

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté par

M^{lle} Faïza NESSARK

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : **GENIE ELECTROCHIMIQUE**

Thème

**Elaboration et Caractérisation Electrochimique et Spectroscopique d'un
Matériau Composite: Electrode (Cv, Pt)/Poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl)
benzoïque]-Métaux de transition**

Soutenu le: 10/09/2007

Devant la commission d'examen:

Président:	Pr. F. NAAMOUNE	Professeur (UFA- Sétif)
Examineurs:	Pr. T. DOUADI	Professeur (UFA- Sétif)
	Dr. D. ABDI	Maître de Conférences (UFA- Sétif)
Rapporteur:	Dr. A. ZOUAOUI	Maître de Conférences (UFA- Sétif)

- *A mes chers parents.*

- *A toute ma famille.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de Génie des procédés de l'Université Ferhat ABBAS de Sétif dans le laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox, sous la direction de Docteur A. ZOUAOUI, Maître de conférences. Que ce mémoire soit l'occasion de lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt, et l'aide qu'il a porté à l'accomplissement de ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur F. NAAMOUNE, Professeur pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire. Je le prie de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Que Monsieur le Pr. T. DOUADI, Professeur et le Dr. D. ABDI, Maître de conférences trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir bien voulu mobiliser de leur temps et leurs compétences pour juger ce travail et participer au jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants, personnel administratif et technique.

Enfin, je remercie tous mes collègues pour leur soutien moral, et à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

TABLE DE MATIERE

Introduction générale	1
<i>Chapitre I</i>	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1) POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS CONJUGUES	3
1.1) Historique	3
1.2) Electropolymérisation	4
1.2.1) Mécanisme de l'électropolymérisation	4
1.2.2) Interprétation électrochimique du système redox du polypyrrole	5
1.2.3) Avantages de l'électropolymérisation	6
1.3) Mécanisation de conduction électronique	7
1.4) Propriétés électrochimiques et spectroscopiques	8
1.5) Fonctionnalisation	8
1.6) Influence de certains paramètres expérimentaux sur le comportement électrochimique du polypyrrole	9
1.6.1) Effet de la nature de l'électrode	9
1.6.2) Influence de l'eau sur l'électrodéposition de polypyrrole en milieu acétonitrile	10
1.6.3) Influence de l'oxygène	10
1.6.4) Effet de la nature de l'anion sur le comportement électrochimique des films de polypyrrole par la technique EQCN (microbalance de cristal de quartz)	11
1.7) Transport de charge dans les films de polymères-matériau composite: polypyrrole/polyanion	12
1.8) Application des polymères organiques conducteurs	13
1.8.1) Batteries rechargeables	14
1.8.2) Membranes échangeuses d'ions	14
1.8.3) Protection des photoanodes des cellules photo- électrochimiques	15
1.8.4) Composants électrochromiques	16

2) GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION	16
2.1) Propriétés chimiques	16
2.2) Exemples de quelques métaux de transition	17
2.2.1) Le Cuivre	17
2.2.1.1) Description et propriétés de cuivre et ses alliages	17
2.2.1.1.a) Généralité	18
2.2.1.1.b) Propriétés atomiques	18
2.2.1.1.c) Propriétés physiques	19
2.2.1.1.d) Divers propriétés	19
2.2.1.2) Applications du cuivre et ses alliages	20
2.2.2) Le Nickel	20
2.2.2.1) Description et propriétés de Nickel	21
2.2.2.1 a) Généralité	21
2.2.2.1.b) Propriétés atomiques	21
2.2.2.1.c) Propriétés physiques et mécaniques	22
2.2.2.1.d) Divers propriétés	22
2.2.2.1.e) Propriétés électrochimiques	23
2.2.2.2) Application du Nickel et ses alliages	23
3) ELECTRODES MODIFIEES	24
3.1) Définition et historique	24
3.2) Préparation des électrodes modifiées	25
3.2.1) Dépôt d'un film de polymère préformé	25
3.2.2) Polymérisation sous plasma	25
3.2.3) Electropolymérisation	26
4) APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES	26
4.1) Electrosynthèse	26
4.2) Electroanalyse	27
4.3) Catalyse électrochimique Redox	27
4.3.1) Catalyse électrochimique rédox sur électrode modifiée	29
4.3.1.1) Comparaison avec la catalyse électrochimique rédox en solution	29

4.3.1.2) Efficacité d'une catalyse sur électrode modifiée par un film de polymère rédox	30
4.3.1.3) Exemples de catalyse électrochimique rédox sur EM	30
4.4) Hydrogénation électrocatalytique	32
4.4.1) Cathodes métalliques	33
4.4.2) Cathodes réalisées par dépôt de métaux sur carbone	34
4.4.3) Cathodes constituées d'une poudre de catalyseur déposée sur une plaque métallique	34
4.4.4) Cathodes réalisées par dépôt de polymères contenant de microparticules de métaux nobles	35
4.4.5) Inclusion de microparticules de métaux nobles dans des films de polypyrroles fonctionnalisés	37
4.4.5.1) Etude électrochimique des EM de type C/(polyPPV ²⁺ , Pd)	37
4.4.6) Hydrogénation électrocatalytique de composés organiques sur les électrodes modifiées	40
4.4.6.1) Electrolyses réalisées avec le palladium comme catalyseur métallique	40
4.4.6.2) Régiosélectivité de l'hydrogénation électrocatalytique en fonction du catalyseur métallique (Pd ou Rh)	42

Chapitre II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) PRODUITS CHIMIQUES	44
1.1) Solvants et électrolytes support	44
1.2) Réactifs utilisés	44
2) CELLULES DE MESURE ET ELECTRODES	45
2.1) En voltampérométrie cyclique	45
2.2) En spectroscopie d'impédance	45
2.3) En spectroscopie UV-visible	45

3) TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	46
3.1) Voltampérométrie cyclique (V.C)	46
3.1.1) Principe de la voltampérométrie cyclique	46
3.1.2) Dispositif expérimental	47
3.2) Coulométrie	48
3.2.1) Coulométrie à potentiel contrôlé	48
3.2.1.1) <i>Principe de la coulométrie à potentiel contrôlé</i>	49
3.3) Spectroscopie d'impédance	50
3.3.1) Principe de la spectroscopie d'impédance	50
3.3.2) Systèmes linéaires, fonctions de transfert et impédances	51
a) Cas d'un circuit série	52
b) Cas d'un circuit parallèle	52
3.3.3) Linéarisation des systèmes non linéaires	54
3.3.4) Variations de l'impédance totale	55
a) Limite basse fréquence	56
b) Limite haute fréquence	57
3.3.5) Avantages de la méthode	59
3.4) Méthode de Spectroscopie UV-visible	60
3.4.1) Principe de la spectroscopie d'absorption électronique	60
3.4.2) Différents types de transitions électroniques	61

Chapitre III

ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE D'UN MATERIAU COMPOSITE : Cv/POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOÏQUE] - METAUX DE TRANSITION

1) CARACTIRISATION PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	62
1.1) Electropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque	62
1.2) Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de métaux de transition	65
1.3) Incorporation du cuivre dans le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]	66
1.3.1) Etude électrochimique du cuivre sur une électrode de carbone vitreux	66

1.3.2) Effet de la quantité d'électricité consommée sur le comportement électrochimique du poly(PAB)	68
1.3.3) Effet de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du cuivre incorporé	69
1.3.4) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par du films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du cuivre incorporé	70
1.4) Incorporation du nickel dans le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]	72
1.4.1) Etude électrochimique du nickel	72
1.4.1.1) Comportement électrochimique du nickel sur une électrode de carbone vitreux dans différents domaines de potentiel	72
1.4.1.1 a) Etude sur une gamme de potentiel allant -1,50 à 1,75 V/ECS	72
1.4.1.1 b) Etude sur une gamme de potentiel allant -1,3 à 0,5 V/ECS et sur un domaine allant de -0,50 à 1 V/ECS	73
1.4.1.2) Comportement électrochimique du nickel sur une électrode de platine dans différents domaines de potentiel	74
1.4.1.3) Influence du cyclage	76
1.4.1.4) Comparaison des courbes obtenues sur Cv et sur Pt de NiSO ₄ dans H ₂ O/Na ₂ SO ₄	77
1.4.2) Effet de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du nickel incorporé	78
1.4.3) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par du films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du nickel incorporé	80
2) CARACTIRISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	81
2.1) Etude du cuivre	81
2.1.1) Effet de la quantité d'électricité consommée sur la quantité du cuivre incorporé	81
2.1.1.1) Etude sur une gamme de fréquence 13 KHz et 5 mHz	81
2.1.1.2) Etude sur une gamme de fréquence 100 KHz et 10 mHz	83

2.1.2) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par le poly(PAB) sur l'incorporation des cations cuivriques	85
2.1.3) Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du cuivre incorporé	87
2.2) Etude du nickel	88
2.2.1) Effet de l'épaisseur sur la quantité du nickel incorporé	88
2.2.2) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par poly(PAB) sur l'incorporation des cations du nickel	91
2.2.3) Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du nickel incorporé	92
3) CARACTIRISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	94
CONCLUSION	96
Références bibliographiques	98

Introduction générale

La structure de l'interface électrode/électrolyte, où s'effectue la réaction électrochimique, a une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit à la surface de l'électrode. La modification de la surface de l'électrode par des films de polymères contenant des particules métalliques est une technique efficace pour élaborer des électrodes modifiées présentant des propriétés électrocatalytiques spécifiques. Le dépôt d'un film de polymère, le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] à la surface d'une électrode de carbone vitreux, platine permet d'élaborer un nouveau matériau d'électrode présentant des propriétés complexant très importantes vis à vis des ions métalliques grâce aux polymères contenant des groupements carboxyliques. Ainsi elles permettent la détection des métaux par complexation de leurs ions métalliques dans le film de polymère et leur séparation par décomplexation en milieu acide.

Notre travail consiste à élaborer ce nouveau matériau composite par dépôt d'un film de polymère complexant (poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]) à la surface d'une électrode de carbone vitreux, suivi de l'incorporation de particules métalliques de métaux de transition (Cu^{2+} , Ni^{2+}) dans ce film de polymère. Le dépôt du film de polymère est effectué par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile. L'épaisseur du film peut être contrôlé par coulométrie.

L'incorporation de ces microparticules de métaux peut être effectuée par immersion de l'électrode dans une solution contenant un sel métallique, suivi d'une précipitation électroréductive du cation en métal ou par réduction du polymère déposé sur une électrode immergée dans la solution aqueuse contenant un sel d'un métal de transition. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance. Ce travail comporte trois chapitres.

Dans le premier chapitre sont données les généralités et l'étude bibliographique sur les polymères organiques conducteurs, les propriétés physicochimiques de nickel et de cuivre, leurs applications, et les électrodes modifiées, leurs préparations et leurs différentes applications, notamment, en hydrogénation électrocatalytique.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes et technique expérimentales, y sont décrit les produits chimiques, les électrodes, la cellule électrochimique et les techniques utilisées dans ce travail.

En fin, dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant la caractérisation électrochimique du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] déposé sur une électrode de carbone vitreux, du nickel et du cuivre et enfin la caractérisation électrochimique et spectroscopique du polymère organique après l'incorporation de nickel et de cuivre.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1) POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS CONJUGUES

1.1) Historique

Les matières plastiques, à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant. De fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires.

Vers la fin des années 1970, A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H. Shirakaw [1], ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. De plus, il doit être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou ajouté (par réduction). Ces "trous" ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.

À la suite des premiers travaux sur le polyacétylène vers les années soixante dix, les recherches se sont orientés vers le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électronique stable à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité des ces matériaux obtenus sous forme de films ou poudres noires et insolubles essentiellement. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées, d'une part, sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre et d'autre part, sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large.

Dans le même temps de nouveaux domaines d'applications sont apparus, comme la possibilité d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non- dopé (Semi-conducteur) comme couche active au sein de dispositifs pour l'électronique organique: diodes électroluminescentes (OLED ou PLED), transistors à effet de champ (OFET ou PEET), lasers pompés électriquement ou encore cellules photovoltaïques.

A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H. Shirakaw [1], ont synthétisés des polymères conducteurs et des matériaux organiques conjugués de façon plus générale tant à l'état non dopé (semi- conducteur) que dopé (conducteur intrinsèque) un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens. Ces matériaux sont à l'origine d'une activité scientifique intense, aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau des applications.

1.2) Electropolymérisation

Comme résultat de la réaction d'électrode au début du processus d'électropolymérisation, des centres actifs sont formés. Ceci initie la réaction de polymérisation. Si chaque centre fait naître sur le monomère (pyrrole) nous avons une initiation directe, dans l'autre cas l'initiation est indirecte.

1.2.1) Mécanisme de l'électropolymérisation

Des incertitudes subsistent encore sur le mécanisme des réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu dans la polymérisation anodique du pyrrole et du thiophène. Des études récentes tendent à confirmer le mécanisme proposé par les électrochimistes, il s'agit de la formation de radicaux-cations par oxydation du monomère à l'électrode suivie de leur couplage et leur réaromatisation par déprotonation pour conduire au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère. Ce qui permet l'allongement de la chaîne (figure 1) [2]. La délocalisation des électrons π qui accompagne cet allongement de la chaîne a pour conséquence une diminution du potentiel d'ionisation des molécules. Les chaînes en croissance sont donc constamment présentes dans leur état oxydé conducteur.

Des calculs d'orbitales moléculaires ont montré que, pour des raisons de symétrie, le couplage des radicaux-cations est largement plus favorable que l'attaque de molécules neutres [3]. L'utilisation de pièges de radicaux permet de vérifier l'absence de radicaux σ dans le milieu réactionnel, et donc de conclure que la déprotonation est postérieure au couplage [4].

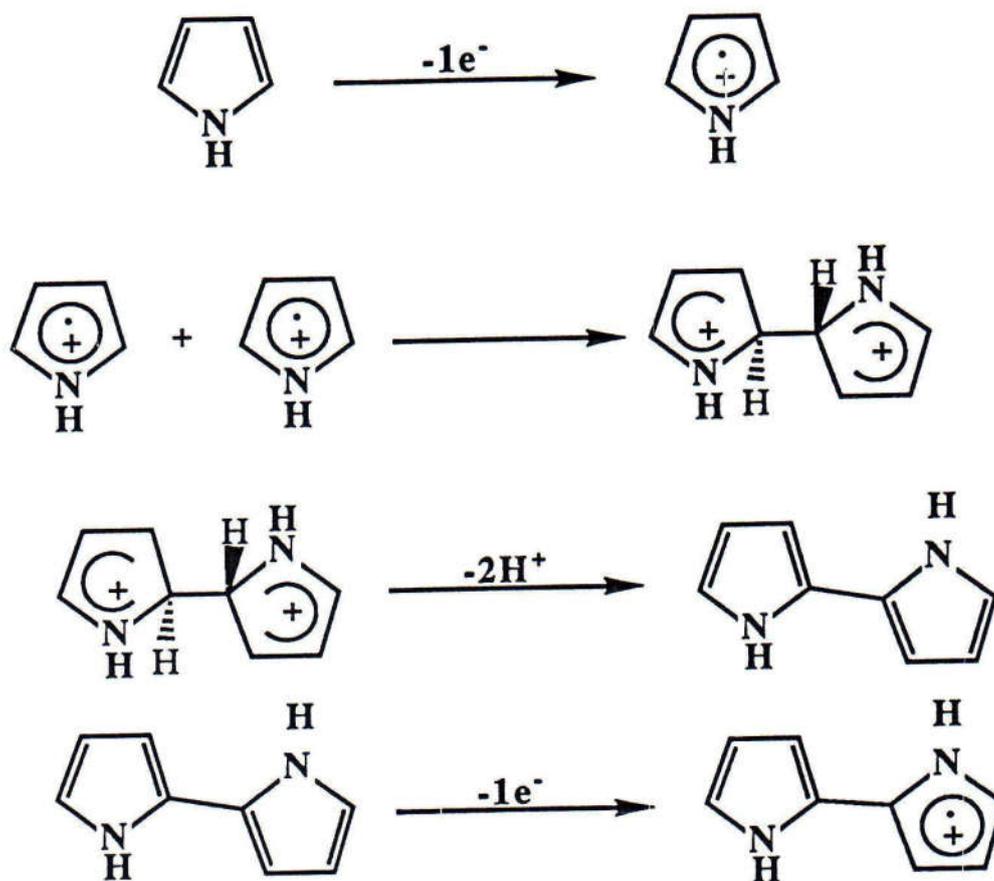
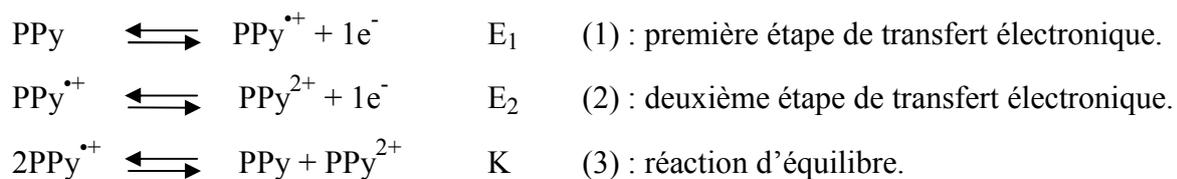


Figure1 : Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole [2].

1.2.2) Interprétation électrochimique du système redox du polypyrrole

Le mécanisme redox du polypyrrole est décrit par l'arrangement suivant, où PPy représente l'espèce neutre (liée à six unités de pyrrole), PPy^{•+} représente le cation radical (ou charge positive localisée sur 6 cycles de pyrrole) et PPy²⁺ représente l'espèce de dication (possible bipolaron) (défaut de 2 électrons par 6 cycles).



La présence des contre ions comme ClO_4^- ou/et Li^+ dans la solution limite le taux du processus d'oxydo-réduction [5, 6]. Par conséquent, décrire le mécanisme d'une façon complète, revient à considérer la réaction de l'insertion du perchlorate dans le film pour l'étape de réduction (au moins pour les premiers cycles après qu'une période de relaxation entre les transferts de charge).

L'insertion des ions est équivalente dans une première approximation à un processus diffusionnel dans le fait que le mécanisme est plus complexe et pourrait impliquer la migration, l'influence de la concentration ionique, l'effet d'ion-pair etc.....

Pour un milieu de référence (acétonitrile avec du perchlorate de lithium dans le cas actuel), les trois espèces ont leurs propres domaines de stabilité sur l'échelle de potentiel régie par les réactions redox 1 et 2. Ceci est illustré au moyen de changement d'absorbance suivant la relaxation du système après que le transfert de charge effectué lors des expériences de chronoabsorptométrie. Les réactions 1 et 2 sont caractérisées par les potentiels standard apparents E_1 et E_2 . Il est à noter, que la cinétique des réactions 1 et 2 n'est pas limitée par la constante de transfert de charge électronique mais par le transfert de masse dans le film (diffusion ionique). La réaction 3 est caractérisée par la constante d'équilibre $K = k_2/k_1 = [\text{PPy}] [\text{PPy}^{2+}]/[\text{PPy}^{\bullet+}]^2$ avec $\log(K) = (E_2 - E_1)nF/RT$.

1.2.3) Avantages de l'électropolymérisation

Le grand avantage d'électropolymérisation est la possibilité de former des films de polymères directement sur une surface métallique, de contrôler l'épaisseur du film par coulométrie et d'avoir des polymères ayant de grandes surfaces actives et une bonne conductivité [7]. Il est possible de produire non seulement des films homogènes, mais aussi des films avec une certaine structure. Ces derniers peuvent être utilisés dans certaines applications comme les piles à combustibles et dans la catalyse.

1.3) Mécanisation de conduction électronique

Dans les polymères organiques conducteurs électroniques, la présence des électrons π favorise un recouvrement des orbitales moléculaires. Par analogie avec les semi-conducteurs, la bande la plus haute occupée constitue la bande de valence et la plus basse inoccupée constitue la bande de conduction, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction définit la bande interdite, appelée aussi le gap, qui est une caractéristique intrinsèque du polymère. L'ionisation du polymère conduit à une charge délocalisée sur la chaîne de polymère et stabilisée par une distorsion locale du réseau, ce processus conduit à des niveaux électroniques localisée dans le gap (figure 2).

Dans le cas des polyhétérocycles dont l'état fondamental est non dégénéré, ce mécanisme conduit à la formation de polarons et bipolarons (ou radical cation et dication), s'étendant sur environ 4 unités monomères. Ce mécanisme est en accord avec les propriétés spectroscopiques et RPE [8].

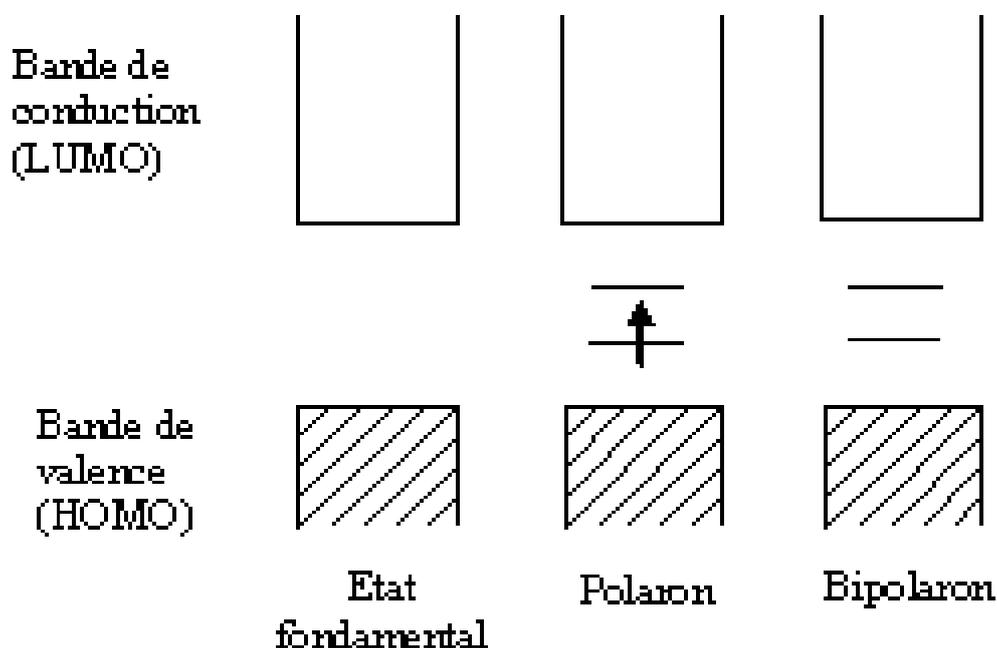


Figure 2: Etats énergétiques des défauts chargés du polypyrrole [9].

1.4) Propriétés électrochimiques et spectroscopiques

Le passage réversible de l'état isolant à l'état conducteur des polymères organiques conjugués constitue la base de leur électroactivité. Celle-ci est mise en évidence par voltamétrie cyclique, et se traduit par la présence d'un couple rédox. La valeur conservée par le courant en fin de charge correspond à un courant capacitif. L'origine de ce courant est attribuée à l'augmentation de la surface effective de l'électrode et à la porosité microscopique et macroscopique du polymère [10]. Le voltamogramme comprend ainsi une composante faradique et une composante capacitive. La variation linéaire de l'amplitude des courants de pic avec la vitesse de balayage montre que le processus rédox n'est pas limité par des phénomènes de diffusion. Le potentiel d'oxydation du polymère, déterminé par la position du pic anodique du voltamogramme reflète le potentiel d'ionisation de la chaîne conjuguée et donc la longueur moyenne de conjugaison [11]. Ce potentiel dépend de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur du film, la nature des ions de l'électrolyte, la nature du solvant et les interactions coulombiennes entre les espèces chargées.

La réversibilité électrochimique des processus de dopage et dédopage s'accompagne d'un changement des propriétés optiques et électriques des polymères organiques conducteurs. Les mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible, montrent qu'à l'état non dopé les polymères présentent une bande d'absorption dans le domaine du visible, au cours du dopage, cette bande disparaît, et une bande d'absorption intense apparaît dans le proche infra-rouge, caractérisation de l'état conducteur.

1.5) Fonctionnalisation

La fonctionnalisation des polymères organiques conducteurs représente un moyen d'associer les propriétés des polymères organiques conducteurs avec les propriétés des fonctions spécifiques. La synthèse organique constitue l'outil de base pour l'élaboration de ces matériaux, appelés polymères organiques conducteurs fonctionnalisés. Ainsi de nouvelles propriétés ont été apportées par la fonctionnalisation des polymères organiques conducteurs, telles que les propriétés catalytiques obtenues par substitution des macrocycles complexants, l'amélioration de la solubilité grâce à la substitution de chaînes aliphatiques [12], ainsi que les propriétés de reconnaissance moléculaire par des groupements chiraux [13].

La fonctionnalisation du polypyrrole a été largement étudiée, vu la possibilité de substitution sur l'atome d'azote par différents types de groupements, sans gêner la polymérisation. Ainsi des macrocycles complexants tels que les complexes de polypyridine de cobalt [14], de cuivre [15], des porphyrines de cobalt [16] et d'autres composants, ont été substitués sur la chaîne du polypyrrole. La substitution sur l'azote a donné des résultats importants notamment pour la réalisation des électrodes modifiées pour la catalyse et l'élaboration des membranes. Cependant, une perte considérable en conductivité et un potentiel élevé ont été observés, ce qui est dû à une gêne stérique qui conduit à une rotation des noyaux aromatiques les uns par rapport aux autres, et donc une diminution de conjugaison des électrons π .

1.6) Influence de certains paramètres expérimentaux sur le comportement électrochimique du polypyrrole

1.6.1) Effet de la nature de l'électrode

Pour déterminer l'effet de la nature du matériau d'électrode, des films de polypyrrole ont été déposés sur le platine. L'étude a montré que le platine est un substrat électrochimiquement actif, alors que le tantale est aisément passivée [17, 18]. Ceci peut être attribué à la diffusion de l'espèce en solution à travers le film de polymère. Les résultats indiquent que ces films sont poreux et sont perméables aux ions de solvant et de l'électrolyte. Cette porosité est responsable du comportement électrochimique réversible observé sur le platine. Ces films électrochimiquement conducteurs montrent des réactions de transfert d'électron entre l'électrode et les espèces en solution. Les films sont instables aux conditions oxydantes, lorsque le potentiel est supérieur à 1,2 V/ECS et à la présence des halogènes [17]. Les mesures d'impédance, qui ont été appliquées intensivement à l'étude des réponses électrochimiques des électrodes poreuses [19], fournissent l'évidence que la pénétration d'électrolyte de la solution dans matrice de polymère se produit.

1.6.2) Influence de l'eau sur l'électrodéposition de polypyrrole en milieu acétonitrile

Bien qu'il a été montré pour la première fois [20, 21] que le polypyrrole pourrait être électrodéposé sous forme de film sur des électrodes métalliques, beaucoup de travaux ont étudié le mécanisme de l'électrodéposition et les propriétés électrochimiques de tels polymères [22]. Dans la majorité des études, les films de polypyrrole ont été préparés en utilisant le milieu proposé par Diaz et ses collaborateurs [21], à savoir $\text{CH}_3\text{CN} + 1\% \text{H}_2\text{O}$ ($0,5 \text{ mole dm}^{-3}$). Aussi, il a été montré que la présence d'une faible concentration d'eau (par exemple 25%) conduit à la perte dans la résistance à la traction et la conductivité [23]. Cependant, d'autres travaux [24] signalent que le polypyrrole ne peut pas être formé en milieu acétonitrile anhydre à moins que le perchlorate d'argent soit ajouté.

En dépit de ces nombreux commentaires sur l'importance de l'eau, il n'y a aucune étude systématique de son influence, en particulier sur l'oxydation anodique du pyrrole en son polymère correspondant.

Des techniques de voltampérométrie cyclique et de chronoampérométrie ont été appliquées à l'étude de la préparation anodique du polypyrrole en milieu aqueux [25]. Ces études ont démontré que le polypyrrole est régi par un mécanisme de nucléation de croissance apparenté lors de l'électrodéposition de la couche sur un substrat métallique. Par conséquent, il semble plus pratique d'employer les mêmes techniques pour étudier la déposition du polypyrrole en milieu acetonitrile, pour sonder les effets de l'eau.

1.6.3) Influence de l'oxygène

Des films neutres de polypyrrole sont irréversiblement affectés par l'oxygène. Pour produire un film foncé, par exemple, un film de 20 nm du polypyrrole, BF_4 (neutre)/Pt à été enlevé de la cellule électrochimique, secouée pour enlever l'excès de solvant et exposée à l'atmosphère pendant 5 minutes. La cellule contenait la solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_4\text{NBF}_4$ sous une atmosphère d'hélium. La valeur de i_{pa} a été réduite à un tiers de la valeur originale et la largeur à (moitié de la hauteur).

Les changements de pic cathodique étaient plus progressifs et difficiles à mesurer. Les couches minces partiellement oxydées sont également affectées par l'oxygène mais à un degré moins. Le comportement des couches minces peut être comparé avec celui des films partiellement oxydés plus épais qui sont stables à l'air jusqu'à 200°C [26, 27].

1.6.4) Effet de la nature de l'anion sur le comportement électrochimique des films de polypyrrole par la technique EQCN (microbalance de cristal de quartz)

Un des champs les plus importants de l'électrochimie moderne est la modification des surfaces des électrodes par des espèces électroactives comme les polymères conducteurs, contenant des groupes fonctionnels immobilisés (complexes métallique, biomolécules, groupes anioniques ou cationiques, etc....). Ces systèmes peuvent être largement répandus dans plusieurs secteurs, comme l'électrocatalyse, l'électroanalyse, la photochimie, les sondes et les biocapteurs [28-31].

Le comportement d'échange ionique pendant la charge et la décharge dans le processus de conduction des polymères, par exemple, polypyrrole (PPy), a été largement étudié ces dernières années [32-48]. Il a été constaté que les polymères conducteurs échangent des anions et des cations, selon les conditions de polymérisation, le type et la taille des contre ions incorporés pendant le procédé de polymérisation [37-47]. D'ailleurs, le comportement d'échange ionique est affecté par l'épaisseur et le vieillissement du polymère [47].

L'incorporation de petits contre ions, par exemple, Cl^- , le ClO_4^- , le NO_3^- et SO_4^{2-} dans le film de PPy montre principalement que le comportement d'échangeur anionique est dû à la mobilité élevée de ces ions dans la matrice de polymère. Cependant, dans certaines conditions, l'échange cationique peut être également produit dans de tels systèmes [37, 38, 47].

1.7) Transport de charge dans les films de polymères–matériau composite: polypyrrole/polyanion

La modification électrochimique d'un film de polymère conducteur entre les états dopé (conducteur) et non dopé (non conducteur) implique tous deux le transfert d'électron et le transport d'ions dans le film. En conséquence, ces processus de transport de masse/charge sont cruciaux pour un grand nombre d'applications [49-53] et ont été le centre de la recherche intensive. On constate souvent que le transport d'ion est le processus le plus lent et limite donc le taux d'échange. Par exemple, des afficheurs et des dispositifs électroniques, basés sur les polymères conducteurs.

Depuis les travaux de Shimidzu et ses collaborateurs [54, 55] ayant rapporté que le transport d'ions dans le polypyrrole peut être contrôlé par l'utilisation des anions de polymère dopé, la polymérisation du pyrrole dans des solutions d'électrolyte de polyanions a un intérêt significatif [56-63]. Les polyanions deviennent emprisonnés dans la matrice de polypyrrole due à leur grande taille et peuvent être enchevêtrés entre les chaînes de PPy. Ceci augmente la stabilité et la force mécanique du film de polypyrrole et change les propriétés de l'épine dorsale de PPy. Contrairement au polypyrrole, le PPy dopé de petits anions se déplace pendant la conversion électrochimique des composés de polypyrrole/polyanion en faisant intervenir le transport de cation. Ceci a été confirmé par l'analyse élémentaire des films dans leurs différents états d'oxydation, des mesures de potentiels de membrane [55], et l'analyse in situ du changement de masse pendant le switching électrochimique en utilisant une microbalance de cristal de quartz.

Les propriétés de transport d'ions des composés de polypyrrole/polyanion sont différentes du PPy dopé à l'aide d'un petit anion. Les renseignements et l'explication de ces différences sont importants pour le développement et la compréhension de transport d'ions dans les polymères conducteurs. A cet effet, un grand nombre d'études des taux de transport d'ion dans le matériau polypyrrole/polyanion a été effectué. Lors de l'étude par voltampérométrie cyclique, il a été constaté que l'échange électrochimique dans des films composés de polypyrrole/poly(sulfonate de vinyle) était aussi rapide que celle du PPy dopé avec des chlorures [55].

Ceci est probablement dû au transport des cations (Na^+ ou K^+) entre la solution d'électrolyte et le composé comme mécanisme compensateur de charge facilitant le remplacement rapide des ions. Les coefficients de diffusion apparents pour libérer les protons de dimethyldopamine à partir des composés de poly(N-méthylpyrrol)/PSS ont été déterminés par chronoabsorptométrie [58].

D'autres phénomènes sont probablement associés à la dépendance potentielle des taux de transport ioniques et électronique [64] et compensent la résistance de solution [65]. Tous ces facteurs peuvent être étudiés et expliqués, en employant la spectroscopie d'impédance pour mesurer les taux de transport de charge dans les films de polymère [66]. Elliott et ses collaborateurs [63], ont récemment rapporté des résultats sur les mesures d'impédance du PPy/PPS en milieu acétonitrile. Pour les films oxydés, la résistance ionique augmente légèrement avec l'augmentation du potentiel. Elle est presque indépendante de la taille du cation. Lors de la réduction, la résistance ionique a augmenté considérablement et devient fortement dépendante de la taille.

1.8) Application des polymères organiques conducteurs

Les énormes efforts mis dans la recherche fondamentale et le développement des polymères conducteurs sont naturellement liés aux espoirs des applications techniques faisables [67-70]. Le point de départ de ce développement était la découverte que la Polyaniline peut fonctionner comme électrode active [71], dans une batterie rechargeable de polymère. Depuis lors, des perspectives de l'application technique se sont développées considérablement [72]. Indépendamment de l'électrode de batterie, des polymères conducteurs sont utilisés en tant qu'afficheurs potentiels électrochromiques [73], mémoires de l'information [68a, 74], matériaux antistatiques [75-77], anti-corrosifs [78, 79], électrocatalyse [80], comme matériaux en électronique moléculaire [68b, 72] et en biomédecine. Les applications les plus développées sont les batteries [81, 82], et les affichages électrochromiques [73].

1.8.1) Batteries rechargeables

Le développement d'une batterie rechargeable de polymère est poursuivi dans le monde entier. Son attraction se lie d'une part, au poids spécifique de polymères, qui est considérablement inférieur à celui des matériaux inorganiques ordinaires, et d'autre part aux avantages environnementaux potentiels. L'électrode active de polymère peut être utilisée comme cathode ou anode. Les matériaux de polymère sont habituellement oxydables. La recherche récente s'est concentrée sur le développement des piles avec une cathode en polymère et une anode en métal.

1.8.2) Membranes échangeuses d'ions

Les propriétés d'échange ionique d'un polymère électriquement conducteur telles que le polypyrrole, présentent plusieurs difficultés. Seulement, des anions peuvent être liés dans le film de polymère oxydé. D'ailleurs, sa capacité de liaison électrostatique est limitée à une charge négative pour trois ou quatre unités de pyrrole et disparaît quand le polypyrrole est réduit [83, 84]. L'utilisation des propriétés d'échange ionique du polypyrrole oxydé semble limitée à quelques exemples. Généralement, l'incorporation de l'espèce anionique dans les films de polypyrrole a été accomplie par l'électropolymerisation du polypyrrole dans un milieu contenant cette espèce comme électrolyte support [84]. Ainsi, cette technique exige l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques.

Les propriétés d'échange anionique du polypyrrole peuvent être nettement améliorées en fixant des substituants cationiques dans la squelette pyrrolique. A titre d'exemple on peut citer l'électropolymerisation du pyrrole N-substitué [85-87], ou le 3-substitué [88], avec des groupes d'alkylammonium ou de pyridinium. Leurs propriétés d'échange anionique améliorées ont été exploitées pour lier une variété d'anions organiques et inorganiques, y compris les faisceaux de fer-soufre [89, 90], d'hétéropolyanions de fer [91], et complexes de ruthénium de tris (4, 7 diphenyl-1, 10-phenanthroline acide disulfonique) [92], et de tétra anionique, de cobalt, de manganèse, de zinc et de fer porphyrines [93, 94].

Peu de travaux sur les monomères pyrrole fonctionnalisés ayant des propriétés permanentes d'échange cationique ont été rapportés. Cependant, il a été démontré que le poly (acide de 3 méthylpyrrole-4-carboxylique) est capable d'extraire le méthylviologène et les cations de tris (bipyridine)-cobalt (II) à partir d'une solution diluée [95]. Les ions complexes chargés positivement tels que l'hexaamine et le tris (bipyridine)-ruthénium (II) ont été également liés dans un copolymère comportant le pyrrole et le propane sulfonate de 3-(pyrrole-1-yl) [96]. En outre, les films composés tels que l'acide polyestersulfonique-polypyrrole [97], le sulfonate de poly-N-méthylpyrrole-polystyrène [98] et le sulfate de polypyrrole-polyvinyl [99] possèdent les capacités de polymères conducteurs et de matériaux échangeur cationiques.

Un film de PPy sous tension anodique dans un bain d'électrolyte, est perméable aux ions chlorures et non aux ions potassium [100]. Ce comportement présente beaucoup d'intérêts du fait qu'un potentiel cathodique le rend complètement imperméable.

Ainsi, de nombreuses réactions électrochimiques peuvent avoir lieu à la surface d'un film de polypyrrole dopé relié à un circuit électrique [17]. En y incorporant un dopant catalyseur tel que la phtalocyanine de fer sulfonée, certaines réactions comme la réduction de l'oxygène peuvent se produire à des potentiels plus faibles [101].

1.8.3) Protection des photoanodes des cellules photo- électrochimiques

Dans ce domaine, les études sont nombreuses. L'une d'elles concerne la photodégradation des électrodes semi conductrices dans les cellules galvaniques solaires. La protection de n-GaAs [102], et n-Si photoanodes [103, 104], par le polypyrrole régénéré photoélectrochimiquement a été montré. Ceci peut être une nouvelle possibilité pour la construction des cellules solaires obtenues électrochimiquement. Une couche de polypyrrole oxydé couverte de fines particules d'oxyde de ruthénium et appliqué sur du sulfure de cadmium, permet la photo- oxydation de l'eau sans corrosion [105].

1.8.4) Composants électrochromiques

Indépendamment des batteries de polymère, le domaine de la recherche appliquée le plus avancé sur les polymères conducteurs est l'affichage électrochromisme [68, 73, 106]. Les affichages d'électrochromiques sont basés sur une réaction électrochimique d'un matériau montrant un changement visuel lors du changement de son état redox.

Les avantages d'employer l'affichage électrochromique (ECD = electrochromic devices) sont leur facilité et l'uniformité des films préparés. En outre, les Composants électrochromiques (ECDs) n'ont aucun angle visuel limité mais ils montrent une fonction de mémoire, même après l'enlèvement de la tension de conduite. L'effacement et la réécriture peuvent être effectués presque à volonté.

2) GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbital d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme «les éléments qui forment un ion avec une sous-couche d partiellement remplie»

2.1) Propriétés chimiques

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus le métal est fort.

Les métaux de transition présentent quatre caractéristiques communes:

- ils forment des composés colorés,
- ils possèdent de nombreux états d'oxydation,
- ce sont de bons catalyseurs homogène et hétérogène,
- ils peuvent former des complexes.

A cause de leur structure électronique, les métaux de transition forment de nombreux ion et complexes colorés. Leur couleur peut même varier suivant les états d'oxydation d'un même ion.

2.2) Exemples de quelques métaux de transition

2.2.1) Le Cuivre

La découverte du cuivre et ses premières utilisation remontent au néolithique, environ 8000 ans av J. C. déjà à l'époque, les contemporains de l'Age de la pierre connaissaient la malléabilité du métal, rencontré à l'état natif, qui permettait de fabriquer de façon simple des outils en les modelant par martelage.

Sous l'empire romain, le cuivre était principalement extrait sur l'île de Chypre qui lui conféra son nom. Appelé à l'origine aes cyprium (mineral de Chypre), il devient ensuite « cyprium » tout court, puis « cuprum », d'où son appellation actuelle [107].

2.2.1.1) Description et propriétés de cuivre et ses alliages

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Le cuivre de couleur rougeâtre résiste à l'air et à l'eau mais, il se patine lentement en présence de carbonate. Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou statue.

Avec l'or, le seul métal naturellement coloré, Le meilleur conducteur de l'électricité et la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre: 55 g à la tonne est cependant assez faible. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel, le cuivre est rarement utilisé pur.

Le cuivre offre à cet égard les meilleures caractérisations après l'argent, métal plus rare et plus cher. Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité.

Principales caractéristiques de cuivre sont résumés dans les tableaux suivants [107]:

2.2.1.1.a) Généralité

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 kg/m ³ , 3
Densité	8,94
Volume molaire	7,09 cm ³
Couleur	Cuivré, métallique

2.2.1.1.b) Propriétés atomiques

Masse atomique	63,536 g/mole
Numéro atomique	29
Rayon atomique (calc)	135(145) pm
Rayon de covalence	138 pm
Rayon de Van der Waals	140 pm
Rayon ionique	73 pm
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1
Etats d'oxydation (oxyde)	2, 2, 1 (faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique face centrée

2.2.1.1.c) Propriétés physiques

Etat de la matière	solide
Température de fusion	1357,6 K (1084,6°C)
Température de vaporisation	2840 K
Volume molaire	$7,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Energie de vaporisation	300,3 kJ/mol
Energie de fusion	13,05 kJ/mol
Pression de la vapeur	0,0505 Pa à 1358 K
Vélocité du Son	3570 m/s à 293,15 K
Résistivité électrique	$1,73 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
Module d'élasticité	$12 \times 10^{-3} \text{ h bar}^*$
Susceptibilité magnétique	- 0,086

2.2.1.1.d) Divers propriétés

Electronégativité	1,9 (Echelle de Pauling)
Capacité calorifique spécifique	380 J/(kg ² K)
Conductivité électrique	$59,6 \times 10^6 \text{ S/m}$
Conductivité thermique	401 W/(m ² K)
Coefficient de dilatation linéaire	$1,7 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
1er Potentiel d'ionisation	745,5 kJ/mol
2e Potentiel d'ionisation	1957,9 kJ/mol
3e Potentiel d'ionisation	3555 kJ/mol
4e Potentiel d'ionisation	5536 kJ/mol
Potentiel d'électrode normal	+ 0,52

2.2.1.2) Applications du cuivre et ses alliages

Grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion, le cuivre est utilisé dans nombreux domaines [108].

1- Dans toute l'industrie électrique, comme la distribution de l'énergie électrique, la fabrication du matériel électrique et des composants électronique. A titre d'exemple, 95% des fils conducteurs d'un airbus sont en cuivre.

2- Dans l'industrie métallique telles que la fabrication de pièces de monnaie, les ustensiles de cuisine, la robinetterie, les pompes et canalisations d'eau de mer.

3- Dans le domaine de la bijouterie, le cuivre est le seul métal d'ajout (l'or de bijouterie contient d'ailleurs jusqu'à 15% de cuivre).

4- Aux laboratoires, on peut citer son utilisation comme cible dans les tubes à rayons X pour la diffraction sur poudres.

5- Le chauffage et le refroidissement rapidement des liquides ou gaz ; chauffe-eau ou chaudières murales, radiateurs de véhicules, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques, nucléaires.

2.2.2) Le Nickel

Le nickel est un métal à la fois très ancien et très jeune. Il est très ancien puisque dès la plus haute antiquité, l'homme l'a utilisé pour fabriquer des armes du fer météorique contenant de 3 à 25% de nickel et que 235 ans avant J- C., les Bactriens se servaient pour leurs monnaies d'un alliage naturel, le pack- fong à 20% de nickel et 78% de cuivre. Le nickel est également très jeune puisqu'il n'est entré dans l'industrie qu'au XIX^e siècle, bien après sa découverte pour la première fois en 1751 par le minéralogiste suédois Axel Fredrick Cronstedt à partir d'un minerai allemand qui ressemblait à du cuivre, les mineurs allemands lui donnèrent le nom de Kupfernichel, "le cuivre de Malin" en référence à nickel Alt, un petit lutin maléfisant de la mythologie germanique qui jouait de mauvais tours dans les mines..., cette isolation fut commémorée sur une pièce de 5 cents canadienne, en nickel heureusement, deux siècles plus tard. En 1775, du nickel a été obtenu à l'état pur par T. O. Bergman [107].

2.2.2.1) Description et propriétés de Nickel

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe de fer. C'est un métal ductile (malléable), brillant, attaqué par des acides comme HNO₃ concentré. On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline. Quand il est bien pur, le nickel s'avère être magnétique

Les principales caractéristiques de nickel sont résumées dans les tableaux suivants [107]:

2.2.2.1 a) Généralité

Nom, Symbole, Numéro	Nickel, Ni, 28
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	10, 4, d
Masse volumique, Dureté	8908 kg/m ³ , 4
Densité	8,8
Volume molaire	6,59 cm ³
Couleur	Blanc argenté, reflet gris

2.2.2.1.b) Propriétés atomiques

Masse atomique	58,6934 g/mole
Numéro atomique	28
Rayon atomique (calc)	135(149) pm
Rayon de covalence	121 pm
Rayon de Van der Waals	163 pm
Rayon ionique	69 pm (+ 2), 6 pm (+ 3)
Configuration électronique	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 16, 2
Etats d'oxydation (oxyde)	2, 3 (faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique face centrée

2.2.2.1.c) Propriétés physiques et mécaniques

Etat de la matière	Solide (ferromagnétique)
Température de fusion	1728 K
Température de vaporisation	3186 K
Volume molaire	$6,59 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Energie de vaporisation	370,4 kJ/mol
Energie de fusion	17,47 kJ/mol
Pression de la vapeur	273 Pa à 1726 K
Vélocité du Son	4970 m/s à 293,15 K
Limite d'élasticité Re (MPa)	150
Résistance à la rupture Rm (MPa)	≥ 350
Résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{cm}$)	7,2 à 20°C
Allongement (%)	30 à 40

2.2.2.1.d) Divers propriétés

Electronégativité	1,91 (Echelle de Pauling)
Capacité calorifique spécifique	440 J/(kg*K)
Conductivité électrique	$14,3 \times 10^6 / \text{m}.\text{ohm}$
Conductivité thermique	90,7 W/(m*K)
Coefficient de dilatation linéaire	1,7 mm/m pour 100°C
1er Potentiel d'ionisation	737,1 kJ/mol
2e Potentiel d'ionisation	1753 kJ/mol
3e Potentiel d'ionisation	3395 kJ/mol
4e Potentiel d'ionisation	5300 kJ/mol
Potentiel standard	- 0,25 V

2.2.2.1.e) Propriétés électrochimiques

Le nickel est un métal légèrement noble présente le degré d'oxydation +2, le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ est – 0,25 V/ENH qui le rend plus noble que le fer – 0,44 V/ENH.

Du fait de la forte irréversibilité de la réaction d'oxydation Ni \rightleftharpoons Ni⁺² + 2e⁻ et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène, le nickel ne se corrode pas pratiquement dans un très large étendu du pH en l'absence de complexant et d'oxydant.

Le nickel vis-à-vis de la corrosion atmosphérique à presque la résistance d'un métal noble. A l'air, il perd sa brillance initiale, par formation d'oxyde NiO qui le passive alors que l'eau pure est sans action sur lui [109]. Le nickel sert à protéger contre l'action de l'air, les métaux oxydables employés sous forme de dépôt électrolytique.

Toutefois, la passivation est aisée en phase anodique en présence de certains oxydant [110]. Le domaine de stabilité du nickel et celui de l'eau présentent une certaine partie commune, ce qui confère au nickel les caractères d'un métal noble [111]

Le nickel est l'un des métaux les plus importants en électrodéposition, son dépôt est utilisé comme revêtement pour la protection ainsi que pour l'aspect décoratif.

2.2.2.2) Application du Nickel et ses alliages

Les propriétés anticorrosives du nickel telles que la résistance élevée à un large intervalle de températures, la ductilité (facilité de transformation), la résistance mécanique, la résistivité électronique, les propriétés magnétiques, la belle apparence et ses qualités comme élément d'alliage sont des caractéristiques qui le rend utile dans une grande diversité d'application à savoir [112]:

- 1- La fabrication de l'acier inoxydable (inox) à base du nickel et du chrome mêlés au fer, il existe plus de 3000 alliages de nickel différents.
- il présente d'excellentes propriétés d'hygiène, indispensables pour garantir la sécurité des consommateurs notamment pour les utilisations suivants: les équipements ménagers (évier, couverts, casseroles, plats...); l'électroménager les plaques chauffantes, tambour de machines à laver.

- il est largement employé dans le domaine médicale (matériel chirurgical), électronique (appareils de mesure, écrans de téléviseurs, semi- conducteurs) et dans l'industrie aéronautique pour les turbines de réacteurs, les moteurs fusés, et dans les installations de protection de l'environnement (traitement des fumées et des gaz, traitement des eaux ...).

2- Stockage de l'énergie, le nickel est utilisé dans les batteries rechargeables: batterie de secours, téléphones, ordinateurs portables.

3- En galvanoplastie: le nickel possède des propriétés électrochimiques. Il peut être déposé en couche mince par électrochimie sur des objets. Il procure ainsi un aspect brillant et une résistance à la corrosion atmosphérique.

4- En Catalyse: le nickel possède des propriétés catalytiques très importantes vis-à-vis des réactions chimiques et électrochimiques.

3) ELECTRODES MODIFIEES

3.1) Définition et historique

Le terme général d'électrode modifiée (EM) désigne toute électrode à la surface de laquelle un réactif a été délibérément fixé, dans le but de contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode- électrolyte [113-115].

L'électrode acquiert ainsi les propriétés des espèces ancrées à sa surface (propriétés électrochimiques, catalytiques et optiques, de photosensibilisation, conductivité, complexation, etc.....).

Les premières électrodes modifiées ont été préparées en 1973 par Lane et Hubbard [116], par adsorption de dérivés éthyléniques sur une électrode de platine. Ces travaux ont été suivis par ceux de Miller [117] en 1975 qui a pu obtenir une induction asymétrique de la réaction de réduction de cétones à l'aide d'électrodes de carbone modifiées par le greffage covalent de molécules optiquement actives. A la même époque Murray a développé un nouveau procédé (silanisation) permettant d'ancrer une monocouche de réactif sur une surface d'électrode par formation de liaisons covalentes entre les oxydes de surface et l'espèce à fixer [118]. Depuis 1980, les recherches se sont essentiellement orientées vers la préparation d'électrodes modifiées par des espèces déposées non plus sous forme de monocouches mais de multicouches, ce qui est réalisé par le dépôt de films de polymères à la surface des électrodes.

3.2) Préparation des électrodes modifiées

L'immobilisation d'un réactif à la surface d'une électrode peut être réalisée selon différentes méthodes: adsorption chimique, formation de liaisons covalentes entre le réactif et les atomes de surface de l'électrode et dépôt d'un film de polymère. Cette dernière peut être réalisée soit en déposant sur l'électrode un polymère préalablement synthétisé par voie chimique (polymère préformé), soit en polymérisant un monomère à la surface de l'électrode par électrochimie ou sous plasma.

3.2.1) Dépôt d'un film de polymère préformé

L'électrode est immergée dans une solution de polymère. Ce dernier reste fixé par adsorption à la surface de l'électrode s'il n'est pas ou faiblement soluble dans le solvant où est étudiée l'électrode.

Par exemple le dépôt d'un film de poly 4-vinylpyridine (PVP) sur une électrode de graphite. L'électrode modifiée est plongée dans une solution à 0,5% de PVP dans le méthanol. Le film de polymère n'est pas électroactif mais des centres rédox peuvent être introduits par complexation. La coordination des fonctions pyridines du film par le complexe Ru^{III} (EDTA) (H₂O) donne à ce polymère l'électroactivité du complexe Ru^{III} (EDTA) (pyridine).

Le dépôt d'un polymère peut être facilité si une forme oxydée ou réduite du polymère est peu soluble. L'électroprécipitation a été appliquée au dépôt de polyvinylferrocène sur une électrode de platine [119]. Si le polyvinylferrocène est soluble dans le dichlorométhane, sa forme oxydée (polyvinylferricinium) est peu soluble dans ce milieu. Lorsqu'on oxyde le polymère, cette forme peu soluble précipite à la surface de l'électrode.

3.2.2) Polymérisation sous plasma

L'introduction d'un dérivé vinylique dans un plasma d'argon au cours du décapage d'une électrode entraîne la formation d'un film de polymère extrêmement stable et concentré à la surface de cette électrode, cette méthode a été utilisée pour réaliser des dépôts de polyvinylferrocène [120]. Elle est cependant souvent trop destructrice et nécessite que le monomère soit volatil.

3.2.3) Electropolymérisation

L'électropolymérisation consiste à induire électrochimiquement la polymérisation d'un monomère. Dans la mesure où le polymère formé est peu soluble et ne diffuse pas dans la solution, il se dépose sous forme de film à la surface de l'électrode. Les films ainsi préparés sont soit isolants (passivation de la surface de l'électrode) soit électroactifs. Si le film est électroactif à un potentiel proche du potentiel de polymérisation du monomère, la croissance du polymère à l'électrode se poursuivra et l'épaisseur du film ne sera, a priori, pas limitée.

Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes de modification d'électrodes par des films de polymère. Parmi les avantages les plus importants, on peut citer :

- L'épaisseur du film peut être contrôlé par coulométrie.
- La grande stabilité et la forte adhérence à la surface de l'électrode des films ainsi obtenus.

4) APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES

L'intérêt d'une électrode modifiée provient des multiples applications qu'elles permettent d'envisager. Bien que leur principal intérêt semble être leur utilisation en électrocatalyse, les domaines d'applications sont multiples: protection des électrodes métalliques et semi-conductrices contre la corrosion et la photocorrosion, affichage électrolytique, électrosynthèse, électroanalyse, construction de composants pour l'électronique, etc.....

4.1) Electrosynthèse

Il est a priori possible de réaliser des réactions stéréospécifiques sur des électrodes convenablement modifiées. Ceci a été très tôt démontré par MILLER [121], des alcools optiquement actifs ayant été synthétisés sur une électrode de graphite modifiée par une monocouche d'un amino ester optiquement actif.

4.2) Electroanalyse

Les électrodes modifiées peuvent être utilisées pour l'analyse en solution des traces d'ions métalliques ou de composés organiques. C'est le cas d'électrodes modifiées par des films d'un polymère contenant un complexant comme la bipyridine -2, 2' [122], qui permettent d'extraire d'une solution aqueuse et doser des traces de Fe(III) (quelques dizaines de ppm). Les électrodes modifiées par des films de polymère échangeur d'ions, en particulier le Nafion, sont également applicables [123] pour l'électroanalyse de cations organiques et organométalliques.

4.3) Catalyse électrochimique Redox

Dans un processus d'oxydation ou de réduction électrochimique, l'échange direct d'électrons entre une électrode et un substrat en solution dépend principalement du potentiel de réduction ou d'oxydation de ce substrat à l'électrode. Si ce potentiel se trouve hors du domaine accessible avec la technique habituelle ou si le transfert électronique direct est difficile ou même impossible pour des raisons cinétiques, (encombrement stérique, passivation de l'électrode, etc...), on peut utiliser une méthode indirecte. Cette méthode fait intervenir un médiateur M qui joue le rôle de transporteur d'électrons entre l'électrode et le substrat (Schéma 1).

Ce processus indirect est la combinaison d'un transfert d'électrons, hétérogène, la régénération à l'électrode de la forme active du médiateur et d'un transfert d'électrons homogène, l'oxydation ou réduction du substrat par le médiateur.

Un processus de catalyse électrochimique rédox est réalisable si les conditions suivantes sont remplies [124].

- les formes oxydée et réduite du médiateur doivent être chimiquement stables, et constituer un couple rédox rapide et réversible,
- les échanges d'électrons entre M et l'électrode d'une part, M et le substrat d'autre part doivent être rapides,
- des réactions rédox avec le solvant ou avec une espèce en solution autre que S ne doivent pas avoir lieu,
- les deux espèces rédox S et M doivent être solubles dans l'électrolyte choisi.

Si la durée de vie du système ($M_{OX} \rightleftharpoons M_{Red}$) est suffisamment longue, une quantité catalytique de médiateur sera suffisante pour permettre l'oxydation de tout le substrat.

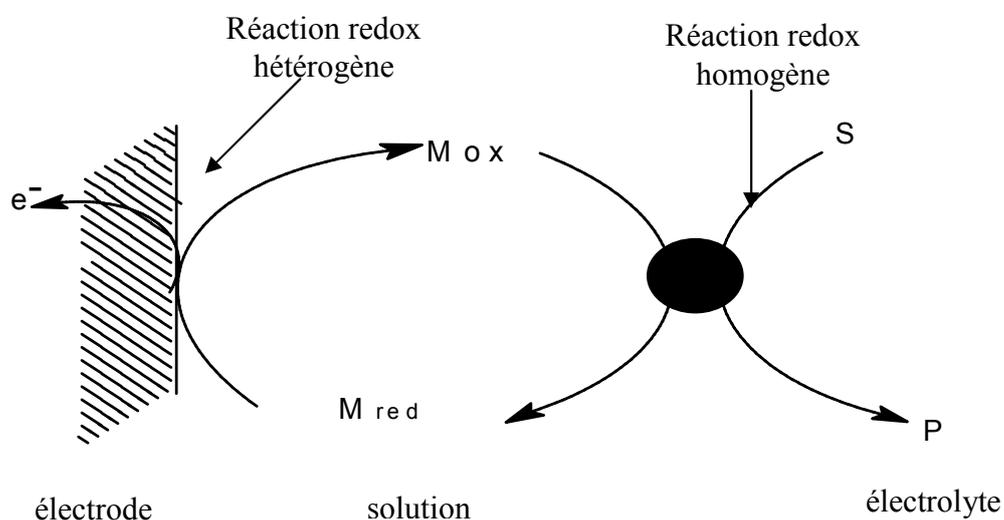


Schéma 1: Transfert électronique indirect entre une électrode et un Substrat S par l'intermédiaire d'un médiateur M (exemple d'une oxydation).

Selon Savéant et ses collaborateurs [125], on distingue deux types de catalyse électrochimique: la catalyse rédox et catalyse chimique. Dans le premier cas, le transfert électronique subi par le médiateur est suivi d'un second transfert électronique pur entre ce médiateur (catalyseur) et le substrat (S) (Schéma 2).



Schéma 2: Processus de catalyse rédox (Transfert d'électron pur).

Deux conditions supplémentaires sont nécessaires à l'oxydation catalytique de S par M:

- $E_M < E_S$.

- Irréversibilité de la réaction (3).

Dans le second cas, il y a réaction chimique entre le médiateur (catalyseur) et le substrat en plus du transfert d'électrons comme cela est montré dans le Schéma 3 suivant:



Schéma 3: Processus de catalyse chimique

La catalyse électrochimique peut être mise en œuvre suivant deux approches différentes selon que le médiateur est immobilisé ou non à la surface de l'électrode. Dans le cas où le catalyseur se trouve en solution avec le substrat, il s'agit d'une catalyse homogène. Par contre, lorsque le catalyseur est fixé à la surface de l'électrode, il s'agit de la catalyse hétérogène.

4.3.1) Catalyse électrochimique rédox sur électrode modifiée

4.3.1.1) Comparaison avec la catalyse électrochimique rédox en solution

Le processus de catalyse électrochimique rédox sur une électrode modifiée est construit sur le même schéma que celui de la catalyse en solution. La différence essentielle existant entre ces deux méthodes est l'immobilisation du médiateur à la surface de l'électrode. L'emploi d'une électrode modifiée, en particulier par un film de polymère rédox, présente des avantages par rapport à l'utilisation d'un médiateur dispersé en solution. L'électrode modifiée permet d'utiliser une quantité très faible de médiateur puisqu'il est concentré immédiatement au voisinage de l'électrode.

L'espèce médiatrice est répartie dans une zone à trois dimensions et les concentrations apparentes peuvent atteindre des valeurs élevées si l'on dépose un grand nombre de couches. Le troisième point, en faveur de l'électrode modifiée est l'élimination des problèmes de séparation des produits réactionnels du médiateur à la fin de l'électrolyse.

4.3.1.2) Efficacité d'une catalyse sur électrode modifiée par un film de polymère rédox

Dans ce cas, le mécanisme est plus complexe. La vitesse d'oxydation et de réduction du substrat par un médiateur contenu dans un film de polymère dépend essentiellement de quatre facteurs [126]:

- la diffusion du substrat en solution,
- la cinétique de la réaction entre le médiateur contenu dans le film et substrat en solution,
- la diffusion du substrat de l'interface film- solution vers l'interface film- électrode,
- la vitesse de propagation des électrodes dans le film de polymère.

4.3.1.3) Exemples de catalyse électrochimique rédox sur EM

Il existe dans la littérature de nombreux exemples, essentiellement analytiques, de catalyses électrochimiques rédox sur EM [115, 127]. Un certain nombre de ces exemples concerne la réduction de l'hexachloroacétone sur une électrode de carbone modifiée par un film de polypyrrole contenant le groupe viologène en milieu aqueux (figure 3).

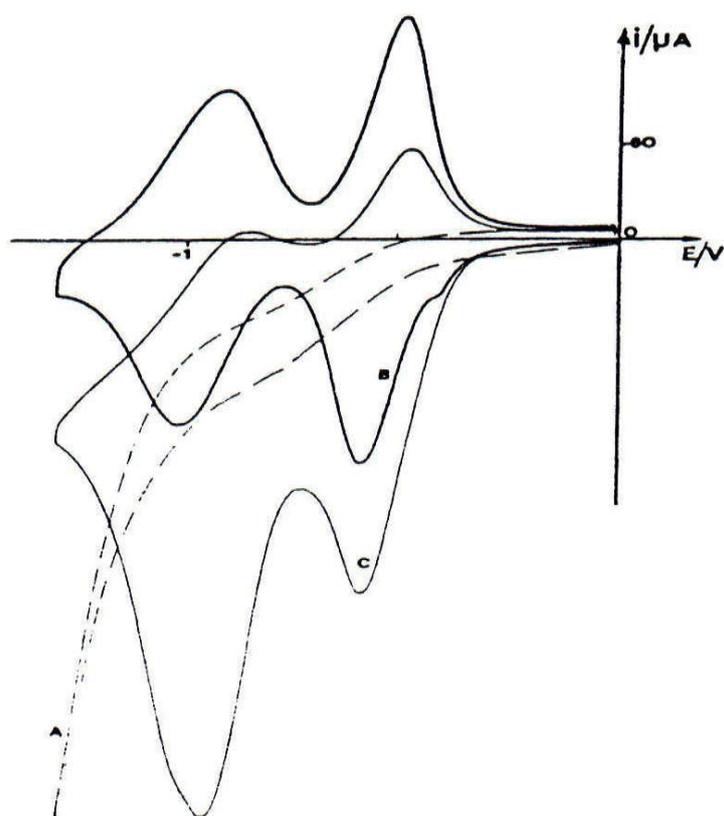


Figure 3: Courbes de voltamètre cyclique tracées sur une électrode de carbone vitreux ($\Phi = \square 5 \text{ mm}$) plongée dans une solution $\text{H}_2\text{O}/0,1 \text{ M}$ en LiClO_4 , ($v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$). (A): réduction de l'hexachloroacétone sur électrode nue ($2,6 \times 10^{-2} \text{ M}$); (B): EM par un film de polyPPV $^{2+}$ ($\Gamma = 1,5 \times 10^{-8} \text{ mole.cm}^{-2}$); (C): EM en présence d'hexachloroacétone ($2,6 \times 10^{-2} \text{ M}$).

Ces courbes de voltammétrie cyclique montrent clairement que la modification d'une électrode de carbone par un film de polyPPV $^{2+}$ permet d'accélérer la réduction de l'hexachloroacétone en milieu aqueux non tamponné. La catalyse de réduction de la forme non hydratée de cette cétone s'effectue par l'intermédiaire des groupes viologènes dans leur état mono- réduit (V^+).

La réduction de l'hexachloroacétone est possible à $-0,5 \text{ V}$ sur une électrode modifiée par un film de polymère contenant le médiateur viologène (Schéma 4). La pentachloroacétone formée est rapidement réduite en tétrachloro-1, 1, 3, 3 acétone, qui se réduit lentement à ce potentiel en trichloro-1, 1, 3 acétones. Ce dernier composé n'est pas réductible dans ces conditions [113].

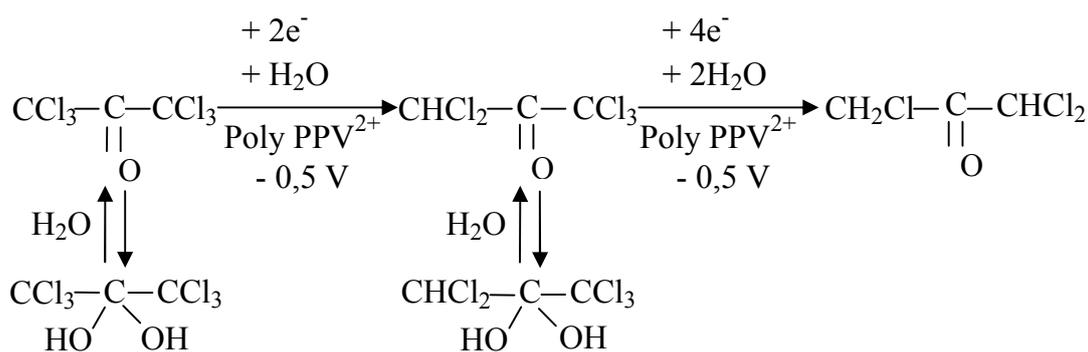


Schéma 4: Réduction à $-0,5 \text{ V}$ de l'hexachloroacétone sur une électrode de carbone modifiée par film de polyPPV²⁺.

4.4) Hydrogénation électrocatalytique

L'hydrogénation d'électrocatalyse (ECH) implique la réaction d'un substrat organique insaturé avec des atomes d'hydrogène adsorbé ou des molécules produits à une cathode par la décharge des protons avec les électrons (schéma 5) [128, 129]. Ce processus est en compétition avec l'évolution d'hydrogène, qui n'exige que l'utilisation du matériau d'électrode catalytiquement actif dans le but de réaliser des réactions efficaces d'hydrogénation [130, 131].

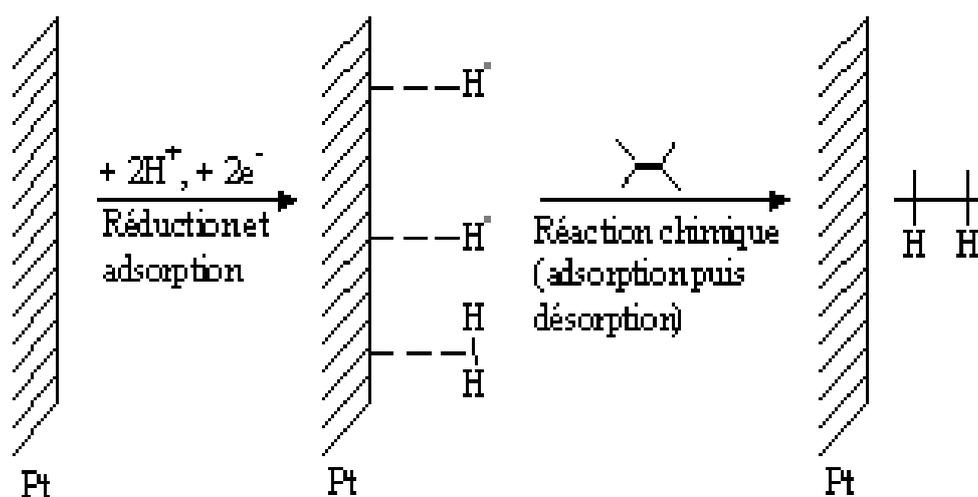


Schéma 5: Electrohydrogénation d'un alcène sur une électrode de platine.

Contrairement à l'hydrogénation catalytique classique qui est un procédé largement répandu dans l'industrie et dans les laboratoires, l'hydrogénation électrochimique a été longtemps négligé. Cependant, peu d'exemples ont été étudiés, essentiellement sur des électrodes de platine [132].

L'hydrogénation électrocatalytique présente par rapport à l'hydrogénation catalytique classique les avantages suivants:

- génération de l'hydrogène in situ à la surface de l'électrode (élimination des problèmes de transport et du stockage de l'hydrogène).
- maîtrise et contrôle des quantités d'hydrogène à produire en ajustant le potentiel ou la densité de courant.
- conditions expérimentales plus douces en opérant à des températures et pressions ambiantes, l'hydrogène étant produit sous une forme déjà activée.
- limitation des phénomènes d'empoisonnement du catalyseur grâce à l'application d'un potentiel convenablement choisi durant l'électrolyse.

L'hydrogénation électrocatalytique fait souvent appel à des matériaux d'électrode obtenus par modification de leur surface. Ces EM peuvent être classées dans deux catégories, les électrodes métalliques ou de carbone modifiées par des dépôts en métaux à propriétés catalytique (particules ou poudre), et les électrodes modifiées par des films de polymères contenant une dispersion de microparticules de ces métaux.

4.4.1) Cathodes métalliques

Les premières électrodes qui ont été utilisées comme cathodes en hydrogénation électrocatalytique sont des électrodes de platine/platiné [133]. Sur de telles électrodes, l'acide cinnamique a pu être hydrogéné de façon efficace alors qu'aucune réaction n'est observée sur une simple plaque de platine.

Ces électrodes sont également efficaces pour l'hydrogénation des fonctions du type double liaison carbone- oxygène et carbone- azote. Les produits d'hydrogénation sont obtenus avec de bons rendements chimiques et électriques [134].

4.4.2) Cathodes réalisées par dépôt de métaux sur carbone

Miller [135] a utilisé des électrodes de carbone sur lesquelles des métaux nobles (Pt, Pd et Rh) ont été déposés électrochimiquement. Ces cathodes permettent d'hydrogéner de phénols avec des rendements électriques de l'ordre de 80%.

La réduction de dérivés carbonyles aromatique sur des électrodes réalisées par dépôt de nickel sur du carbone a été aussi reportée [136].

4.4.3) Cathodes constituées d'une poudre de catalyseur déposée sur une plaque métallique

L'utilisation de la diffusion de poudre de nickel de Raney sur une plaque de nickel comme cathode a été mentionnée il y a plusieurs années [137]. Lessard et ses collègues [138, 139] ont développé des cathodes catalytiques plus commodes qui sont composés des particules de nickel de Raney dispersées dans une matrice de nickel. Un dépôt de nickel sur le cuivre [140] et l'acier inoxydable [141] a été également employé pour l'électrocatalyse. Pletcher a présenté le concept de la surface renouvelable du nickel sur le carbone vitreux où Ni^{2+} est présent à une basse concentration dans l'électrolyte et il est réduit en même temps avec le substrat organique [142, 143].

Le catalyseur déposé sous forme de poudre sur une plaque métallique est généralement des surfaces de nickel, elles sont fréquemment employées pour l'électrocatalyse, en raison de la sélectivité et du bas coût [129-131]. Ces poudres métalliques déposées sur une plaque massive donnent à l'électrode des propriétés particulières: d'une part sa surface métallique est accrue et d'autre part elle acquiert des propriétés d'adsorption et de ce fait d'importantes propriétés catalytiques.

Les premiers exemples d'application de ces cathodes datent de 1955 [144]. C'est ainsi qu'a pu être réalisée l'hydrogénation de nombreuses fonctions organiques comme les cétones, les aldéhydes, les nitriles, les oximes, les bases de Schiff, les nitroaromatiques, les alcènes et les alcynes [145].

Ainsi, l'électrodéposition des microparticules du platine et de palladium dans le polypyrrole a attiré plus d'attention en raison de l'application potentielle de la réaction d'oxydation et de réduction electrocatalytique des petites molécules [152]. Ces métaux ont été incorporés dans les films de polypyrrole dans différentes façons. Une technique commune utilise l'électroréduction des sels en métal tels que PtCl_6^{2-} ou PdCl_4^{2-} [153-157]. L'incorporation de ces sels anioniques dans les films de polypyrrole cationiques oxydés par l'échange ionique permet une distribution homogène de platine dans tout le film [155]. Ce procédé peut être en grande partie amélioré en liant les groupes ioniques de polypyrrole, qui augmente sa capacité d'échange ionique, par exemple, l'imprégnation efficace de catalyseurs en métal de platine à été obtenue par l'électroréduction des sels anioniques en métal incorporés en l'alkylammonium cationique et dans les films de polypyrrole substitués par l'ion pyridinium [158].

Une approche originale a été développée par WRIGHTON, avec l'utilisation d'un film de poly (silane-viologène), noté polyV^{2+} [159-161] ou de poly (silane-cobaltocénium) [162]. La réduction des protons est thermodynamiquement possible, à $\text{pH} < 5$, au potentiel de réduction de médiateur rédox contenu dans le film ($\text{V}^{2+} \longrightarrow \text{V}^{+}$, $E_{1/2} = -0,5 \text{ V/ECS}$), mais la vitesse de cette réduction est négligeable. L'incorporation de particules métalliques (Pd ou Pt) permet d'accélérer le processus. Cette incorporation est facilitée par la nature cationique des sites médiateurs contenus dans le film, par un processus d'échange d'ions, comme le montre le schéma 7 suivant:

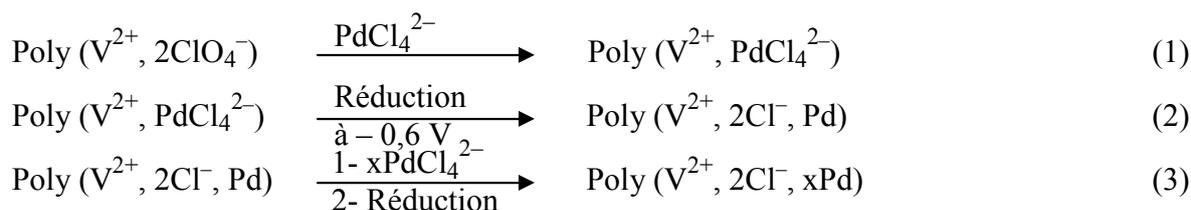


Schéma 7: Incorporation de palladium dans un film de polyviologène [113].

L'anion PdCl_4^{2-} s'échange avec les contre-ions ClO_4^- initialement présents dans le film, par une simple immersion de l'électrode dans une solution de K_2PdCl_4 (réaction 1). La réduction de l'électrode permet alors de faire précipiter le palladium métallique dans le polymère (réaction 2). Ces deux opérations peuvent être répétées plusieurs fois (réaction 3) pour augmenter la concentration en métal dans le film. Cette technique présente l'avantage de disperser uniformément de minuscules agrégats métalliques dans le polymère.

En dehors de la production électrocatalytique et photocatalytique d'hydrogène, la seule application de ces EM a été la réduction du bicarbonate en formiate [163] selon le schéma 8 suivant:



Schéma 8: réduction du bicarbonate en formiate.

4.4.5) Inclusion de microparticules de métaux nobles dans des films de polypyrroles fonctionnalisés

4.4.5.1) Etude électrochimique des EM de type C/(polyPPV²⁺, Pd)

Les premières électrodes de ce type ont été obtenues par la modification d'électrode de carbone par des films de poly (pyrrole-viologène) déposés sur carbone et dont les caractéristiques électrochimiques sont présentées dans la figure 4 [164].

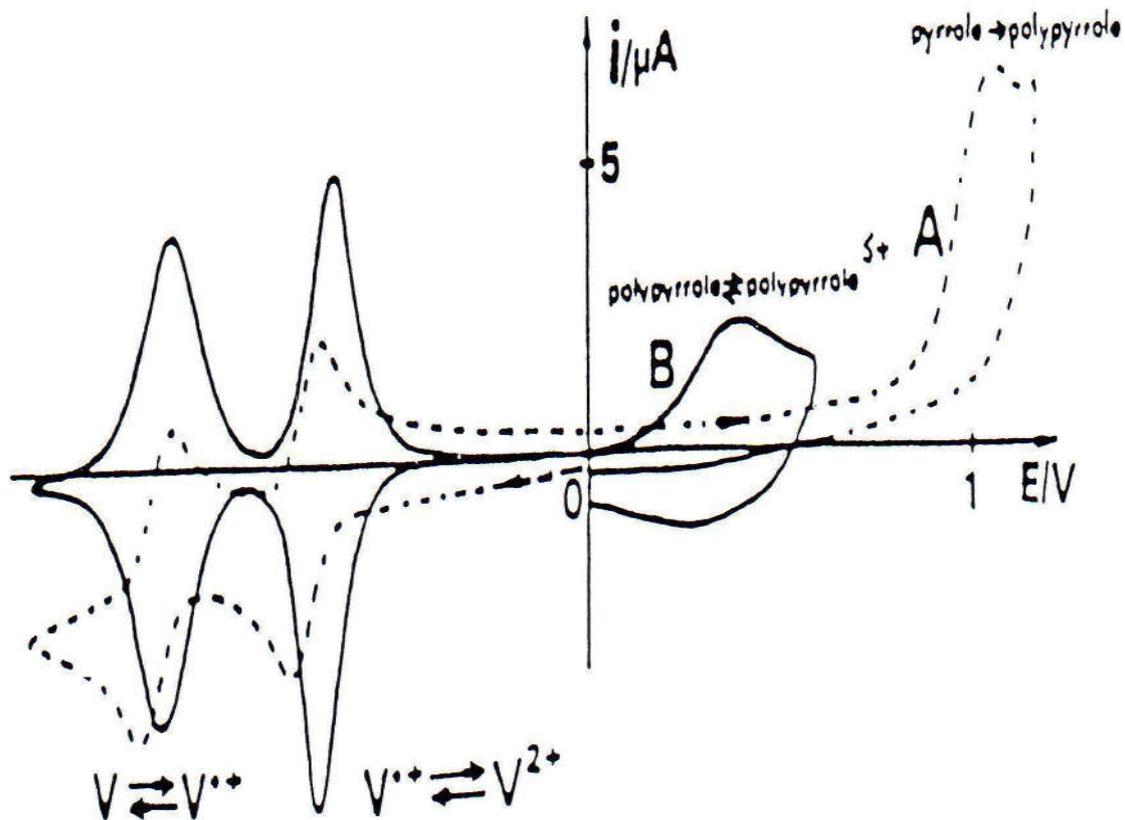


Figure 4: Courbes de voltampérométrie cyclique tracées sur une électrode de Pt (diam. 1 mm) dans CH_3CN 0,1 M en TBAP; $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; (A): solution de pyrrole viologène (V^{2+}) 0,5 mM; (B): EM obtenue par électrolyse à 0,85 V/(Ag/Ag⁺) 10 mM de la solution de monomère.

Après incorporation de particules métalliques (Pd, Pt, Rh ou Ru), ces électrodes présentent une importante activité catalytique vis-à-vis de la réduction des protons en hydrogène [113]. Par exemple, dans le cas d'une électrode de carbone modifiés par un film de poly (pyrrole-viologène), l'incorporation de palladium entraîne l'apparition d'un fort courant catalytique en milieu aqueux dès $\text{pH} = 4$ (Figure 5).

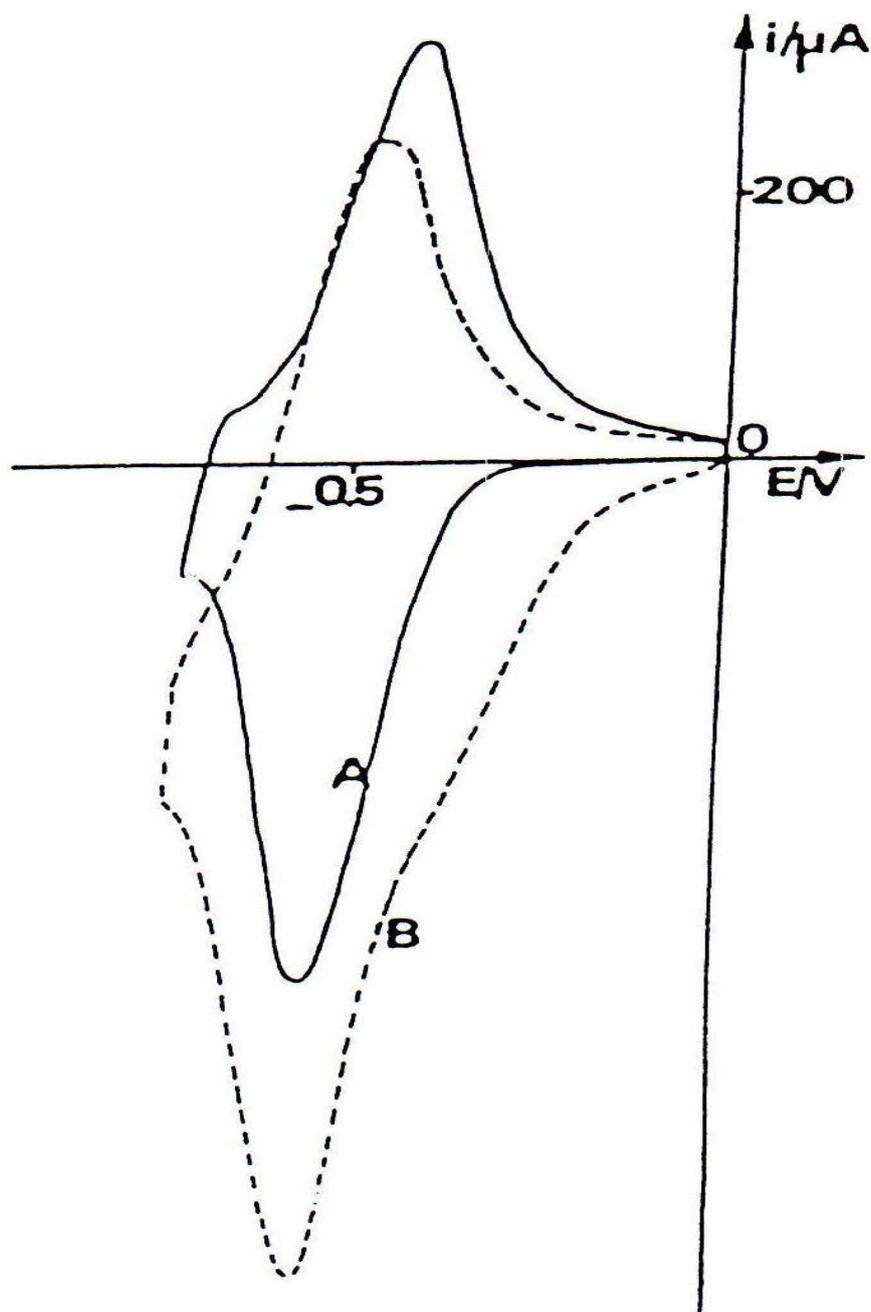


Figure 5: Courbes de voltampérométrie cyclique tracées sur une électrode de carbone vitreux (diam. 5 mm) modifiées, dans une solution aqueuse 0,1 M en KCl, pH 2,5. (A): EM par un film de polyV⁺² ($\Gamma = 4,05 \times 10^{-8}$ mole.cm⁻²); (B): mêmes conditions qu'en A, après incorporation de 2×10^{-8} mole de Pd dans le film. Les potentiels sont référencés par rapport au système Ag/Ag⁺ 10mM.

4.4.6) Hydrogénation électrocatalytique de composés organiques sur les électrodes modifiées

4.4.6.1) Electrolyses réalisées avec le palladium comme catalyseur métallique

Dans le tableau 9 sont reportés les résultats de la réduction des doubles et triples liaisons conjuguées avec un cycle aromatique (entrées 1, 2, 5) ou un groupe carbonyle (entrées 3, 4), de la réduction d'un aldéhyde aromatique (entrée 6) et du nitrobenzène (entrée 7).

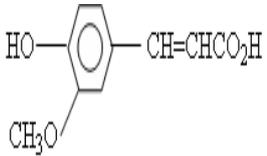
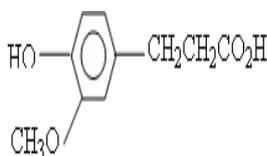
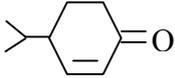
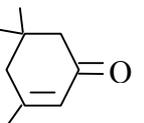
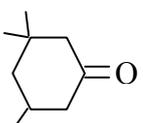
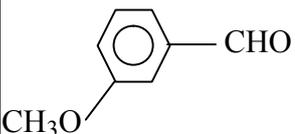
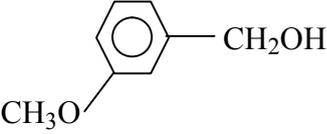
Les rendements électriques sont souvent quantitatifs (entrées 1, 3, 5, 6) ou élevés (entrée 7). Le rendement moyen d'hydrogénation de l'isophorone (48%, entrée 4) s'oppose aux résultats obtenus avec la cryptone (100%, entrée 3) et s'explique par l'encombrement stérique créé par la présence d'un groupe méthyle sur un carbone de la double liaison C-C. Le mauvais rendement d'hydrogénation de l'acide cinnamique (95%, entrée 1) peut être dû à l'encombrement stérique ou à la désactivation de la liaison oléfinique créés par la présence des groupes hydroxy et méthoxy sur le cycle benzénique.

Sur l'électrode modifiée (polyPPV²⁺, Pd) (entrée 7), la réduction est sélective puisque seule l'aniline a été détectée avec un rendement de 86%.

Ces EM permettent donc une hydrogénation sélective des liaisons oléfiniques dans les molécules contenant un groupe carbonyle.

Notons enfin que la réduction sélective du diphenylacétylène en stilbène n'a pas été possible (entrée 5). Même lorsque l'électrolyse est arrêtée à deux électrons par molécule de substrat.

Tableau 9: Hydrogénation électrocatalytique sur des électrodes^a Cf/ (polyPPV²⁺) [165].

Entrée	Substrat	Quantité initiale en mole	Courant consommé électron par molécule	produit	Rendement
1	<chem>C6H5CH=CHCO2H</chem>	7	2	<chem>C6H5CH2CH2CO2H</chem>	95%
2		5	2		40%
3		15	2		100%
4		15	9,6		48%
5	<chem>C6H5C#CC6H5</chem>	3	4	<chem>C6H5CH2-CH2C6H5</chem>	98%
6		4	2		100%
7	<chem>C6H5NO2</chem>	8	6 ^d	<chem>C6H5NH2</chem>	86%

a: toutes les expériences ont été réalisées dans 80 cm³ d'un mélange eau/ éthanol (entrées 1, 4, 6, 7) ou eau/ éthoxy- éthanol (entrées 2, 3, 5) contenant KCl 0,1 M et ajusté à pH 1 avec HCl.

EM: 2 × 2 × 1 cm, [V²⁺] = 5,3 × 10⁻⁵ mole, [Pd] = 7 × 10⁻⁵ mole.

b: les rendements ont été déterminés par HPLC (entrées 1, 2, 6, 7) ou par GPC (entrées 3, 4, 5, 8)

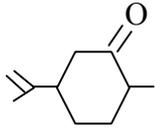
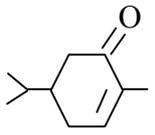
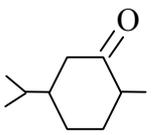
c: les mêmes résultats ont été obtenus avec des courants d'électrolyse de 100 à 300 mA

d: le courant initial était de 260 mA

4.4.6.2) Régiosélectivité de l'hydrogénation électrocatalytique en fonction du catalyseur métallique (Pd ou Rh)

Les électrodes modifiées contenant du rhodium comme catalyseur métallique sont actives pour l'hydrogénation de doubles et triples liaisons carbone- carbone conjuguées avec un système aromatique ou un groupe carbonyle, de cétones et de nitriles aromatiques. Le tableau 10 présente, par exemple, les résultats obtenus pour l'hydrogénation de la carvone [113, 166, 167].

Tableau 10: Hydrogénation électrochimique de la carvone^a [113].

Electrode	Courant consommé électron par molécule	Rendement en produits ^b			Rendement total
		 dihydrocarvone	 carvotanacétone	 carvomenthone	
Cf/(poly PPV ²⁺ . Pd) ^c	2	37%	8%	20%	85%
	4	17%	1%	60%	70%
Cf/(poly PPV ²⁺ . Rh) ^d	2	2%	46%	22%	90%
	4	0%	31%	64%	80%

a: 15 mmole dans un mélange équimolaire eau/ éthanol (réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites au tableau 9)

b: déterminés par GPC

c: 7×10^{-5} mole de Pd

d: $4,5 \times 10^{-5}$ mole de Rh

On observe dans ce cas une certaine sélectivité selon la nature du catalyseur incorporé dans le polymère, puisque le palladium permet l'hydrogénation plus rapide de la double liaison endocyclique pour donner la dihydrocarvone, alors que le rhodium hydrogène de façon plus efficace la double liaison exocyclique pour conduire à la carvotanacétone. Il faut également noter que ces nouvelles cathodes présentent une importante efficacité catalytique et une excellente stabilité, malgré les très faibles quantités de métal utilisées.

Chapitre II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous décrivons les méthodes et les techniques expérimentales en commençant par la cellule et les électrodes ainsi que les réactifs chimiques utilisés et nous présentons ensuite les techniques électrochimiques et spectroscopiques utilisées pour caractériser nos électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoïque] dopé par incorporation du métaux de transition.

1) PRODUITS CHIMIQUES

1.1) Solvants et électrolytes support

Le solvant utilisé en milieu organique est l'acétonitrile (CH_3CN), produit HPLC et en milieu aqueux l'eau est distillée.

L'électrolyte support est le perchlorate de tétra-n-butylammonium ($\text{N}(\text{Bu})_4\text{ClO}_4$ symbolisé dans le texte sous TBAP) utilisé en milieu organique. Ce composé est un produit (Aldrich) pur pour analyse. En milieux aqueux, l'électrolyte est le sulfate de sodium (Na_2SO_4), produit R.P.

1.2) Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont l'acide 4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoïque (symbolisé dans le texte sous PAB est préparé au laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Redox, Université Joseph Fourier de Grenoble), utilisé comme monomère, dont la structure moléculaire est représentée dans la figure 6. Les métaux de transition utilisés sont le cuivre et le nickel, sous forme de sels de sulfate de cuivre (CuSO_4) et sulfate de nickel (NiSO_4), ils sont des produits Prolabo R.P.

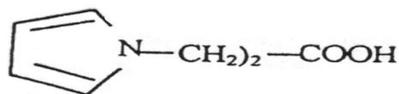


Figure 6: Structures de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque

2) CELLULES DE MESURE ET ELECTRODES

2.1) En voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une cellule à trois électrodes.

- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) utilisée en milieu aqueux. En milieu organique, l'électrode utilisée est une électrode d'argent ($\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$) composée d'un fil d'argent trempé dans une solution de nitrate d'argent 10^{-2} M .
- La contre électrode est un fil de platine de 1 mm de diamètre.
- L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (Cv de 3 mm de diamètre), un disque de platine (Pt de 10 mm de diamètre) ou une lame d'ITO (oxyde d'indium et d'étain).

2.2) En spectroscopie d'impédance

La cellule utilisée en spectroscopie d'impédance est identique à celle utilisée en voltampérométrie cyclique. L'électrode de travail est un disque de Cv ($\phi = 3 \text{ mm}$) modifiée par dépôt d'un film de polymère à sa surface suivi de l'incorporation de particules de cuivre ou de nickel. L'étude spectroscopique a été effectuée dans une solution contenant 10^{-1} M en sulfate de sodium.

2.3) En spectroscopie UV-visible

L'enregistrement des spectres UV-visible ont été effectués sur des lames transparentes d'ITO, utilisées comme électrodes de travail, et sur lesquelles ont été déposées électrochimiquement, le polymère organique conducteur, le poly(PAB), avant et après l'incorporation du métal de transition. Les spectres ont été enregistrés sur une gamme de longueur d'ondes allant de 200 nm à 1100 nm, en utilisant un spectrophotomètre relié à un ordinateur pour le traitement des données, et à une imprimante.

3) TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

3.1) Voltampérométrie cyclique (V.C)

3.1.1) Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est utilisée pour caractériser les réactions électrochimiques, elle trouve également beaucoup d'applications analytiques, et elle sert aussi pour l'étude des phénomènes d'adsorption.

La voltampérométrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques et elle s'est révélée particulièrement utile dans le cas des réactions complexes [168]. Généralement on utilise un enregistreur X-Y qui permet d'obtenir des courbes $I = f(e)$. Pour des systèmes réversibles les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont, d'une part le rapport des intensités des courants de pics i_{pa}/i_{pc} , d'autre part l'écart des potentiels de pic $E_{pa} - E_{pc}$. Elle est utilisée pour :

- détecter la présence de différentes espèces en solution.
- déterminer le rapport i_{pa}/i_{pc} . Si ce rapport est égal à 1 la réaction est réversible et s'il est différent de 1, ceci signifie qu'une réaction chimique est couplée au transfert de charge ou que des phénomènes plus complexes se produisent à l'électrode.
- déterminer des coefficients de diffusion et de la surface spécifique des matériaux conducteurs

Dans le cas d'une réaction $O + ne^- \rightleftharpoons R$, et où la concentration initiale de R en solution est nulle, le potentiel E_I est choisi suffisamment plus positif que E° pour qu'aucune réaction ne se produise à l'électrode, la diffusion est linéaire et semi- infinie. En tenant compte d'une variation linéaire du potentiel avec le temps (figure 7), le potentiel à un instant donné est :

$$E(t) = E_I - vt$$

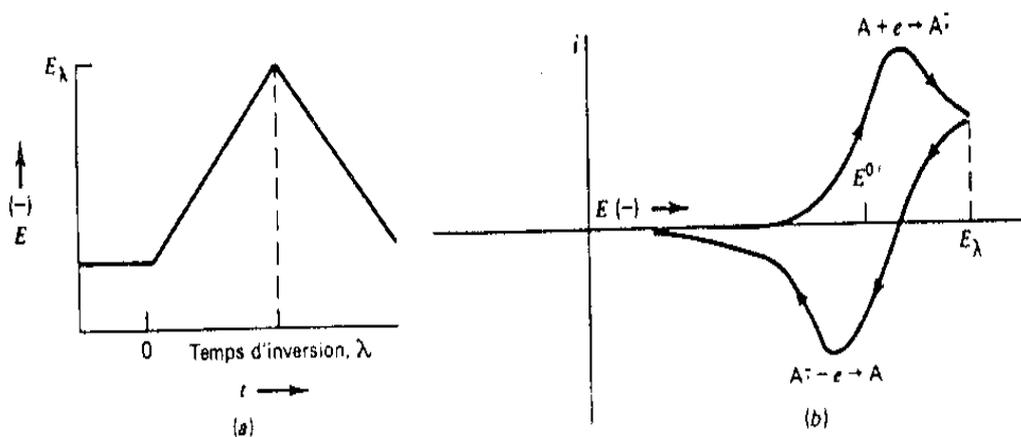


Figure 7: Balayage cyclique de potentiel (7a) et voltampérogramme correspondant (7b)

Dans le cas d'un système réversible régi par une cinétique de transfert électronique rapide, comparée à celle de diffusion de réactif, le courant et le potentiel de pic sont donnés par les expressions suivantes :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^*$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 (RT/nF) = 56,5/n \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$$

Un mécanisme réversible est aussi caractérisé par un écart $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 60 \text{ mV}$, et un rapport des courants, anodique et cathodique: I_{pa}/I_{pc} égal à 1.

3.1.2) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental se compose d'une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées les trois électrodes, d'un Voltalab 40 (PG 301) lié à un microordinateur piloté par un logiciel de marque Radiomètre. L'électrode de travail est nettoyée par polissage sur un tissu imbibé avec de la pâte diamantée, elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée, puis séchée avec du papier Joseph, avant chaque manipulation.

3.2) Coulométrie

En coulométrie, on mesure la quantité totale d'électricité nécessaire pour effectuer l'électrolyse complétée. La quantité de matière ou le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique peut alors être déduit de la loi de Faraday [168].

Loi de Faraday:

$$m = A \times Q/nF$$

où m est la masse d'un élément de poids atomique A (en gramme), transformé par la quantité d'électricité Q (en Coulomb), au cours d'une réaction électrochimique mettant en jeu n électrons.

Constante de Faraday:

$$F = N_A e$$

Avec e : charge de l'électron,

N_A : nombre d'Avogadro.

On voit ainsi que F est une constante fondamentale. $F = 96484,56 \text{ A.s.mol}^{-1}$

3.2.1) Coulométrie à potentiel contrôlé

Les macroélectrolyses et les méthodes coulométriques à potentiel contrôlé sont très utiles pour examiner l'effet de réactions chimiques lentes couplées à un transfert de charge. Etant donné que, pour ces méthodes, la fenêtre-temps varie de 100 à environ 3000 secondes, on peut ainsi étudier des réactions du premier ordre dont les constantes de vitesse sont comprises entre 10^{-2} et 10^{-4} s^{-1} . Les électrolyses sont généralement effectuées à des potentiels correspondant au palier du courant limite de façon à éviter que la cinétique de la réaction électrochimique intervienne dans l'analyse des résultats.

3.2.1.1) Principe de la coulométrie à potentiel contrôlé

En coulométrie à potentiel contrôlé, on déduit la quantité de substance électrolysée de la mesure du nombre de coulombs consommé au cours de l'électrolyse. Ainsi, dans les méthodes à potentiel contrôlé, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel constant par rapport au potentiel de l'électrode de référence. Puisque le potentiel de l'électrode de travail est la variable fondamentale qui régit, dans la plupart des cas, le cours d'un processus électrolytique, les méthodes à potentiel contrôlé sont les mieux adaptées aux macroélectrolyses [168].

Cette méthode est applicable si la réaction électrochimique satisfait aux trois conditions suivantes : (a) sa stoechiométrie doit être connue ; (b) elle doit être une réaction simple ou du moins elle ne doit pas donner lieu à des réactions parallèles de stoechiométrie différente ; (c) elle doit s'effectuer avec un rendement en courant de 100%.

La variation du courant instantané i_t obéit alors à une loi, en fonction du temps t , de la forme [169] :

$$i_t = i_0 \exp(- at)$$

Avec i_0 valeur de l'intensité du courant au temps initial $t = 0$.

La constante de vitesse a , homogène à l'inverse d'un temps, est égale à :

$$a = k_D(S/V)$$

Avec S : surface de l'électrode de travail,

V : volume de la solution,

k_D : constante de diffusion.

L'intégration, relativement au temps, de i_t , conduit à la quantité d'électricité Q_t :

$$Q_t = \int i_t dt = \int i_0 \exp(- at) dt = (i_0/a) [1 - \exp(- at)] = (i_0 - i_t)/a$$

D'où

$$i_t = i_0 - aQ_t$$

Ces expressions montrent l'allure de variation de Q_t en fonction du temps d'une part, et de i_t en fonction de Q_t d'autre part. On constate aisément que $i_t = f(Q_t)$ est une droite de même pente que la droite représentative de la variation de $\log_e i_t$ en fonction de t , puisque :

$$\log_e i_t = \log_e i_0 - at$$

Ces propriétés sont la base de certaines techniques de mesure de la quantité mise en jeu lors de l'électrolyse d'une espèce. Suivant les notations adoptées, cette quantité correspond à $Q = i_0/a$.

Les applications à l'analyse de la coulométrie à potentiel contrôlé sont nombreuses.

- 1- les réactions d'électrodéposition.
- 2- les dosages coulométriques peuvent aussi, bien entendu, mettre en jeu des réactions donnant naissance à des produits solubles ou gazeux.
- 3- très utile pour étudier les mécanismes de réaction à l'électrode ou pour déterminer le nombre n d'électrons échangés quand on ne connaît ni l'aire de l'électrode ni la constante de diffusion. Cependant, du fait de la durée des mesures coulométriques (10 à 60 min), 10 à 100 fois supérieure à celle des mesures voltampérométriques, une réaction chimique suivant la réaction électrochimique peut revêtir une importance considérable en coulométrie.

3.3) Spectroscopie d'impédance

Une impédance est une grandeur définie pour un système linéaire. Après avoir précisé la notion de fonction de transfert, dont l'impédance est un cas particulier, ce concept peut être extrapolé à un système non linéaire tel que l'interface électrochimique [170].

3.3.1) Principe de la spectroscopie d'impédance

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude [quelques millivolts] et à étudier la façon dont le système électrochimique y répond à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par [168]:

$$V(t) = \Delta V \sin \omega t$$

Le signal de sortie [ou la réponse] est donnée par:

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformée dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance $Z = V(t)/I(t)$. Cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composants imaginaire [$\text{Im}(Z)$] en fonction de réelle [$\text{Re}(Z)$], Cette impédance est donnée par:

$$Z = \text{Re}(Z) - j\text{Im}(Z)$$

notée aussi $Z = R - jX$

Les valeurs physiques recherchées sont: la fréquence, le déphasage et le module Z .

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par:

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z)}$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des x et le vecteur, définit la phase φ qui est donné par:

$$\tan \varphi = \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad \text{ou} \quad \tan \varphi = \frac{X}{R}$$

3.3.2) Systèmes linéaires, fonctions de transfert et impédances

En régime sinusoïdal, la relation entre le courant qui traverse un circuit et la tension qui est appliquée aux bornes de celui-ci peut s'exprimer par le rapport Z entre les valeurs efficaces de la tension et du courant et du déphasage φ entre les vecteurs tournants qui, à chaque instant, représentent la tension V et le courant I . A ces grandeurs, on peut donner la signification de module et de phase d'un vecteur Z représentable comme un nombre complexe $R + jX$. Si ce circuit est linéaire, cette quantité est indépendante de la tension V , ou du courant I . Par contre, elle dépend seulement de leur rapport [170].

a) Cas d'un circuit série

Le circuit est traversé par un courant sinusoïdal I de fréquence f et de pulsion $\omega = 2\pi f$, supposé de phase nulle. Par définition, on appelle impédance le rapport:

$$Z_S = V/I = R_S - jX_S$$

Où R_S est la résistance et $X_S = 1/C_S\omega$, est la réactance du circuit.

Le vecteur $V_1 = R_S I$ est en phase avec le courant I alors que le vecteur $V_2 = jX_S I$ est déphasé de $-\pi/2$. En électrochimie, on a pris l'habitude de considérer comme positif le vecteur $jX_S I$; de ce fait, dans le diagramme dit de Nyquist $\text{Re}Z$, $\text{Im}Z$ (où $\text{Re}Z$ et $\text{Im}Z$ sont les parties réelle et imaginaire de Z), les réactances capacitives sont portées positivement en ordonnées, contrairement à la convention utilisées en électrotechnique. L'impédance du circuit série est représentée sur la figure 8 dans le plan de Nyquist.

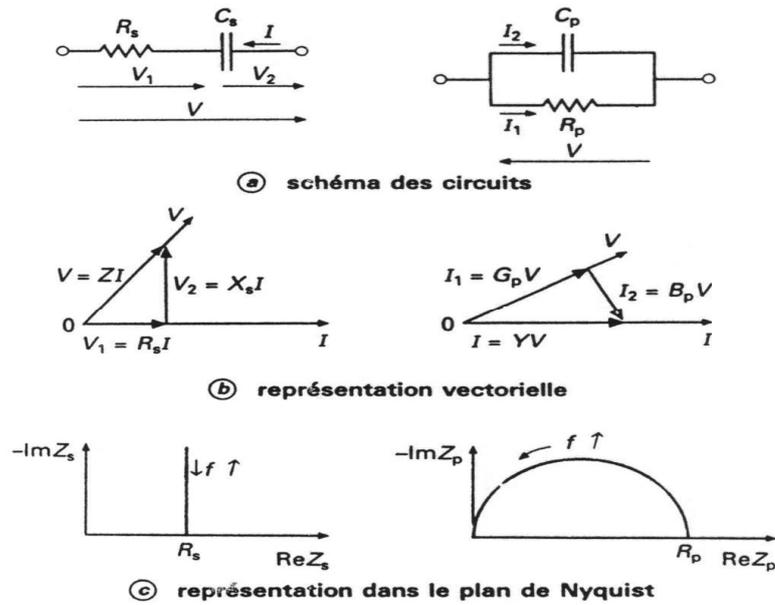
b) Cas d'un circuit parallèle

On applique à ce circuit une tension sinusoïdale V de pulsation ω , que l'on suppose de phase nulle. Par définition, on appelle admittance le rapport:

$$Y = I/V = G_p - B_p$$

Où $G_p = 1/R_p$ est la conductance et $B_p = 1/X_p$, la susceptance du circuit.

Le vecteur $I_1 = G_p V$ est en phase avec la tension V alors que le vecteur $I_2 = jB_p V$ est déphasé de $-\pi/2$. L'impédance $Z_p = 1/Y$ du circuit parallèle est représentée sur la figure 8 dans le plan de Nyquist.



V_1 et V_2 sont les modules des vecteurs tension, I_1 et I_2 sont les modules des vecteurs intensité

Figure 8: Comportement en fréquence de circuits élémentaires série et parallèle.

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$), soit en coordonnées cartésiennes ($\text{Re}Z, \text{Im}Z$):

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = \text{Re}Z + j\text{Im}Z$$

Les relations entre ces quantités sont:

- d'une part,

$$|Z|^2 = (\text{Re}Z)^2 + (\text{Im}Z)^2 \text{ et } \varphi = \arctan(\text{Im}Z/\text{Re}Z)$$

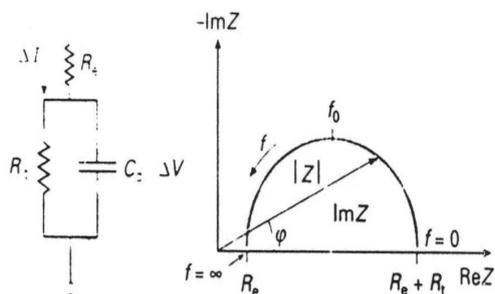
- d'autre part,

$$\text{Re}Z = |Z| \cos\varphi \text{ et } \text{Im}Z = |Z| \sin\varphi$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations; ils sont illustrés sur la figure 9 dans le cas du circuit équivalent d'une cellule électrochimique qui a pour impédance:

$$Z(\omega) = \text{Re} + 1/(1/R_t + jC_d\omega)$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure 10b dans le plan complexe ($-\text{Im}Z$, $\text{Re}Z$) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie.



(a) Circuit équivalent (b) Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

Figure 9: Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique.

3.3.3) Linéarisation des systèmes non linéaires

La réponse $y(t)$ d'un système linéaire à une perturbation $x(t)$ est déterminée par une équation différentielle du n^{e} ordre en $y(t)$ ou par un ensemble de n équations différentielles du premier ordre. Cependant, certains systèmes linéaires plus complexes peuvent également être gouvernés par des équations aux dérivées partielles linéaires [170].

L'analyse en grands signaux (de l'ordre de plusieurs centaines de mV) d'un tel système à l'aide d'un balayage linéaire de potentiel ou d'un signal sinusoïdal de grande amplitude donne souvent des résultats difficiles à interpréter. Toutefois, on peut montrer que le comportement d'un système non linéaire peut être entièrement défini en termes linéaires si les équations linéaires équivalentes sont connues en chaque point de la caractéristique stationnaire. Par conséquent, l'analyse locale de ce système non linéaire peut alors se limiter à la théorie des systèmes linéaires.

D'un point de vue expérimental, il est donc suffisant de mesurer l'impédance d'une cellule électrochimique en utilisant un signal perturbateur d'amplitude très faible tout au long de la caractéristique courant-tension. L'interprétation s'en trouve facilitée car les équations du modèle qui décrivent le comportement de l'interface peuvent être souvent résolues en régime linéaire et donc être comparées avec l'expérience alors que cela est impossible ou très laborieux en régime non linéaire.

Comme il est montré sur la figure 11, une tension sinusoïdale de faible amplitude, $V(t) = \Delta V \sin(\omega t)$, est superposée à la tension de polarisation continue V_S . Par suite, un courant sinusoïdale de amplitude $I(t) = \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$, se trouve superposé au courant continu I_S . Si les deux signaux sinusoïdaux sont enregistrés sur un enregistreur X–Y, une figure de Lissajous (ellipse), similaire à celle représentée sur la figure 10, peut être observée. Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface et rend possible la comparaison avec un modèle.

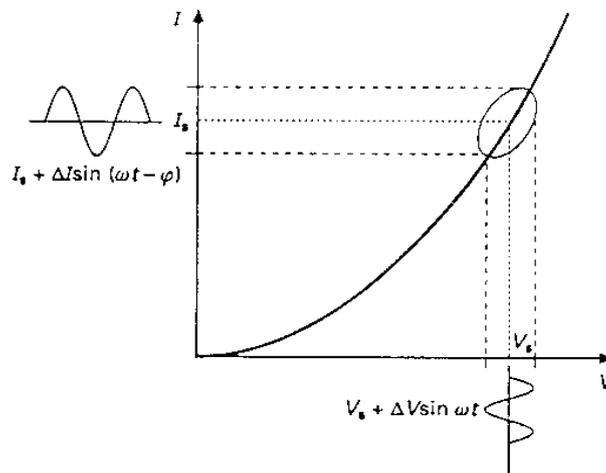


Figure 10: Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire.

Une ellipse de Lissajous est observée sur un enregistreur X–Y quand une tension alternative $\Delta V \sin \omega t$ est superposée à la tension de polarisation continue V_S , elle donne lieu à une réponse $\Delta I \sin(\omega t - \varphi)$ superposée à un courant de polarisation continue I_S .

3.3.4) Variations de l'impédance totale

L'analyse des comportements électrochimiques par les méthodes d'impédance consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent. Différents modèles ont été proposés [168], ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classique de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques.

Une autre approche, qui repose sur des techniques d'ingénierie électrique, a été développée par Sluyter et al [171]. Elle a trait aux variations de l'impédance totale dans le plan complexe.

La mesure de l'impédance totale de cellule, Z , s'exprime par une combinaison de R_B et C_B . Ces deux paramètres fournissent les composantes réelle et imaginaire de Z , à savoir $Z_{Re} = R_B$ et $Z_{Im} = 1/\omega C_B$. Le système électrochimique est décrit théoriquement par un circuit équivalent plus complexe. La partie réelle, qui doit être égale à la quantité mesurée Z_{Re} , est:

$$Z_{Re} = R_B = R_\Omega + (R_S/A^2 + B^2) \quad (1)$$

avec $A = (C_d/C_S) + 1$ et $B = \omega R_S C_d$. De même,

$$Z_{Im} = 1/(\omega C_B) = (B^2/\omega C_d + A/\omega C_S)/(A^2 + B^2) \quad (2)$$

$$R_S = R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2} \quad (3)$$

$$C_S = 1/\sigma\omega^{1/2} \quad (4)$$

La substitution de R_S et C_S par les expressions (3) et (4) conduit à:

$$Z_{Re} = R_\Omega + (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})/[(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2] \quad (5)$$

$$Z_{Im} = \omega C_d [(R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 / [(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2] + \sigma\omega^{-1/2} (C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 / [(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2] \quad (6)$$

On peut recueillir des informations d'ordre chimique en traçant Z_{Im} en fonction de Z_{Re} pour différentes valeurs de ω .

a) Limite basse fréquence

Lorsque $\omega \longrightarrow 0$, les expressions (5) et (6) tendent vers des limites finies:

$$Z_{Re} = R_\Omega + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (7)$$

$$Z_{Im} = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d \quad (8)$$

En éliminant ω entre ces deux relations, il vient:

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad (9)$$

Dans ces conditions, la courbe représentative de $Z_{Im} = f(Z_{Re})$ doit être une droite de pente unité, ainsi qu'il apparaît sur la figure 11, et d'abscisse à l'origine, la quantité réelle $R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$. Les relations (7) et (8) montrent que, dans ces conditions, l'influence de fréquence est due aux seuls termes de l'impédance de Warburg; la corrélation linéaire entre Z_{Re} et Z_{Im} est ainsi une caractéristique d'un processus d'électrode contrôlé par diffusion. Lorsque la fréquence augmente, la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche deviennent importantes, et l'on peut s'attendre à certain écart par rapport à l'équation (9).

b) Limite haute fréquence

Aux très hautes fréquences, l'impédance de Warburg devient négligeable devant R_{ct} . L'impédance.

$$Z = R_{\Omega} - j[R_{ct}/(R_{ct}\omega C_d - j)] \quad (10)$$

A pour deux composantes:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + [R_{ct}/(1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2)] \quad (11)$$

$$Z_{Im} = C_d \omega R_{ct}^2 / (1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2) \quad (12)$$

et l'élimination de ω entre ces deux dernières équations donne:

$$(Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{ct}/2)^2 + Z_{Im}^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (13)$$

Par suite, la courbe représentative de Z_{Im} en fonction de Z_{Re} doit être un cercle centré sur le point ($Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{ct}/2$, $Z_{Im} = 0$) et de rayon $R_{ct}/2$.

L'allure générale de la courbe est facile à saisir intuitivement. La composante imaginaire de l'impédance du circuit représenté sur la figure 11 est due au seul terme en C_d . Sa contribution devient nulle aux fréquences élevées parce que le circuit ne présente aucune impédance. Tout le courant est alors un courant de charge, et la seule impédance qu'il rencontre est la résistance ohmique. Lorsque la fréquence diminue, l'impédance de C_d prend une valeur finie significative Z_{Im} . Aux très faibles fréquences, la capacité C_d présente une forte impédance, et, par suite, le courant passe surtout dans R_{ct} et R_{Ω} . Dans ces conditions la composante imaginaire de l'impédance diminue à nouveau. De façon générale, c'est dans le domaine des basses fréquences que l'on peut espérer voir apparaître un écart à la courbe, du fait que l'impédance de Warburg devient importante.

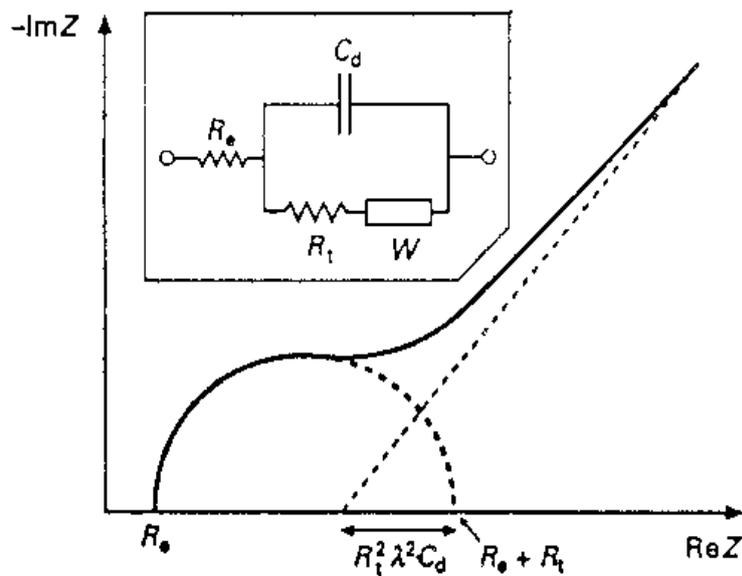


Figure.11: Circuit équivalent de Randles.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_t) et une impédance de diffusion (Warburg impédance, Z_w) parallèle avec une capacité à double couche (C_d).

Ainsi, La méthode d'impédance consiste en la caractérisation complète de l'interface et permet l'identification des processus qui se déroule à une interface électrochimique. Cette méthode peut-être d'une grande précision, et elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres du transfert de charge et les études de structure de la double couche.

3.3.5) Avantages de la méthode

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes électrochimiques. Parmi les plus importants, on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable indéfiniment et donc être moyennée sur une longue période de temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celles liées à l'électrode.
- La possibilité d'exploiter la réponse théoriquement au moyen d'équations intensité-potentiel linéarisées.
- Comme on travaille habituellement au voisinage de l'équilibre, il n'est pas nécessaire de connaître en détail l'allure de la réponse $i - E$ sur de grands domaines de surtension. Cet avantage permet de simplifier de façon importante le traitement de la cinétique et de la diffusion.

Les avantages de la spectroscopie d'impédance ouvre aussi un champ d'application vaste tel que:

- La mesure de la conductivité des électrolytes (dans les liquides ou dans les matériaux solides).
- L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes (application dans le domaine de la corrosion, des batteries, ...etc.).
- Etude des électrodes modifiées par un film de polymère redox.
- Caractérisation de l'état de surface d'une électrode.
- Estimation de l'état de charge des piles et accumulateurs.
- Etude des électrolytes solides.
- Résistance à la corrosion.
- comportement anodique des métaux.

3.4) Méthode de Spectroscopie UV-visible

3.4.1) Principe de la spectroscopie d'absorption électronique

Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente.

Lorsqu'une molécule est irradiée par de la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité et monte, de l'orbitale qu'il occupe dans l'état fondamental jusqu'à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé.

La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ entre les deux orbitales concernées [172].

Où h , la constante de Planck ($J.s^{-1}$),

ν , la fréquence (Hz),

λ , la longueur d'onde (nm),

c , la vitesse de la lumière ($cm.s^{-1}$).

L'intensité d'une bande donnée est exprimée en général en fonction du coefficient d'extinction molaire ϵ donnée par la loi de Beer- Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.C.l$$

Où I_0 , l'intensité lumineuse incidente,

I , l'intensité lumineuse transmise,

C , la concentration molaire,

l , la longueur en (cm) de la solution traversée,

A , densité optique.

3.4.2) Différents types de transitions électroniques

La transition électronique $\pi-\pi^*$ met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une autre orbitale d'énergie plus élevée, les autres transition importantes couramment rencontrées sont les transition $\sigma-\sigma^*$, $n-\sigma^*$, $n-\pi^*$ (figure 12).

Les liaisons σ étant en générale très fortes, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie pour provoquer une transition $\sigma-\sigma^*$ est très élevée.

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liants), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire antiliante σ^* est appelée transition $n-\sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\sigma-\sigma^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes n sont plus élevés que ceux des orbitales liantes σ .

Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire, c'est la transition $n-\pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* antiliante.

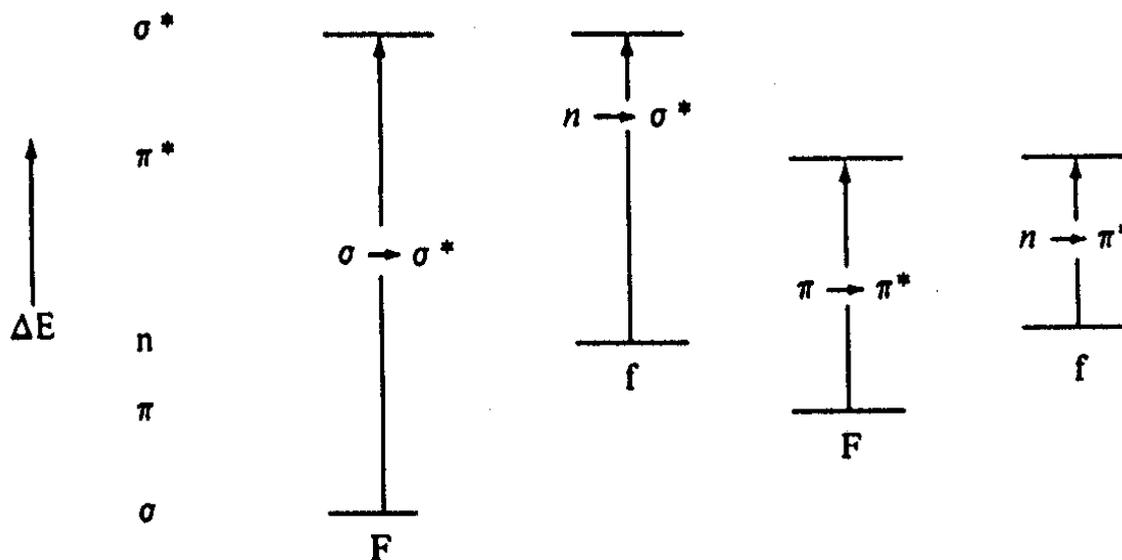


Figure 12: Energies relatives de quelques types de transitions électroniques [172].

Chapitre III

ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE D'UN MATERIAU COMPOSITE : Cv/POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE] - METAUX DE TRANSITION

1) CARACTIRISATION PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

1.1) Electropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque

La figure (13A) représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP } 10^{-1} \text{ M}$, contenant $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3 \text{ mm}$), enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,10 V/(Ag/Ag⁺), à une vitesse du balayage de 10 mV/s. On observe lors du balayage potentiel positif, un pic qui apparaît à un potentiel, $E_{pa} = 1 \text{ V/(Ag/Ag}^+)$ correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de poly(PAB). Au retour, on constate un pic de réduction situé à un potentiel, $E_{pc} = 0,20 \text{ V/(Ag/Ag}^+)$ correspondant à la réduction du film de poly(PAB) déposé sur l'électrode. Toutefois, on signale que l'électrode se couvre totalement dès le premier cycle par un film de polymère.

La figure (13B) représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (cyclage) du même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique aux environs de 0,50 V/(Ag/Ag⁺) et lors de balayage de potentiel négatif un pic cathodique à 0,35 V/(Ag/Ag⁺). Le potentiel du pic d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives, un écart à la réversibilité est ainsi remarqué au fur et mesure qu'un film se développe sur l'électrode. L'augmentation de courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode. L'intensité du courant des pics se stabilise après plusieurs cycles.

L'électropolymérisation de ce monomère a été également réalisée par oxydation à potentiel contrôlé (0,80 à 0,95 V/(Ag/Ag⁺)), potentiel correspondant au pied de la vague d'oxydation du l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque. Les courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes modifiées, sont enregistrées sur une gamme de potentiel comprise entre – 0,20 et 0,60 V/(Ag/Ag⁺) dans une solution solvant/électrolyte support. On remarque, deux pics d'oxydation à 0,23 V et à 0,50 V/(Ag/Ag⁺) qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère et un pic cathodique à 0,35 V/(Ag/Ag⁺) correspondant à la réduction du polymère formé (figure 13C).

L'épaisseur du polymère peut être contrôlée par la quantité de charge consommée au cours de l'électropolymérisation. Elle est calculée par la formule suivante:

$$\Gamma = (Q/nFA)$$

où Q est trois fois la charge mesurée, à faible vitesse de balayage, sous la vague d'oxydation du polypyrrole, dans la mesure où celui-ci s'oxyde à raison d'un électron pour trois fois motifs pyrroliques. F est le nombre de Faraday et A la surface de l'électrode.

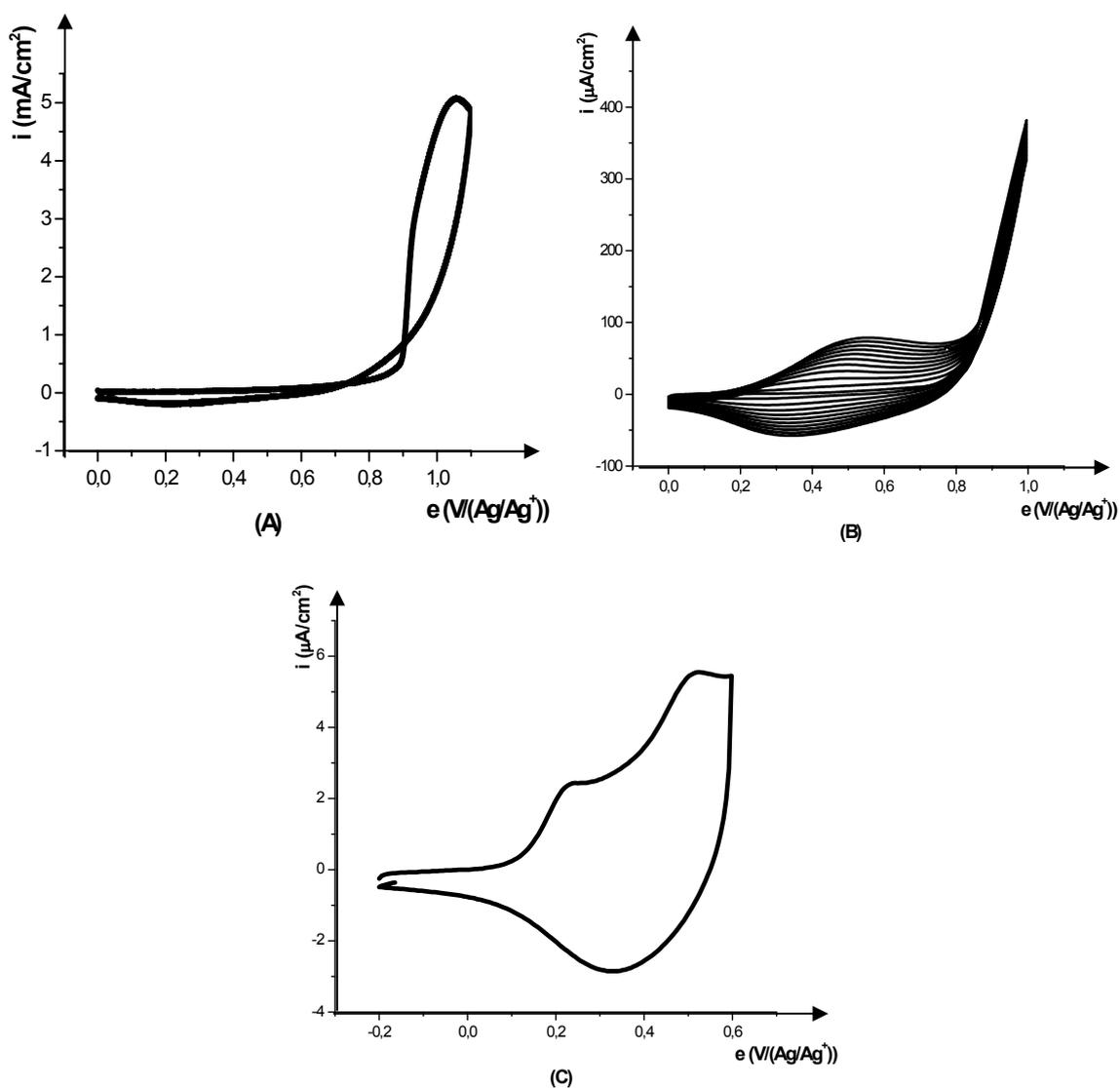


Figure 13: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP } 10^{-1} \text{ M}$ contenant l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque ($C = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), obtenus sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3 \text{ mm}$), entre 0 et 1,10 $\text{V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M})$ à $v = 10 \text{ mV/s}$; A) Premier cycle, B) Enregistrement successif de voltampérogrammes (cyclage), C) Analyse du film de polymère (EM) dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP } 10^{-1} \text{ M}$ entre $-0,20$ et $0,60 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ à $v = 10 \text{ mV/s}$.

1.2) Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de métaux de transition

Après le dépôt de polymère sur le carbone vitreux par l'oxydation électrochimique du monomère dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en TBAP, l'électrode modifiée est immergée dans une solution aqueuse en sel métallique (NiSO_4 10^{-1} M ou CuSO_4 10^{-2} M), pendant quelques minutes, pour échanger les ions H^+ se trouvant dans le film du polymère et les cations métalliques de solution aqueuse. L'électrode est par la suite soigneusement lavée à l'eau plusieurs fois pour éliminer l'excès de cations métalliques non- associés au polymère, puis plongée dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 . Elle est alors réduite au potentiel contrôlé de $-1,40$ V/ECS pour le Ni et $-0,80$ V/ECS pendant 2 minutes pour électroprécipiter le métal dans le film de polymère. Ce processus peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité de métal incorporée dans le polymère. Si on prend, comme exemple le sel de cuivre CuSO_4 , le procédé de préparation de l'électrode modifiée peut être résumé par la figure 14.

La quantité du métal incorporé peut être déterminée à partir de la charge consommée pendant l'électroprécipitation du métal.

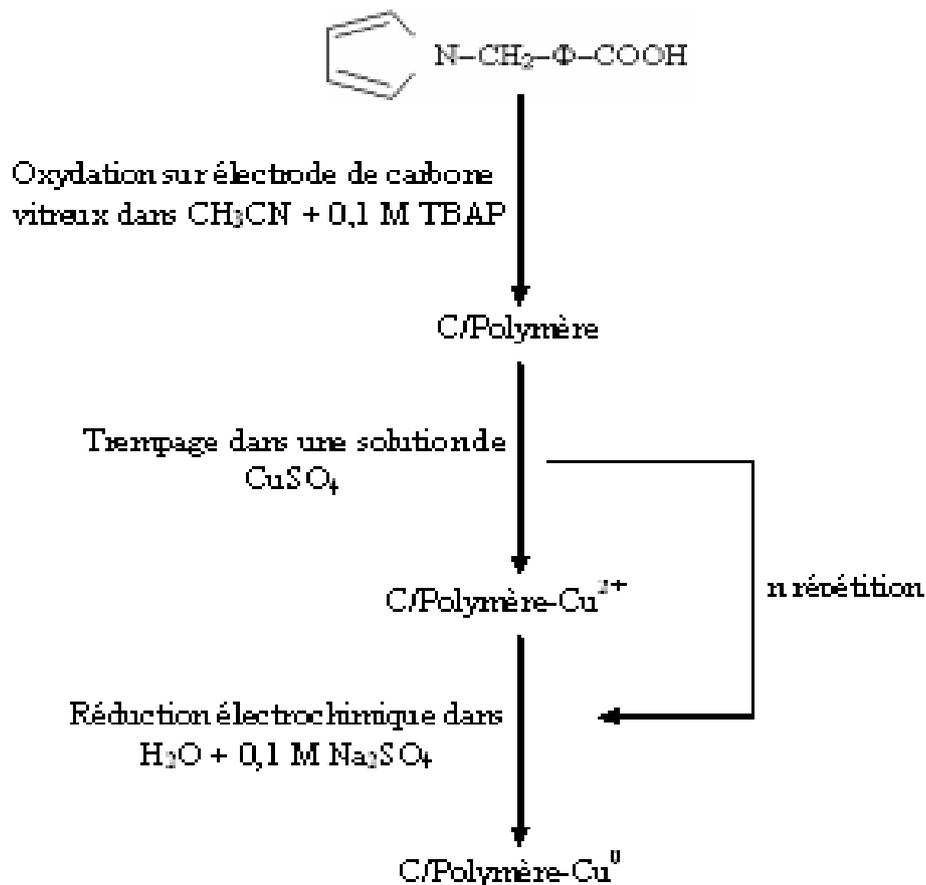


Figure 14: Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de cuivre.

1.3) Incorporation du cuivre dans le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]

1.3.1) Etude électrochimique du cuivre sur une électrode de carbone vitreux

Le comportement électrochimique de cuivre a été étudié, sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3 \text{ mm}$), dans une solution aqueuse contenant $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ comme électrolyte support et le sel $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Le voltampérogramme cyclique, enregistré à une vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV/s}$ dans une gamme de potentiel comprise entre $-0,30$ et $0,20 \text{ V/ECS}$ (figure 15A) montre lors du balayage de potentiel négatif un pic de réduction du cuivre observé à un potentiel, $E_{pc} = -0,15 \text{ V/ECS}$. Au balayage retour on constate un pic à $E_{pa} = +0,07 \text{ V/ECS}$ correspondant à l'oxydation du cuivre.

La figure (15B) représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (cyclage) relatifs à une solution de cuivre. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique aux environs de + 0,07 V/ECS et lors de balayage de potentiel négatif un pic cathodique à - 0,11 V/ECS. La hauteur de ces pics augmente au cours du cyclage. Le potentiel du pic d'oxydation et de réduction se déplace très légèrement vers des valeurs plus positives. L'intensité du courant des pics reste pratiquement constant même pendant après quelques cycles.

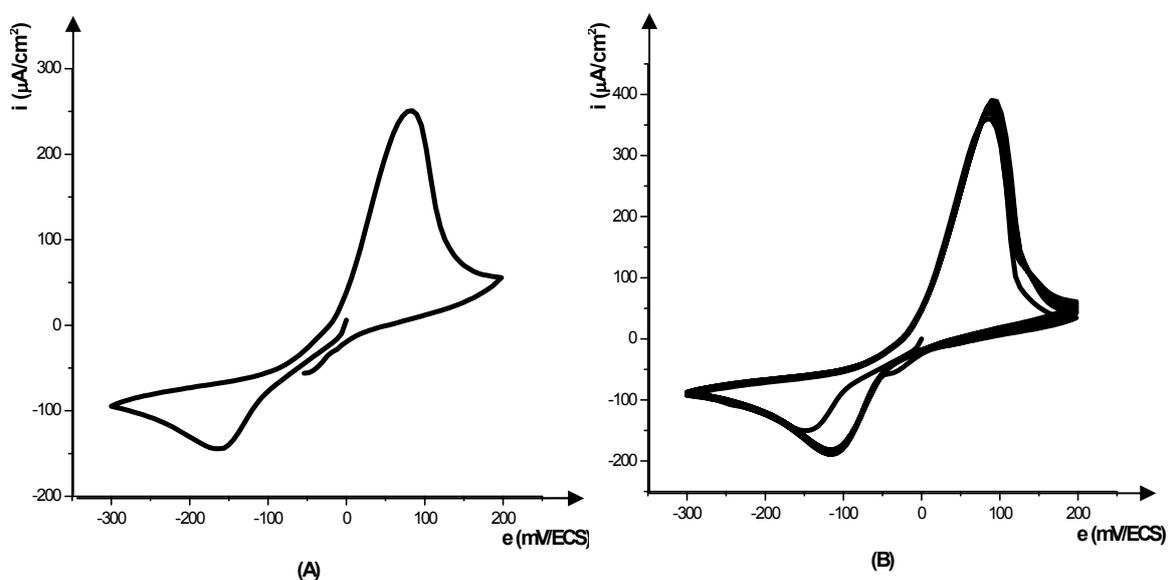


Figure 15: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CuSO_4 10^{-2} M dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), entre - 0,3 et 0,2 V/ECS, à $v = 10$ mV/s ; A) Premier cycle, B) Enregistrement successif de voltampérogrammes (cyclage).

1.3.2) Effet de la quantité d'électricité consommée sur le comportement électrochimique du poly(PAB)

La figure 16 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs aux poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque, obtenus à partir d'une solution de CH_3CN contenant le TBAP 10^{-1} M comme électrolyte support et le monomère à une concentration de $4 \cdot 10^{-3}$ M, après passage d'une charge de 3 mC ($\Gamma = 0,76 \cdot 10^{-8}$ mole) (a), 6 mC ($\Gamma = 1,30 \cdot 10^{-8}$ mole) (b) et 12 mC ($\Gamma = 2,81 \cdot 10^{-8}$ mole) (c). L'analyse du film est réalisée dans une solution ne contenant pas le monomère. Comme le montre, les voltampérogrammes cycliques, on observe lors du balayage de potentiel aller un pic d'oxydation qui dépend de la charge consommée lors de l'élaboration du film. Il s'observe respectivement à 0,15 V (a), 0,22 V (b), 0,24 V/(Ag/Ag⁺) (c). Le pic est suivi d'un large plateau. Au retour on constate un pic de réduction aux environs de 0,27 V/(Ag/Ag⁺). Ces pics observés à l'aller et retour du voltampérogramme sont caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du polymère. La hauteur des pics et la surface des voltampérogrammes augmentent avec la quantité d'électricité consommée pour former le film. Aussi, un déplacement de potentiel du pic d'oxydation vers des valeurs plus positives est constaté lorsqu'on augmente la charge.

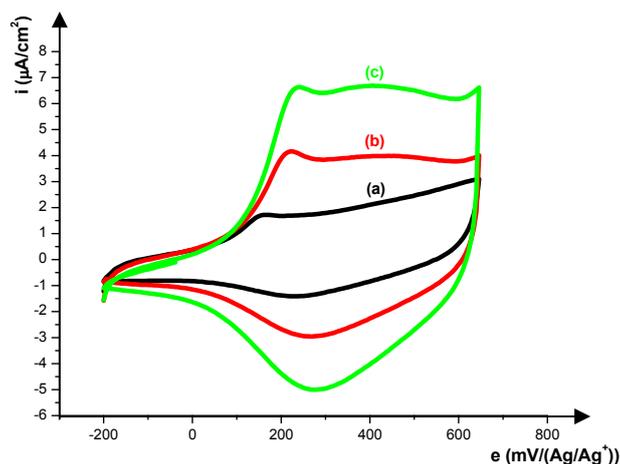


Figure 16: Voltampérogrammes cycliques relatifs au film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], obtenus sur une électrode de carbone vitreux, tracés après transfert de l'EM dans un électrolyte ne contenant pas le monomère, à $v = 10$ mV/s, après passage : (a) 3 mC, (b) 6 mC, (c) 12 mC.

I.3.3) Effet de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du cuivre incorporé

La figure 17 représente les allers de voltampérogrammes cycliques correspondant à la dissolution du cuivre incorporé dans le film, obtenu respectivement après passage d'une charge: 3 mC ($\Gamma = 0,76.10^{-8}$ mole) (a), 6 mC ($\Gamma = 1,30.10^{-8}$ mole) (b) et 12 mC ($\Gamma = 2,81.10^{-8}$ mole) (c). Ces électrodes modifiées ont été plongées pendant une heure dans une solution de CuSO_4 10^{-2} M pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par complexation, puis réduites à $-0,80$ V/ECS dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M exempte de cuivre pour décomposer les complexes formés dans les films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] et ainsi y précipiter du cuivre. La dissolution du cuivre dispersé dans les films de poly(PAB) est faite dans la même solution où on fait la réduction à $v = 10\text{mV/s}$. L'intégration du courant sous les pics d'oxydation anodique permet de déterminer la quantité de complexe incorporé dans le film de polymère. On remarque que la hauteur du pic d'oxydation est plus importante dans le cas des films obtenus en utilisant les fortes charges, qui probablement ont conduit à la formation des films plus épais. La quantité de cuivre incorporée est par conséquent plus importante. Aussi, un déplacement de potentiel du pic d'oxydation vers des valeurs plus positives est remarqué. Pour des fortes charges nous constatons aussi l'apparition d'un épaulement après le pic, caractéristique d'une deuxième oxydation du cuivre. Cependant, aucune modification de l'allure du côté cathodique n'est observée. La surtension de dégagement d'hydrogène reste la même. La variation de l'épaisseur du film n'affecte pas la réaction cathodique de réduction.

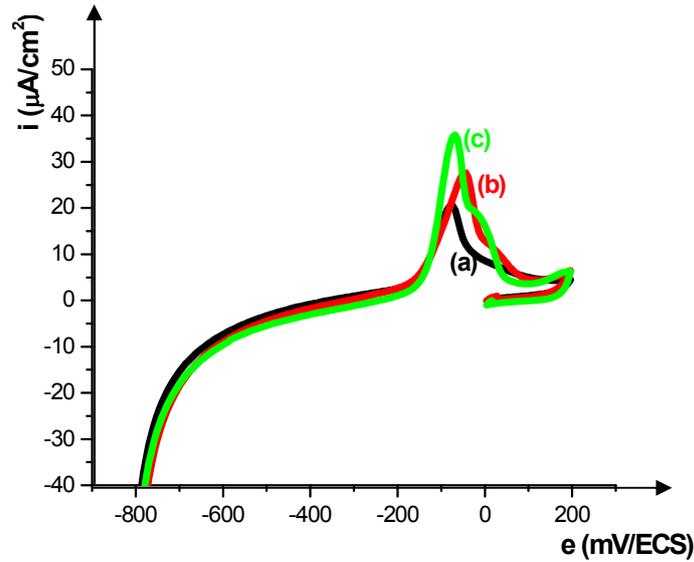


Figure 17: Voltampérométries cycliques correspondant à la dissolution du cuivre incorporé, dans le film obtenus respectivement (a) 3 mC, (b) 6 mC, (c) 12 mC, par réduction à $-0,8$ V/ECS dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, après immersion des électrodes modifiées pendant 1h dans une solution de CuSO_4 10^{-2} M, la dissolution faite dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M à $v = 10\text{mV/s}$.

1.3.4) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par du films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du cuivre incorporé

Une électrode de carbone vitreux modifiée par le dépôt de film de poly(PAB) d'épaisseurs $\Gamma = 1,50 \cdot 10^{-8}$ mole est plongée pendant différents durée de trempage, dans une solution de CuSO_4 10^{-2} M, pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par complexation, puis réduite à $-0,8$ V/ECS dans une solution 10^{-1} M en Na_2SO_4 exempte du cuivre pour décomposer les complexes formés dans les films de polymère et ainsi, pour précipiter le cuivre. L'intégration de la charge anodique permet de mesurer la quantité du cuivre incorporé. La dissolution anodique du cuivre dispersé dans le polymère a été ensuite étudiée par voltampérométrie cyclique (figure 18). Les résultats obtenus montrent que le pic de dissolution du cuivre incorporé dans les films de polymère croit avec l'augmentation de la durée du trempage de l'électrode dans la solution aqueuse de CuSO_4 .

Aussi, un déplacement de potentiel du pic d'oxydation vers des valeurs plus positives est remarqué, pour des temps de trempage plus lent. Cependant, aucune modification de l'allure du coté cathodique n'est observée. La surtension de dégagement d'hydrogène reste la même. La variation de temps de trempage n'affecte pas la réaction cathodique de réduction.

L'augmentation du temps de trempage, permet une diffusion et une complexation plus efficace des cations de cuivre dans des films de polymère.

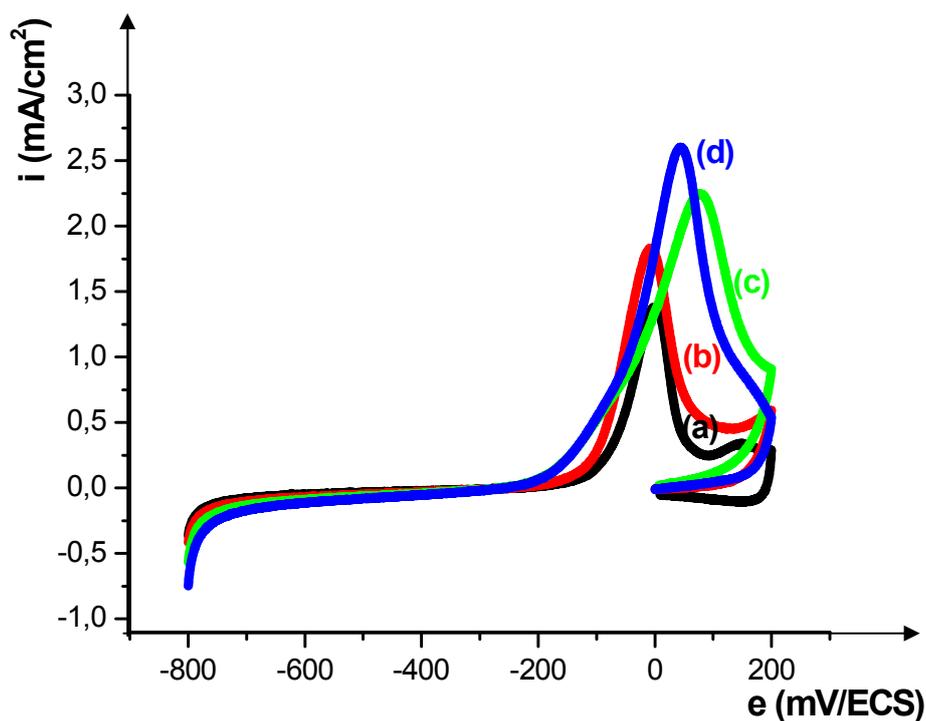


Figure 18: Voltamperogrammes cycliques correspondant à la dissolution du cuivre incorporé, dans les films de poly(PAB) ($\Gamma = 1,50 \cdot 10^{-8}$ mole), obtenu lors de la réduction à $-0,8$ V/ECS dans Na_2SO_4 10^{-1} M, après immersion des électrodes modifiées dans CuSO_4 10^{-2} M, pendant différentes durées de trempage, a) 5 mn, b) 15 mn, c) 30 mn, d) 60 mn - dissolution faite dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M à $v = 10$ mV/s.

1.4) Incorporation du nickel dans le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]

1.4.1) Etude électrochimique du nickel

1.4.1.1) Comportement électrochimique du nickel sur une électrode de carbone vitreux dans différents domaines de potentiel

1.4.1.1 a) Etude sur une gamme de potentiel allant -1,50 à 1,75 V/ECS

Le comportement électrochimique de nickel a été étudié, sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M comme électrolyte support et le sel $\text{NiSO}_4 \cdot 10^{-1}$ M. Le voltampérogramme cyclique, enregistré à une vitesse de balayage $v = 10$ mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre $-1,5$ et $+1,75$ V/ECS (figure 19A) montre lors du balayage de potentiel négatif un pic de réduction du nickel observé à un potentiel, $E_{pc} = -1,18$ V/ECS. Cette réduction est en compétition avec la réduction des protons qui évolue avec le dépôt de nickel. Au balayage retour on constate deux pic d'oxydation à $+1,18$ et $+1,50$ V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du nickel.

La figure 19B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (cyclage) de nickel. On remarque, une diminution de courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction, indiquant que le nickel est entrain de se déposer et de se redissoudre sur l'électrode. L'intensité du courant des pics se stabilise après quelques cycles.

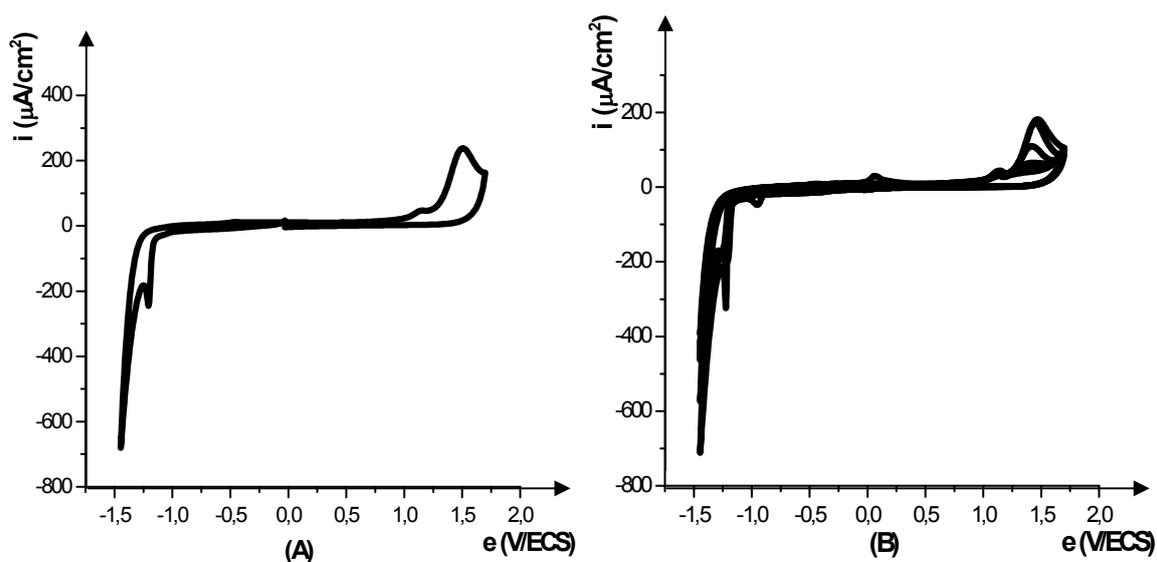


Figure 19: Voltampérommes cycliques relatifs à une solution de NiSO_4 10^{-1} M dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, obtenus sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), entre $-1,50$ et $1,75$ V/ECS, à $v = 10$ mV/s ; A) Premier cycle, B) Enregistrement successif de voltampérommes (cyclage).

1.4.1.1 b) Etude sur une gamme de potentiel allant $-1,3$ à $0,5$ V/ECS et sur un domaine allant de $-0,50$ à 1 V/ECS

La figure 20 est relatif aux voltampérommes cycliques de NiSO_4 10^{-1} M en présence d'agitation, dissous dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, obtenus sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), à $v = 10$ mV/s, sur différentes étendues de potentiel. On remarque que l'absence ou la présence de pic dépend considérablement de la plage de potentiel dans laquelle est tracé le voltampéromme. Le domaine le plus adéquat pour l'étude de nickel est celui qui est compris entre $-0,5$ et $+1$ V/ECS. On observe dans ce domaine deux pic d'oxydation : l'un à $-0,3$ et l'autre à $0,4$ V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du nickel et trois pic cathodique à $-0,2$, $0,30$ et $0,75$ V/ECS correspondant à la réduction du nickel formé. Les pics d'oxydation diminue en intensité au cours du cyclage et ne s'observe clairement que lors des premiers cycles. Sur un large domaine $-1,3$ à $+0,5$ V/ECS aucun pic n'est observé, ni à l'aller ni au retour du voltampéromme.

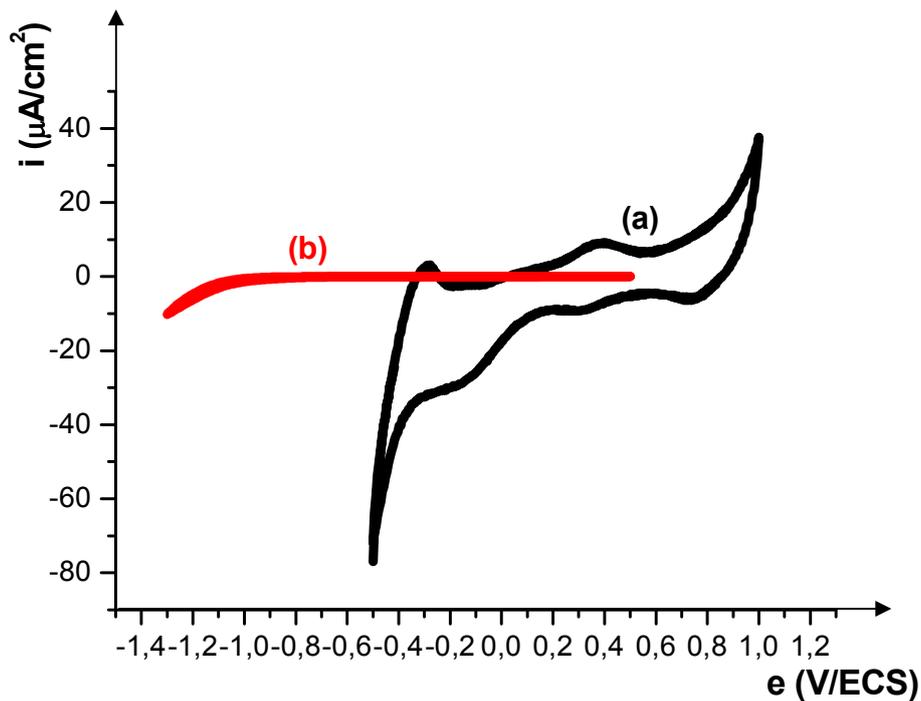


Figure 20: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NiSO_4 10^{-1} M dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, obtenus dans deux domaines de potentiel sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), à $v = 10$ mV/s.

1.4.1.2) Comportement électrochimique du nickel sur une électrode de platine dans différents domaines de potentiel

La figure 21 est relative aux voltampérogrammes cycliques de NiSO_4 10^{-1} M, dissous dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, obtenus sur une électrode de platine ($\phi = 1$ cm), à $v = 10$ mV/s, sur différentes étendues de potentiel. On remarque que l'absence ou la présence de pic dépend de la plage de potentiel dans laquelle est tracé le voltampérogramme.

Le domaine le plus adéquat pour l'étude de nickel est celui qui est compris entre -1 et 1 V/ECS. On observe dans ce domaine lors du balayage de potentiel positif (aller) un pic d'oxydation à $-0,4$ V/ECS et un épaulement très faiblement marqué aux environs de $0,80$ V/ECS. Lors du balayage de potentiel négatif (retour) on constate un pic à $-0,10$ V/ECS.

Toutefois, ces deux pics observés à l'aller et au retour qui correspond probablement à l'oxydation et à la réduction du nickel ne s'observent pas entre $-0,5$ V et $+0,5$ V/ECS, alors que sur un domaine allant de $-0,90$ V à 0 V/ECS le pic d'oxydation devient plus marqué et plus intense et le pic de réduction lui est remplacé par un fort courant qui, lui, est probablement caractéristiques de deux processus qui se produisent en même temps: la réduction du nickel et le dégagement de l'hydrogène. Sur un domaine de potentiel compris entre $-1,30$ et $0,50$ V/ECS, nous n'observons aucun pic ni à l'aller ni au retour du voltampérogramme. Il résulte de ceci que la cinétique d'oxydation et de réduction du nickel est très étroitement liée à celle de la réduction de l'hydrogène et de l'oxygène. Comme nous l'avons d'ailleurs remarqué précédemment la courbe est complètement différente sur un domaine allant de $-1,50$ à $1,75$ V/ECS ou le voltampérogramme montre dans ce cas un pic d'oxydation à $1,50$ V/ECS, pic qui correspond donc en plus de l'oxydation de nickel, à l'oxydation du solvant, dégagement de l'oxygène. Ces pics diminuent en intensité au cours du cyclage et ne s'observent clairement qu'au cours des premiers cycles.

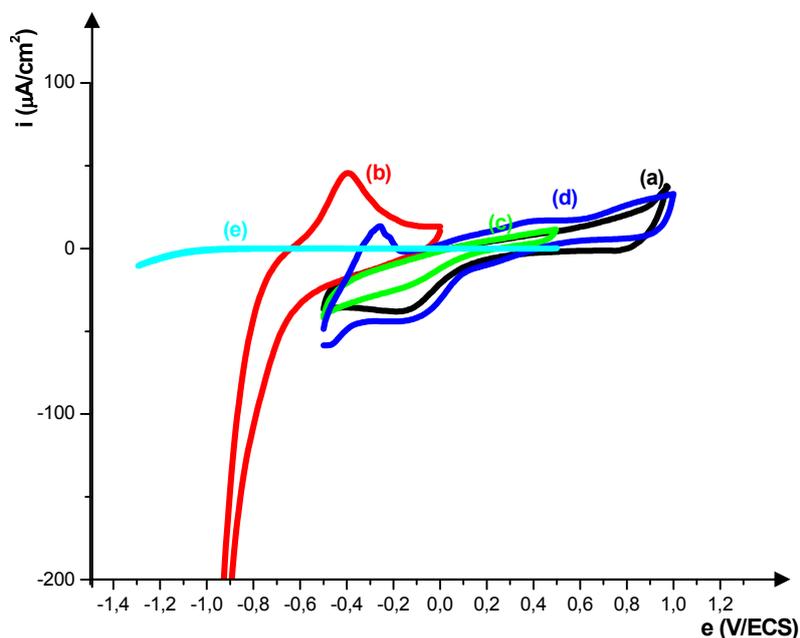


Figure 21: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NiSO_4 10^{-1} M dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, obtenus dans différents domaines de potentiel sur une électrode de platine ($\phi = 1$ cm), à $v = 10$ mV/s.

1.4.1.3) Influence du cyclage

La figure 22 représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (cyclage) correspondant à une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M contenant NiSO_4 10^{-1} M, sur une électrode de platine, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et -1 V/ECS, à une vitesse du balayage de 10 mV/s. On observe lors du balayage de potentiel positif un pic d'oxydation du nickel observé à un potentiel, $E_{pa} = -0,40$ V/ECS. La hauteur de ces pics augmente très légèrement au cours du cyclage indiquant de ce fait que le nickel est entrain de se déposer sur l'électrode. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives. Au balayage retour, nous ne constatons aucun pic. Cependant un fort courant correspondant à la réduction de l'eau est observé après -1 V/ECS.

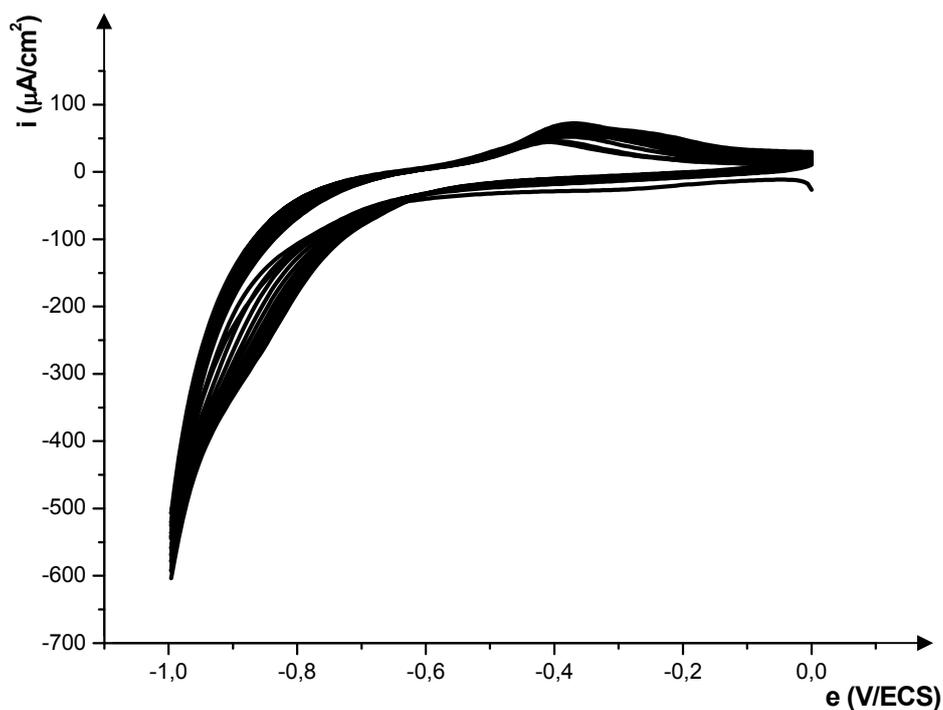


Figure 22: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NiSO_4 10^{-1} M dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, obtenus sur une électrode de platine ($\phi = 1$ cm), entre 0 et -1 V/ECS, à $v = 10$ mV/s.

1.4.1.4) Comparaison des courbes obtenues sur Cv et sur Pt de NiSO₄ dans H₂O/Na₂SO₄

La figure 23 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution aqueuse contenant Na₂SO₄ 10⁻¹ M comme électrolyte support et le substrat NiSO₄ 10⁻¹ M, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre - 0,5 et 1 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s, sur une électrode; a) carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), b) platine ($\phi = 1$ cm). Ainsi comme le montre la comparaison des voltampérogrammes entre eux, les courbes relatives au Pt montre lors du balayage de potentiel positif un pic d'oxydation très aigu et mieux défini au potentiel - 0,30 V/ECS. Celui-ci est aussi observé dans le cas du carbone vitreux, les autres systèmes sont observés sous formes d'épaulement respectivement aux potentiels 0,40 V et 0,80 V, le premier est aussi observé dans le cas du carbone vitreux sous forme d'un pic mieux défini.

Ces pics correspondent aux différents états d'oxydation du nickel. Lors du balayage de potentiel positif nous remarquons dans le cas du carbone vitreux, la présence de trois pics de réduction observés respectivement à: 0,80, 0,30 et - 0,15 V. Ces derniers correspondant aux différents états de réduction parmi lequel se trouve aussi la réduction de l'hydrogène. Le même comportement est pratiquement observé sur le platine.

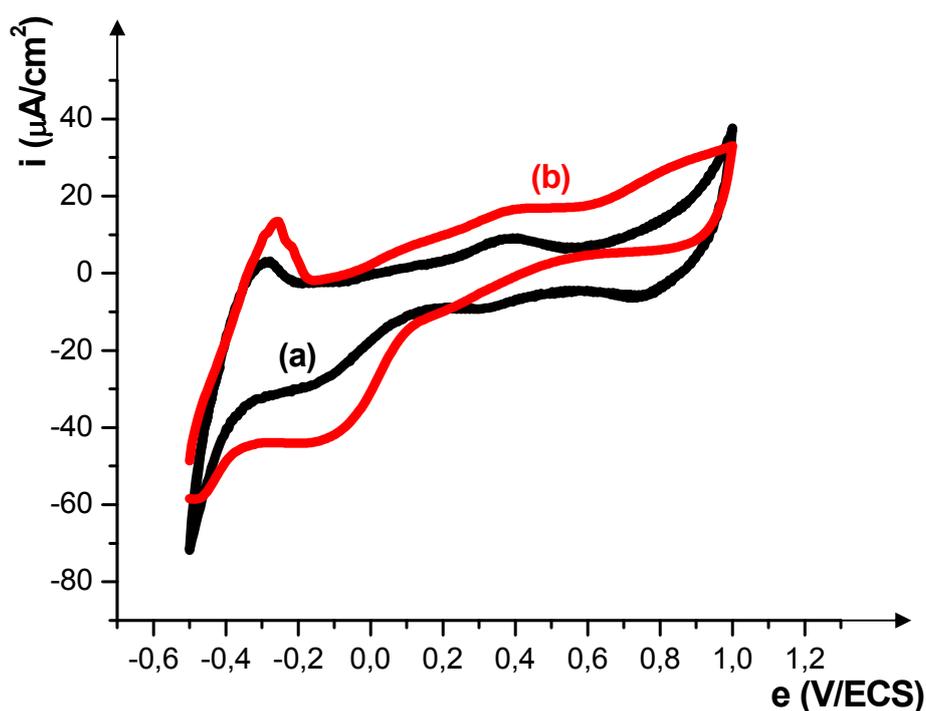


Figure 23: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NiSO_4 10^{-1} M, dissous dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, obtenus sur un même domaine de potentiel $-0,5$ à 1 V/ECS, à $v = 10$ mV/s, sur une électrode : a) carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), b) platine ($\phi = 1$ cm)

I.4.2) Effet de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du nickel incorporé

La figure 24 représente les allers de voltampérogrammes cycliques correspondant à la dissolution du nickel incorporé dans le film, obtenu respectivement après passage d'une charge: 3 mC ($\Gamma = 0,60 \cdot 10^{-8}$ mole) (a), 6 mC ($\Gamma = 1,46 \cdot 10^{-8}$ mole) (b) et 12 mC ($\Gamma = 2,49 \cdot 10^{-8}$ mole) (c). Ces électrodes modifiées ont été plongées pendant 1 h dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M de $\text{pH} = 6,9$, pour permettre l'incorporation du nickel dans le film par complexation, puis réduites à $-1,4$ V/ECS dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M exempte de nickel pour décomposer les complexes formés dans les films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] et ainsi y précipiter du nickel. La dissolution du nickel dispersé dans les films de poly(PAB) est faite dans la même solution où on fait la réduction à $v = 10$ mV/s.

L'intégration du courant sous les pics d'oxydation anodique permet de déterminer la quantité de complexe incorporé dans le film de polymère. On remarque que la hauteur du pic d'oxydation est plus importante dans le cas des films obtenus en utilisant les fortes charges, qui probablement ont conduit à la formation des films plus épais. La quantité du nickel incorporée est par conséquent plus importante.

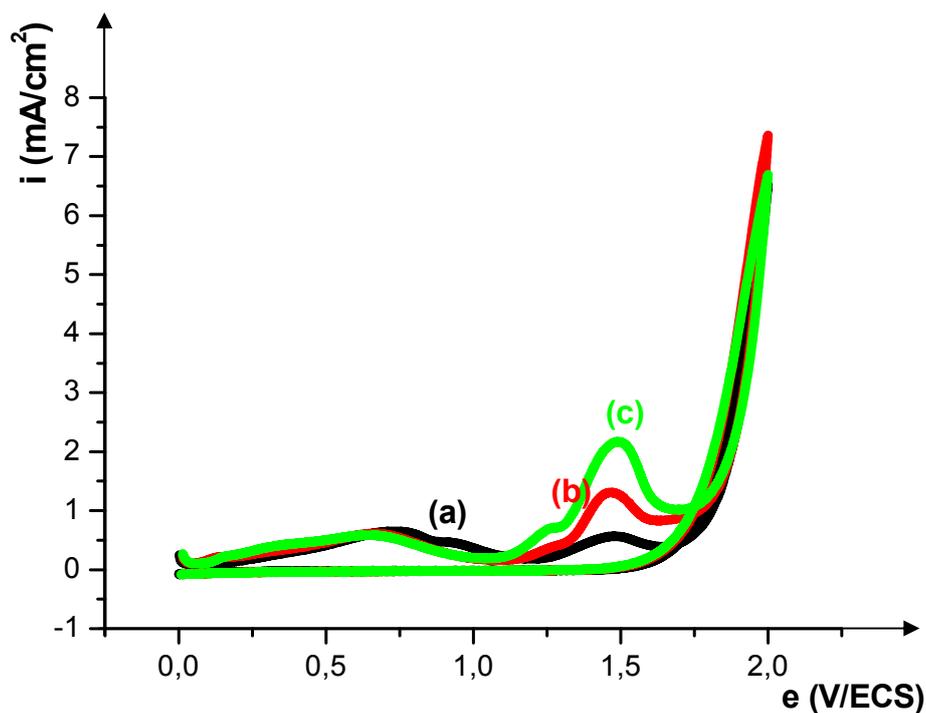


Figure 24: Voltamperogrammes cycliques correspondant à la dissolution du nickel incorporé, dans le film obtenu respectivement (a) 3 mC, (b) 6 mC, (c) 12 mC, par réduction à $-1,4$ V/ECS dans $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M, après immersion des électrodes modifiées pendant 1h dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M de pH = 6,9, la dissolution faite dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M à $v = 10\text{mV/s}$.

I.4.3) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par du films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur la quantité du nickel incorporé

Une électrode de carbone vitreux modifiée par le dépôt de film de poly(PAB) d'épaisseurs $\Gamma = 1,45 \cdot 10^{-8}$ mole est plongée pendant différents durée de trempage, dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M de pH = 6,7, pour permettre l'incorporation du nickel dans le film par complexation, puis réduite à $-1,4$ V/ECS dans une solution 10^{-1} M en Na_2SO_4 exempte du nickel pour décomposer les complexes formé dans les films de polymère et ainsi, pour précipiter le nickel. L'intégration de la charge anodique permet de mesurer la quantité du nickel incorporé. La dissolution anodique du nickel dispersé dans le polymère a été ensuite étudiée par voltampérométrie cyclique (figure 25). Les résultats obtenus montrent que les pics de dissolution du nickel incorporé dans les films de polymère augmentent avec l'augmentation de la durée du trempage de l'électrode dans la solution aqueuse de NiSO_4 .

L'augmentation du temps de trempage, permet une diffusion et une complexation plus efficace des cations de nickel dans des films de polymère.

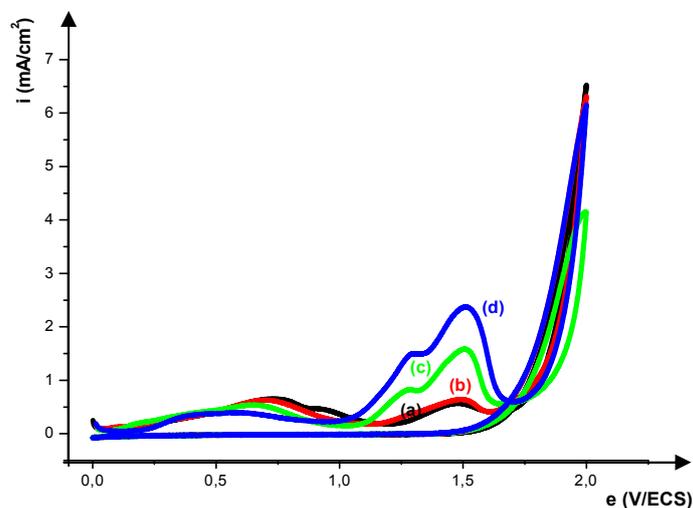


Figure 25: Voltampérométries cycliques correspondant à la dissolution du nickel incorporé, dans les films de poly(PAB) ($\Gamma = 1,45 \cdot 10^{-8}$ mole), obtenu lors de la réduction à $-1,4$ V/ECS dans Na_2SO_4 10^{-1} M, après immersion des électrodes modifiées dans NiSO_4 10^{-1} M de pH = 6,7 pendant différentes durées de trempage, a) 5 mn, b) 15 mn, c) 30 mn, d) 60 mn - dissolution faite dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M à $v = 10$ mV/s.

2) CARACTIRISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

2.1) Etude du cuivre

2.1.1) Effet de la quantité d'électricité consommée sur la quantité du cuivre incorporé

2.1.1.1) Etude sur une gamme de fréquence 13 KHz et 5 mHz

La figure 26 représente les trois séries de diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 3 mC ($\Gamma = 0,71 \cdot 10^{-8}$ mole) (A), 6 mC ($\Gamma = 1,32 \cdot 10^{-8}$ mole) (B) et 9 mC ($\Gamma = 2 \cdot 10^{-8}$ mole) (C). Les courbes correspondent respectivement à: (a) l'électrode non couvert, (b) film de polymère seul à un potentiel imposé 0,85 V/(Ag/Ag⁺), (c) du film après trempage dans une solution de CuSO₄ 10⁻² M pendant 30 minutes, (d) film de polymère après réduction du cuivre au potentiel - 0,80 V/ECS, (e) film après dissolution par balayage (aller) de potentiel entre - 0,8 et 0,20 V/ECS à une vitesse de 10 mV/s. Dans tous les cas le film est en contact avec une solution H₂O/Na₂SO₄ 0,1 M. On remarque, que les diagrammes se composent généralement d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion. Pour des charges intermédiaires, l'allure des courbes correspondant aux films de polymère et de celui obtenu après trempage montre pratiquement le même diagramme. Le rayon du demi cercle a été le plus important suggérant par ce fait que les films obtenus sont les moins conducteurs. Cependant, un déplacement du diagramme vers des valeurs plus faibles de la résistance a été constaté après réduction ou après dissolution du film. Les changements ont été surtout observés sur la résistance de l'électrolyte. Toutes les droites de diffusion sont parallèles entre elles donc de même pente, ce qui suggère ainsi qu'aux basses fréquences, la cinétique de la réaction est régie par un même processus de diffusion.

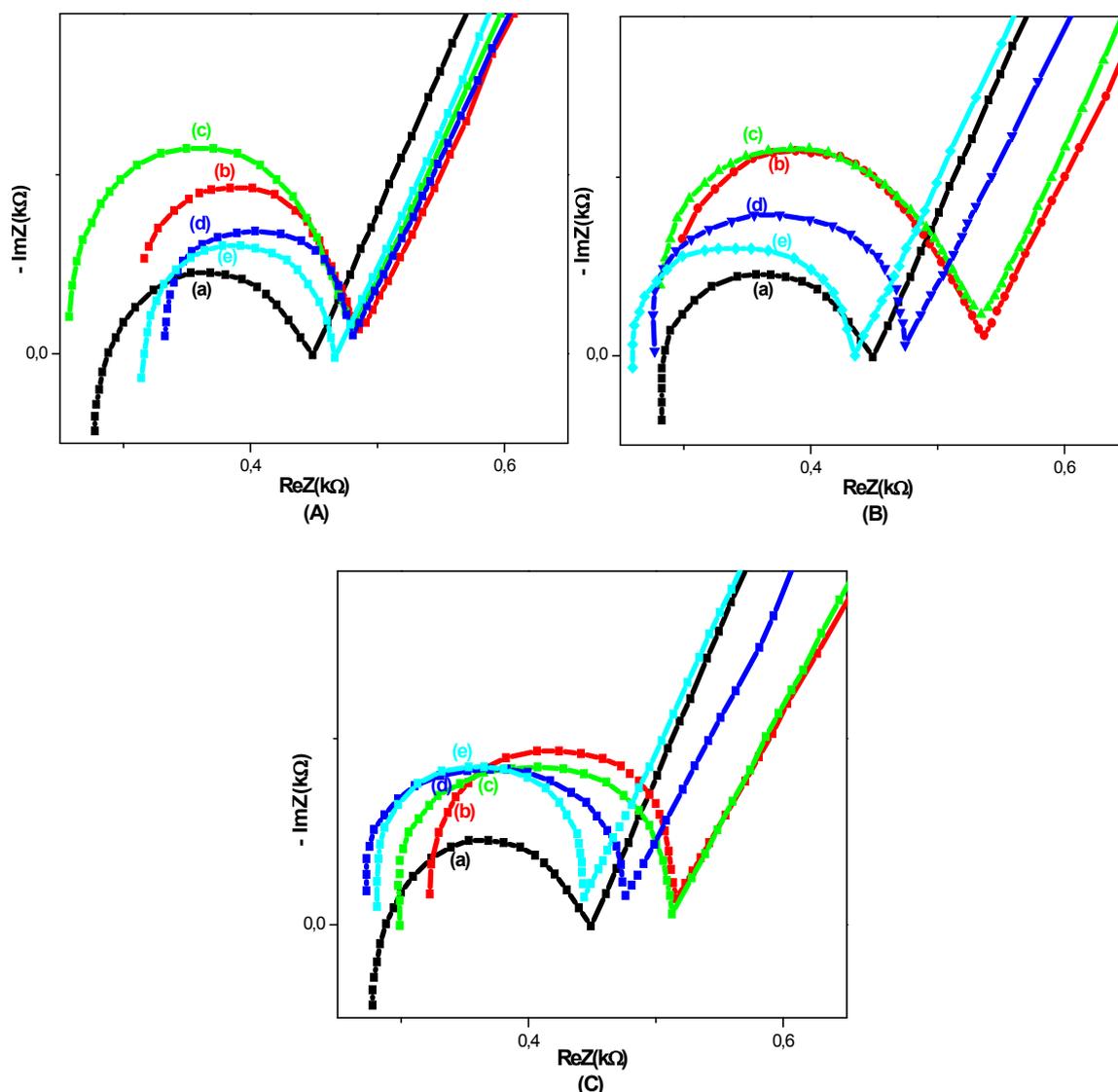


Figure 26: Diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque] obtenus après passage de (A) 3 mC, (B) 6 mC, (C) 9 mC, sur une gamme de fréquences comprise entre 13 KHz et 5 mHz : (a) électrode non couverte, (b) film de polymère seul, (c) du film après trempage dans une solution de CuSO_4 10^{-2} M pendant 30 min , (d) film après réduction du cuivre au potentiel $-0,80$ V/ECS, (e) film après dissolution (balayage aller de $-0,80$ à $0,20$ V/ECS) à une vitesse de 10 mV/s.

2.1.1.2) Etude sur une gamme de fréquence 100 KHz et 10 mHz

La figure 27 représente les trois séries de diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 12 mC ($\Gamma = 2,81 \cdot 10^{-8}$ mole) (A, A'), 6 mC ($\Gamma = 1,30 \cdot 10^{-8}$ mole) (B, B') et 3 mC ($\Gamma = 0,76 \cdot 10^{-8}$ mole) (C, C'). Dans chacune des trois série, les courbes correspondent respectivement à: (a) l'électrode non couvert, (b) film de polymère seul à un potentiel imposé 0,93 V/(Ag/Ag⁺), (c) du film après trempage dans une solution de CuSO₄ 10⁻² M pendant 1 heure, (d) film de polymère après réduction du cuivre au potentiel - 0,8 V/ECS, (e) film après dissolution par balayage de potentiel entre - 0,80 et 0,20 V/ECS. Dans tous les cas le film est en contact avec une solution H₂O/Na₂SO₄ 10⁻¹ M. Ainsi, comme le montre la figure le diagramme correspondant à l'électrode seul en contact avec la solution exempte du monomère montre une droite de pente supérieur à 45°. Les diagrammes correspondant aux films de polymère et à celui obtenu après trempage se composent généralement d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion. Les deux parties de la courbe sont ensuite remplacé par un seul arc de cercle sur toute la gamme de fréquences (courbe 30d). L'extrapolation de ce dernier donne un demi cercle avec un grand rayon suggérant par ce fait que le phénomène devient plus capacitif. Enfin, cette boucle est remplacée par une droite caractérisant un processus de diffusion.

La comparaison des trois séries de courbes montre que l'allure des courbes obtenues dépend de la charge d'électricité consommée suggérant par ce fait que la charge utilisée pour fabriquer le film influe sur le processus cinétique se produisant à l'électrode. Ainsi, un changement entre les trois séries est constaté pour le diagramme correspondant à l'électrode modifiée par le film. Le diagramme montre par exemple dans le cas du film obtenu avec la charge 12 mC, deux successives boucles, ce qui n'est pas le cas des films obtenus à des charges de 6 et 3 mC. Ceci suggère la présence de deux phénomènes de transfert de charges dans les cas des films obtenus avec des charges élevées. Dans le cas des films obtenus après la dissolution la courbe montre, elle, une boucle aux hautes fréquences et une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un phénomène de transfert et de diffusion. Cependant, ceci n'est nettement observé que dans le cas du film obtenu avec la charge de 12 mC.

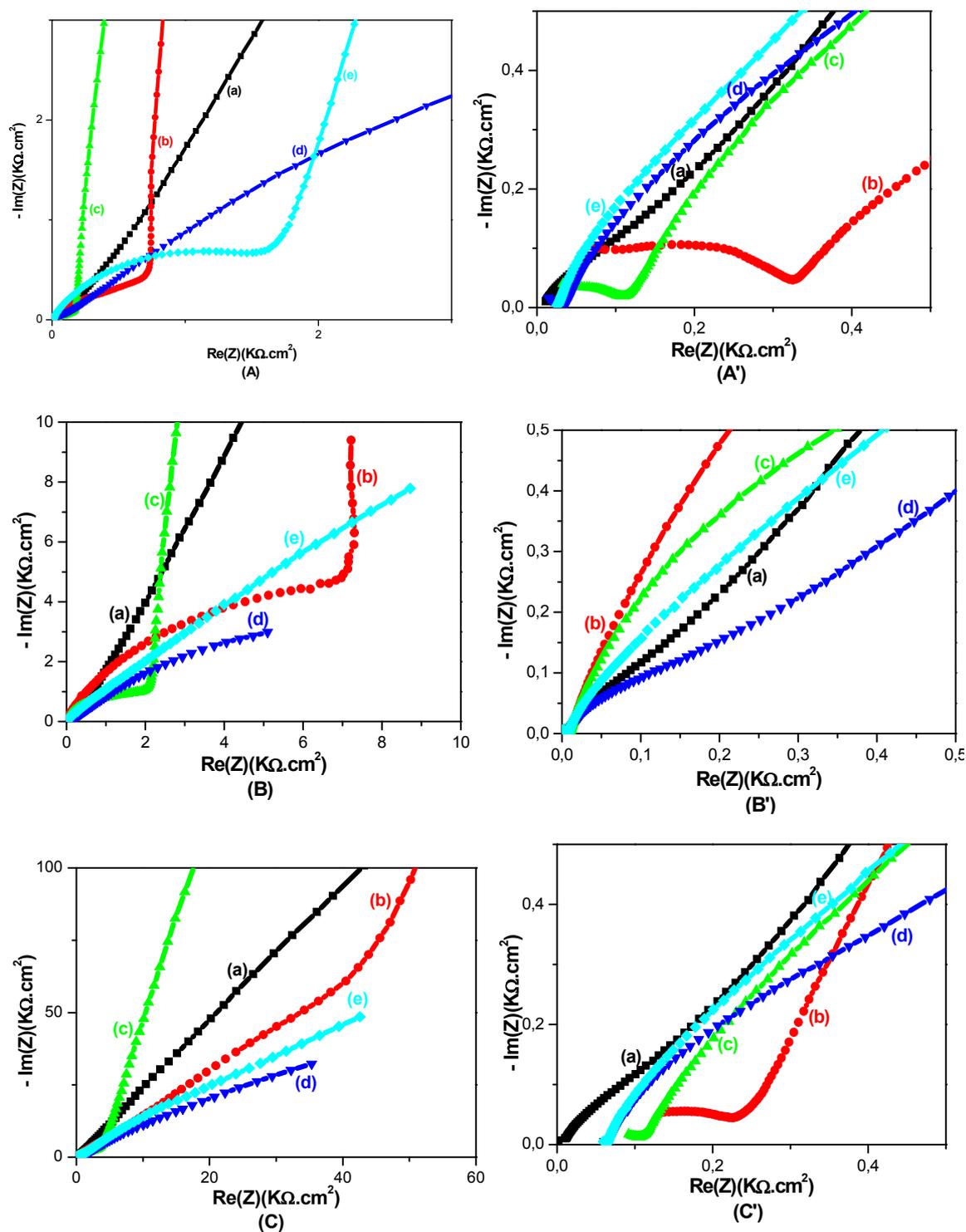


Figure 27: Diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenus après passage de (A, A') 12 mC, (B, B') 6 mC, (C, C') 3 mC, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz: (a) électrode non couverte, (b) film de polymère seul, (c) du film après trempage dans une solution de CuSO_4 10^{-2} M pendant 1h, (d) film après réduction du cuivre au potentiel $-0,80$ V/ECS, (e) film après dissolution (balayage aller de $-0,80$ à $0,20$ V/ECS) à une vitesse de 10 mV/s.

2.1.2) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par le poly(PAB) sur l'incorporation des cations cuivriques

Le comportement électrochimique du poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 6 mC ($\Gamma = 1,50 \cdot 10^{-8}$ mole) déposé sur le carbone vitreux, est analysé par la méthode d'impédance, dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M au potentiel d'équilibre. La figure 28 représente les diagrammes de Nyquist; variation de la valeur imaginaire en fonction de la partie réelle. Les courbes sont tracées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz, pour différentes durées du trempage. Les courbes correspondent respectivement à: (a) l'électrode non couverte, (b) film de polymère seul obtenu à un potentiel imposé 0,87 V/(Ag/Ag⁺), du film est immergé, dans tout les cas, dans un même système solvant/substrat, $\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4$ 10^{-2} M, pendant: (c) 5 mn, (d) 15 mn, (e) 30 mn, (f) 60 mn. Les courbes obtenus sont caractérisés, généralement, vers les fortes fréquences par un arc de cercle, suggérant un système de transfert de charge suivi, vers les basses fréquence, par une ou deux droites qui sont caractéristiques de processus diffusionnel. Ainsi trois types de courbes sont observées, le premier type de courbe est celui relatif: à l'électrode non couverte (a), et celle correspondant au film de polymère seul (b), montre un grand arc de cercle qui peut même être assimilé à une droite sur toute la gamme de fréquences. Les autres courbes qui sont relatives aux films de polymères modifiés par incorporation de cations métalliques, et ce, pendant différentes temps de trempage 5, 15, 30, 60 mn, montre des diagrammes d'impédance qui sont composés d'un demi cercle suivi de deux droites. La boucle, qui, elle, est suivi d'une droite de faible pente pour des valeurs intermédiaires de fréquences, caractéristique d'une diffusion et d'une autre de forte pente correspondant à un système bloquant, est mieux défini pour des durées de trempage élevées (cas des courbes e et f). Aussi, remarquant que toutes les droites de ce dernier type de courbes, obtenues aux hautes fréquences, sont presque parallèles entre elles suggérant par ce fait que le système est régi par un même processus de diffusion. Pour des longues durées de trempage le demi cercle est plus important et la droite de diffusion qui est constaté aux valeurs intermédiaires est plus longue; le diagramme est très typique de celui d'un polymère organique conducteur.

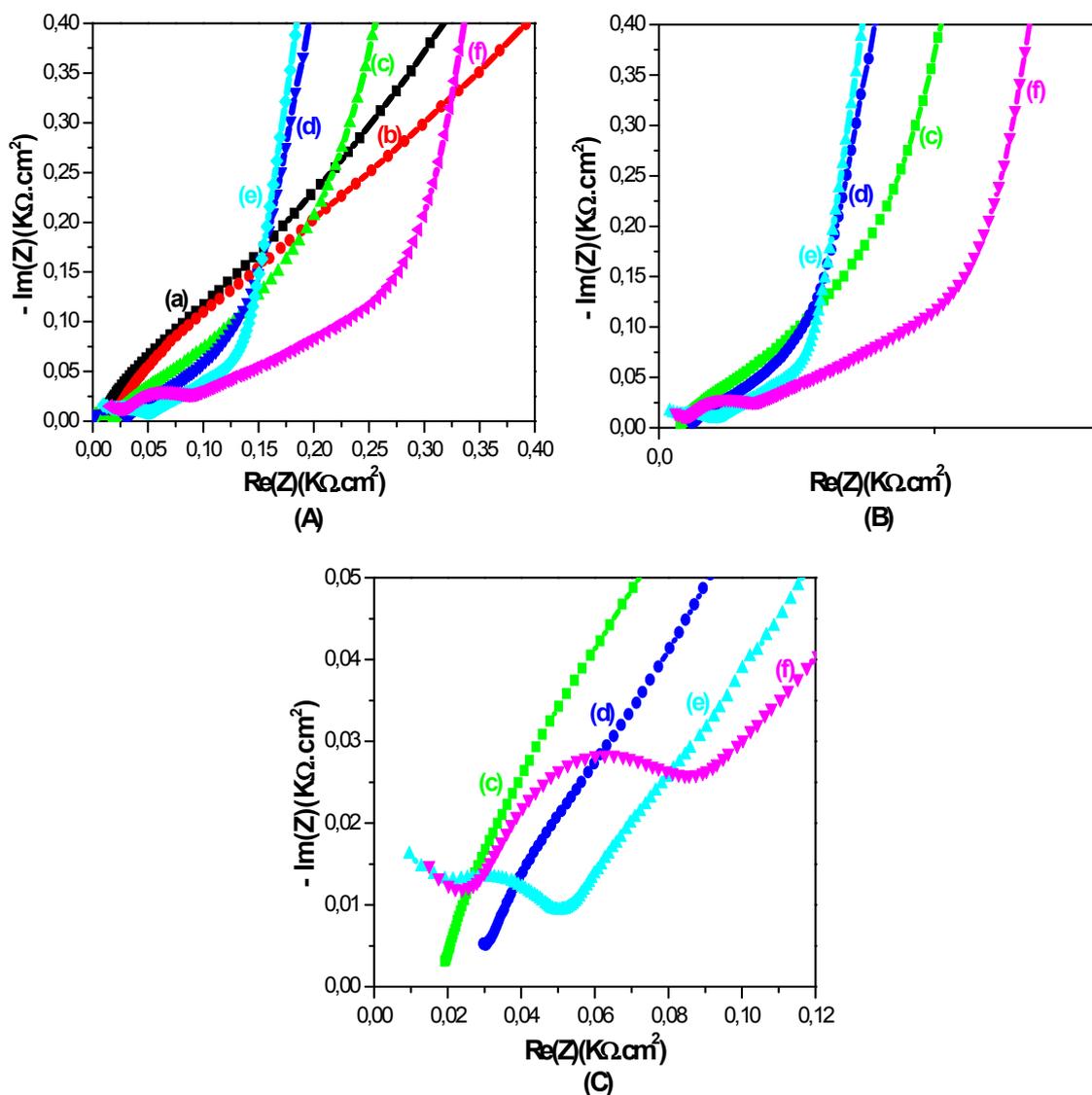


Figure 28: Diagrammes d'impédances correspondant respectivement à: l'électrode de carbone immergée dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M (électrode non couverte) (a), au un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] seul obtenu après passage de 6 mC ($\Gamma = 1,50 \cdot 10^{-8}$ mole), à 0,87 V/(Ag/Ag⁺) (b), après trempage dans une solution de CuSO_4 10^{-2} M, pendant 5 mn (c), 15 mn (d), 30 mn (e), 60 mn (f). Sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz.

2.1.3) Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du cuivre incorporé

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur les films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] synthétisés par oxydation électrochimique à un potentiel imposé de 0,95 V/(Ag/Ag⁺), sur Cv, utilisé comme électrode, lors de la synthèse du polymère. L'étude est effectuée sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz aux potentiels d'équilibres. Les courbes correspondent respectivement à: (a) l'électrode non couverte, (b) film de polymère seul à un potentiel imposé 0,95 V/(Ag/Ag⁺), du film après réduction du cuivre au potentiel - 0,80 V/ECS: (c) première réduction, (d) deuxième réduction, (e) troisième réduction, (f) quatrième réduction avant chaque réduction l'électrode est trempée dans une solution de CuSO₄ 10⁻² M, pendant 30 minutes. Ainsi, comme le montre la figure à l'exception de la courbe relative à l'électrode seule et à celle correspondant au film de polymère où un arc de cercle aux fortes fréquences et une droite aux faibles fréquences sont observés. Les courbes obtenues après réduction montrent pratiquement une même allure, suggérant par ce fait que le nombre de réduction n'influe pas sur le comportement électrochimique de l'électrode après la première réduction. Aussi, toutes les courbes obtenues après réduction commencent à la même valeur sur l'axe des réels montrant de ce fait que la résistance de l'électrolyte reste la même et quel que soit le nombre de réduction effectuée.

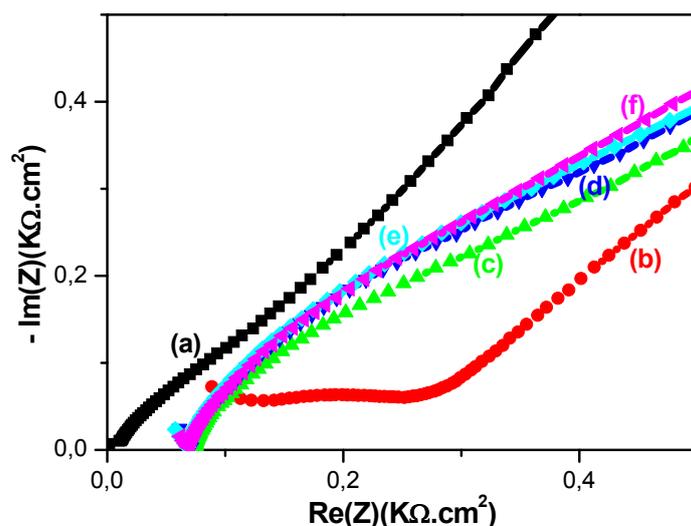


Figure 29: Diagrammes de Niquist correspondant au film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 6 mC ($\Gamma = 1,33 \cdot 10^{-8}$ mole), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz: (a) électrode non couverte, (b) film de polymère seul à 0,95 V/(Ag/Ag⁺), du film après réduction du cuivre au potentiel - 0,80 V/ECS: (c) première réduction, (d) deuxième réduction, (e) troisième réduction, (f) quatrième réduction; avant chaque réduction l'électrode est trempée dans une solution de CuSO₄ 10⁻² M pendant 30 mn.

2.2) Etude du nickel

2.2.1) Effet de l'épaisseur sur la quantité du nickel incorporé

La figure 30 représente les trois séries de diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 12 mC ($\Gamma = 2,49 \cdot 10^{-8}$ mole) (A), 6 mC ($\Gamma = 1,46 \cdot 10^{-8}$ mole) (B) et (C) 3 mC ($\Gamma = 0,60 \cdot 10^{-8}$ mole). Dans chacune des trois série, les courbes correspondent respectivement à: (a) l'électrode non couverte, (b) film de polymère seul à un potentiel imposé 0,85 V/(Ag/Ag⁺), (c) du film après trempage dans une solution de NiSO₄ 10⁻¹ M de pH = 6,90 pendant 1heure, (d) film de polymère après réduction du nickel au potentiel - 1,4 V/ECS, (e) film après dissolution par balayage (aller) de potentiel entre 0 et 2 V/ECS.

Dans tous les cas le film est en contact avec une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M. Ainsi, comme le montre la figure le diagramme correspondant à l'électrode seul en contact avec la solution exempte du monomère montre une droite de pente supérieur à 45° caractérisant un système diffusionnel. Les diagrammes correspondant aux films de polymère et à celui obtenu après trempage se composent généralement d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion (courbes b et c). Les deux parties de la courbe sont ensuite remplacé par un seul arc de cercle sur toute la gamme de fréquences (courbe 30d), L'extrapolation de ce dernier donne un demi cercle avec un grand rayon suggérant par ce fait que le phénomène devient plus capacitif. Enfin, cette boucle est remplacée par une droite presque parallèle à l'axe de l'imaginaire caractérisant un processus bloquant.

La comparaison des trois séries de courbes montre que l'allure des courbes obtenues est indépendante de la charge d'électricité consommée suggérant par ce fait que la charge utilisée pour fabriquer le film n'influe pas sur le processus cinétique se produisant à l'électrode. Cependant le changement le plus important changement entre les trois séries est constaté pour le diagramme correspondant à l'électrode modifiée par le film après réduction à $-1,40$ V/EECS. Le rayon du demi cercle est moins important avec la charge 12 mC que celui montré avec celle correspondant à 6 mC et 3 mC, donc plus conducteur. Ceci suggère que la charge utilisée améliore la conductivité du film de polymère obtenu sur l'électrode.

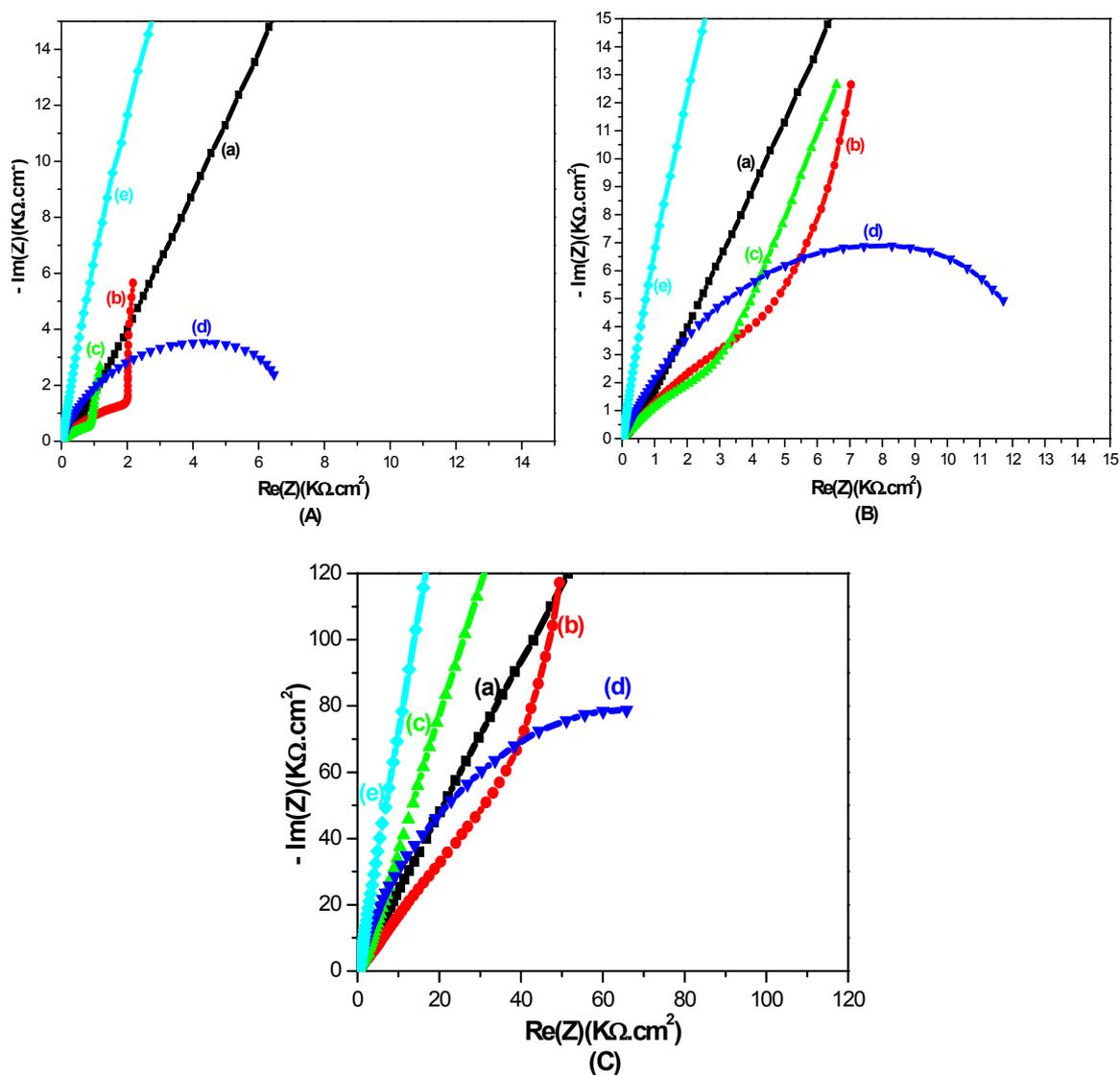


Figure 30: Diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque] obtenu après passage de (A) 12 mC, (B) 6 mC, (C) 3 mC, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz: (a) électrode non couverte, (b) film de polymère seul à 0,85 V/(Ag/Ag⁺), (c) du film après trempage dans une solution de NiSO₄ 10⁻¹ M de pH = 6,9 pendant 1h, (d) film après réduction du nickel au potentiel - 1,40 V/ECS, (e) film après dissolution (balayage aller de 0 à 2 V/ECS).

2.2.2) Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par poly(PAB) sur l'incorporation des cations du nickel

Le comportement électrochimique du poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 6 mC ($\Gamma = 1,45 \cdot 10^{-8}$ mole) déposé sur l'électrode de carbone vitreux, est analysé par la méthode d'impédance, dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M au potentiel d'équilibre. La figure 31 représente les diagrammes, variation de la valeur imaginaire en fonction de la partie réelle (diagramme de Nyquist) ils sont tracés sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz, pour différentes durées du trempage. Les courbes correspondent respectivement à: (a) l'électrode non couverte, (b) film de polymère seul à un potentiel imposé 0,88 V/(Ag/Ag⁺), film immergé dans tout les cas dans un même système solvant/substrat, $\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4$ 10^{-1} M de pH = 6,7, pendant: (c) 5 mn, (d) 15 mn, (e) 30 mn, (f) 60 mn. Les courbes obtenues sont caractérisées, généralement, vers les fortes fréquences par un demi cercle, suggérant un système de transfert de charge suivi, vers les basses fréquences, par une droite caractérisant un processus diffusionnel, pour toutes les courbes, à l'exception de l'électrode non couverte qui, elle, se compose généralement par deux droites dans toute la gamme de fréquences qui sont respectivement caractéristiques de deux processus diffusionnel. Pour des charges intermédiaires, l'allure des courbes correspondant aux films de polymère obtenu après trempage montre pratiquement le même diagramme. Le rayon du demi cercle a été le plus important suggérant par ce fait que les films obtenus sont les moins conducteurs. Cependant, un déplacement du diagramme vers des valeurs plus faibles de la résistance a été constaté après chaque trempage du film. Les changements ont été surtout observés sur la résistance de l'électrolyte. Toutes les droites de diffusion sont parallèles entre elles, donc la même pente, ce qui suggère ainsi qu'aux basses fréquences, la cinétique de la réaction est régie par un même processus de diffusion.

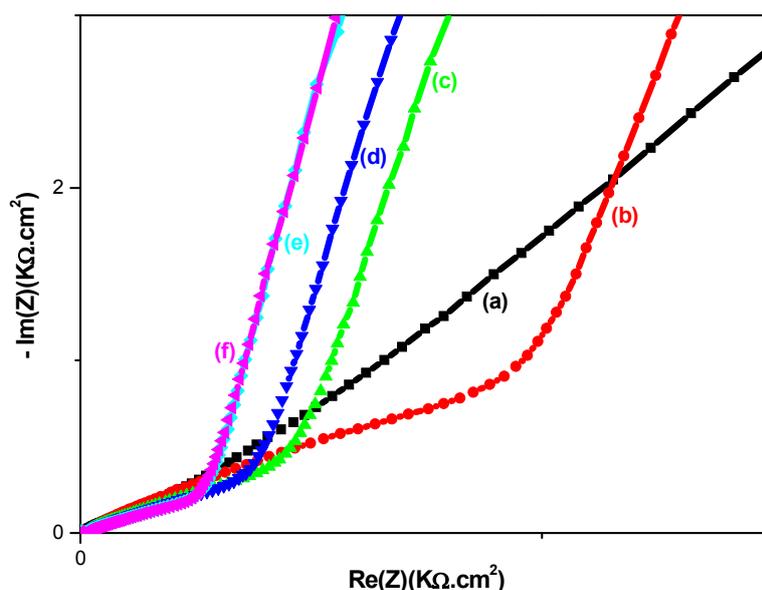


Figure 31: Diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 6 mC ($\Gamma = 1,45 \cdot 10^{-8}$ mole), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz: (a) électrode non couverte, (b) film de polymère seul obtenu à 0,88 V/(Ag/Ag⁺), film après trempage dans une solution de NiSO₄ 10⁻¹ M de pH = 6,7, pendant: (c) 5mn, (d) 15mn, (e) 30mn et (f) 60 mn.

2.2.3) Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du nickel incorporé

La figure 32 rassemble une série de diagrammes d'impédances obtenus pour différentes conditions expérimentales indiquées sur les courbes. L'analyse a été effectuée dans un système H₂O/Na₂SO₄ 0,1 M, à un potentiel d'équilibre. L'étude est effectuée sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz pour: (a) l'électrode non couverte, (b) film de polymère obtenu à un potentiel imposé 0,95 V/(Ag/Ag⁺), du film après réduction du nickel au potentiel - 1,4 V/ECS: (c) première réduction, (d) deuxième réduction, (e) troisième réduction, avant chaque réduction l'électrode est trempée dans une solution de NiSO₄ 10⁻¹ M de pH = 6,8 pendant 30 minutes. Dans le cas d'une électrode (Cv) seule immergée dans une solution d'électrolyte, exempte de monomère; la courbe obtenue est une droite.

Lorsque l'électrode est couverte par un polymère le diagramme montre un quart de cercle vers les hautes valeurs de fréquences et une droite vers les faibles valeurs de fréquences qui sont caractéristiques respectivement d'un processus de transfert suivi d'un autre de diffusion. Cependant, la courbe obtenue après incorporation de particules de nickel montre un arc de cercle sur toute la gamme de fréquences. Le diamètre de ce dernier augmente avec le nombre de réduction, la boucle devient plus capacitive. Aussi, ceci suggère que la quantité de nickel incorporé fait diminuer la conductivité du film ou que ceci résulte d'un autre effet secondaire dont la contribution rend le film plus résistant, en raison de l'immersion successive de l'électrode.

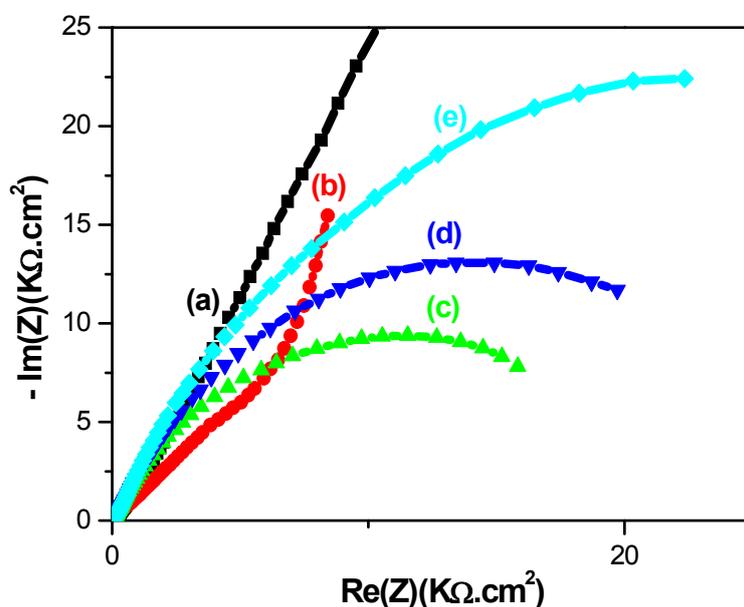


Figure 32: Diagrammes de Nyquist relatifs au film de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 6 mC ($\Gamma = 1,62 \cdot 10^{-8}$ mole), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz: (a) électrode non couverte, (b) film de polymère seul obtenu à 0,95 V/(Ag/Ag⁺), du film après réduction du nickel au potentiel - 1,4 V/ECS: (c) première réduction, (d) deuxième réduction, (e) troisième réduction. Avant chaque réduction l'électrode est trempée dans une solution de NiSO₄ 10⁻¹ M de pH = 6,8 pendant 30 minutes.

3) CARACTIRISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Dans la figure 33 sont regroupés les spectres UV-visible correspondant respectivement à: (a) du polymère non dopé, (b) polymère dopé par le cuivre par trempage pendant une heure dans une solution aqueuse contenant le CuSO_4 0,01 M, (c) du polymère réduit à $-0,8$ V/ECS, (d) de l'électrode modifiée après dissolution par balayage de potentiel positif allant de $-0,8$ V à $0,2$ V/ECS. Comme le montre la figure, les spectres montrent 3 bandes d'absorption qui sont observés à $\lambda_{\text{max}} = 500, 600, 750$ nm. La hauteur de ces dernières est moins importante en présence du cuivre. Toutefois les spectres relatifs au polymère après trempage de l'électrode dans une solution contenant des cations de cuivre et après réduction du film de polymère montrent une vague d'adsorption aux environs de $\lambda = 362$ nm. Cet épaulement qui n'est pas observé dans le spectre du polymère seul et qui par contre présente dans polymère après trempage et après réduction du film est probablement caractéristique de la présence du cuivre dans le film. Aussi, les spectres montrent la présence d'un point isosbestique à $\lambda = 426$ nm attestant une modification physicochimique de la structure du film résultant de l'introduction du cuivre dans le polymère. La diminution de la hauteur de la vague d'absorption observée après la dissolution où on retrouve pratiquement l'allure du spectre du polymère (d) est due à la dissolution du cuivre incorporé dans le film.

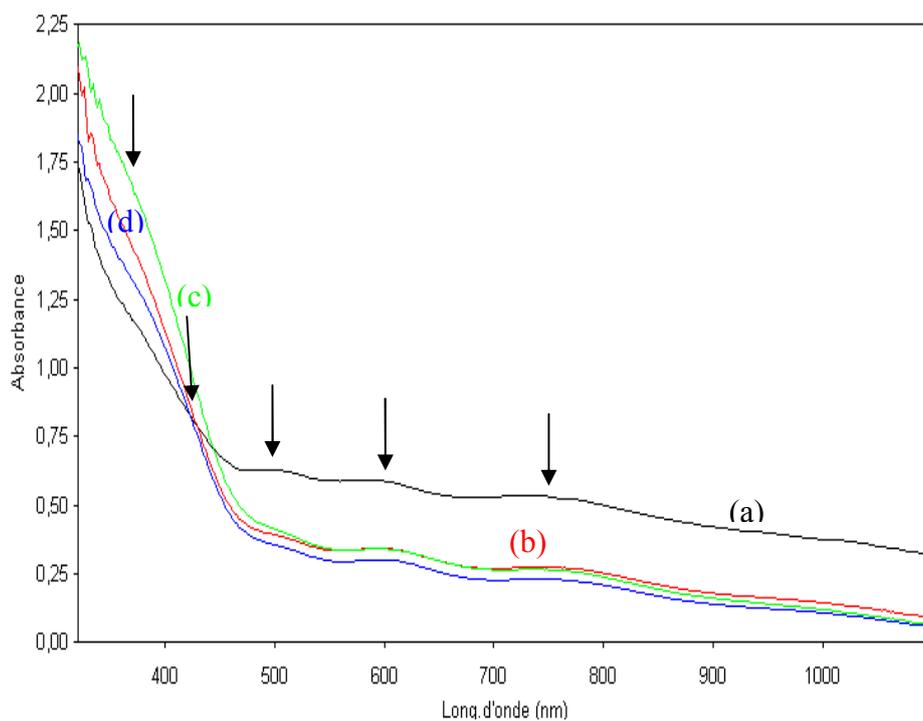


Figure33: Spectres UV-visible de l'électrode modifiée par un polymère obtenu sur lame d'ITO. (a) du polymère non dopé, (b) polymère dopé par le cuivre par trempage pendant une heure dans une solution aqueuse contenant le CuSO_4 0,01 M, (c) du polymère réduit à $-0,8$ V/ECS, (d) de l'électrode modifiée après dissolution par balayage de potentiel positif allant de $-0,8$ V à $0,2$ V/ECS.

CONCLUSION

Nous avons caractérisé au cours de ce travail par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance des films de polymère organique conducteur, le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoïque] préalablement électrodéposé sur une électrode de carbone vitreux modifiée par incorporation des métaux de transition. Le dépôt du film de polymère est effectué par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile. L'épaisseur du film peut être contrôlé par coulométrie.

L'incorporation de particules métalliques est obtenue en deux étapes: La première étape consiste à tremper l'électrode modifiée dans la solution aqueuse contenant les ions métalliques (présent en solution sous forme de sulfate de cuivre ou de nickel) pour complexer les cations métalliques par le film de polymère grâce au groupement carboxylique porté par le film de polymère. La deuxième étape est une électroréduction du complexe formé pour précipiter les particules métalliques dans le film de polymère. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance.

En effet, une incorporation de métaux de transition (Cu^{2+} et Ni^{2+}) dans le film, est mise en évidence par voltampérométrie cyclique, par la présence de pics d'oxydation et de réduction propre au métal incorporé. Les diagrammes d'impédance correspondants à ces électrodes modifiées montrent un arc de cercle suivi d'une droite, qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert et de diffusion. L'étude montre aussi que l'allure des diagrammes de Nyquist dépend des conditions d'incorporation du métal.

Aussi, l'analyse d'une même électrode sur laquelle, ont été fait, plusieurs opérations successives de trempage, de réduction, et d'oxydation, montre que les propriétés physicochimique de l'électrode modifiée obtenu restent inchangée même après plusieurs opérations, suggérant, ainsi, une bonne stabilité du matériau composite obtenu, ce qui rend possible son application comme matériau d'électrode pour l'électrosynthèse de certains composés organiques.

Ce nouveau matériau composite présente une activité électrocatalytique très importante. La modification de l'électrode par le film de polymère complexant permet également de détecter les métaux par complexation de ces derniers.

L'électrode ainsi obtenue peut être utilisée dans différentes applications, notamment, en électrocatalyse et protection des électrodes métallique et semi-conductrice contre la corrosion et la photocorrosion.

Références bibliographiques

- [1] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, *Chemica Scripta.*, 17, 115-120 (1981).
- [2] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz,
J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 149, 101 (1983).
- [3] M. Takakubo, J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 258, 303 (1989).
- [4] T. Shichiri, M. Toriumi, K. Tanaka, T. Yamabe, J. Yamauchi, Y. Deguchi,
Synth. Met., 33, 389 (1989).
- [5] E. M. Genies, J.-M. Pernaut, J. Electroanal. Chem., 191, 111-126 (1985).
- [6] E. M. Genies, J. M. Pernaut, Synth. Met., 10, 117 (1984).
- [7] J. Prejza, I. Lundstrom, T. Skotheim, J. Electrochem. Soc., 129, 1685-1689 (1982).
- [8] J. L. Bredas, B. Thémanas, J. G. Fripiat, J. M. André, R. R. Chance;
Phy. Rev. B. Condens. Matter., 26, 676 (1984).
- [9] (a) Thèse de doctorat de Chimie- Science des matériaux;
Didier Delabouglise., 80, 81. (1991);
(b) D. Delabouglise, J. Roncali, M. Lemaire, F. Garnier, J. Chem. Comm., 475 (1990).
- [10] P. Marque. Thèse de doctorat de l'université Paris 6. (1988).
- [11] ICSM'92 Goteborg. Suède. (1992).
- [12] J. P. Aime, F. Bargain, M. Schott, H. Eckhardt, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer,
Phys. Rev. Lett., 62, 55 (1989).
- [13] J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, F. T. Van, P. Angibeaud, J. P. Uille,
Adv. Mater., 511, 513 (1992).
- [14] F. Daire, F. Bedioui, J. Devynk, C. Bierd Charreton,
J. Electroanal. Chem., 224, 95 (1987).
- [15] A. Deronzier, J. M. Latour, J. Electroanal. Chem., 224, 295 (1987).
- [16] C. Armengoud, P. Moisy, F. Bedioui, J. Devynk, J. Electroanal. Chem., 277, 197 (1990).
- [17] R. A. Bull, F. R. Fan, A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 129, 1009-1015 (1982).
- [18] "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," 2, A. J. Bard,
Editor, Marcel Dekker, Inc., New York (1974).

- [19] (a) R. DeLevie, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering," 6, P. Delahay, Editor, Interscience, New York (1967);
 (b) D. I. Leikis, E. S. Sevast'yanov, L. L. Knots, Russ. J. Phys. Chem., 38, 997 (1964).
- [20] A. J. Downard, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 206, 139- 145 (1986).
- [21] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 635 (1979).
- [22] G. K. Chandler, D. Pletcher, Spec. Period. Rep. Electrochem., 10, 117 (1985).
- [23] A. F. Diaz, B. Hall, I. B. M. J. Res. Develop., 27, 342 (1983).
- [24] G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J. C. Scott, G. Weiser, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83, 253 (1982).
- [25] S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 177, 229 (1984).
- [26] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, Wen-Yaunglee, J. Electroanal. Chem., 129, 115-132 (1981).
- [27] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 854 (1979).
- [28] F. O. F. Bergamaski, M. C. Santos, P. A. P. Nascente, L. O. S. Bulhoes, E. C. Pereira, J. Electroanal. chem., 583, 162-166 (2005).
- [29] A. Deronzier, J.-C. Moutet, Coord. Chem. Rev., 147, 339 (1996).
- [30] A. Malinauskas, Synthetic Met., 107, 75 (1999).
- [31] S. Cosnier, Biosens. Bioelectron., 14, 443 (1999).
- [32] C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Juttner, Electrochim. Acta., 50, 1547 (2005).
- [33] K. Naoi, M. Lien, W. H. Smyrl, J. Electroanal. Chem., 272, 273 (1989).
- [34] K. Naoi, M. Lien, W. H. Smyrl, J. Electrochem. Soc., 138, 440 (1991).
- [35] T. Shimidzu, A. Ohtani, K. Honda, J. Electroanal. Chem., 251, 323 (1988).
- [36] C. Zhong, K. Doblhofer, G. Weinberg, Faraday Discuss. Chem. Soc., 88, 307 (1989).
- [37] X. Ren, P. G. Pickup, J. Phys. Chem., 97, 5356 (1993).
- [38] J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, V. Sammelselg, J. Electroanal. Chem., 448, 25 (1998).
- [39] R. C. D. Peres, M.-A. De Paoli, R. M. Torresi, Synth. Met., 48, 259 (1992).
- [40] C. Ehrenbeck, K. Juttner, Electrochim. Acta., 41, 511 (1996).
- [41] G. Inzelt, V. Kertesz, A.-S. Nyback, J. Solid State Electrochem., 3, 251 (1999).
- [42] C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Juttner, GDCh-Monographie Bd., 18, 277 (1999).
- [43] J. Heinze, R. Bilger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97, 502 (1993).

- [44] T. Matencio, M. A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. M. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, *Synth. Met.*, 72, 59 (1995).
- [45] H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Ataka, *J. Electroanal. Chem.*, 322, 311 (1992).
- [46] M. A. Vorotyntsev, E. Vieil, J. Heinze, *Electrochim. Acta.*, 41, 1913 (1996).
- [47] M. A. Vorotyntsev, E. Vieil, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, 450, 121 (1998).
- [48] T. Silk, J. Tamm, *Electrochim. Acta.*, 41, 1883 (1996).
- [49] X. Ren, P. G. Pickup, *J. Phys. Chem*, 97, 5356-5362 (1993).
- [50] A. F. Diaz, J. F. Rubinson, H. B. Mark, Jr. *Adv. Polym. Sci.*, 84, 113-139 (1988).
- [51] M. Kaneko, D. Wohrle, *Adv. Polym. Sci.*, 84, 141-228 (1988).
- [52] M. G Kanatzidis, *Chem. Eng. News.*, 36-54 (1990).
- [53] A. Techagumpuch, H. S. Nalwa, S. Miyata, In *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*; T. A Skotheim., Ed.; Marcel Dekker: New York., 2, 257-294 (1991).
- [54] T. Iyoda, A. Ohtani, T Shimidzu, K. Honda, *Chem. Lett.*, 687-690 (1986).
- [55] T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, 224, 123-135 (1987).
- [56] T. Shimidzu, A. Ohtani, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, 251, 323-337 (1988).
- [57] A. Ohtani, M. Abe, H. Higuchi, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1545-1547 (1988).
- [58] Q.-X. Zhou, L. L. Miller, J. R. Valentine, *J. Electroanal. Chem.*, 261, 147-164 (1989).
- [59] K. Hyodo, M. Omae, *Electrochim. Acta.*, 35, 1245-1250 (1990).
- [60] C. K. Baker, Y. J. Qiu, J. R. Reynolds, *J. Phys. Chem.*, 95, 4446-4452 (1991).
- [61] L. A. Prezyna, Y. j. Qiu, J. R. Reynolds, *Wnek, G. E. Macromolecules.*, 24, 5283-5287 (1991).
- [62] F. Li, W. J. Albery, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.*, 87, 2949-2954 (1991).
- [63] C. M. Elliott, A. B. Kopelove, W. J. Albery, Z. Chen, *J. Phys. Chem.*, 95, 1743-1747 (1991).
- [64] R. M. Penner, L. S. Van Dyke, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, 92, 5274-5282 (1988).
- [65] C. D. Paulse, P. G. Pickup, *J. Phys. Chem.*, 92, 7002-7006 (1988).
- [66] X. Ren, P. G. Pickup, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.*, 89, 321-326 (1993).
- [67] J. Heinze, *Topics in current chemistry.*, 152, 29-33 (1990).
- [68] (a) C. B. Duke, *Synth. Met.*, 21, 5 (1987); (b) S. Roth, *Synth. Met.*, 21, 51 (1987); (c) A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 21, 79 (1987).

- [69] A. Wirsén, *Electroactive polymer materials*, Technomic, Basel (1987).
- [70] M. Kaneko, D. Wöhrle, Cantow H-J (ed) *Advances in polymer sciences* 84, Springer, Berlin Heidelberg New York, p 141 (1987).
- [71] D. J. MacInnes, M. A. Drury, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 317 (1981).
- [72] R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Poehler TO, *Polymer.*, 28, 574, (1987).
- [73] M. Gazar, Skotheim TA (ed) *Handbook of conducting polymers*, M. Dekker, New York, p 673 (1986).
- [74] W. H. Meyer, H. Kiess, B. Binggelli, E. Meier, G. Harbeke, *Synth. Met.*, 10, 255 (1985).
- [75] R. B. Seymour, *Conductive polymers*, Plenum, New York.
- [76] C. B. Duke, H. W. Gibson, Kirk-Othmer J (ed) *Encyclopedia of chemical Technology*, Wiley, New York, p 755 (1982).
- [77] M-A. DePaoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1015 (1984).
- [78] R. Noufi, A. J. Frank, A. J. Nocic, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1849 (1981).
- [79] R. Noufi, D. Tench, L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 2596 (1981).
- [80] K. Soga, S. Ikeda, Skotheim TA (Ed) *Handbook of conducting polymers*, M. Dekker, New York., p 661 (1986).
- [81] A. G. MacDiarmid, R. B. Kaner, Skotheim TA (ed) *Handbook of conducting polymers*, M. Dekker, New York., p 689 (1986).
- [82] A. G. MacDiarmid, M. R. Maxfield, Linford RG (ed) *Electrochemical science and technology of polymers-1*, Elsevier Applied Science, London., p 67 (1987).
- [83] O. Stéphan, M. Carrier, M. Le Bail, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(8), 1241-1246 (1995).
- [84] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Acc. Chem. Res.*, 22, 249 (1989).
- [85] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J.-F. Roland, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, 271, 69 (1989).
- [86] H. Mao, P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 265, 127 (1989).

- [87] L. Coche- Guérente, A. Deronzier, B. Galland, P. Labbé, J.-C. Moutet, C. Reverdy, Y. Chevalier, J. Amhrar, *Langmuir*, 10, 602 (1994).
- [88] H. Mao, P. G. Pickup, *J. Phys. Chem.*, 96, 5604 (1992).
- [89] J.-C. Moutet, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 188 (1989).
- [90] C. J. Pickett, K. S. Ryder, J.-C. Moutet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2695 (1993).
- [91] B. Keita, D. Bouaziz, L. Nadjó, A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 279, 187 (1990).
- [92] T. Iyoda, M. Aiba, T. Saika, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, 87, 1765 (1991).
- [93] I. De Gregori, M. Carrier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, F. Bedioui, J. Devynck, *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, 88, 1567 (1992).
- [94] F. Bedioui, Y. Bouhier, C. Sorel, J. Devynck, L. Coche-Guérente, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Electrochim. Acta.*, 17, 2485 (1993).
- [95] P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 228, 273 (1987).
- [96] S. Basak, K. Rajeshwar, M. Kaneko, *Anal. Chem.*, 62, 1407 (1990).
- [97] J. Wang, Z. Sun, Z. Lu, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 310, 269 (1991).
- [98] Q-X. Zhou, L. L. Miller, L. R. Valentine, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 261, 147 (1989).
- [99] T. Shimidzu, A. Othani, T. Ioda, K. Honda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1415 (1986).
- [100] P. Burgmayer, R. Murray. *J. Phys. Chem.*, 88, 2515-2521 (1984).
- [101] R. A. Bull, F. R. Fan, A. J. Bard. *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1636-1638 (1983).
- [102] R. Noufi, D. Tench, L. F. Warren, *This Journal.*, 127, 2310 (1980).
- [103] T. Skotheim, I. Lundstrom, J. Prejza, *ibid.*, 128, 1625 (1981).
- [104] R. Noufi, A. J. Frank, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1849 (1981).
- [105] A. J. Frank, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, 150, 673-678 (1983).
- [106] O. Ingans, I. Lundstrom, *Synth. Met.*, 21, 13 (1987).
- [107] Etna-Mint. fr
Le site des métaux et alliages monétaires.
- [108] G. Bokovay, *Division des produits minéraux non ferreux.*, 7-8 (Novembre 1997).
- [109] Y. Vesbade, *Tech d'ingénieur M 5 (M 1610-14)* 1982.
- [110] J. Grilliant, *Corpus.* 13, 9-11.

- [111] M. Pourbaix, A. Gouthier, Atlas d'équilibre électrochimique.
- [112] B. McCutcheon, Division des produits minéraux non ferreux., 13-15 (Novembre 1997).
- [113] L. Coche, thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1987).
- [114] R. W. Murray, Electroanalytical Chemistry, Vol 13, A. J. Bard, ed.,
Marcel Dekker, New York (1984).
- [115] L. R. Faulkner, Chem. Ing. News., 62, 28 (1984).
- [116] R. F. Lane, A. T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77, 1401 (1973).
- [117] B. F. Watkins, J. R. Dehling, E. Kariret, L. L. Miller,
J. Am. Chem. Soc., 97, 3549 (1975).
- [118] P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray, Anal. Chem., 47, 1882 (1975).
- [119] A. Merz, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 3222 (1978).
- [120] R. J. Nowak, F. A. Schultz, M. Umana, R. Lam, R. W. Murray,
Anal. Chem., 52, 315 (1980).
- [121] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller,
J. Am. Chem. Soc., 97, 3549 (1975).
- [122] A. R. Guadalupe, H. D. Abruna, anal. Chem., 57, 142 (1985).
- [123] N. W. Espenscheid, A. R. Ghatak-Roy, R. B. Moode III, R. M. Penner,
M. N. Szentirmay, C. R. Martin, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 82, 1051 (1986).
- [124] E. Steckhan, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25, 683 (1986).
- [125] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant,
J. Electroanal. Chem., 87, 39 (1978).
- [126] J. Leddy, A. J. Bard, J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem., 187, 205 (1985).
- [127] J. Schreurs, E. Barendrecht, Recl. Trav. Chem. Pays-Bas., 103, 205 (1984).
- [128] A. Zouaouia, O. Stéphan, A. Ourari, J.-C. Moutet,
J. Electrochimica Acta., 46, 49-58 (2000).
- [129] F. Beck, Int. Chem. Eng., 19, 1 (1979).
- [130] J- C. Moutet, Org. Prep. Proc. Int., 24, 309 (1992).
- [131] J. M. Chapuzet, A. Lasia, J. Lessard, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.),
Electrocatalysis, Wiley-VCH, New York., 155-196 (1998).
- [132] F. D. Popp, H. P. Schultz, Chem. Rev., 62, 19 (1961).
- [133] S. Ono, T. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 26, 11 (1953).
- [134] M. A. Casadei, D. Pletcher, Electrochim. Acta., 33, 117 (1978).
- [135] L. L. Miller, L. Christensen, J. Org. Chem., 43, 2059 (1978).

- [136] M. J. Lain, D. Pletcher, *Electrochim. Acta.*, 32, 109 (1987).
- [137] B. Sakurai, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 28, 93 (1955).
- [138] G. Belot, S. Desjardins, J. Lessard, *Tetrahedron Lett.*, 25 5347 (1984).
- [139] B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martel, J. Lessard, *Can. J. Chem.*, 73, 846 (1995).
- [140] A. Bryan, J. Grimshaw, *Electrochim. Acta.*, 42, 13 (1997).
- [141] P. Dabo, B. Mahdavi, H. Ménard, J. Lessard, *Electrochim. Acta.*, 42, 1457 (1997).
- [142] M. J. Lain, D. Pletcher, *Electrochim. Acta.*, 32, 99 (1987).
- [143] M. J. Lain, D. Pletcher, *Electrochim. Acta.*, 32, 109 (1987).
- [144] B. Sakurai, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 28, 93 (1955).
- [145] T. Chiba, M. Okimoto, H. Nagai, Y. Takata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 719 (1983).
- [146] T. Osa, T. Matsue, A. Yokozawa, T. Yamada, M. Fujihira, *Denki Kagaku.*, 53, 104 (1985).
- [147] M. Fujihira, A. Yokozawa, H. Kinoshita, T. Osa, *Chem. Lett.*, 1089 (1982).
- [148] T. Osa, T. Matsue, A. Yokozawa, T. Yamada, *Denki Kagaku*, 52, 629 (1984)
et 54, 484 (1986).
- [149] A. Zouaoui, J.-C Moutet, *J. Electrochimica Acta.*, 46, 4035-4041 (2001).
- [150] C. Lamy, J.-M. Léger, F. Garnier, H. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 3, Wiley, Chichester, (1997).
- [151] R. Gangopadhyay, A. De, *Chem. Mater.*, 12, 608 (2000).
- [152] M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 124 (1998).
- [153] F. T. A. Vork, L. J. J. Janssen, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta.*, 31, 1569 (1986).
- [154] G. K. Chandler, D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 16, 62 (1986).
- [155] S. Holdcroft, B. L. Funt, *J. Electroanal. Chem.* 240, 89 (1988).
- [156] D. J. Strik, N. F. De Rooij, M. Koudelka-Hep, M. Ul-mann, J. Augustynski, *J. Appl. Electrochem.*, 22, 922 (1992).
- [157] A. Leone, W. Marino, B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 438 (1992).
- [158] I. M. F. De Oliveira, J.-C. Moutet, S. Hamar-Thibault, *J. Mater. Chem.*, 2, 167 (1992).
- [159] R. N. Dominey, N. S. Lewis, J. A. Bruce, D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 467 (1982).
- [160] J. A. Bruce, T. Murahashi, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 86, 1552 (1982).
- [161] D. J. Harrison, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 88, 3932 (1984).

- [162] R. A. Simon, T. E. Mallouk, K. A. Daube, M. S. Wrighton,
Inorg. Chem., 24, 3119 (1985).
- [163] (a) C. J. stalder, S. Chao, D. P. Summers, M. S. Wrighton,
J. Am. Chem. Soc., 105, 6318 (1983),
(b) C. J. stalder, S. Chao, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 106, 3673 (1984).
- [164] L. Coche, J.-C. Moutet, J. Electroanal. Chem., 224, 112 (1987).
- [165] I. M. F. De Oliveira, Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I, 1992.
- [166] L. Coche, J.-C. Moutet, J. Am. Chem. Soc., 109, 6887 (1987).
- [167] L. Coche-Guérente, B. Ehui, D. Limosin, J.-C. Moutet, J. Org. Chem., 55, 5905 (1990).
- [168] A.J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications,
Ed, Masson., (1983).
- [169] M. Machtinger, R. Molina, Techniques de l'Ingénieur,
Méthodes Electrochimiques, Coulométrie., P2185, 1-16 (4-1978).
- [170] C. Gabrielli, Techniques de l'Ingénieur, Méthodes Electrochimiques,
Mesures d'Impédances., P2210, 1-18 (4-1994).
- [171] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *ibid.*, 4, 1 (1970).
- [172] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel,
C. L. Stevens, Chimie Organique, Ed, McGraw-Hill, Paris., (1976).

Résumé

Ce travail consiste en la préparation et en l'analyse des propriétés électrochimiques d'un matériau composite obtenu sur une électrode de carbone vitreux à partir d'un poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], dans lequel est incorporé un métal de transition sous forme de microparticules (Cu^{2+} , Ni^{2+}), et ce, en vue de son utilisation comme matériau d'électrode en électrocatalyse. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance. L'analyse d'une même électrode sur laquelle, ont été fait, plusieurs opérations successives de trempage, de réduction, et d'oxydation, montre que les propriétés physicochimique de l'électrode modifiée obtenu restent inchangée même après plusieurs opérations, suggérant, ainsi, une bonne stabilité du matériau composite obtenu, ce qui rend possible son application comme matériau d'électrode pour l'électrosynthèse de certains composés organiques.

Mots-clés: polypyrrole- matériau composite- métaux de transition- voltampérométrie cyclique- spectroscopie d'impédance.

Abstract

This work consist to the preparation and the analysis of the electrochemical properties of a composite material obtained on glass carbon electrode modified by a poly [acid 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoic], in which incorporated a transition metal (Cu^{2+} , Ni^{2+}) from of microparticles, for its use as electrode material in electrochemistry. The process of electrodeposition and the characterization of material of electrode obtained were examined by cyclic voltamperometry and impedance spectroscopy. The analysis of the same electrode on which, were made, several successive operations of immersion, reduction, and oxidation, shows that the physicochemical properties of the modified electrode obtained remain unchanged even after several operations, suggesting a good stability of composite material obtained, which makes possible its application like material of electrode material for the electrosynthesis of some organic compounds.

Key-words: polypyrrole- composite material- transition metal- cyclic voltammetry- impedance spectroscopy.

ملخص

هذا العمل يحتوي على كيفية تحضير و دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمادة المركبة من بولي بيرول/CV، حيث تتغلغل فيها شوارد المعدن (Cu^{2+} , Ni^{2+}) من أجل استعماله كحافز كهربائي (اليكتروكتاليز). نستعمل في هذه الدراسة الفولتيمترية الحلقية و طريقة طيف الممانعة. فحص هذا الإلكترود المتغاير الذي نطبق عليه عدة عمليات متتالية من الغطس، إرجاع و أكسدة لهذه الشوارد تبين بأن الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهذا المسرى المغاير تبقى ثابتة حتى بعد تكرار العملية، و هذا يوحي إلى أن المادة المركبة المتحصل عليها تبقى ثابتة و بالتالي يمكن استعمالها كإلكترود لتركيب بعض المواد العضوية.

كلمات المفتاحية: البولي البيروول- المادة المركبة- المواد الانتقالية- الفولتيمترية الحلقية- طريقة طيف الممانعة.