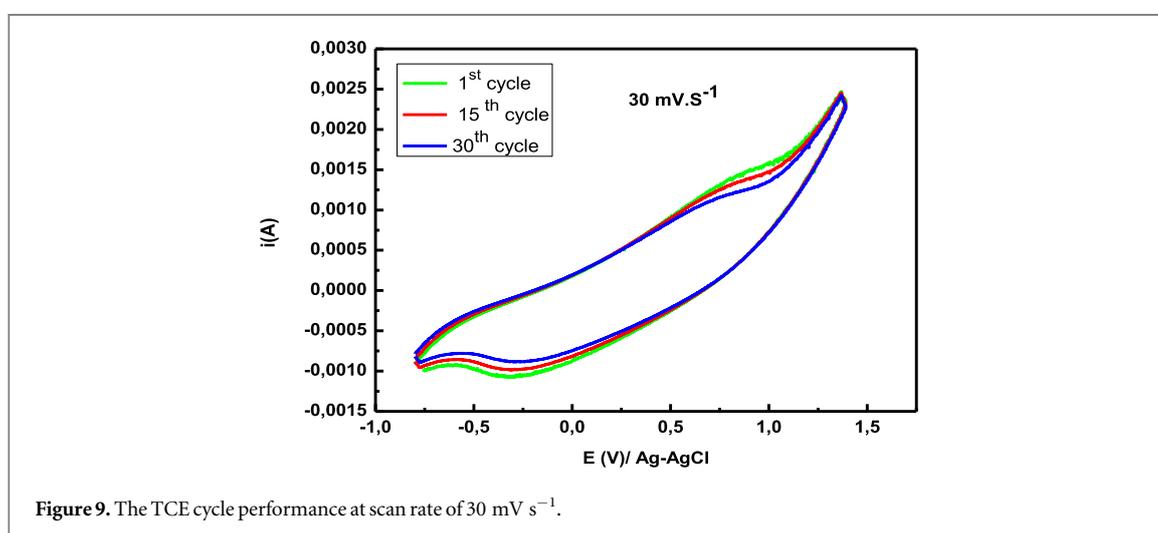
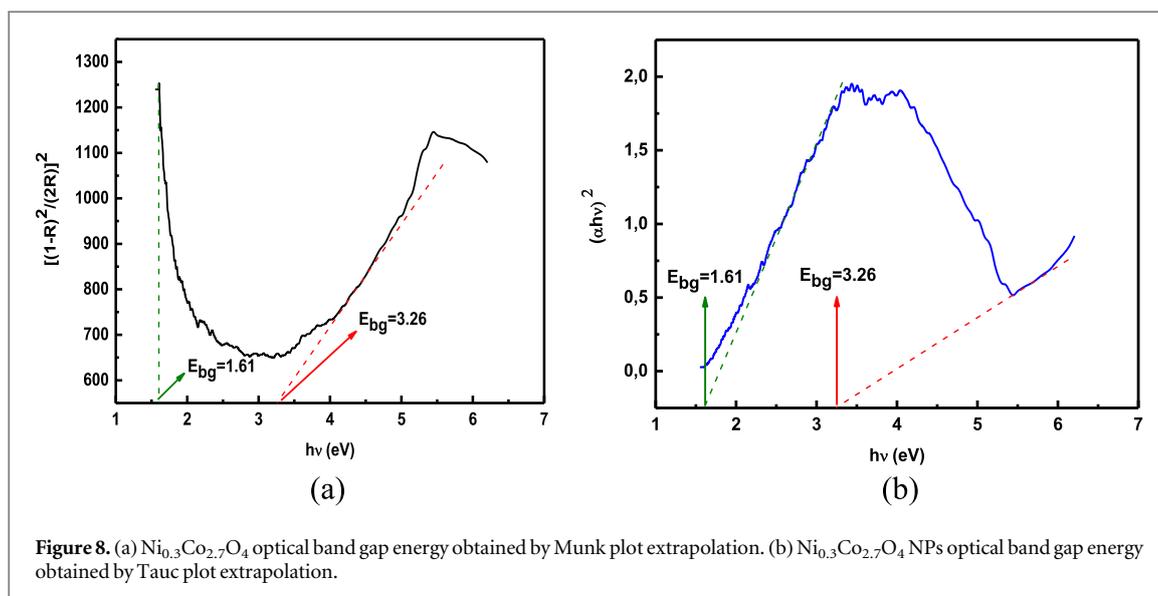
**Figure 7.**  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  UV-Visible absorption spectra.

bonds stretching vibrations [31–34], confirm the spinel nickel cobaltite  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  formation. These results are in good agreement with the fcc spinel oxide structure deduced from the XRD patterns [27]. The bands at 1431 and 2520  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to citrate carboxylate group symmetric vibration and to  $\text{CH}_2$  group asymmetric vibrations, respectively [35].

### 3.5. UV-Visible diffuse reflectance spectra

To investigate the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs optical properties and band energy states, optical absorption study has been carried out in the UV-visible region and the resulted spectra were shown in figure 7.

Figure 7 display the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  UV-Visible absorbance spectra and the results showed light absorbance in the whole region ranging from 200 to 800 nm. The broad absorbance in the UV and visible light region is an efficient visible-light sensitive photocatalysis indication [36]. The broad band between 200 nm and 390 nm can be ascribed to the ligand-metal charge transfer, and those observed between 390 and 720 nm are probably due to the different bands overlapping, which can be assigned to Co cations in different oxidation states in octahedral sites [37]. Indeed, the  $\text{Co}^{2+}$  existence is characterized by an electronic transition at about 600 nm [38, 39], while  $\text{O}^{3+}$  presence is related to bands at around 400 and 700 nm [40]. Diffusely reflected light modeled by the Kubelka-Munk method  $[(1 - R)^2 / (2R)]^2$  v.s.  $(h\nu)$  and by the Tauc plot  $(\alpha h\nu)^2$  v.s.  $(h\nu)$  (figure 8(b)) where  $\alpha$  is the absorption coefficient which can be obtained from the scattering and reflectance spectra, were used to estimate the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  transition energies [41–44]. From the transformed spectrum presented in figure 8(a) it can be clearly seen that the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs display two direct energy band gaps at 1.61 eV (770.96 nm) and 3.26 eV (380.75 nm) [45–47], corresponding to electrons photoexcitation from 2p oxygen orbitals (valence band



(VB)) to 3d cobalt and nickel orbitals (conduction band (CV)). The transition energies values obtained by Tauc plot method (figure 8(b)) are in good agreements with that found previously by Kubelka-Munk method. In summary, the UV-Visible DRS results confirmed that the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs possess a continuous absorption band in the whole range as well as it exhibits a good absorption in the visible light region, which is consistent with the oxide sample black color. This can probably make it an efficient photocatalyst [35], due to the electron excitation from the O-2p level into the Ni-3d and Co-3d levels [48–50].

### 3.6. TCE electrochemical stability

Long cycling life is considered as an important parameter for TCE uses. In this context, the TCE electrochemical stability tests were carried out by repeating the CV test between  $-0.8$  and  $1.4 \text{ V}$  at a scan rate of  $30 \text{ mV.s}^{-1}$  for 30 cycles, as shown in figure 9.

From figure 9 it can be clearly observed that the CV curves shape has not been modified after 30 cycles, demonstrating the TCE excellent long-term electrochemical stability. That can be explained by the fact that no obvious weight loss for the active electrode can be found after 30 cycles.

### 3.7. TCE electrochemical characterizations

In order to evaluate the TCE electrochemical performances, the CV at various scan rates, from  $-0.8$  to  $1.4 \text{ V}$ , is carried out and the obtained curves are represented in figure 10.

Figure 10 shows that the redox current increases with increasing the scan rates from  $5$  to  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . So, the redox peaks remain observed even the scan rates increase, suggesting that the charge transfer is rapid enough [51] and that the active sites are still accessible, in the applied scan rates. Also, when scan rate rises, the oxidation

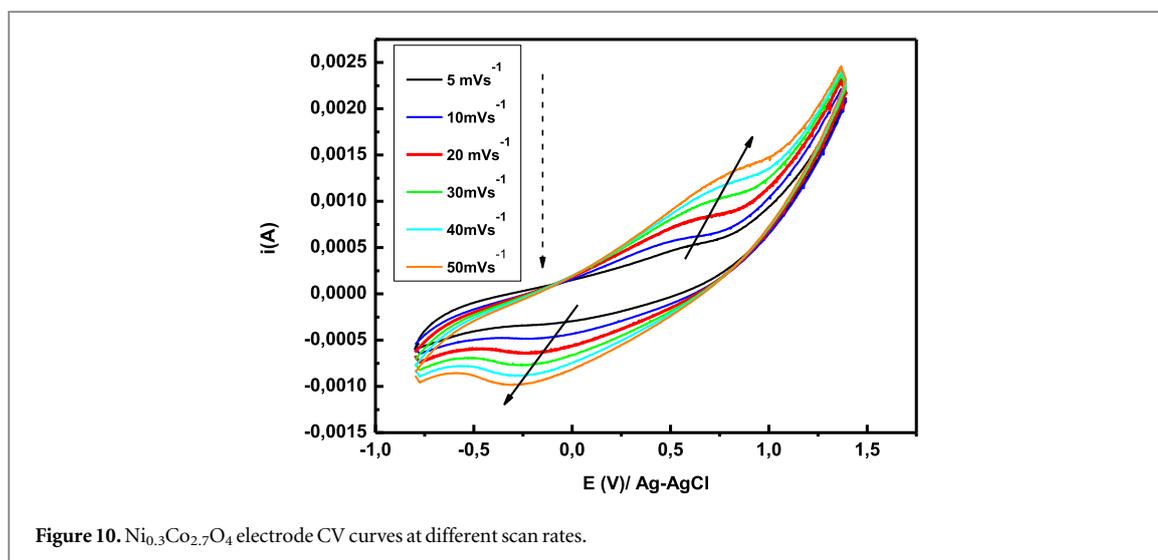


Figure 10.  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  electrode CV curves at different scan rates.

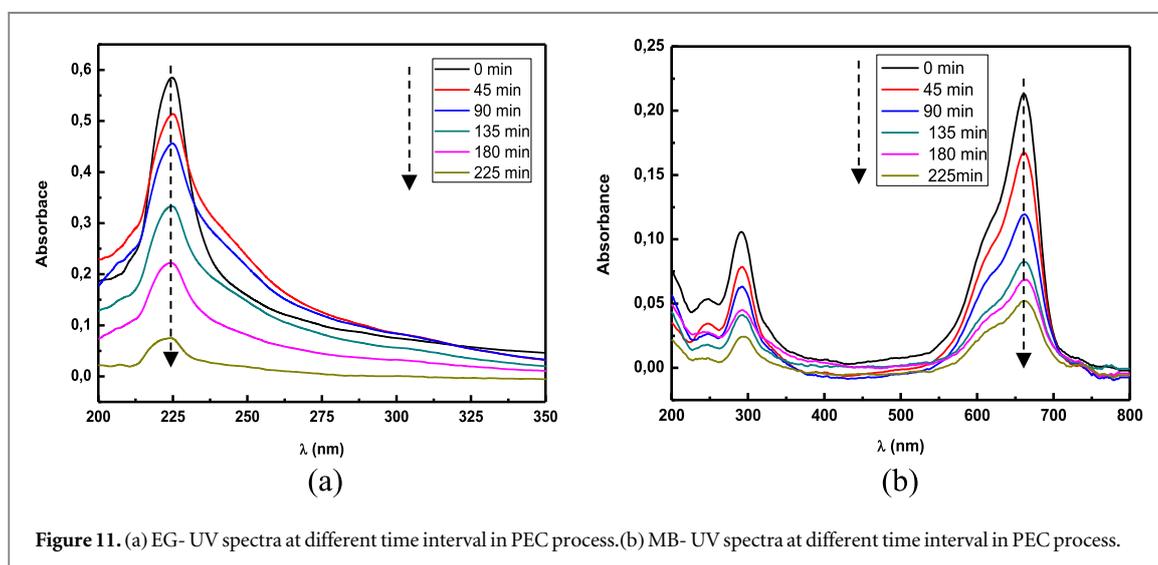


Figure 11. (a) EG- UV spectra at different time interval in PEC process. (b) MB- UV spectra at different time interval in PEC process.

and reduction peaks positions shift to higher and lower potentials, respectively. And the gap between them is relatively low, even that TCE exhibit an expected high ohmic resistance. This behavior confirms that the charge transfer is relatively high [52]. The redox pairs of  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  [53] presence in the spinel nickel cobaltite suppose the two broad pairs redox peaks existence in the anodic and cathodic sweeps, however, only one pair was observed at about  $-0.25$  V. This can be attributed to the overlapped redox potentials peaks of  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  transitions due to the very close peak position between them [28] or by the weak signal of  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  since the Ni ratio in  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  sample is very low [54]. The TCE electrochemical performance can be attributed to the fact that  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs possess a nanometric size, so a large accessible mesoporous surface area (from BET analyses), providing efficient transport pathways, which ensure the effective contact between the electrode and electrolyte for more redox reactions.

### 3.8. EG and MB degradation investigation using TCE

The degradation was investigated in light and voltage conditions i.e. the PEC degradation process and the UV changes were measured and shown in figure 11(a) and in figure 11(b) for EG and MB, respectively.

It can be seen from figure 11(a) and in figure 11(b). that both EG and MB absorbance decreases dramatically as the reaction time increased. It is to note that the MB solution color almost completely faded after PEC degradation, as shown in figure 12. due to this absorbance reduction in the visible range, i.e., from 420 to 620 nm. However, EG solution remains colorless before and after degradation.

The EG and MB degradation efficiencies (DE) ratio was calculated according the the following equation (equation (1)) [55].



Figure 12. MB solution color before and after degradation.

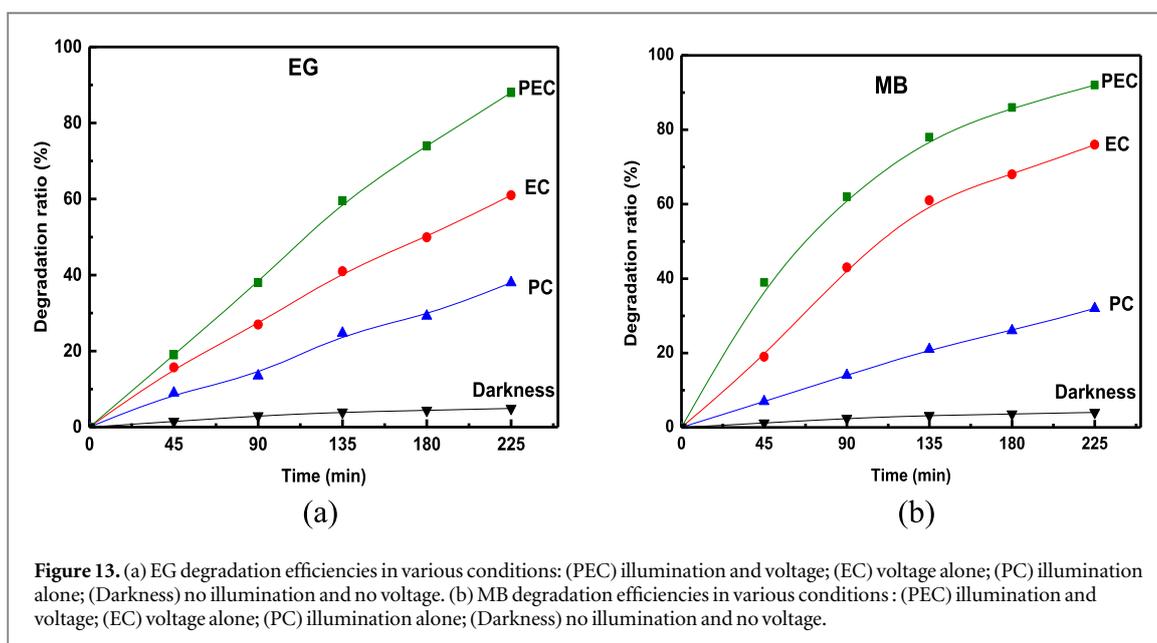
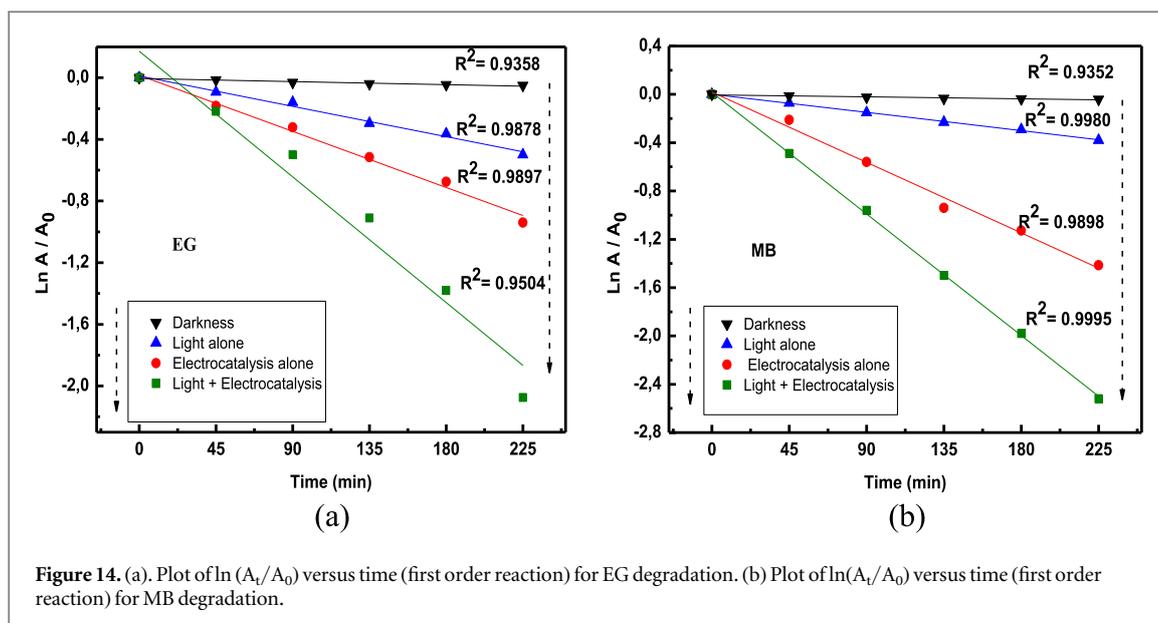


Figure 13. (a) EG degradation efficiencies in various conditions: (PEC) illumination and voltage; (EC) voltage alone; (PC) illumination alone; (Darkness) no illumination and no voltage. (b) MB degradation efficiencies in various conditions: (PEC) illumination and voltage; (EC) voltage alone; (PC) illumination alone; (Darkness) no illumination and no voltage.

$$DE = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

The results were given in figure 13(a). and in figure 13(b) for EG and MB, respectively.

Figures 13(a) and (b). show that EG and MB were degraded in all conditions (processes) i.e. their concentrations decrease as the contact time increases. It can be seen that the two organic pollutants removal is rapid at the experimental run beginning, then it become more gradual and it does not increase much beyond 225 min. This is may be due to the adsorbed intermediates [56], which diminish the  $O_2$  accessibility to  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  active sites resulting in the peroxide amount decrease, and/ or due to the intermediates direct reaction with  $\cdot OH$  radicals competitively with EG and MB molecules [57]. This result confirms the TCE ability and effectiveness for EG and MB elimination whatever the experimental conditions. In dark and without applying any voltage, no significant degradation ratio obtained, only 5% and 4% of EG and MB, respectively, have been removed by adsorption (figure 13(a)) and (figure 13(b)). In a single EC conditions (potential alone), the degradation ratio was about 61% and 76% for EG and MB, respectively and it is found to be 38% and 32% for EG and MB, respectively, when the light was applied individually (PC). When PC and EC conditions were simultaneously applied (PEC), the degradation ratio increases dramatically to reach 88% for EG and 92% for MB.



### 3.8.1. Discussion

Similar results were registered by An *et al* [58] which have studied the MB degradation feasibility with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor in different conditions (illumination and voltage). They found out that MB was degraded more efficiently by PEC process (95% decolorization efficiency), than by PC (89%) or EC (78%) alone. These values are very close to those found in the present study, in the MB case, except for the PC process. Wu *et al* [55] have studied the MB degradation on  $\text{TiO}_2$  nanotube array, and they have noticed that in the PEC case, an almost completed degradation of 97.57% was observed by applying a potential of +0.6 V for 60 min, while only 31.65% of MB was degraded by PC for 120 min. Liu *et al* [59] have noted that tetracycline wastewaters is reduced by 81% for PEC, using a  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays photoanode at  $E_{\text{anod}} = 0.5$  V versus SCE illuminated with a 4 W UV lamp of  $\lambda_{\text{max}} = 254$  nm, whereas it only decays a 2% for EC due to the very low oxidation power of the  $\text{TiO}_2$  anode, 16% for direct photolysis and 38% for PC. This behavior might be explained by assuming that the PEC process was more effective, indicating that there is a somewhat associated effect between electrode potential application and illumination. This synergetic effect may be due to the fact that the external potential can reduce or suppress the electron-hole pair recombination [58].

### 3.9. EG and MB degradation kinetics

The degradation kinetics is evaluated below and the reaction order was deduced by comparing the R-squared value of zero (equation (2)), first (equation (3)) and second (equation (4)) order equations, as follow:

$$(C_t/C_0) = k t \quad (2)$$

$$\ln(C_t/C_0) = k t \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k t \quad (4)$$

Where  $t$  is the time measured, and  $C_t$  is the EG or MB concentration at time  $t$  with an initial value of  $C_0$  at  $t = 0$ . By fitting the experimental data, figures 14(a) and (b) make in evidence that in all processes, EG and MB degradation follows a pseudo-first order kinetics, since the  $R^2$  values are very close to unity. This result is in agreement with that found by An *et al* [58] and other authors in the organic pollutants photocatalytic degradation case [60, 61]. The EG and MB kinetic regression equations and parameters were listed in table 1 and 2, respectively.

It can be seen that for both EG and MB, the degradation rate constant kinetics for PEC process is apparently greater than that for the EC or the PC processes alone. The same behavior was reported by An *et al* [58]. The rate constants for EG and MB degradation are close under the same conditions, except in the EC case where MB is slightly more degraded than EG.

### 3.10. EG and MB degradation process

The degradation results show that  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  electrode exhibits very good catalytic activity as it absorbs UV and visible light and forms electron/hole pairs initiating the EG and MB degradation process. The photon absorption by  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs leads to an electron promotion from the oxide valence band to the conduction

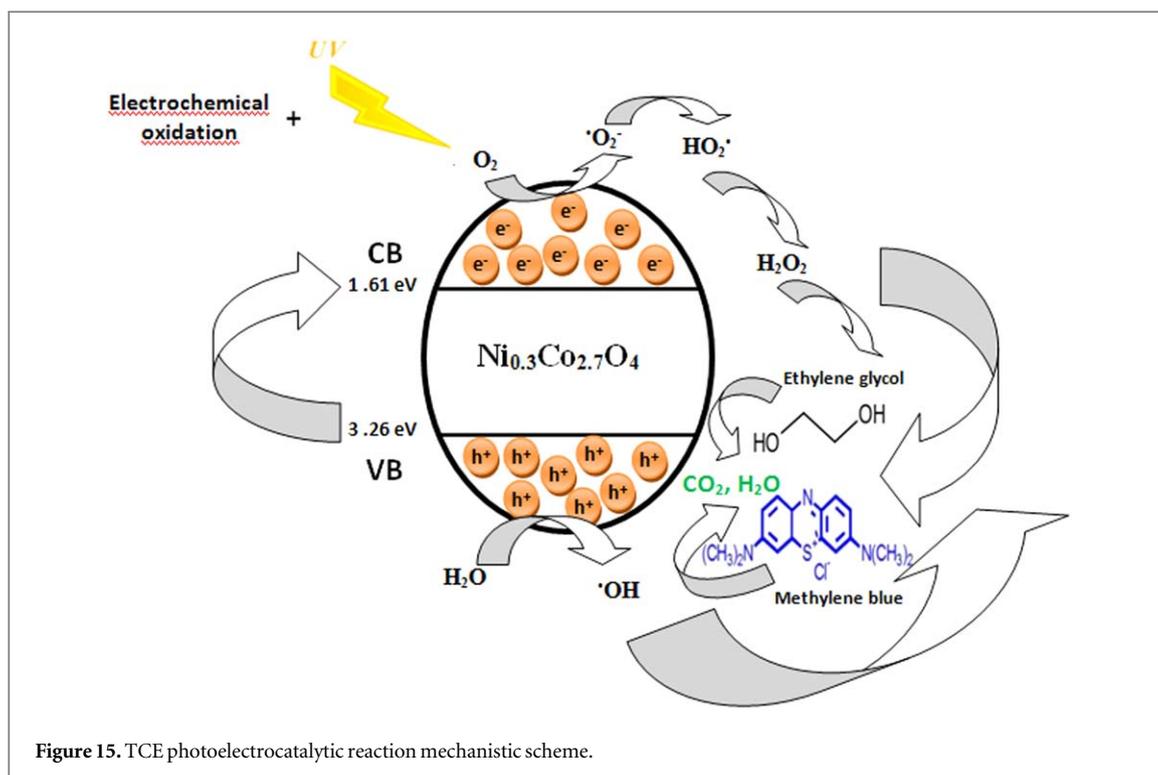


Figure 15. TCE photoelectrocatalytic reaction mechanistic scheme.

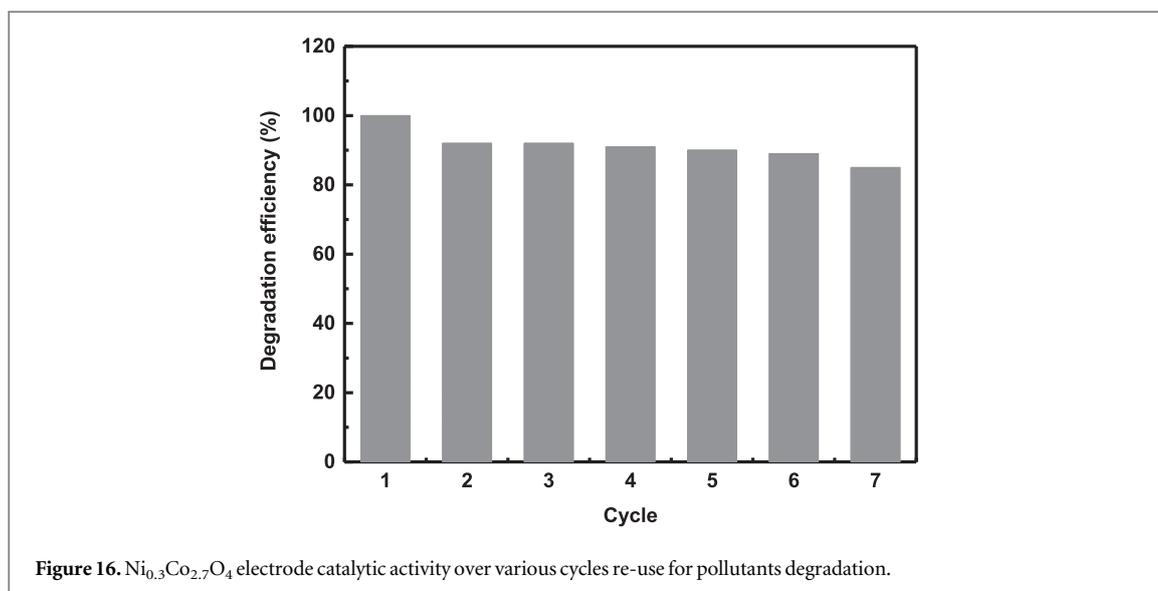
Table 1. Kinetic equations and EG degradation parameters in various conditions.

EG degradation conditions	Kinetic equations	Regression coefficient	Kinetic constant ( $\text{min}^{-1}$ )	Half-life (min)	Order	Degradation ratio (%)
Electrocatalysis + light (PEC)	$A = 0.1719 - 0.009t$	0,9504	0,009	77.0163	1	88
Electrocatalysis alone (EC)	$A = 0.0158 - 0.004t$	0.9897	0.004	173.2868	1	61
Light alone (PC)	$A = 0.011 - 0.0022t$	0.9878	0.0022	315.067	1	38
Darkness	$A = -0.0049 - 0.0002t$	0.9358	0.0002	3465.7359	1	5

Table 2. Kinetic equations and MB degradation parameters in various conditions.

MB degradation conditions	Kinetic equations	Regression coefficient	Kinetic constant ( $\text{min}^{-1}$ )	Half-life (min)	Order	Degradation ratio (%)
Electrocatalysis + light (PEC)	$A = 0.0162 - 0.0112t$	0.9995	0.0112	61.8881	1	92
Electrocatalysis alone (EC)	$A = 0.02 - 0.0065t$	0.9898	0.0065	106.6380	1	76
Light alone (PC)	$A = 0.0011 - 0.0017t$	0.9980	0.0017	407.7336	1	32
Darkness	$A = -0.004 - 0.0001t$	0.9352	0.0001	6931.4718	1	4

band. The two transition metal cations presence ( $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ ) increases the charge separation efficiency and more electron-hole would be generated [62–64] to participate in the redox reactions. The photogenerated holes ( $h_{\text{vb}}^+$ ) can oxidize  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{OH}^-$  on and/or near the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  surface to create hydroxyl radicals, while the photogenerated electrons ( $e_{\text{cb}}^-$ ) can reduce  $\text{O}_2$  to form  $\text{O}_2^-$  and further to form relative stable species of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . This later can also be produced by  $\text{O}_2$  reduction by applying small overpotential to the TCE (electrochemical process). Thus, it can be clearly concluded that the EG and MB high degradation ratio by PC combined with EC process in first 45 min (shown in figures 13(a), (b)) can be attributed to that certain  $\text{H}_2\text{O}_2$  amount produced in EC process favored the photogenerated holes ( $h_{\text{vb}}^+$ ) and electrons ( $e_{\text{cb}}^-$ ) separation, leading to abundant highly active hydroxyl radicals  $\text{OH}^\cdot$  formation (which are strong oxidizing agents) [7, 65], resulting in greatly decreased EG and MB concentrations in short time, demonstrating a significant synergic effect between light and applied electrode potential. The TCE photoelectrocatalytic reaction mechanistic scheme is shown in figure 15.



### 3.11. $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ NPs storage and TCE reuse

To further ascertain the storage stability of the as-prepared  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  oxide NPs, the organics degradation experiment was performed with the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs stored for 365 days since their first preparation. The degradation efficiency was 100%, demonstrating the oxide very good stability and activity for long term storage. After that, the prepared  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  electrode reutilization, since it is a very important parameter for large and industrial scale application, was explored by checking the cycle number dependence of MB degradation using the same electrode (containing NPs stored for 365 days) for subsequent runs under similar conditions and the result is shown in figure 16.

The figure 16 results indicate that about 92% MB removal was maintained after seven cycles of the electrode re-use. This indicates that  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  electrode is stable and can be used for repeated contaminants treatment such as MB. The decrease in MB degradation may be due to the  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs loss by diffusion into the solution during the cycling process [66], and/or by MB or intermediates adsorption on the electrode surface which block the active sites.

## 4. Conclusion

In summary, our present study involves  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  NPs synthesis via sol-gel method using sulfate precursors and citric acid as chelating agent. Very stable thin particles were elaborated; they exhibit a spinel mesoporous structure with regular cauliflower-like shape agglomeration and high surface area. Also, this oxide displays two absorption transitions at 1.61 and 3.26 eV. The TCE based on  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  exhibits remarkable ability to degrade EG and MB with pseudo-first order kinetics. For the two contaminants, the efficiency increases according to the following order: darkness < PC < EC < PEC, showing significant synergistic effect between light and electrode potential application. The same electrode can be re-used several times for over seven subsequent cycles for contaminants treatment. This electrode model with excellent reusability, efficacy, low cost and simple preparation might open new avenues for designing catalytic systems that can effectively decompose other target pollutants at industrial scale and contribute to other important applications.

## Acknowledgments

The present work has been carried out in Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. CB would like to thanks Mr T MERZOUK and Mr MEGLAT (UMMTO engineers) for their help in the electrodes preparation and BET analyses.

## ORCID iDs

Mourad Mechouet  <https://orcid.org/0000-0001-6724-9845>

## References

- [1] Li W W, Yu H-Q and Rittmann B E 2015 Reuse water pollutants *Nat.* **528** 29–31
- [2] Esplugas S, Bila D M, Krause L G T and Dezotti M 2007 Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents *J. Hazard. Mater.* **149** 631–42
- [3] Klammer N, Rizzo L, Malato S, Maldonado M I, Agüera A and Fernández-Alba A R 2010 Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-fenton in MWTP effluents *J. Water Res.* **44** 545–54
- [4] Gomathi-Devi L, Girish-Kumar S, Mohan-Reddy K and Munikrishnappa C 2009 Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism *J. Hazard. Mater.* **164** 459–67
- [5] Brillas E, Mur E, Sauleda R, Sanchez L, Peral J, Domenech X and Casado J 1998 Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes *J. Appl. Catal. B* **16** 31–42
- [6] Menapace H M, Diaz N and Weiss S 2008 Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining anodic oxidation with ozonation *J. Environ. Sci. Health A.* **43** 961–8
- [7] Zhao W, Liao Q, Zhang J, Yang Y, Dai J and Zhao D 2011 Oxidation of Cationic Red X-GRL by ozonation combined with UV radiation in aqueous solution: degradation, kinetics, and modeling *J. Chem. Eng.* **171** 628–39
- [8] Anglada A, Urriaga A and Ortiz I 2009 Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **84** 1747–55
- [9] Jüttner K, Galla U and Schmieder H 2000 Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry *J. Electrochim. Acta* **45** 2575–94
- [10] Shukla P, Fatimah I, Wang S, Ang H M and Moses O T 2010 Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater *J. Catal. Today* **157** 410–4
- [11] Sirés I and Brillas E 2012 Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review *J. Environ. Inter.* **40** 212–29
- [12] Rios E, Nguyen-Cong H, Marco J F, Gancedo J R, Chartier P and Gautier J L 2000 Indirect oxidation of ethylene glycol by peroxide ions at  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  spinel oxide thin film electrodes *Electrochim. Acta* **45** 4431–40
- [13] Anpo M, Shima T, Kodama S and Kubokawa Y 1987 Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates *J. Phys. Chem.* **91** 4305–10
- [14] Hamdani M, Singh R N and Chartier P 2010  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Co- based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes *Int. J. Electrochem. Sci.* **5** 556–77
- [15] Ortiz J, Puelma M and Gautier J L 2003 Indirect oxidation of phenol on graphite on  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  spinel electrodes in alkaline medium *J. Chil. Chem. Soc.* **48** 67–76
- [16] Singh R N, Pandey J P, Singh N K, Lal B, Chartier P and Koenig J F 2000 Sol-gel derived spinel  $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni, Cu}; 0 \leq x \leq 1$ ) films and oxygen evolution *J. Electrochim. Acta* **45** 1911–9
- [17] Subhan M A, Ahmed T, Uddin N, Azad A K and Begum K 2015 Synthesis, characterization, PL properties, photocatalytic and antibacterial activities of nano multi-metal oxide  $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZnO}$  *J. Spectrochim. Acta A.* **136** 824–31
- [18] Habibi M H and Rahmati M H 2015 The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Congo red organic dye using  $\text{ZnO-CdS}$  core-shell nano-structure coated on glass by Doctor Blade method *J. Spectrochim. Acta A.* **137** 160–4
- [19] Stone V et al 2010 Nanomaterials for environmental studies: classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation *J. Sci. Total Environ.* **408** 1745–54
- [20] Hu J S, Zhong L S, Song W G and Wan L J 2008 Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal *J. Adv. Mater.* **20** 2977–82
- [21] Fu M, Lia Y, Wu S, Lu P, Liu J and Dong F 2011 Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped  $\text{ZnO}$  nanoparticles *J. Appl. Surf. Sci.* **258** 1587–91
- [22] De Koninck M, Poirier S C and Marsan B 2006  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  used as bifunctional electrocatalyst physicochemical properties and electrochemical characterization for the oxygen evolution reaction *J. Electrochem. Soc.* **153** 2103–10
- [23] Xing W, Yin G and Zhang J 2014 *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts* (Oxford, UK: Elsevier)
- [24] Xu Y, Wang X, An C, Wang Y, Jiao L and Yuan H 2014 Facile synthesis route of porous  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors *J. Mater. Chem. A.* **2** 16480–8
- [25] Li C, Han X, Cheng F, Hu Y, Chen C and Chen J 2015 Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis *Nat. Commun.* **6** 7345–52
- [26] Mechouet M, Idiri N and Belkessam C 2016 Hybrid electrode obtained by sol-gel derived  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles incorporated into polypyrrole: electrocatalysis of  $\text{O}_2$  reduction *J. Process. Appl. Ceram.* **10** 107–15
- [27] Nguyen-Cong H, de la Garza Guadarrama V, Gautier J L and Chartier P 2003 Oxygen reduction on  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  spinel particles/polyppyrole composite electrodes: hydrogen peroxide formation *J. Electrochim. Acta* **48** 2389–95
- [28] Pang M J, Jiang S, Long G H, Ji Y, Han W, Wang B, Liu X L, Xi Y L, Xu F Z and Wei G D 2016 Mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanospheres with a high specific surface area as electrode materials for high-performance supercapacitors *RSC Adv.* **6** 67839–48
- [29] Fradette N and Marsan B 1998 Surface studies of  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  electrodes for the electrocatalysis of oxygen evolution *J. Electrochem. Soc.* **145** 2320–7
- [30] Meng Y, Chen D and Jiao X 2008 Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  hollow spheres *J. Eur. Inorg. Chem.* **2008** 4019–23
- [31] Tholkappian R, Naveen A N, Sumithra S and Vishista K 2015 Investigation on spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  electrode material prepared via controlled and uncontrolled synthesis route for supercapacitor application *J. Mater. Sci.* **50** 5833–43
- [32] Umeshbabu E, Rajeshkhanna G, Justin P and Rao G R 2016  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  hybrid nanostructures for efficient electrocatalytic oxygen evolution *J. Solid State Electrochem.* **20** 2725–36
- [33] Umeshbabu E, Rajesh Khanna G, Justin P and Rao R G 2015 Synthesis of mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-rGO}$  by a solvothermal method for charge storage applications *RSC Adv.* **5** 66657–66
- [34] Syedvali P, Rajeshkhanna G, Umeshbabu E, Kiran G U, Rao R G and Justin P 2015 *In situ* fabrication of graphene decorated microstructured globe artichokes of partial molar nickel cobaltite anchored on a Ni foam as a high-performance supercapacitor electrode *RSC Adv.* **5** 38407–16
- [35] Habibi M H and Fakhri F 2017 Low temperature preparation, characterization, magnetic measurements, thermal, optical, morphological and photo-catalytic properties of nano-size single phase nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  *J. Mater. Sci.* **28** 13455–63
- [36] Zhu H Y, Jiang R, Huang S H, Yao J, Fu F Q and Li J B 2015 Novel magnetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /multi-walled carbon nanotubes hybrids: facile synthesis, characterization, and application to the treatment of dyeing wastewater *Ceram. Int.* **41** 11625–31

- [37] Habibi M H and Rezvani Z 2014 Nanostructure copper oxocobaltate fabricated by co-precipitation route using copper and cobalt nitrate as precursors: characterization by combined diffuse reflectance and FT infrared spectra *Spectrochim. Acta, Part A* **130** 309–12
- [38] Melo D, Vieira F T G, Costa T C C, Soledade L E B, Paskocimas C A, Melo D M A, Longo E, Marinho E P, Souza A G and Santos I M G 2013 Lanthanum cobaltite black pigments with perovskite structure *Dyes Pigm.* **98** 459–63
- [39] Lusar M, Forés A, Badenes J A, Calbo J, Tena M A and Monrós G 2001 Colour analysis of some cobalt-based blue pigments *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 1121–30
- [40] Cava S, Tebcherani S M, Pianaro S A, Paskocimas C A, Longo E and Varela J A 2006 Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase transition *J. Mater. Chem. Phys.* **97** 102–8
- [41] Marco J F, Gancedo J R, Gracia M, Gautier J L, Rios E I, Palmer H M, Greaves C and Berry F J 2001 Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *J. Mater. Chem.* **11** 3087–93
- [42] Zhu Y, Zhang R, Fu Y, Li Y, Yao J and Jiang S T 2016 Novel multifunctional NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation *J. Appl. Surf. Sci.* **369** 1–10
- [43] Zhu H Y, Jiang R, Huang S H, Yao J, Fu F Q and Li J B 2015 Novel magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes hybrids: facile synthesis, characterization, and application to the treatment of dyeing wastewater *J. Ceram. Int.* **41** 11625–31
- [44] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K and Taga Y 2001 Visible-Light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides *J. Sci.* **293** 269–71
- [45] Satoh N, Nakashima T, Kamikura K and Yamamoto K 2008 Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates *J. Nat. Nanotechnol.* **3** 106–11
- [46] Gu F, Li C Z, Hu Y J and Zhang L 2007 Synthesis and optical characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals *J. Cryst. Growth* **304** 369–73
- [47] Cui B, Lin H, Liu Y Z, Li J B, Sun P, Zhao X C and Liu C J 2009 Photophysical and photocatalytic properties of core-ring structured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelets *J. Phys. Chem. C* **113** 14083–7
- [48] Lv H J, Ma L, Zeng P, Ke D N and Peng T Y 2010 Synthesis of fluoriated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **20** 3665–72
- [49] Dom R, Subasri R, Radha K and Borse P H 2011 Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation *Solid State Commun.* **151** 470–3
- [50] Hong Y, Ren A, Jiang Y, He J, Xiao L and Shi W 2015 Sol–gel synthesis of visible-light-driven Ni<sub>(1-x)</sub>Cu<sub>(x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts for degradation of tetracycline *Ceram. Int.* **41** 1477–86
- [51] Zhang Y, Song Y, Hu H, Li F, Yao H and Liu P P 2014 Seurchin-like hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiMoO<sub>4</sub> core–shell nanomaterials for high performance supercapacitors *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 23451–60
- [52] Pinjari S, Gaddam R, Ediga U, Gundla U K, Ranga Rao G and Ponniah J 2015 *In situ* fabrication of graphene decorated microstructured globe artichokes of partial molar nickel cobaltite anchored on a Ni foam as a high-performance supercapacitor electrode *RSC Adv.* **5** 38407–16
- [53] Ediga U, Rajesh Khanna G, Ponniah J and Rao G R, 2015 Magnetic, optical and electrocatalytic properties of urchin and sheaf-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures *J. Mater. Chem. Phys.* **165** 235–44
- [54] Xu Y, Wang X, An C, Wang Y, Jiao L and Yuan H 2014 Facile synthesis route of porous MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors *J. Mater. Chem. A* **2** 16480–8
- [55] Wu X, Ling Y, Liu L and Huang Z 2009 Enhanced photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on smooth TiO<sub>2</sub> nanotube array and its impedance analysis *J. Electrochem. Soc.* **156** 65–71
- [56] Zhao X and Zhu Y 2006 Synergetic degradation of rhodamine B at a porous ZnWO<sub>4</sub> film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis *J. Environ. Sci. Technol.* **40** 3367–72
- [57] Liu Z, Xu X, Fang J, Zhu X and Li B 2012 Synergistic degradation of Eosin Y by Photocatalysis and electrocatalysis in UV irradiated solution containing hybrid BiOCl/TiO<sub>2</sub> particles *J. Water Air Soil Pollut.* **223** 2783–98
- [58] An T C, Zhu X H and Xiong Y 2002 Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor *J. Chemosphere* **46** 897–903
- [59] Liu Y, Gan X, Zhou B, Xiong B, Li J and Dong C 2009 Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO<sub>2</sub> nanopore arrays electrode *J. Hazard. Mater.* **171** 678–83
- [60] Matos J, Laine J and Herrmann J M 1998 Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon *J. Appl. Catal. A* **18** 281–91
- [61] An T C, He Y F, Fang Y J, Jin X L and Chen H 2000 Synthesis and photocatalytic oxidation properties of Co(II)-tetra-[4-(p-toluene-sulfonyloxy) phenyl] porphyrin *J. Mol. Catal. A* **159** 143–51
- [62] Causa M, De Jonghe-Risse J, Scarongella M, Brauer J C, Buchaca-Domingo E, Moser J E, Stingelin N and Banerji N 2016 The fate of electron-hole pairs in Polymer: fullerene blends for organic photovoltaics *J. Nat. Commun.* **7** 12556–66
- [63] Sardar S, Kar P, Remita H, Liu B, Lemmens P, Pal S K and Ghosh S 2015 Enhanced charge separation and FRET at heterojunctions between semiconductor nanoparticles and conducting polymer nanofibers for efficient solar light harvesting *J. Sci. Rep.* **5** 17313–27
- [64] Pesci F M, Wang G, Klug D R, Li Y and Cowan A J 2013 Efficient Suppression of electron–hole recombination in oxygen-deficient hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowires for photoelectrochemical water splitting *J. Phys. Chem. C* **117** 25837–44
- [65] Zarei M, Khataee A, Ordikhani-Seyedlar R and Fathinia M 2010 Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azo dye using supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles and carbon nanotube cathode: neural network modeling *J. Electrochim. Acta* **55** 7259–65
- [66] Wang H and Huang Y 2011 Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *J. Hazard. Mater.* **191** 163–9



## Hybrid electrode obtained by sol-gel derived $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ nanoparticles incorporated into polypyrrole: Electrocatalysis of $\text{O}_2$ reduction

Mourad Mechouet\*, Naima Idiri, Celia Belkessam, Abdelaziz Kadri, Nassima Benbrahim

Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Route de Hasnaoua BP. 17 RP 15000, Tizi-Ouzou, Algeria

Received 10 March 2016; Received in revised form 16 May 2016; Received in revised form 24 June 2016; Accepted 27 June 2016

### Abstract

A hybrid electrode was formed on glassy carbon (GC) electrode with polypyrrole (PPy) and mixed valence  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles to study their behaviour towards the oxygen reduction reaction (ORR). The oxide nanoparticles were prepared by sol-gel route using various parameters and characterized by XRD, SEM, EDX and BET methods. The result showed that desired oxide was obtained and nanocrystallites exhibit a specific surface area ranging from 39 to 73  $\text{m}^2/\text{g}$  with diameter varying from 13 to 25 nm. The hybrid electrode was then fabricated by electropolymerization of pyrrole (Py) in the presence of the smallest  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles in KCl (0.15 mol/L) at room temperature and characterized by EDX, SEM and LSV methods. Investigation of the hybrid electrode confirmed that  $\text{O}_2$  reduction mechanism changes by applying potential. Thus, at low overpotential the  $\text{O}_2$  reduction involves two electrons and provides  $\text{H}_2\text{O}_2$ , with cathodic transfer coefficients ( $\beta$ ) of 0.33 and exchange current density ( $j_0$ ) of about  $8 \times 10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$ , while, at high overpotential  $\text{H}_2\text{O}_2$  is further reduced into  $\text{H}_2\text{O}$ . The results also show that sol-gel method led to the preparation of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles having a spinel structure with a desired stoichiometry which exhibits a high electrocatalytic activity for reducing oxygen mostly to  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Keywords:** sol-gel process, nanopowders, composites, catalytic properties, oxygen reduction reaction

### I. Introduction

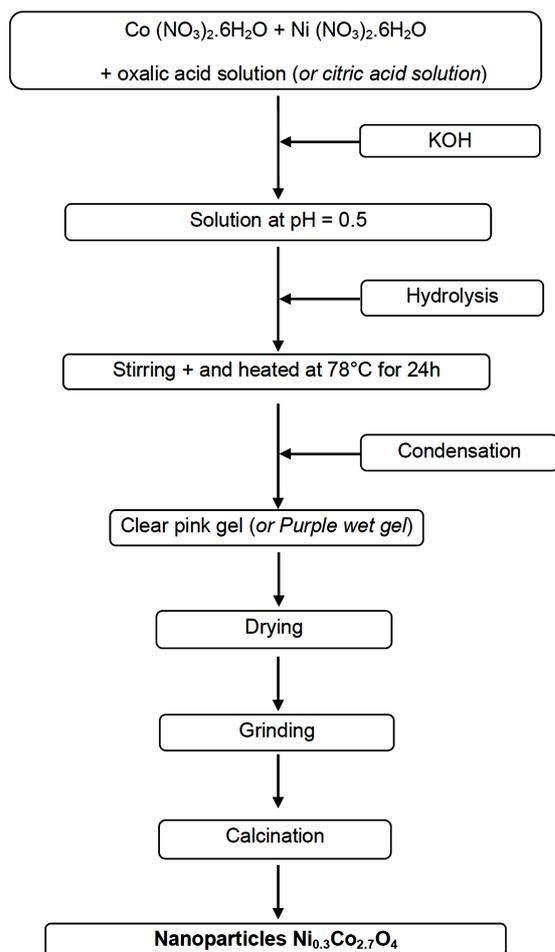
Over the last years electrocatalyst particles dispersion throughout the matrix of an electronically conductive polymer (ECP) as electrocatalytic systems for various reactions were widely explored [1–5]. Thus, the obtained composite exhibits a three-dimensional distribution of accessible active sites and provides a better charge transport conditions through the polymer film [6].

Among ECP, polypyrrole (PPy) has attracted a great attention in recent years due to its non-toxicity [7], easy fabrication by electropolymerization (which promotes application of aqueous and organic solvents and using chemical and electrochemical methods) [8], high conductivity [9], thermal and environmental stability

[10,11]. Several recent studies focused on the development of a composite electrode for oxygen reduction reaction (ORR) catalysis and production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [12], which can be used as an oxidizer of organic pollutants and bleaching or sterilizing agent in chemical or pharmaceutical industry [13]. The spinel  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanoparticles seem to be very promising electrocatalyst. Thus, Chartier *et al.* [14,15] reported that the nanoparticles with  $x = 0.3$ , synthesized by thermal decomposition of nitrates, had the average size of 35 nm and maximum  $\text{O}_2$  reduction activity producing high amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , with an exchange current density ( $j_0$ ) of  $2 \times 10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Many authors claimed [16,17] that when the catalysts dimensions are reduced, the materials properties might be remarkably changed. It was noticed that the preparation route influences the oxide physicochemical properties [18], including its size [19,20]. Among dif-

\*Corresponding author: tel: +213 665 651253, fax: +213 26 111527, e-mail: mechouetmourad@yahoo.fr



**Figure 1.** Scheme of sol-gel synthesis of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles with oxalic acid and citric acid as chelating agents

ferent synthesis methods, sol-gel is considered as a low-temperature soft chemical route [21] frequently used to produce nanosized oxide powders [22] having a strong catalytic activity and relatively high stability [23].

In this study, different  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders were prepared by sol-gel method using two chelating agents (oxalic/citric acids) and different calcination temperatures (300/350 °C). Electrocatalytic activity of the embedded oxide particles in polypyrrole film (being part of a sandwich hybrid electrode GC/PPy/PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ )/PPy) has been studied. In order to improve this interesting property,  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powder with the smallest particles was selected. The sandwich hybrid electrode was characterized by linear sweep voltammetry (LSV) using rotating disc electrode (RDE) [23]. The data were exploited by Koutecky-Levich (K-L) equation to evaluate ORR kinetic parameters that allow us to check out the electrocatalytic performances.

## II. Experimental

Nanocrystalline  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders were synthesized by sol-gel method using nickel and cobalt nitrates

and two different chelating agents. The powder with the smallest particles was then dispersed in PPy matrix (to form PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) film) and sandwiched between two PPy layers, leading to the formation of hybrid electrode [GC/PPy/PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ )/PPy] used for the investigation of its oxygen reduction ability.

### 2.1. Preparation of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$

Precursor nitrate solution, having Co and Ni cation ratio 9:1, was prepared by mixing cobalt (II) nitrate ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) and nickel (II) nitrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) salts. Two chelating agents (oxalic and citric acids) were separately added to the nitrates mixture and stirred for 24 h under air at 25 °C. Oxalic and citric acids were dissolved in ethanol (95.0%), and distilled water, respectively. The pH value of the nitrate mixtures was adjusted to 0.5 by carefully adding small amount of KOH solution. Two solutions were then stirred for 10 h, heated at 78 °C until formation of wet gels is observed. Subsequently, wet gels were dried at 100 °C, hand ground to a fine powder with an agate mortar and pestle and finally heat treated at 300 °C or 350 °C for 2 h. The synoptic schemes of both approaches are shown in Fig. 1.

### 2.2. Powder characterization

Phase purification of the as-prepared products was analysed by X-ray powder diffraction (XRD) with an X-ray diffractometer D008 Siemens using  $\text{CuK}\alpha$  radiation  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . XRD profiles were measured in the  $2\theta$  range 10–90°, using a scan rate of 0.05° and collection time of 10 s. Plane indexation was realized in agreement with data of the ASTM power diffraction file. The unit cell parameter  $a$  was evaluated using a least-squares program on basis of observed inter-planar  $d$  spacing and Miller indexes  $hkl$ . The specific surface area of the powders ( $S_p$ ) was measured by nitrogen adsorption at 77.3 K using a Micromeritics ASAP 2010 gas sorption analyser and estimated by the BET equation. Morphology and composition of the synthesized powders were characterized with SEM and EDX, recorded using Siemens XL30 equipment.

### 2.3. Preparation of composite electrode

The composite electrode, consisting of three layers (GC/PPy, PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) and PPy), was prepared in three consecutive steps, which will be described below.

**Preparation of GC/PPy:** Electropolymerization of pyrrole (Py, Aldrich) was carried out in a classical electrochemical cell. The working electrode was a glassy carbon (GC) rotating disk with a cross-section area of 0.2 cm<sup>2</sup>. The counter electrode was a platinum plate of 1 cm<sup>2</sup> area. The reference electrode was a saturated Ag/AgCl electrode. Pyrrole (Py) was purified by distillation to remove oligomers and oxidized forms constantly present in the as-received product. The PPy film was deposited on GC electrode from a solution containing 0.1 mol/L of Py and 0.15 mol/L KCl at room temperature. Prior every trial, the solution was deaer-

ated by nitrogen bubbling for 30 min and maintained under it during the whole experiment. Electrodeposition was performed with a constant current density of  $1 \text{ mA/cm}^2$  during 60 s using a Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 30 driven by FRA 4.9 Software and controlled by a PC. The same equipment and software were used for all electrochemical experiments.

**Preparation of GC/PPy/PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ):** The prepared GC/PPy was immersed in a solution containing 0.1 mol/L Py, 0.15 mol/L KCl and 7 g/L  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ . The nanoparticles were incorporated in PPy layer during the galvanostatic electropolymerization process with a current density of  $1 \text{ mA/cm}^2$  during 150 s, and the composite thin film was obtained.

**Preparation of GC/PPy/PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ )/PPy:** The prepared GC/PPy/PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) electrode was covered with a protective thin PPy film, which is obtained by electrolysis at  $1 \text{ mA/cm}^2$  for 20 s using a solution containing 0.1 mol/L of Py and 0.15 mol/L KCl.

#### 2.4. Characterization of composite electrode

SEM and EDX were used to characterize the modified polymer surface and its composition. The electrochemical characterization was performed at room temperature in KCl (0.15 mol/L) solution. The reduction current was normalized to the GC electrode cross-section area.

#### 2.5. Electrokinetic parameters

The rotating disc electrode (RDE) was used to evaluate electrokinetic parameters of the oxygen reduction reaction (ORR) by performing LSV at different rotational speeds. The aqueous solution was saturated by oxygen throughout the experiment. The obtained data were then analysed by K-L equation:

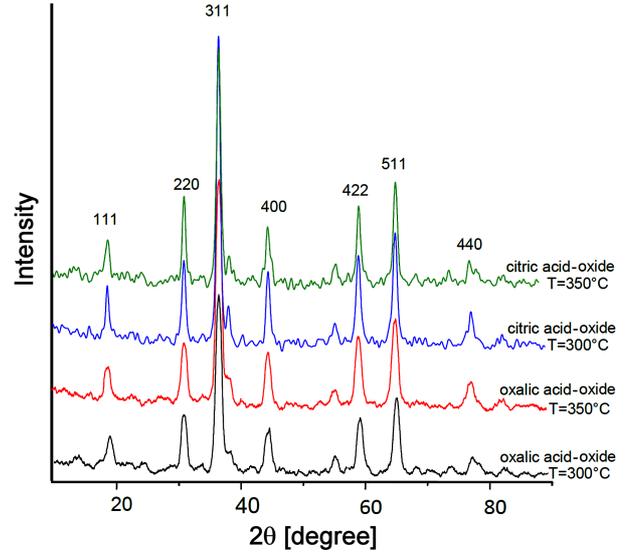
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.2 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}} \quad (1)$$

where  $j$  is the measured current density,  $j_k$  is the kinetic current density,  $\omega$  is the electrode rotational speed,  $n$  is the transferred electrons number per one oxygen molecule,  $F$  is the Faraday constant,  $C$  is oxygen bulk concentration ( $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ) [24],  $D$  is oxygen coefficient diffusion ( $1.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [25] and  $\nu$  is the solution kinematic viscosity ( $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ). The plot of the inverse of the current density at a given potential vs.  $\omega^{-1/2}$  gives the inverse of kinetic current density  $j_k^{-1}$  and the total number of electrons  $n$  as the ordinate intercept at infinite  $\omega$  and slope, respectively.

The overpotential is related to the kinetic current density according to equation 2:

$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_i} + j_0 \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \quad (2)$$

where  $j_i$  is the limiting current density and  $b$  is the Tafel constant and can be determined by:



**Figure 2. X-ray diffractograms of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders prepared with oxalic and citric acids and calcined at 300 and 350 °C**

$$b = \frac{R \cdot T}{n \cdot \beta \cdot F} \quad (3)$$

For high overpotential,  $j_k^{-1}$  approaches to  $j_i^{-1}$ . In this case, the limiting current can be estimated and then used to calculate the kinetic parameters of ORR ( $\beta$ ,  $j_0$ ) according to equation 4 [26]:

$$\eta = E - E_{eq} = -b \cdot \left( \ln \frac{j_i}{j_0} + \ln \frac{j_k}{j_i - j_k} \right) \quad (4)$$

Indeed, the plot of  $\eta$  or  $E = f(\ln(j_k/(j_i - j_k)))$  gives  $b$ , therefore  $\beta$  from the slope and  $j_0$  from the ordinate intercept.

### III. Results

#### 3.1. Powder characterization

X-ray diffraction spectra, presented in Fig. 2, confirmed the crystalline nature of the prepared  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles. The characteristic  $hkl$  lines: 111, 220, 311, 400, 422, 511 and 440, indicated on the pure cubic spinel structure. Similar results were obtained by Chartier *et al.* [27] for the powders prepared by thermal decomposition of nitrates. The estimated crystallites cell parameter  $a$  is about  $8.11 \pm 0.015 \text{ \AA}$ . Some small discrepancies between the experimental  $a$  values for different  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders appeared probably due to the differences between synthesis procedures. However, both synthesis strategies lead to the formation of the pure spinel structure. The crystallites average size  $d_{p(XRD)}$  was estimated by Scherrer formula and it was ranging from 13 to 25 nm (Table 1).

The specific surface area of the powders,  $S_p$ , was estimated using BET equation and used for determination of particles size  $d_{p(BET)}$ :

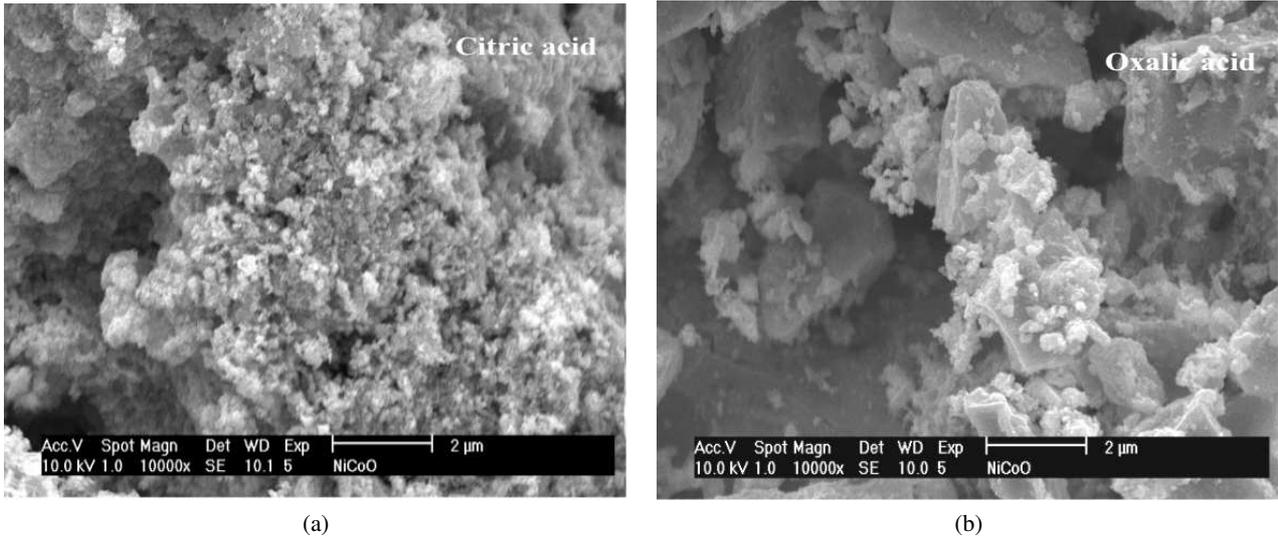


Figure 3. SEM micrographs of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders prepared with oxalic (a) and citric (b) acids and calcined at  $300^\circ\text{C}$  for 2 h

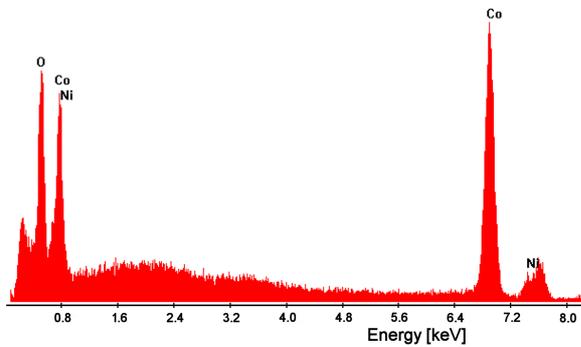


Figure 4. EDX analysis of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders synthesised with citric acid and calcined at  $350^\circ\text{C}$  for 2 h

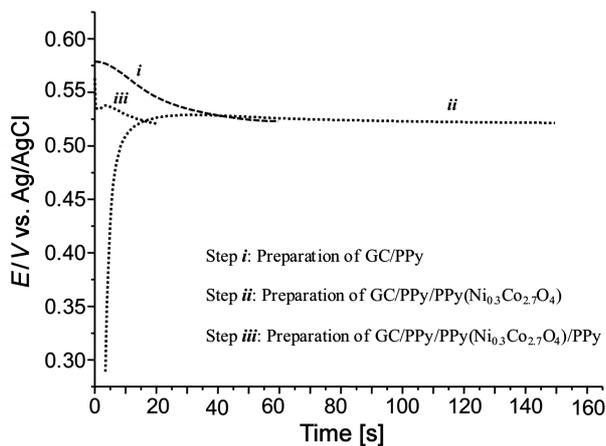


Figure 5. Chronopotentiograms recorded during successive electrodeposition steps

$$d_{p(BET)} = \frac{6}{S_p \cdot \rho_{ox}} \quad (5)$$

where  $\rho_{ox}$  is the sample density ( $7.6 \text{ g/cm}^3$ ). It can be seen from Table 1 that all four  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  powders have fine structure with nanometric particle size, which is even lower than that reported by Chartier *et al.* [27]. The average size of the oxide particles increases while its specific surface area decreases with an increase of calcination temperature. Besides, at a given calcination temperature, somewhat smaller particles were obtained when citric acid was used. Thus, the smallest oxide average size was obtained using citric acid and calcination temperature of  $300^\circ\text{C}$ .

SEM images of the synthesized powders are shown in Fig. 3. It is clear that the obtained  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  is constituted of faceted primary nano-crystallites agglomerates. The particles obtained with oxalic acid are less homogeneous than those obtained with citric acid. Composition, i.e. Co and Ni cation ratio, of the powders prepared with oxalic and citric acids and calcined at  $350^\circ\text{C}$  was determined by EDX. As both powders have very similar EDX spectrum, only one was presented in Fig. 4 and the corresponding Co and Ni cation ratios are listed in Table 2. The obtained results suggest that the formed nanopowders exhibit the desired stoichiometry. The same conclusions, from EDX results, were obtained by other authors [27] for the nanopowders synthesized by nitrates thermal decomposition method.

Table 1. Oxide average sizes deduced from BET and XRD analysis

Chelating agent	Oxalic acid	Citric acid
Calcination temperature [ $^\circ\text{C}$ ]	300	350
Specific surface area, $S_p$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	61	39
Average particle size, $d_{p(BET)}$ [nm]	15	23
Average crystallite size, $d_{p(XRD)}$ [nm]	16	25

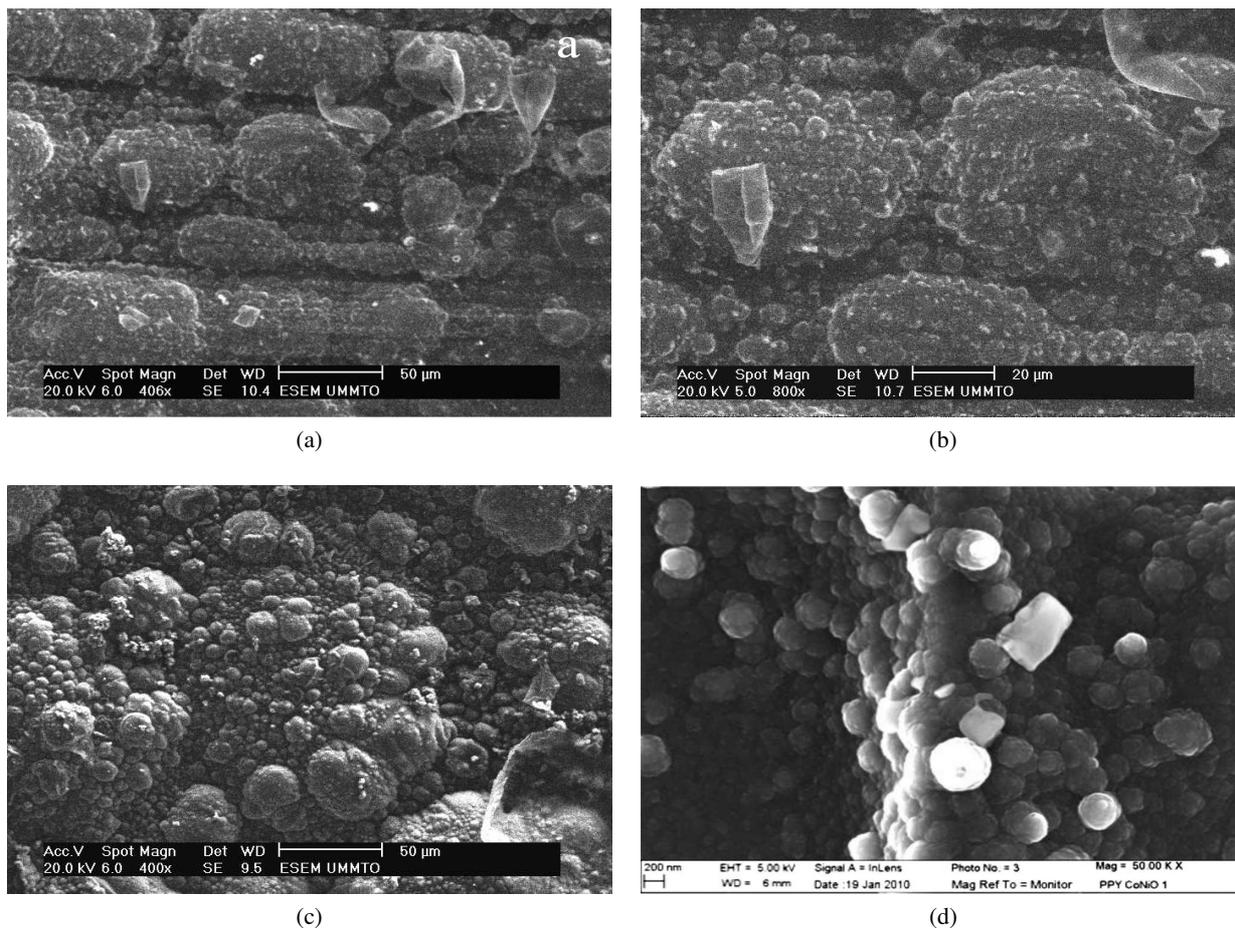


Figure 6. SEM micrographs of GC/PPy (a, b) and hybrid electrode GC/PPy/PPy( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) (c, d)

### 3.2. Characterization of composite electrode

The smallest  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles obtained with citric acid and calcined at  $300^\circ\text{C}$  were selected for preparation of composite electrode. All three electrodeposition steps were analysed by chronopotentiogram. Thus, Fig. 5 shows the chronopotentiograms of the electropolymerization of Py in KCl solution, under nitrogen bubbling with and without  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  particles. The chronopotentiometric curves of Py (steps *i*, *iii*) are characterized by decrease of the potential during which the electrode is covered with a PPy layer. The succeeding plateau refers to further polymerization on already formed polymer [28]. The same plateau was reached during the formation of  $\text{PPy}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4)$  on GC/PPy (step *ii*), however the initiation stage is characterized by an increasing electrode potential. This could indicate that the presence of nanoparticles could facilitate PPy formation [29].

Morphology of the hybrid composite films was investigated by SEM (Fig. 6). SEM images of

the PPy film (Figs. 6a,b) and nanocomposite film ( $\text{PPy}/\text{PPy}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4)$ ) (Figs. 6c,d) show a typical, the so called “cauliflower” structure as reported in literature [30]. It can be seen that  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles aggregates are inhomogeneously dispersed on the surface of the latter film (Figs 6c,d). EDX microanalysis confirms the presence of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  in the composite films (not shown here).

### 3.3. Oxygen reduction reaction on composite electrode

*Static electrode:* Since PPy films exhibit no significant electroanalytical activity [31], the inserted oxide particles impact toward ORR was investigated. Therefore, linear sweep voltammetry (LSV) was recorded by scanning the potential from 0.2 to  $-0.8\text{ V}$  vs. Ag/AgCl with a rate of  $5\text{ mV/s}$ . Three different experimental conditions were explored, i.e. aerated, deaerated, and oxygen saturated solutions (Fig. 7). It can be seen that in the absence of oxygen, no significant current densities

Table 2. The atomic Co/Ni ratio in the oxides type obtained with different chelating agents and calcined at  $350^\circ\text{C}$  for 2 h

	Ni content [at.%]	Co content [at.%]
Synthesis solutions	10	90
Sample with oxalic acid	11.2	88.8
Sample with citric acid	10.46	89.54

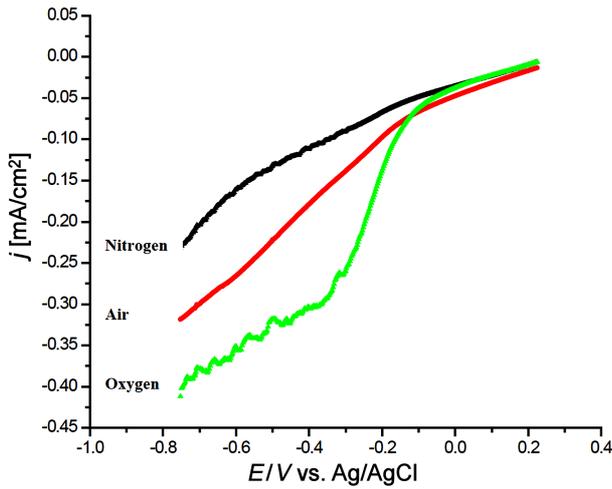


Figure 7. LSV on GC/PPy/PPy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)/PPy electrode at 5 mV/s in a 0.15 mol/L KCl solution under nitrogen, air and oxygen atmospheres

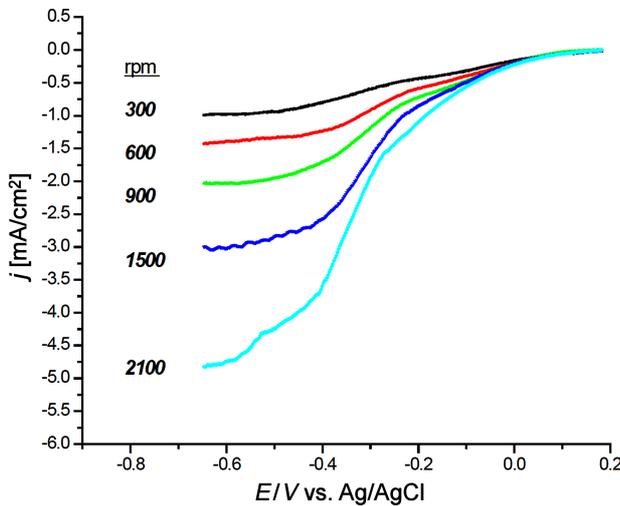


Figure 8. Polarization curves for O<sub>2</sub> reduction at 5 mV/s on GC/PPy/PPy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)/PPy electrode for different rotational speeds in KCl (0.15 mol/L) O<sub>2</sub>-saturated solution

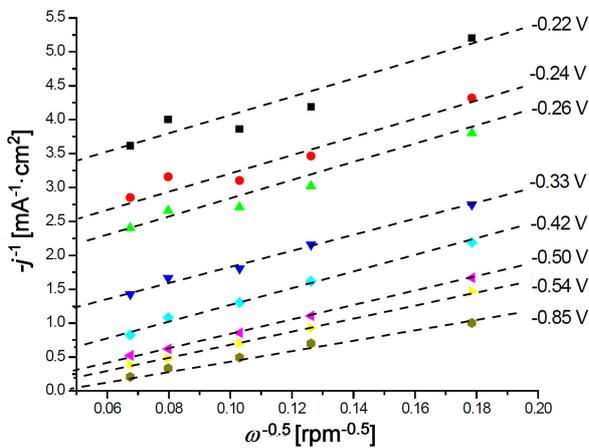


Figure 9. Koutecky-Levich ( $j^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ ) plots at different potentials ( $E$ )

were recorded. However, by increasing oxygen concentration, growing reduction wave was observed which confirms powder electrocatalytic activity toward ORR [27]. It was reported by Mallouki *et al.* [32] that because of polymer morphology modification, the specific charge storage capacity of the PPy(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite electrode increase compared to the pure PPy electrode. In our case the embedded Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles may change the PPy film morphology and indeed, compared to the pure PPy, the composite material has finer structure and the specific surface area increases from 12 to 45 m<sup>2</sup>/g. Nguyen Cong *et al.* [33] also obtained higher charge values for the composite electrode GC/PPy(Cu<sub>1.4</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>)/PPy, compared to the pure PPy.

**Rotating disk electrode:** The obtained LSV results for the hybrid GC/PPy/PPy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)/PPy electrode at different rotational speeds were presented in Fig. 8. As expected, the current densities are increasing with increasing the rotational speed.

Total current density  $j^{-1}$  is plotted in function of  $\omega^{-1/2}$  at different potentials (Fig. 9). The straight line for each electrode potential indicate the first order reaction against dissolved oxygen [34]. Thus, for each scatter straight line, the total number of electrons  $n$  was calculated and the resulting values are reported versus electrode potentials (Fig. 10). For small applied potential (i.e. small overpotential), the total number of electrons was found to be close to  $n = 2$ , indicating the O<sub>2</sub> reduction into H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [35]. By decreasing the applied potential (i.e. high overpotential), the total number of electrons is gradually increased up to  $n = 4$ . So, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is further reduced into H<sub>2</sub>O. This behaviour based on potential was also reported by Chartier *et al.* [27] and attributed to a change in the mechanism with potential, which is a characteristic of the ORR on mixed valency spinel oxides.

From the K-L plot (Fig. 9), the ordinate-intercepts ( $\omega \rightarrow \infty$ ) give the inverse of the kinetic current density for each potential. The limiting current density  $j_i$  was obtained from Fig. 11 while the parameters  $j_0$  and

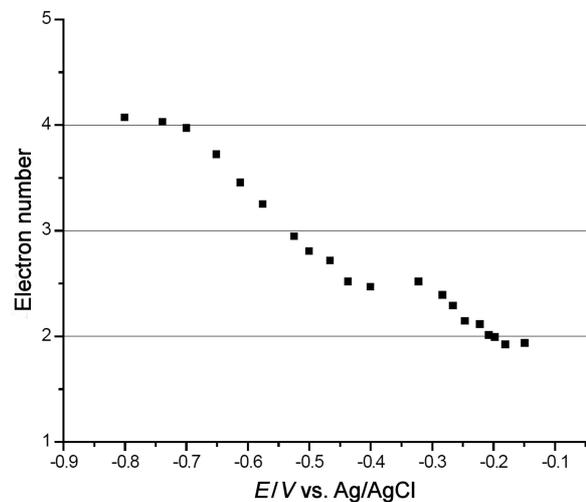


Figure 10. Variation of the total number of electrons  $n$  vs. electrode potential ( $E$ )

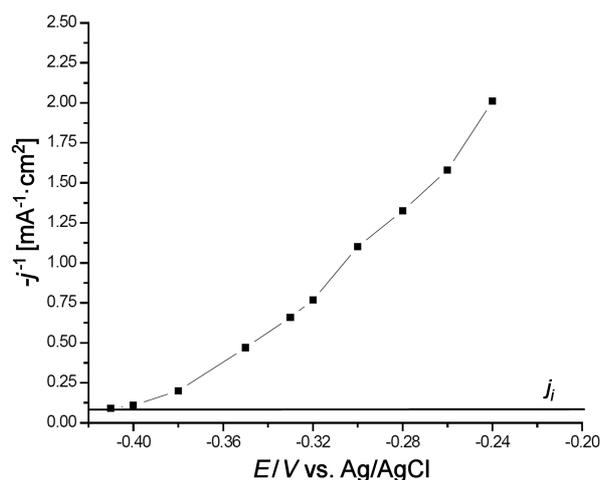


Figure 11. Plot of  $j^{-1}$  vs.  $E$  (electrode potential)

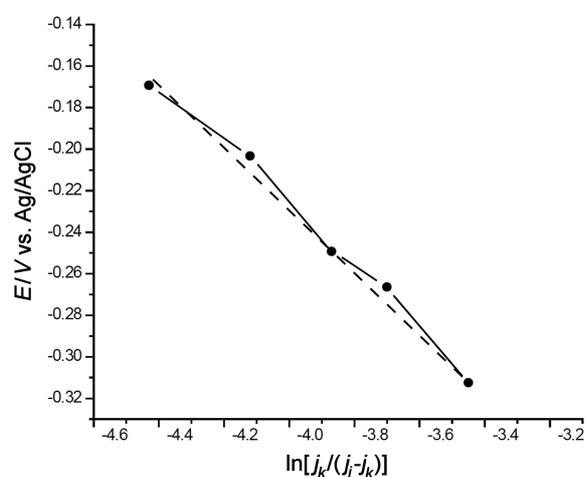


Figure 12. Plot of electrode potential ( $E$ ) vs.  $\ln(j_k/(j_i - j_k))$

Table 3. Kinetic parameters of ORR on GC/PPy/PPy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)/PPy

$j_i$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$j_0$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\beta$
31	$8.18 \times 10^{-3}$	0.33

$\beta$  are deduced from the curve  $E = f(\ln(j_k/(j_i - j_k)))$  (Fig. 12) and summarized in Table 3.

#### IV. Discussion

The  $j_0$  value is 4 times higher than that reported by Chartier *et al.* [15] for the Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> having particle size of about 35 nm and obtained by thermal decomposition method. So, it seems that the sol-gel nanoparticles, due to their smaller size, exhibit better electrocatalytic activity toward ORR. Chen *et al.* [36] reported the same catalyst behaviour and suggested that Au nanoparticles exhibit much higher coordination number of the surface atoms, which promote O<sub>2</sub> adsorption. Therefore, its surface becomes more active. In fact, oxygen adsorption on catalyst is the first step in the electroreduction process and consequently it is more efficient when its surface allows adsorption of higher amount of oxygen [37]. Re-

cent theoretical studies [38] have also shown that with decreasing core size of Au, the  $d$  bands become narrowed and shift towards the Fermi level. This finding suggests that smaller Au nanoparticles are energetically more favourable for O<sub>2</sub> adsorption.

As the electrocatalysis depends on both geometrical and electronic factors previously exposed, the former are those related to the extension of the actual surface area or actual site density. The latter one is that related to the surface electrical conductivity. Thus, the enhanced catalytic activity observed in our study may be ascribed, at least in part, to the Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> particle size which is smaller (higher surface area), or to its conductivity improvement.

#### V. Conclusions

In the present study, spinel Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were successfully synthesized using sol-gel route. Particle sizes ranging from 13 to 25 nm were achieved with two chelating agents and calcination temperatures of 300 and 350 °C. The characteristic XRD peaks and the EDX peaks of Ni, Co and O confirmed the formation of the pure spinel Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> structure. Moreover, particle sizes depend more on calcination temperature than on the chelating agent, however its specific surfaces area and morphologies depend on both synthesis parameters.

The powder with the smallest particles was used to form hybrid electrode (PPy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)) film sandwiched between two PPy layers on glassy carbon. The investigation of the hybrid electrode confirmed that O<sub>2</sub> reduction mechanism changes by applying potential. Indeed, ORR involves two electrons to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with cathodic transfer coefficient equals 0.33 and exchange current density of about  $8 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> at small overpotentials. Therefore, compared to thermal decomposition, sol-gel method is considered as interesting and promising method. It enabled us to obtain fine nanoparticles, with large specific surface area and high electrocatalytic activity. It produced a larger amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> making it promising for many environmental applications, including electrochemical treatment involving oxygen reduction reaction.

#### References

1. M.K. Carpenter, T.E. Moylan, R.S. Kukreja, M.H. Atwan, M.M. Tessema, "Solvothermal synthesis of platinum alloy nanoparticles for oxygen reduction electrocatalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, **134** [20] (2012) 8535–8542.
2. P.E. Williams, S.T. Jones, Z. Walsh, E.A. Appel, E.K. Abo-Hamed, O.A. Scherman, "Synthesis of conducting polymer-metal nanoparticle hybrids exploiting RAFT polymerization", *ACS Macro Lett.*, **4** [2] (2015) 255–259.
3. C. Satheeshkumar, J.-Y. Park, D.-C. Jeong, S.G. Song, J. Leeb, C. Song, "Synthesis and electronic properties of N-heterocyclic carbene-containing

- conducting polymers with coinage metals”, *RSC Adv.*, **5** [75] (2015) 60892–60897.
4. S. Khilari, S. Pandit, D. Das, D. Pradhan, “Manganese cobaltite/polypyrrole nanocomposite-based air-cathode for sustainable power generation in the single-chambered microbial fuel cells”, *Biosens. Bioelectron.*, **54** (2014) 534–540.
  5. R.V. Ingle, S.A. Arote, M.B. Rajendra-Prasad, V.S. Kadam, R.S. Mane, Inamuddin, Mu. Naushad, V.A. Tabhane, H.M. Pathan, “Studies on facile synthesis of polyaniline/cadmium sulfide composites and their morphology”, *High Perform. Polym.*, **26** [6] (2014) 660–665.
  6. Y. Shao, H.N. Cong, “Oxygen reduction on high-area carbon cloth-supported oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes”, *Solid State Ionics*, **178** [23–24] (2007) 1385–1389.
  7. P.M. George, A.W. Lyckman, D.A. LaVan, A. Hegde, Y. Leung, R. Avasare, C. Testa, P.M. Alexander, R. Langer, M. Sur, “Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics”, *Biomater.*, **26** [17] (2005) 3511–3519.
  8. X. Yuan, X.-L. Ding, C.-Y. Wang, Z.-F. Ma, “Use of polypyrrole in catalysts for low temperature fuel cells”, *Energy Environ. Sci.*, **6** [4] (2005) 1105–1124.
  9. L.-X. Wang, X.-G. Li, Y.-L. Yang, “Preparation, properties and applications of polypyrroles”, *React. Funct. Polym.*, **47** [2] (2001) 125–139.
  10. F.W. Zeng, X.X. Liu, D. Diamond, K.T. Lau, “Humidity sensors based on polyaniline nanofibres”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **143** [2] (2010) 530–534.
  11. Z.A. AlOthman, M.M. Alam, Mu. Naushad, R. Bushra, “Electrical conductivity and thermal stability studies on polyaniline Sn(IV) tungstomolybdate nanocomposite cation-exchange material: Application as Pb(II) ion-selective membrane electrode”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** [3] (2015) 2663–2684.
  12. M.R. Miah, T. Ohsaka, “Two-step four-electron reduction of molecular oxygen at iodine-adsorbed modified gold electrode in alkaline media”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** [1] (2012) 697–710.
  13. H. Wang, Y. Poya, X. Chen, T. Jia, X. Wang, J. Shi, “Hydrogen peroxide as an oxidant in starch oxidation using molybdovanadophosphate for producing a high carboxylic content”, *RSC Adv.*, **5** [57] (2015) 45725–45730.
  14. E. Rios, H. Nguyen-Cong, J.F. Marco, J.R. Gancedo, P. Chartier, J.L. Gautier, “Indirect oxidation of ethylene glycol by peroxide ions at  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  spinel oxide thin film electrodes”, *Electrochim. Acta*, **45** [27] (2000) 4431–4440.
  15. H. Nguyen-Cong, V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, “ $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  mixed valence oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes for oxygen reduction”, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **5** [1] (2002) 35–40.
  16. W. Tang, H. Lin, A. Kleiman-Shwarsct, G.D. Stucky, E.W. McFarland, “Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte”, *J. Phys. Chem. C*, **112** [28] (2008) 10515–10519.
  17. A. Sarapuu, M. Nurmik, H. Mändar, A. Rosental, T. Laaksonen, K. Kontturi, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, “Electrochemical reduction of oxygen on nanostructured gold electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, **612** [1] (2008) 78–86.
  18. S. Palmas, F. Ferrara, A. Vacca, M. Mascia, A.M. Polcaro, “Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium”, *Electrochim. Acta*, **53** [2] (2007) 400–406.
  19. M. Hamdani, R.N. Singh, P. Chartier, “ $\text{Co}_3\text{O}_4$  and co-based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** [4] (2010) 556–577.
  20. O. Parkhomey, N. Pinchuk, O. Sych, T. Tomila, O. Kuda, H. Tovstonoh, V. Gorban, V. Kolesnichenko, Y. Evych, “Effect of particle size of starting materials on the structure and properties of biogenic hydroxyapatite/glass composites”, *Process. Appl. Ceram.*, **10** [1] (2016) 1–8.
  21. M. Fu, Y. Lia, S. Wu, P. Lu, J. Liu, F. Dong, “Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles”, *Appl. Surf. Sci.*, **258** [4] (2011) 1587–1591.
  22. M. De Koninck, S.-C. Poirier, B. Marsan, “ $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  used as bifunctional electrocatalyst: Physicochemical properties and electrochemical characterization for the oxygen evolution reaction”, *J. Electrochem. Soc.*, **153** [11] (2006) A2103–A2110.
  23. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, *Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts*, Elsevier, Oxford, UK, 2014
  24. M. Geng, Z. Duan, “Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74** [19] (2010) 5631–5640.
  25. L.-K. Ju, C.S. Ho, “Measuring oxygen diffusion coefficients with polarographic oxygen electrodes: I. Electrolyte solutions”, *Biotechnol. Bioeng.*, **27** [10] (1985) 1495–1499.
  26. P. Gajendran, R. Saraswathi, “Enhanced electrochemical growth and redox characteristics of poly(o-phenylenediamine) on a carbon nanotube modified glassy carbon electrode and its application in the electrocatalytic reduction of oxygen”, *J. Phys. Chem. C*, **111** [30] (2007) 11320–11328.
  27. H. Nguyen-Cong, V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, “Oxygen reduction on  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  spinel particles/polypyrrole composite electrodes: hydrogen peroxide formation”, *Electrochim. Acta*, **48** [17] (2003) 2389–2395.
  28. S. Aeiayach, B. Zaid, P.C. Lacaze, “A one-step electrosynthesis of PPy films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution”, *Electrochim. Acta*, **44** [17] (1999) 2889–2898.

29. P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S.I.C. de Torresi, R. Torresi, “Effect of the incorporation of magnetite particles in polypyrrol films”, *Portug. Electrochim. Acta*, **27** [3] (2009) 337–344.
30. J. Zhu, Y. Xu, J. Wang, J. Wang, Y. Bai, X. Du, “Morphology controllable nano-sheet polypyrrole-graphene composites for high-rate supercapacitor”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** [30] (2015) 19885–19894.
31. Q. Li, C. Zhang, J. Li, “Photocatalysis and wave-absorbing properties of polyaniline/TiO<sub>2</sub> microbelts composite by in-situ polymerization method”, *Appl. Surf. Sci.*, **257** [3] (2010) 944–948.
32. M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, C. Chevrot, J.F. Fauvarque, “Electrochemical storage of polypyrrole-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites in ionic liquids”, *Electrochim. Acta*, **54** [11] (2009) 2992–2997.
33. H. Nguyen-Cong, K. El Abbassi, J.L. Gautier, P. Chartier, “Oxygen reduction on oxide/polypyrrole composite electrodes: Effect of doping anions”, *Electrochim. Acta*, **50** [6] (2005) 1369–1376.
34. W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, “Electrocatalytic reduction of oxygen by FePt alloy nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **112** [10] (2008) 3891–3898.
35. V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii, “The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction”, *Electrochim. Acta*, **50** [7-8] (2005) 1675–1683.
36. W. Chen, S. Chen, “Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: Strong core size effects”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** [24] (2009) 4386–4389.
37. J.J. Pireaux, M. Liehr, P.A. Thiry, J.P. Delrue, R. Caudano, “Electrospectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: I. Substrate impurity effects on molecular oxygen adsorption in ultra high vacuum”, *Surf. Sci.*, **141** [1] (1984), 211–220.
38. J.A. van Bokhoven, J.T. Miller, “*d* Electron density and reactivity of the *d* band as a function of particle size in supported gold catalysts”, *J. Phys. Chem. C*, **111** [26] (2007) 9245–9249.

## Morphology and electrocatalytical activity of the composite electrode (GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)) synthesized by galvanostatic and cyclic voltammetry methods

C. BELKESSAM<sup>1</sup>, M. MECHOUET<sup>2</sup>, N. DJILALI<sup>1</sup>, N.IDIRI<sup>2</sup>, A. KADRI<sup>2</sup>

1. Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères de l'Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès. 118 avenue de l'indépendance 35 000, Boumerdès, Algeria
2. Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Route de Hasnaoua BP. 17 RP 15000, Tizi-Ouzou, Algeria

**Abstract:** The Polypyrrole (Ppy) and mixed valence Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were used essentially to elaborate the composite electrode (GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>)) by galvanostatic and cyclic voltammetry (CV) methods. Electrololymerization of Pyrrole (Py) in the absence and in the presence of the oxide was performed on glassy carbon (GC) electrode in KCl (0.15 mol/L). The obtained materials morphologies and behavior towards the oxygen reduction reaction (ORR) were then checked. The result reveals that the Ppy film electrodeposition signal and its surface morphology were affected by the oxide presence in the synthesis medium and the formed hybrid materials exhibit electrocatalytical properties whatever, the processing route used. Both cyclic voltammetry and galvanostatic methods lead to potential decrease. Furthermore, the incorporation of oxide into polymeric matrix increases its porosity allowing easier charges transfer and higher accessible active sites. Moreover, the SEM photographs reveal a porous film containing inhomogenously dispersed nanoparticles when galvanostatic method is used. However GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) obtained by CV, are porous and a sponge-like structure with Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> particles uniformly distributed in the film surface with few areas appearing agglomeration.

**Keywords:** Cyclic voltammetry, composite material, galvanostatic, oxygen reduction reaction,

### 1. Introduction

Nowadays polymer nanocomposites (PNCs) prepared by dispersing oxide nanoparticles (NPs) into an electronic conducting polymer (ECP) are proposed to have wide applications because of their many advantages, such as low cost, environmental stability, light weight, and unique properties [1-4]. Among diverse conducting polymers, polypyrrole (Ppy) has attracted great attention due to its tunable conductivity by various doping ways, easy preparation under different conditions, thermal and environmental stability [5-6]. As reported in our preliminary paper [7], the spinel nanoparticles Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> oxide synthesized by sol-gel route and 3D incorporated by

galvanostatic method in Ppy matrix exhibit a very good electrocatalytic activity toward the oxygen reduction reaction (ORR).

The properties of the (PNCs) and (ECP) obtained electrochemically are dependent on the choice of electrochemical polymerization techniques [8-9]. Electrochemical synthesis can be generally carried out using the galvanostatic technique, for its simplicity, practicability application. Where as the potentiostatic and potentiodynamic methods are seldom used [10-12]. The last technique even rarely used, it produces films with better morphology, conductivity and structural integrity than potentiostatic deposition[13], besides, it is useful for elucidating PNCs interface.

The effect of electrochemical synthesis route on Ppy films and Ppy/(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) morphology and the electrochemical signal has not been reported yet in the literature. Here, we prospect to use the cyclic voltammetry (CV) as complementary of our previous study [7] to

---

**Corresponding author:** Celia BELKESSAM,  
Research field: Physical chemistry of materials,  
Adress: Université M'hamed BOUGARA ,118 avenue  
de l'indépendance35 000 .Boumerdes,Algérie  
E-mail: [celiabelkacem@gmail.com](mailto:celiabelkacem@gmail.com)

prepare the Ppy films embedded with the spinel oxide and to compare the results between these two synthesis methods.

## 2. Experimental

A three electrode electrochemical cell was used to prepare Ppy films with and without  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanopowders. The electropolymerization of Pyrrole (Aldrich) was carried out at room temperature by either galvanostatically with a current density ( $j$ ) of 3 mA during 150 s or potentiodynamically (scanning the potential between +1.3 and -0.8 V versus Ag/AgCl, scan rate 500 mV/s until reaching 25 cycles), using 0.1M of freshly distilled Pyrrole in a solution of KCl (0.15M). The counter electrode is a platinum plate of  $1\text{cm}^2$  area, a saturated Ag/AgCl electrode was used as the reference throughout this work, and the working electrode is a glassy carbon (GC) rotating disk. Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 30 driven by FRA 4.9 Software, controlled by a PC was used. Prior every trial, the solution was deoxygenated by nitrogen bubbling for 30 min and maintained under it during the acquisition. The synthesized electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and their electrocatalytic activity toward the (ORR) was checked by linear sweep voltammetry (LSV) by scanning potential from 0.2 V to -0.8 V with a rate of  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , in deaerated, and oxygen saturated solutions.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Electropolymerization of Py in the absence and in the presence of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$

#### a. Galvanostatic method

The chronopotentiograms of the electropolymerization of Py/  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  are presented in Fig.1

The chronopotentiometric curve of Py/  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  is characterized by 3 steps: the initiation stage (step A) is characterized by an increasing electrode potential. This could indicate that the presence of nanoparticles could facilitate Ppy formation [14], then the potential decreases in the second step (B) during which the electrode is covered with a Ppy layer. The succeeding plateau (step C) refers to further polymerization on already formed polymer [15].

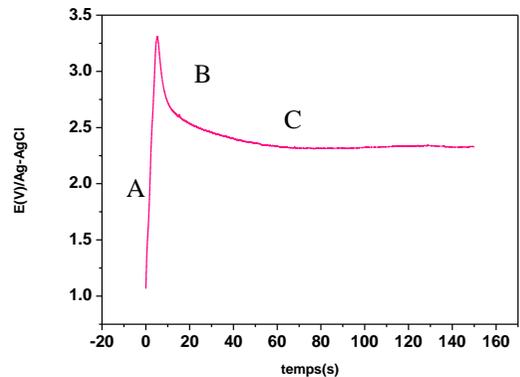


Fig.1 Chronopotentiograms recorded during the preparation of Py/  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  in KCl (0.15M), ( $j$ ) = 3 mA during 150 s

#### b. CV method

Fig.2 shows the cyclic voltammograms recorded during the formation of Ppy and Ppy /( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ). The registered voltammograms shape and Ppy electropolymerization process are not inhibited by the addition of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanopowders to the synthesis medium. So the Ppy doping and dedoping process remains reversible even in the NPs presence.

The Ppy/ NPs oxidation peak (doping) is observed at a lower potential, while its reduction peak (dedoping) is registered at higher potential, this potential decrease is also observed when Ppy /( $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ) is prepared by galvanostatic route. This could indicate that the NPs oxide incorporation into Ppy matrix reduces the required energy for polymer film formation, as reported by Montoya et al. [16].

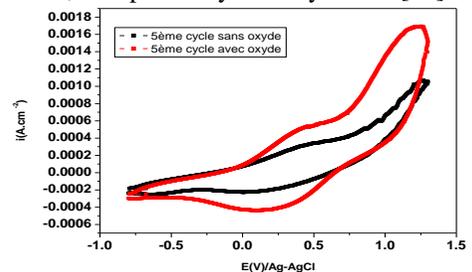


Fig.2 the 5<sup>th</sup> Electropolymerization cycle of Py alone and in the oxide presence at  $500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  from 1.3V to -0.8

### 3.2 Morphology

Scanning electron microscopy (SEM) was used to reveal the morphology of the obtained electrodes. The corresponding SEM images are showed in Fig.3.

The Ppy films alone (Figs. 3a, c) exhibit a typical, so called “cauliflower” structure as generally reported in literature [17] whether it is prepared by galvanostatic or CV routes .

On the other hand, it was found that the galvanostatic method produced a porous, globular surface containing nanoparticles aggregated inhomogeneously dispersed on Ppy surface, while the CV method generated a porous and a sponge-like structure with uniformly NPs distribution and few areas appearing agglomeration.

This behavior, regarding the synthesis method, was also reported by S. Patra *et al.*[18] in a study comparing PEDOT synthesized using the three electrochemical methods, it was found that the potentiostatic and galvanostatic routes produced a porous, globular surface, while the

potentiodynamic method generated a rod-like, fibrous morphology

### 3.3 Electrocatalytical activity

To check the electrocatalytic activity toward the ORR of GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) prepared by CV and galvanostatic route, polarization curves were recorded and reported in (Fig.4). The hybrid materials formed by both methods exhibit no significant current densities under deoxygenated medium. However, by increasing oxygen concentration, growing reduction wave was observed [7]. This confirms powder electrocatalytic activity toward ORR [19].

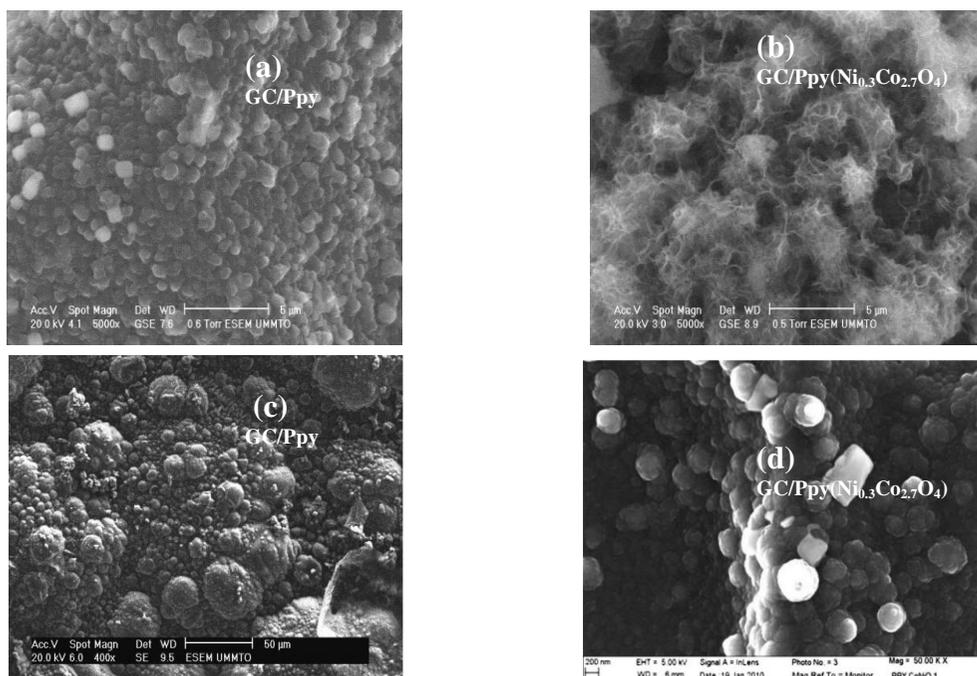


Fig.3 The SEM micrographs of GC/Ppy and GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) prepared by CV(a,b) and galvanostatic (c,d) methods

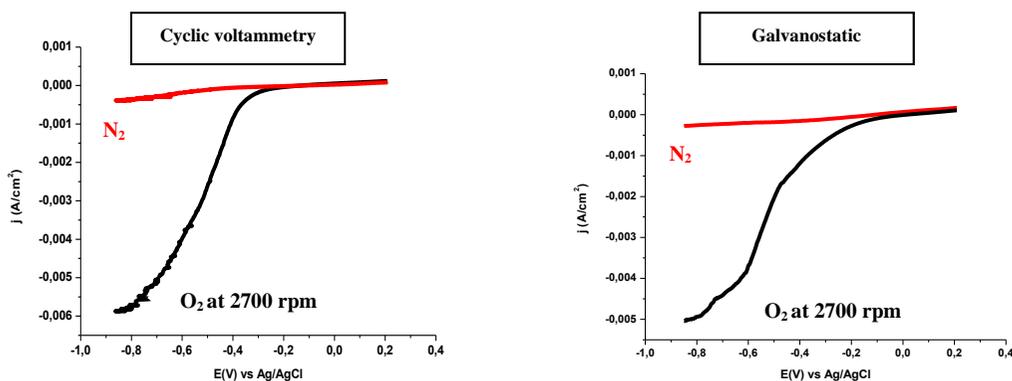


Fig.4 Polarization curves for O<sub>2</sub> reduction at 5 mV/s on GC/Ppy(Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub>) Prepared by CV and galvanostatic method at 2700 rpm in N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> saturated solution

## 4. Discussion

The current intensity recorded for the RRO on the hybrid materials synthesized by CV method is higher than that obtained by galvanostatic route. This behavior can be at least explained by the different morphologies of the materials. Indeed, the CV method leads to spongy porous films having a larger surface area, which provide an excellent path for the charge transfer [20].

## 5. Conclusion

Comparing to the galvanostatic method, it seems that the cyclic voltammetry can be an advantageous electrochemical synthesis route allowing to Ppy /  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ , having a reversible redox process and three-dimensional NPs distribution, a better accessibility to active sites. In addition, hybrid electrode keeps its electrocatalytic performance toward the ORR. For a relevant comparison, it is necessary to study the ORR on hybrid electrode prepared by CV route and to evaluate the kinetic parameters, compare them to those obtained by galvanostatic route. Finally, the use of CV synthesis method could enhance the performance of applications that are based on the electrochemical properties of the Ppy/NPs.

## References

- [1] J. Zhu, X. Zhang, N. Haldolaarachchige, Q. Wang, Z. Luo, J. Ryu, D. P. Young, S. Wei, Z. Guo, Polypyrrole metacomposites with different carbon nanostructures, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 4996.
- [2] P. Mavinakuli, S. Wei, Q. Wang, A. B. Karki, S. Dhage, Z. Wang, D. P. Zhu, Z. J. Young, Z. Guo, Polypyrrole/silicon carbide nanocomposites with tunable electrical conductivity, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 3874.
- [3] J. Zhu, S. Wei, L. Zhang, Y. Mao, J. Ryu, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, Z. Guo, Polyaniline-tungsten oxide metacomposites with tunable electronic properties, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3952.
- [4] H. Wei, X. Yan, Y. Li, S. Wu, A. Wang, S. Wei, Z. Guo, Electrochromic poly(DNTD)/ $\text{WO}_3$  nanocomposite films via electropolymerization, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 4500.
- [5] F.W. Zeng, X.X. Liu, D. Diamond, K.T. Lau, "Humidity sensors based on polyaniline nanofibres", *Sens. Actuat. B: Chem.*, 143 [2] (2010) 530–534.
- [6] Z.A. AlOthman, M.M. Alam, Mu. Naushad, R. Bushra, Electrical conductivity and thermal stability studies on polyaniline Sn(IV) tungstomolybdate nanocomposite cation-exchange material: Application as b(II) ion-selective membrane electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 [3] (2015) 2663–2684.
- [7] M. Mechouet, N. Idiri, C. Belkessam, Hybrid electrode obtained by sol-gel derived  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  nanoparticles incorporated into polypyrrole: Electroanalysis of  $\text{O}_2$  reduction, *Processing and Application of Ceramics*, 10 [2] (2016) 107–115
- [8] G.G. Wallace, P.R. Teasdale, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, Conductive Electroactive Polymers, 3rd. ed. Telyor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2009.
- [9] Patra S, Barai K, Munichandraiah N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. *Synth Met* 2008;158:430–5.
- [10] Wallace GG, Smyth M, Zhao H. Conducting electroactive polymer-based biosensors. *Trends Analyt Chem* 1999;18:245–51.
- [11] Kim DH, Richardson-Burns SM, Hendricks JL, Sequera C, Martin DC. Effect of immobilized nerve growth factor on conductive polymers: electrical properties and cellular response. *Adv Funct Mater* 2007;17:79–86.
- [12] Zhou DD, Cui XT, Hines A, Greenberg RJ. Conducting polymers in neural stimulation applications. In: Zhou DD, Greenbaum E, editors. *Implantable neural prostheses*, vol. 2. Berlin: Springer; 2010. p. 217–52.
- [13] Cui C Q, Ong L H, Tan T C and Jim Y Lee, *Synthetic Metals*, 1993, 58, 147-160.
- [14] P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S.I.C. de Torresi, R. Torresi, "Effect of the incorporation of magnetite particles in polypyrrol films", *Portug. Electrochim. Acta*, 27 [3] (2009) 337–344.
- [15] S. Aeiayach, B. Zaid, P.C. Lacaze, "A one-step electrosynthesis of PPY films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution", *Electrochim. Acta*, 44 [17] (1999) 2889–2898.
- [16] Montoya, P., Jaramillo, F., Calderón, J., de Torresi, S. I. C., and Torresi, R.. Effect of the Incorporation of Magnetite Particles in Polypyrrol Films. *Portugaliae Electrochimica Acta* 27, (2009), 337-344.
- [17] J. Zhu, Y. Xu, J. Wang, J. Wang, Y. Bai, X. Du, "Morphology controllable nano-sheet polypyrrole/graphene composites for high-rate supercapacitor", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 [30] (2015) 19885–19894.
- [18] Patra S, Barai K, Munichandraiah N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. *Synth Met* 2008;158:430–5.
- [19] H. Nguyen-Cong, V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, "Oxygen reduction on  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  spinel particles/polypyrrole composite electrodes: hydrogen peroxide formation", *Electrochim. Acta*, 48 [17] (2003) 2389–2395.
- [20] Y. Jun, W. Tong, S. Bo, F. Zhuangjun, Q. Weizhong, Z. Milin, W. Fei, *Carbon*, 48 (2010) 487–493.

## ملخص

يتعلق هذا العمل البحثي بتوليف، توصيف وتثبيت سلسلة من الجسيمات النانوية  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  NPs واستخدامها كمواد قطب كهربائي لتحفيز تفاعل إرجاع الأكسجين (ORR) وتوليد أنواع بيروكسيد ( $H_2O_2$  ...)، بهدف تحليل الملوثات العضوية. تم اعتماد مسار Sol-gel لتحضير هذه المواد، باستخدام سلائف اصطناعية مختلفة، وهي: النترات والكبريتات والكلوريدات، مما نتج عنه ثلاثة أنواع من الأكاسيد، لها خصائص فيزيائية كيميائية مثيرة للاهتمام وخاصة التحفيز الكهربائي. من بين هذه السلسلة، يُظهر الأكسيد الذي تم الحصول عليه بأملاح الكلوريد ( $Cl: Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ ) أفضل أداء تحفيزي كهربائي لإرجاع  $O_2$  بشكل انتقائي، عبر آلية تتضمن نقل إلكترونين مع إنتاج 96% من  $H_2O_2$ ، على نطاق واسع من الإمكانيات. وهكذا، تم اختيار هذا الأكسيد لإجراء اختبارات التحلل لثلاثة ملوثات عضوية (الإيثيلين جلايكول (EG)، الميثيلين الأزرق (BM) والأترازين)، من خلال تطبيق ومقارنة عدة عمليات مثل التحليل الكهربائي (EC)، التحفيز الضوئي (PC) والتحفيز الكهروضوئي (PEC). بالنسبة للتوليد الكمي للبيروكسيدات، تم في المختبر تصنيع قطب تجويف تفلون، يحتوي على أكسيد  $Cl: Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  NPs الناتج التي تم الحصول عليها واعدة للغاية، خاصة في حالة PEC، حيث لوحظت معدلات تحلل عالية جداً، حيث تبلغ قيمها 76% و 88% و 92% للأترازين و EG و BM على التوالي. بالإضافة إلى ذلك، هذا القطب ثابت مع الحفاظ على كفاءة 92%، حتى بعد 7 دورات من إعادة الاستخدام.

الكلمات المفتاحية: جسيمات نانوية، إرجاع  $O_2$ ، تحليل، الملوثات العضوية، الحفز الكهروضوئي.

## Résumé

Ce travail de recherche porte sur la synthèse, caractérisation, immobilisation d'une série de NPs d'oxyde  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  et leur utilisation comme matériau d'électrode pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) et générer des espèces peroxydes ( $H_2O_2...$ ), dans le but de dégrader des polluants organiques.

La voie Sol-gel a été adoptée pour la préparation de ce matériau, en utilisant différents précurseurs de synthèse, à savoir : les nitrates, les sulfates et les chlorures, aboutissant à trois types d'oxydes, ayant d'intéressantes propriétés physico-chimiques et surtout électrocatalytiques. Parmi cette série, l'oxyde obtenu avec les chlorures ( $Cl : Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ ) présente les meilleures performances électrocatalytiques pour réduire l' $O_2$ , d'une manière sélective, via un mécanisme mettant en jeu un transfert de 2 électrons avec une production de  $H_2O_2$  de 96%, sur une large gamme de potentiel. Cela nous a incité à retenir ce composé pour réaliser les tests de dégradation de trois contaminants organiques (Ethylène glycol (EG), Bleu de méthylène (BM) et Atrazine), en appliquant et en comparant plusieurs processus c.-à-d. Electrolyse (EC), Photocatalyse (PC) et photoelectrocatalyse (PEC). Pour la génération quantitative des peroxydes, une électrode à cavité en Téflon, contenant les NPs de cet oxyde ( $Cl : Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ ), a été fabriquée au laboratoire. Les résultats obtenus sont très prometteurs, notamment dans le cas de PEC où de très bon taux de dégradation sont notés, dont les valeurs sont de 76%, 88% et 92% pour l'Atrazine, EG et BM, respectivement. De plus cette électrode est stable avec une efficacité de 92% maintenue, même au delà de 7 cycles de réutilisation.

**Mots clés :** nanoparticules de  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ , réduction de l' $O_2$ , dégradation, polluants organiques, photoélectrocatalyse.

## Abstract

This research work concerns the synthesis, characterization, immobilization of a series of  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  NPs and their use as an electrode material to catalyze the oxygen reduction reaction (ORR) and generate peroxide species ( $H_2O_2$  ...), with the aim of degrading organic pollutants. The Sol-gel route was adopted for this material preparation, using different synthetic precursors, namely: nitrates, sulfates and chlorides, resulting in three types of oxides, having interesting physicochemical and especially electrocatalytic properties. Among this series, the oxide obtained with chloride salts ( $Cl: Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ ) exhibits the best electrocatalytic performance for reducing  $O_2$  selectively, via a mechanism involving a transfer of 2 electrons with a 96% of  $H_2O_2$  production, over a wide range of potential. Thus, this oxide was selected to perform the degradation tests of three organic contaminants (Ethylene Glycol (EG), Methylene Blue (BM) and Atrazine), by applying and comparing several processes i.e. Electrolysis (EC), Photocatalysis (PC) and photoelectrocatalysis (PEC). For the peroxides quantitative generation, a Teflon cavity electrode, containing the  $Cl: Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  NPs oxide, was fabricated in the laboratory. The obtained results are very promising, especially in the case of PEC, where very high degradation rates are noted, whose values are 76%, 88% and 92% for Atrazine, EG and BM, respectively. In addition, this electrode is stable with an efficiency of 92% maintained, even beyond 7 cycles of reuse.

**Keywords:**  $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$  nanoparticles,  $O_2$  reduction, organic pollutants, degradation, photoelectrocatalysis.