

THÈSE

Présentée par

M^{me} Souâd MOKRANE épouse SOUALAH

A l'Université Ferhat Abbas- Sétif

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

Filière : Génie des procédés

Option : Génie électrochimique

.....

**Mise au point de matériaux à base de polypyrrole (PPy) :
Etude de leur comportement électrochimique et leur activité
électrocatalytique par suite de leur modification avec des
nanoparticules de platine.**

.....

Soutenue le 22 octobre 2008 devant le jury :

.....

ZERROUAL Larbi , Professeur, Université F. Abbas, Sétif	Président
MAKHLOUFI Laïd, Professeur, Université A. Mira, Béjaïa	Rapporteur
ALONSO-VANTE Nicolas, Professeur, Université de Poitiers, France	Co-Rapporteur
SAIDANI Boualem, Professeur, Université A. Mira, Béjaïa	Examineur
NAAMOUNE Farid, Professeur, Université F. Abbas, Sétif	Examineur
CHELALI Nacereddine, Professeur, Université de Bordj Bou Arreridj	Examineur

Ce travail a été effectué entre le Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP), équipe Corrosion-Electrochimie (Université de Béjaïa), et le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, équipe Electrocatalyse (Université de Poitiers).

Je remercie Monsieur Laïd Makhloufi, Professeur à l'Université de Béjaïa, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et proposé ce sujet de thèse. Qu'il veuille bien accepter ma sincère considération et le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Nicolas Alonso-Vante, Professeur à l'Université de Poitiers et co-responsable de l'équipe Electrocatalyse. Qu'il sache toute l'estime que je lui porte pour son humanisme, sa gentillesse, sa disponibilité, son soutien de tous les instants ainsi pour la patience avec laquelle il a su me transmettre une partie de son grand savoir scientifique et avoir dirigé ce travail avec passion et une grande application. Un gros merci à son épouse Cristina et à ses enfants pour l'accueil qu'ils m'ont réservé à chacune de leurs nombreuses invitations dans leur domicile et le soutien qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout au long de mes séjours à Poitiers.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Jean-Michel Léger, Directeur de Recherche au CNRS de l'Université de Poitiers et responsable de l'équipe Electrocatalyse, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, de m'avoir considéré comme membre à part entière dans son équipe et surtout pour sa gentillesse.

Je tiens aussi à remercier plus particulièrement Boualem Saidani, Professeur et Doyen de la faculté de la Technologie de l'Université de Béjaïa, pour son aide constante, ses encouragements et l'honneur qu'il me fait en faisant partie du jury.

J'exprime ma reconnaissance aux Messieurs les membres de jury, Nacerddine Chelali, Professeur à l'Université de Bordj Bou Arreridj, Farid Naamoune, Professeur à l'Université de Sétif et Larbi Zerroual, Professeur à l'Université de Sétif, pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à ce travail en acceptant d'en être les examinateurs.

Cette thèse a bénéficié d'une bourse de dix huit mois, accordée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, que je souhaite également remercier.

Je voudrais adresser également mes remerciements à Madame Françoise Hahn, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a guidé lors des expériences en spectroscopie.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du LMTGP, équipe d'Electrochimie-Corrosion (Université de Béjaïa), Hassiba, Houa, Lila, Linda (bis), Rachid et Razika, pour leur amitié et leurs encouragements permanents. Mais aussi les collègues au LACCO, équipe d'Electrocatalyse, Hervé Huser Maître de conférences à l'Université de Poitiers, Arturo, Cyril, Gwenaëlle, Jérémy, Laure, Barthélémy et Yongjun, auprès desquels j'ai trouvé un excellent esprit de coopération et une ambiance de travail très chaleureuse.

Je ne peux manquer d'exprimer ma gratitude à la famille Chadli pour leur soutien permanent et à mes amies Sonia, Marianne, Nadia, Ilhem et Razika pour tous les bons moments de détente qu'elles m'ont offerts, chacune à sa façon, durant mon séjour à Poitiers.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à mes parents et à toute ma famille, pour avoir cru en moi et soutenu tout au long de ces années d'études. Sans eux rien n'aurait été possible.

Je voudrais terminer en remerciant Ahcène, pour avoir été à mes côtés, pour avoir su trouver les mots justes pour m'encourager, me remonter le moral dans les moments d'échec et d'incertitudes, pour sa disponibilité et pour sa patience. Je voudrais lui exprimer ici tout l'amour que je lui porte.

Sans oublier mes filles Lydia et Anaïs, mes portes bonheur, qui illuminent ma vie avec leurs merveilleux sourires, ce travail leur est dédié.

Table des matières

Introduction	7
Chapitre 1 : Revue bibliographique	11
I. Piles à combustible	13
I.1. Principe de fonctionnement	14
I.2. Les combustibles pour pile	14
II. Oxydation électrocatalytique des molécules organiques sur le platine en milieu acide.....	17
II.1. Oxydation du monoxyde de carbone (CO).....	17
II.2. Oxydation électrocatalytique du méthanol (CH ₃ OH).....	19
II.3. Oxydation électrocatalytique de l'acide formique (HCOOH).....	20
III. Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)	21
III.1. Aspect thermodynamique.....	21
III.2. Aspect cinétique	23
III.3. Réduction de l'oxygène sur le platine.....	24
IV. Matériaux pour les réactions électrocatalytiques	27
IV.1. Préparation de catalyseurs nanostructurés	27
IV.1.1. Méthode colloïdale.....	28
IV.1.2. Méthode par micro-émulsion	29
IV.1.3. Méthode carbonyle.....	31
V. La dispersion des catalyseurs : un polymère conducteur pour matrice de dispersion.....	32
V.1. Le contexte de cette étude	32
V.2. Quelques rappels sur les polymères conducteurs électroniques.....	33
V.2.1. Caractéristiques de base	33
V.2.2. Synthèse et propriétés du polypyrrole	36
V.2.2.1. Synthèse du polypyrrole.....	36
V.2.2.2. Propriétés électrochimiques du polypyrrole.....	39
V.2.3. Synthèse et propriétés de la polyaniline	40
V.2.4. Synthèse et propriétés des composites à base des polymères conducteurs	42
V.3. L'utilisation des polymères conducteurs comme matrice de dispersion des particules métalliques	45

V.3.1. Polymères conducteurs synthétisés par voie électrochimique	45
V.3.2. Polymères conducteurs synthétisés par voie chimique	46
Chapitre 2 : Méthodes et dispositifs de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques	49
I. Techniques de caractérisation physico-chimique	51
I.1. La Microscopie Electronique à Transmission (MET)	51
I.2. L'analyse par Dispersion d'Energie de rayons X (EDX)	52
I.3. La Diffraction des Rayons X (DRX)	52
I.4. Analyse élémentaire.....	54
I.5. Infrarouge à transformée de Fourier	54
I.6. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG).....	54
II. Mesures Electrochimiques.....	55
II. 1. Techniques expérimentales.....	55
II.1.1. La voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel	55
II.1.1.2. La chronoampérométrie.....	56
II.2. Les dispositifs expérimentaux	56
II.2.1. Cellule électrochimique	56
II.2.2. Electrode tournante à disque (ETD)	57
II.2.2.1. Profil de concentration au voisinage de l'électrode : couche de diffusion	58
II.2.2.2. Calcul du courant cinétique et le nombre d'électrons échangés par la méthode Koutecky-Levich	59
II.2.2.3. Calcul de la pente de Tafel	61
II.2.3. Electrode à disque et anneau tournants (EDAT)	61
II.3. Préparation des électrodes	64
III. Spectroscopie infrarouge de réflexion <i>in situ</i> à transformée de Fourier	65
III.1. Principe des techniques de spectroscopie infrarouge de réflexion.....	65
III.1.1. La technique SPAIRS.....	65
III.1.2. La technique SNIFTIRS	66
III.2. La cellule spectroélectrochimique.....	66
III.3. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	67
III .4. Acquisition et traitement des données.....	68
III.5. Méthode de calcul des spectres	68
IV. Préparation des électrodes de travail.....	69

V. Solution électrolytique	69
VI. Mesures électrochimiques d'oxydation de CO adsorbé (ou « CO-stripping »).....	69
Chapitre 3: Préparation et caractérisation des polymères conducteurs.....	71
I. Préparation des polymères conducteurs par voie chimique.....	73
I.1. Polymérisation du polypyrrole (PPy).....	73
I.1.1. Synthèse du polypyrrole en présence du surfactant.....	73
I.2. Polymérisation de l'aniline	74
I.3. Synthèse des composites PPy-Carbon Vulcan XC-72.....	75
II. Caractérisation physique des supports polymériques.....	75
II.1. Analyse élémentaire	75
II.1.1. Polypyrrole	75
II.1.2. Polyaniline	76
II.1.3. Composite Polypyrrole/Carbone (PPy/C)	77
II.2. Spectroscopie IR et Raman.....	77
II.2.1. Polypyrrole	77
II.2.2. Polyaniline	79
II.2.3. Composites (PPy/C)	80
II.3. Diffraction des rayons X.....	81
II.4. Analyse Thermogravimétrique	83
II.4.1. Polypyrrole et polyaniline	83
II.4.2. PPy-Surfactants	85
II.4.3. Composites PPy/C	86
III. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique.....	87
III.1. Etude de la stabilité électrochimique	87
III.1.1. Polypyrrole	87
III.2.1. Polyaniline.....	88
III.2. Variation de la vitesse de balayage	90
III.3. Etude de l'activité catalytique des polymères catalytiques.....	92
III.3.1. Dans la réaction de réduction de l'oxygène.....	92
III.3.2. Oxydation du CO, CH ₃ OH.....	95

Chapitre 4: Synthèse et caractérisation du platine nanostructuré supporté sur polymères conducteurs..... 97

I. Préparation des catalyseurs à base de platine par voie carbonyle.....	99
I.1. Dianions carbonyle $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$	100
I.2. Dépôt du catalyseur sur substrat	102
I.3. Imprégnation sur le substrat.....	102
II. Caractérisation des polymères modifiés par le platine nanostructuré	104
II. 1. Microscopie Électronique à Transmission (MET)	104
II.1.1. Nanoparticules de platine dispersées dans PPy à 20 % en masse	104
II.1.2. Nanoparticules de platine dispersées dans PPy à 50 % en masse	107
II.1. 3. Nanoparticules de platine dispersées dans PPy synthétisés en présence de surfactant à 20% en masse	108
II.1.4. Nanoparticules de platine à 20 % en masse dispersées dans PANi.....	109
II.1.5. Nanoparticules de platine à 20 % en masse dispersées dans les composites PPy/C	109
II.1.5.1. Pt/11%PPy/C	110
II.1.5.2. Pt/28%PPy/C	110
II.1.5.3. Pt/35%PPy/C	111
II.1.5.4. Pt/50%PPy/C	111
II.1.6. Calcul de la dispersion.....	112
II.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	114
II.2.1. 20%Pt/C.....	114
II.2.2. 20%, 50%Pt/PPy	116
II.2.3. 20%Pt/PAni	117
II.2.4. 20%Pt/PPy-Surfactants.....	117
II.2.5. 20%Pt/Composites (PPy/C).....	119
II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	121
II.4. Analyse IR	123

Chapitre 5: Caractérisation électrochimique des polymères conducteurs modifiés par le platine nanostructuré 125

I. Platine supporté sur Vulcan XC-72	127
I.1. Catalyseur 20%Pt/C	127
II. Platine supporté sur polypyrrole (PPy).....	129
II.1. Catalyseur 20%Pt/PPy.....	129
II.1.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique et impédance électrochimique	129

II.1.2 Oxydation électrochimique du CO sur 20%Pt/PPy	134
II.1.2.1. Etude par voltammétrie cyclique	134
II.1.2.2. Etude du CO-stripping par spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à transformée de Fourier	136
a- Mesures SPAIRS	136
b- Mesures SNIFTIRS	145
II.2. Catalyseur 50%Pt/PPy	147
II.2.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique	147
II.2.2. Oxydation électrochimique du CO sur 50%Pt/PPy	149
II.3. Catalyseurs 20%Pt/PPy-DBSNa et 20%Pt/PPy-TTAB (PPy synthétisé en présence de surfactants)	150
II.3.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique	150
II.3.2. Oxydation du CO sur 20%Pt/PPy-DBSNa	152
III. Platine supporté sur polyaniline (PAni)	152
III.1. Catalyseur 20%Pt/PAni	152
III.1.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique	152
III.1.2. Oxydation électrochimique du CO sur 20%Pt/PAni	153
IV. Platine supporté sur composites polypyrrole / Vulcan XC-72 (PPy/C)	155
IV.1. Catalyseurs 20%Pt/PPy/C	155
IV.1.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique	155
IV.1.2. Oxydation électrochimique du CO sur 20%Pt/PPy/C	157
Chapitre 6 : Etude de l'activité electrocatalytique des électrodes vis-à-vis de réduction de l'oxygène	165
I. Réduction de dioxygène sur 20%Pt/PPy	161
II. Réduction de dioxygène sur 50%Pt/PPy	163
III. Réduction de dioxygène sur 20%Pt/VulcanXC-72	166
IV. Réduction de l'oxygène sur 20%Pt/composite(C/PPy)	167
IV.1. Electrode tournante à disque (ETD)	167
IV.2. Electrode tournante à disque et anneau (ETDA)	171
V. Réduction de l'oxygène sur PPy	172
Conclusion	175
Références bibliographiques	179

Introduction

La nécessité de promouvoir des sources d'énergie silencieuses et non polluantes a orienté de nombreuses recherches vers le développement des piles à combustible. Ces générateurs électrochimiques permettent la production d'électricité à partir d'un combustible (hydrogène, méthanol ou acide formique) et d'un comburant (généralement le dioxygène de l'air). L'une de ses caractéristiques principales provient du fait qu'elle peut fonctionner tant qu'elle est alimentée en combustible, contrairement aux accumulateurs qui, une fois déchargés, nécessitent une période de recharge électrique avant de pouvoir être utilisés de nouveau. Les catalyseurs les plus actifs pour la réduction de l'oxygène sont à base de platine [1,2], et permettent donc également l'oxydation du méthanol. Le crossover produit donc un "court-circuit chimique" par l'introduction de méthanol dans le compartiment cathodique. Ce court-circuit se traduit par la dépolarisation de la cathode, et donc une diminution de la tension et de la puissance de la pile. Aussi, on observe l'apparition de surtensions anodiques qui sont dues principalement à la présence de produits poisons (intermédiaires de réaction) fortement adsorbés à la surface des électrodes du platine, seul métal capable d'adsorber puis de dissocier la molécule de méthanol.

Le monoxyde de carbone adsorbé a clairement été identifié comme le responsable majeur de cet empoisonnement [3-5]. Dans le but de remédier à ces deux problèmes majeurs, plusieurs travaux de recherche ont été menés afin de trouver l'électrode modèle.

L'idée de cette étude est donc de travailler sur un électrocatalyseur constitué de nanoparticules synthétisés par voie carbonyle [6], qui est une voie originale permettant d'obtenir des particules de platine ou alliages nanodivisées, avec un diamètre n'accédant pas 3nm. Ces catalyseurs obtenus, il faut les utiliser le plus efficacement possible. Cela signifie donc de s'approcher des conditions que l'on peut rencontrer en catalyse hétérogène dite classique, c'est-à-dire offrir aux molécules que l'on veut oxyder ou réduire le maximum de sites catalytiques. Autrement dit, il faut s'approcher, avec une électrode, d'un schéma tridimensionnel que l'on rencontrerait en catalyse hétérogène en solution. La solution retenue consiste à disperser ces catalyseurs dans une matrice tridimensionnelle conductrice. Cette matrice sera constituée par un polymère conducteur électronique, le polypyrrole et la polyaniline, déposés sur un substrat inerte (carbone vitreux). Ainsi nous espérons aussi bénéficier de la synergie entre les propriétés électrocatalytiques du métal platine et des propriétés électrochimiques du polymère conducteur.

[1] A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, *Fuel Cells*, 2, **2002**, 109.

[2] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, 495, **2001**, 134.

[3] N. Alonso-Vante, "Handbook of fuel cells", Ed.s W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger, vol. 2, part 5, **2003**, 534-543.

[4] B. Beden, C. Lamy, J.-M. Léger dans « Modern Aspects of Electrochemistry », Ed. par J. O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, Plenum Press, New York, vol. 22, **1992**, 97.

[5] W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 408, **1996**, 141.

[6] S. Mokrane, L. Makhloufi, N. Alonso-Vante, *J. Solid State Electrochem.*, 12, **2008**, 569-574.

Afin de mettre en relief l'apport de ce polymère conducteur, en l'occurrence le polypyrrole, en tant que matrice de ces nanoparticules, nous avons mis au point une série de composites constitués de carbone Vulcan et de polypyrrole à différentes proportions.

Les polymères conducteurs (tels que le polypyrrole ou la polyaniline) sont très utilisés dans le domaine de l'électrocatalyse où des particules métalliques peuvent y être incorporées. L'intérêt de leur utilisation comme support de métaux en catalyse est lié à leurs propriétés conductrices, et leurs propriétés rédox. De plus, certains polymères conducteurs présentent des propriétés acido-basiques ainsi que des propriétés d'échanges d'ions qui peuvent être avantageusement mises à profit pour une utilisation en milieu aqueux. La synthèse de ces polymères a été conduite par voie chimique afin d'obtenir une poudre, qui sera ensuite immergée dans la solution contenant le complexe de platine. L'imprégnation de ces complexes et le traitement de ces matériaux sous hydrogène permet l'obtention d'un électrocatalyseur chargé à 20% en masse en platine avec des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques très intéressantes.

Ce travail expérimental s'articule comme suit :

Nous faisons tout d'abord un point sur l'état des connaissances sur le sujet d'étude (analyse bibliographique).

Après avoir fait un inventaire des techniques expérimentales que nous avons mises en œuvre pour les besoins de cette étude, nous aborderons la présentation des résultats obtenus.

Ils concernent, dans un premier temps, une caractérisation physico-chimique et électrochimique des supports à base de polymères. Leurs comportements vis-à-vis de l'oxydation des petites molécules organiques (CO, CH₃OH,...) et la réduction de l'oxygène moléculaire.

La seconde partie des résultats, concerne la modification de ces supports polymériques par le platine nanostructuré. Une étude plus détaillée sera suivie sur le matériau de polypyrrole chargé à 20% en masse en platine, où il sera question également du suivi de l'étude de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier.

Enfin, il sera question d'étudier le comportement et l'activité électrocatalytique de tous ces matériaux dans la réaction de réduction du dioxygène qui sera menée sur une électrode à disque tournant et sur une électrode à disque et anneau tournants.

Chapitre 1 : *Revue bibliographique*

Cette revue bibliographique a pour but de cadrer le sujet et de donner un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique du sujet traité.

Dans un premier temps une brève revue est abordée sur les piles à combustible, ensuite l'oxydation du CO, produit poison de l'oxydation du méthanol, entre autres, dans les piles à combustibles sera décrite. Le CO est également utilisé comme molécule sonde pour le platine. Une étude détaillée est portée sur la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire, réaction test de l'électroactivité des catalyseurs mis au point.

Enfin une synthèse bibliographique est menée sur le thème des polymères conducteurs, en particulier le polypyrrole qui sert de matrice de dispersion pour les catalyseurs.

I. Piles à combustible

Un des domaines de l'électrocatalyse est la mise au point de piles à combustible. Ces dernières sont, de nos jours, d'actualité du fait des problèmes liés à l'environnement. Elles permettent en effet la conception de véhicules « verts » car elles sont autonomes, non polluantes et théoriquement silencieuses. Les progrès réalisés permettent d'envisager un bel avenir pour la pile à combustible dans de nombreux domaines et en particulier le transport. De fonctionnement silencieux et non ou peu polluant selon le combustible utilisé, son rendement est supérieur à celui d'un moteur diesel ou à essence. De plus, son alimentation en continu à partir d'un réservoir de combustible fait de ce système le premier concurrent des batteries rechargeables.

La pile à combustible est un système de conversion de l'énergie qui permet de transformer l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. Il est nécessaire que l'oxydation du combustible soit réalisée séparément de la réduction du comburant (communément l'oxygène moléculaire) afin d'utiliser les électrons échangés pendant la réaction dans un circuit électrique extérieur connecté aux bornes de la pile.

Du fait que les réactifs doivent réagir séparément, la pile à combustible est composée de deux compartiments dans lesquels sont réalisés l'oxydation ou la réduction des composés chimiques, séparés par un électrolyte (milieu conducteur ionique pur). Ce principe a été découvert en 1839 par Sir William Robert Grove [7-9] qui mit en évidence la présence d'un courant électrique notamment en réalisant une électrolyse de l'eau aux bornes de plusieurs piles à combustible en série. Les premières applications ne seront vraiment développées qu'à partir des années cinquante avec les programmes spatiaux américains. Depuis, on cherche à développer des piles de puissance significative pour atteindre une production industrielle visant le marché de l'automobile et celui de la production d'électricité stationnaire.

Le développement des piles à combustible a fait naître des systèmes pouvant fonctionner avec de nombreux combustibles différents et dans des conditions de température allant de l'ambiante à plusieurs centaines de degrés. Pour les systèmes portables, les piles utilisées doivent fonctionner dans des conditions proches des conditions ambiantes. Dans ce cas, les systèmes les plus adaptés sont les piles à membrane échangeuses de protons utilisant l'hydrogène en tant que combustible (appelées PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ou le méthanol (la pile est alors nommée DMFC pour Direct Methanol Fuel Cell) comme combustibles et l'oxygène comme comburant. Pour ces systèmes, il est nécessaire de recourir à des catalyseurs afin de

[7] W. R. Grove, *Phil. Mag.* S.3, 14, **1839**, 127.

[8] W. R. Grove, *Phil. Mag.* S.3, 15, **1839**, 287.

[9] W.R. Grove, *Phil. Mag.* S.3, 21, **1842**, 417.

réaliser séparément l'oxydation ou la réduction des réactifs. Le premier catalyseur utilisé fut le platine, et il est encore largement utilisé pour l'électrocatalyse dans les PEMFC et les DMFC.

I.1. Principe de fonctionnement

La conversion de l'énergie chimique de la combustion en énergie électrique est réalisée suivant l'équation $\Delta G = -nFE$ dans laquelle E est la force électromotrice de la pile, F la constante de Faraday égale à 96500 Coulomb et n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

I.2. Les combustibles pour pile

Le combustible idéal est l'hydrogène, car il conduit aux puissances spécifiques les plus élevées et la pile ne rejette que de l'eau dans l'atmosphère. Cependant, la production d'hydrogène à partir de différents combustibles (électrolyse de l'eau, reformage d'alcools, de charbon, de gaz naturel ou d'hydrocarbures, ...) peut conduire à la production associée de dioxyde de carbone CO₂ (gaz à effet de serre). De plus, le vaporeformage de différents combustibles est une réaction compliquée, conduisant à la production de différents composés (H₂, O₂, CO₂..., CO). Le monoxyde de carbone CO est un poison des catalyseurs, si bien que le gaz de reformage doit subir un certain nombre de traitements (réaction du gaz à l'eau haute température et basse température, oxydation sélective, méthanation sélective, ...).

Le méthanol est sans conteste le combustible le plus étudié et celui qui potentiellement répond le mieux aux impératifs économiques. Le méthanol peut être en effet utilisé de deux manières dans une pile à combustible : soit comme vecteur d'hydrogène, obtenu par reforming, avant d'être introduite dans une pile H₂/O₂, soit directement comme combustible au sein d'une pile qui sera alors appelée pile au méthanol à combustion directe (abréviation DMFC pour Direct Methanol Fuel Cell). Un tel système présenterait l'avantage de ne nécessiter ni reformeur, ni système de stockage lourd et volumineux (comme actuellement dans le cas de l'hydrogène embarqué).

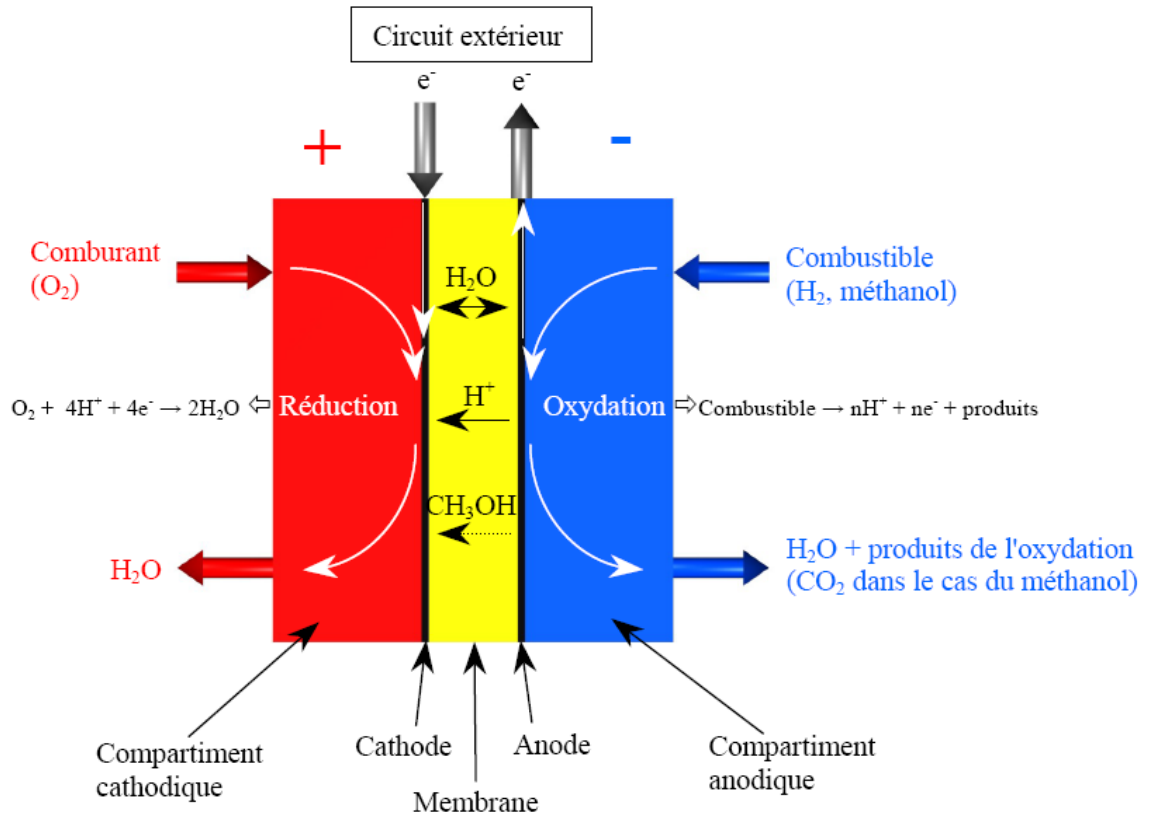
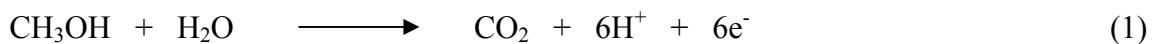


Figure 1 : Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC ou DMFC)

Malgré cela, la pile à oxydation directe de méthanol reste à un stade de développement plus en amont. Nombre de difficultés persistent dans l'amélioration des performances de tels systèmes. La nécessité d'utiliser un électrolyte acide pose le problème de la corrosion des catalyseurs. Cela restreint le choix des matériaux qui, en plus d'être performants, doivent être stables en milieu acide. Ces catalyseurs sont similaires à l'anode et à la cathode et sont à base de platine.

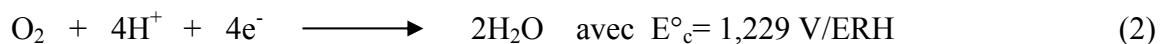
Dans le cas d'une DMFC :

- le combustible est oxydé à l'anode selon le schéma suivant :



Le potentiel standard de cette réaction est $E^\circ_a = 0,016 \text{ V/ERH}$

- le dioxygène, le comburant, est réduit à la cathode



- le bilan de la pile s'écrit donc:



avec $E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 1,213 \text{ V/ERH}$

Il est possible de calculer le rendement théorique réversible de la réaction $\varepsilon_{\text{rév}}$. Une pile à combustible, qui n'est pas régie par le cycle de Carnot (contrairement au cas d'un moteur à combustion thermique), a un rendement énergétique réversible :

$$\varepsilon_{\text{rév}} = \frac{W_e}{-\Delta H} = \frac{nFE^\circ}{-\Delta H} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (4)$$

avec : $\Delta H = -726 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (enthalpie standard de la réaction)

W_e : travail électrique

Il en résulte finalement, à 25°C : $\varepsilon_{\text{rév}} = 96,7 \%$

Malgré les potentialités d'utilisation de la DMFC pour la technologie portable, le méthanol est toxique par ingestion et par forte inhalation (risque de perte de la vue). Présentant une grande solubilité dans l'eau, il est également polluant pour les nappes phréatiques. De plus, les sources à partir desquelles le méthanol est produit sont nombreuses (biomasse, sous-produits de l'industrie pétro-chimique, gaz naturel) mais sont tarissables car elles proviennent principalement de combustibles fossiles. La pile à oxydation directe d'éthanol (DEFC) paraît donc à plus long terme une source autonome d'énergie alternative à la pile alimentée directement au méthanol.

L'oxydation de l'éthanol est une réaction multi-étapes nécessitant le transfert d'un nombre important d'électrons. Celui-ci s'élève à 12 électrons par molécule d'éthanol, alors qu'il n'est que de 6 pour l'oxydation du méthanol. Le mécanisme d'oxydation est donc complexe, conduisant à la présence de nombreux intermédiaires adsorbés et entraînant la formation de sous-produits autres que le produit final (CO_2). Le mécanisme de réaction, notamment sur le platine, métal suffisamment stable et actif en milieu acide pour permettre l'adsorption et l'oxydation de l'éthanol, a pu être élucidé grâce à l'intervention et la combinaison de différentes méthodes (électrochimiques ou physico-chimiques).

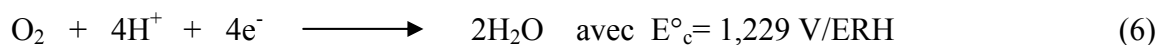
Dans le cas d'une DEFC :

- le combustible est oxydé à l'anode selon le schéma suivant :

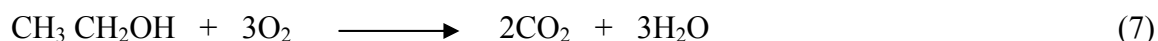


Le potentiel standard de cette réaction est $E^\circ_a = 0,084 \text{ V/ERH}$

- le dioxygène, le comburant, est réduit à la cathode



- le bilan de la pile s'écrit donc:



$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 1,145 \text{ V/ERH.}$$

$\Delta G^\circ = -1326 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (le nombre d'électrons échangés $n = 12$).

$\Delta H = -1367 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (enthalpie standard de la réaction)

Il en résulte finalement, à 25°C : $\varepsilon_{\text{rév}} = 97 \%$, ce rendement réversible théorique de la DEFC est peu éloigné de celui de la DMFC.

II. Oxydation électrocatalytique des molécules organiques sur le platine en milieu acide

II.1. Oxydation du monoxyde de carbone (CO)

L'électrooxydation de CO est l'une des réactions importante dans la conversion énergétique des combustibles à un atome de carbone. En effet au cours de l'oxydation de ces combustibles comme le méthanol, CO se forme par dissociation et s'adsorbe fortement à la surface formant ainsi une espèce poison. La réaction globale s'écrit :



Elle met en jeu l'étape suivante :



Où OH_{ads} traduit l'oxydation partielle du métal :



Sur le platine, qui est probablement le métal le plus étudié [10-12], l'oxydation du monoxyde de carbone ne commence qu'à 0,6 V/ERH. C'est une réaction complexe qui se traduit sur un voltammogramme par de nombreux pics sur un domaine de potentiels dépendant du potentiel et du temps d'adsorption ainsi que de la concentration de CO dissous dans la solution électrolytique [13,14], il y a compétition entre deux réactions :

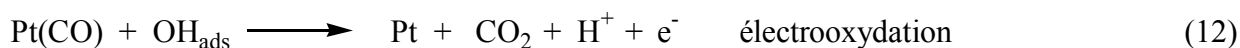
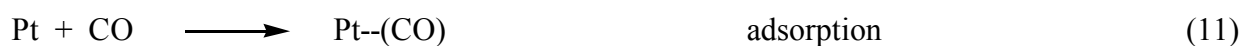
[10] G. Garcia, J.A. Silva-Chong, O. Guillen-Villafuerte, J.L. Rodriguez, E.R. Gonzalez, E. Pastor, *Catalysis Today* 116, **2006**, 415.

[11] S. Park, S. A. Wasileski, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 9719.

[12] F. Maillard, E. R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 599, **2007**, 221.

[13] S.A. Bilmes, N.R. De Tacconi, A.J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.*, 164, **1984**, 129.

[14] J. Sobkowski, A. Czerwinski, *J. Phys. Chem.*, 89, **1985**, 265.



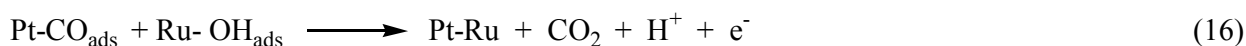
Kunimatsu et coll. [15,16] ont étudié ce phénomène par spectroscopie infra rouge *in situ* et ont observé des bandes de CO différentes en fonction de la région de potentiel auquel le monoxyde de carbone a été adsorbé.

Trois types d'espèces CO ont pu être identifiés en fonction des sites cristallographiques : CO_L lié linéairement, CO_P (ponté) lié entre deux sites et CO_M multilié. D'après Collas et coll. [17], CO_P est présent pour un taux de recouvrement faible alors que CO_L prédomine à un taux de recouvrement élevé, ce que l'on peut expliquer par les réactions suivantes :



Cependant, selon le potentiel et/ou le taux de recouvrement, d'autres configurations peuvent être considérées. Par exemple, Ikezawa et coll. [18] pensent qu'une partie de la surface peut être recouverte par des espèces CO adsorbées dans une position horizontale sur deux atomes de platine adjacents. De telles espèces seront donc inactives en spectroscopie infra-rouge, ce qui expliquerait le fait qu'on ne les détecte pas.

Sur le ruthénium et sur le platine-ruthénium, le changement le plus marquant par rapport au platine est le décalage du début de l'oxydation de CO vers les potentiels d'électrode plus négatifs. Même si l'adsorption de CO pour former une monocouche est aussi facile sur Ru et Pt, la formation de OH_{ads} sur Ru à de faibles potentiels d'électrode induit une surtension plus petite (environ 0,25 V(ERH)) pour l'oxydation de CO. Sur Pt-Ru, la nature des sites d'adsorption peut être précisée [19-21] la réaction (14) devient alors :



Les espèces oxygénées provenant de l'eau s'adsorbent facilement sur le ruthénium et oxydent ainsi plus aisément le monoxyde de carbone adsorbé sur le platine, libérant de ce fait les

[15] K. Kunimatsu, W.G. Golden, H. Seki, M.R. Philpott, *Langmuir*, 1, **1985**, 245.

[16] K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J. Gordon II, M.R. Philpott, *Langmuir*, 2, **1986**, 464.

[17] N. Collas, B. Beden, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 186, **1985**, 287.

[18] Y. Ikezawa, H. Saito, H. Fujisawa, S. Tsuji, G. Toda, *J. Electroanal. Chem.*, 240, **1988**, 281.

[19] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 617.

[20] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, 39, **1994**, 1825.

[21] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J. -M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 444, **1998**, 41.

sites électrocatalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène moléculaire à des potentiels plus négatifs.

Le monoxyde de carbone n'est pas toujours considéré comme molécule organique mais plutôt comme intermédiaire ou un produit de la plupart des réactions mettant en jeu de petites molécules organiques oxygénées (CH₃OH, HCHO, HCOOH). Dans ce cas le CO réagit comme un poison des surfaces catalytiques compte tenu de la facilité avec laquelle CO est formé et adsorbé. Cette molécule est utilisée comme molécule sonde pour l'activité électrocatalytique des électrodes métalliques [22].

II.2. Oxydation électrocatalytique du méthanol (CH₃OH)

Le méthanol est l'une des molécules les plus étudiées en électrochimie si l'on s'en réfère aux revues récentes disponibles sur le sujet [22-25] d'une part pour son intérêt dans le développement des piles à combustible, d'autre part, à cause de sa structure simple, c'est une molécule souvent choisie comme molécule modèle pour comprendre le mécanisme de réaction.

Globalement, il est admis que l'oxydation du méthanol passe par deux étapes-clé :

- l'adsorption et la dissociation du méthanol sur le catalyseur,
- la réaction d'espèces oxygénées (issues de l'eau) avec les espèces intermédiaires adsorbées menant à la production de CO₂.

Peu de matériaux sont capables de permettre l'adsorption du méthanol. En milieu acide, seuls les catalyseurs à base de platine, dans l'état actuel des connaissances, se sont montrés stables et actifs.

Depuis quelques années, des progrès significatifs ont donc été réalisés dans la compréhension de la réaction d'électrooxydation du méthanol. Le principal point qui se dégage, et qui nous intéresse dans cette étude, est que le responsable de l'empoisonnement progressif de l'électrode de platine est le CO adsorbé, simplement et doublement lié à la surface.

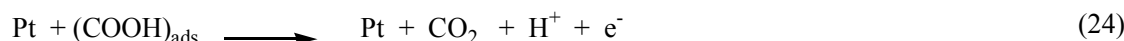
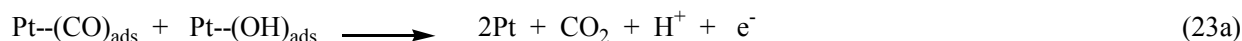
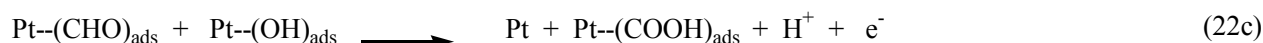
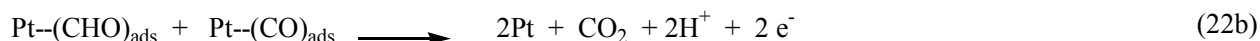
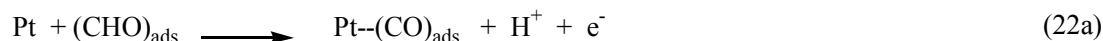
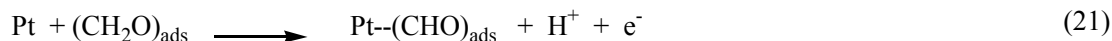
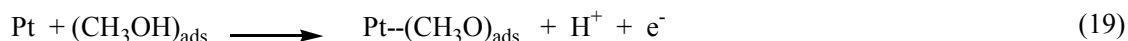
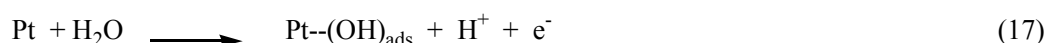
Les étapes du mécanisme proposé sont comme suit [4] :

[22] B. Beden, C. Lamy, N.R. De Tacconi, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 35, **1990**, 691.

[23] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, 461, **1999**, 14.

[24] T. Yajima, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 2654.

[25] Q. Lu, B. Yang, L. Zhuang, J. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 1715.



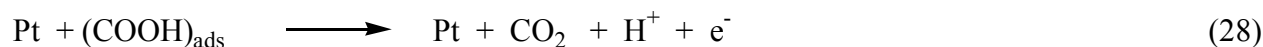
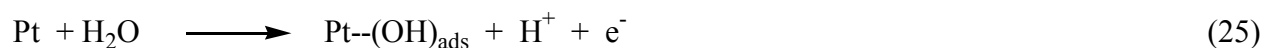
Nous pouvons noter la formation de l'intermédiaire réactif $(\text{CHO})_{\text{ads}}$.

Soit $(\text{CHO})_{\text{ads}}$ est oxydé en $(\text{CO})_{\text{ads}}$ (réaction 22a) conduisant à la formation d'espèces poisons, ou alors $(\text{CHO})_{\text{ads}}$ est oxydé soit directement en CO_2 (réaction 22b), soit par l'intermédiaire de $(\text{COOH})_{\text{ads}}$ (réaction 22c) qui est ensuite oxydé en CO_2 (réaction 24). L'espèce poison peut être oxydée en CO_2 , soit directement (réaction 22a), soit par l'intermédiaire de $(\text{COOH})_{\text{ads}}$ (réaction 22b suivie de la réaction 23).

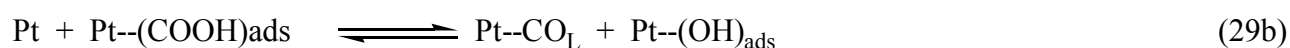
II.3. Oxydation électrocatalytique de l'acide formique (HCOOH)

Toujours dans le but d'élucider le mécanisme de l'oxydation du méthanol, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés à l'oxydation de l'acide formique. Le platine est aussi un bon électrocatalyseur en milieu acide mais le rhodium et le palladium sont aussi très efficaces. Si tous les auteurs sont d'accord sur le fait que COOH_{ads} est un intermédiaire réactif de la réaction, il a fallu attendre le développement de la spectroscopie infra-rouge *in situ* pour affirmer que l'espèce CO_{ads} était bien l'espèce poison [26]. Un mécanisme de l'oxydation de l'acide formique sur platine en milieu acide peut être proposé :

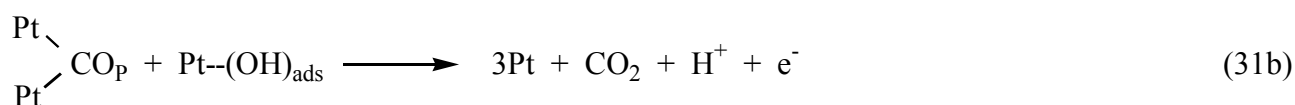
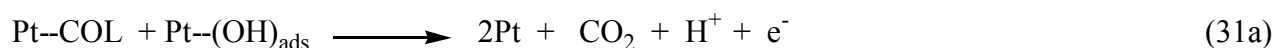
[26] B. Beden, A. Bewick et C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 148, **1983**, 147; 150, **1983**, 505.



La formation des espèces poisons, CO_L et CO_P , peut être résumée par les réactions suivantes :



et leur oxydation par :



III. Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)

La réduction de l'oxygène a été abondamment étudiée sur différents matériaux d'électrode, en milieux acide et basique, depuis les années soixante pour des applications telles que l'électrolyse chlore-soude [27], les piles métal-air [28, 29] et les piles à combustible [30].

III.1. Aspect thermodynamique

La réduction de l'oxygène peut produire différentes espèces dont l'eau et le peroxyde d'hydrogène, selon le nombre d'électrons échangés.

[27] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 2823.

[28] X. Wang, P. J. Sebastian, M. A. Smit, H. Yang, S. A. Gamboa, *J. Power Sources*, 124, **2003**, 278.

[29] E. J. Rudd, D. W. Gibbons, *J. Power Sources*, 47, **1994**, 329.

[30] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, "Piles à combustible", *Techniques de l'ingénieur*, D5, **2000**, D3-340.



Le peroxyde d'hydrogène formé peut à son tour être réduit en eau et il n'est alors qu'un intermédiaire réactionnel de la réduction à 4 électrons.

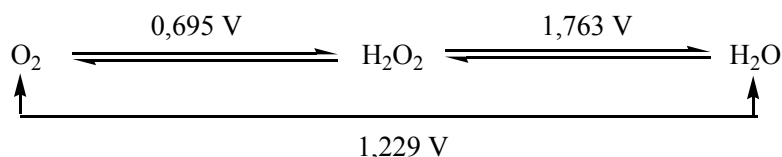


Figure 2 : Potentiels standard des équilibres de l'oxygène avec l'eau et le peroxyde d'hydrogène [31]. Les potentiels sont donnés par rapport à l'ERH.

Les énergies libres de formation de chacune de ces espèces sont données dans le tableau 1 et permettent de calculer les potentiels standard de la réduction de l'oxygène en chacun de ces deux produits (Figure 2).

Tableau 1 : Constantes thermodynamiques de formations de l'oxygène et des produits de sa réduction.

Espèce	Etat standard	$\Delta G_{formation}^0$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta H_{formation}^0$ kJ.mol ⁻¹	S^0 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
O ₂	Gaz, 1 bar	0	0	205,3
H ₂ O ₂	Liquide	-237,2	-285,8	69,91
H ₂ O	1 mol.L ⁻¹ , aqueux	-134,1	-191,2	143,9

Cependant, la réduction de l'oxygène en eau est une réaction irréversible quelle que soit la voie de réaction, ce qui entraîne de fortes surtensions d'activation. La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (dite réduction à deux électrons) est généralement favorisée. Le passage du peroxyde d'hydrogène à l'eau fait intervenir des intermédiaires réactionnels instables nécessitant une augmentation de l'énergie libre due à la rupture de la liaison O–O. De même la réduction directe de l'oxygène en eau nécessite la rupture de cette liaison, le plus souvent via une adsorption dissociative. Il est donc nécessaire de réaliser cette réduction sur un catalyseur

[31] J. P. Hoare, "oxygen", in *Standard Potentials in Aqueous Solution*, A. J. Bard, R. Parson, J. Jordan (eds.), New York and Basel, **1985**, 49.

limitant les surtensions de la réaction et favorisant une adsorption dissociative de l'oxygène pour permettre une réduction directe à 4 électrons.

III.2. Aspect cinétique

Les équilibres thermodynamiques de la figure 2 décrivent la base du chemin réactionnel représenté sur la figure 3 [32]. Dans cette version simplifiée du schéma complet de Wroblowa et coll. [33], O_2 , et $O_{2,ads}$ correspondent respectivement à l'oxygène dissout en solution et adsorbé à la surface du catalyseur. La plupart des études cinétiques n'utilisent pas le schéma complet [34-37] et ignorent l'étape d'adsorption de l'oxygène, la réaction de réduction se déroule alors sur l'espèce $O_{2,ads}$. Cette approximation permet de calculer les constantes de vitesse (k_i) par des mesures réalisées sur une électrode tournante à disque anneau.

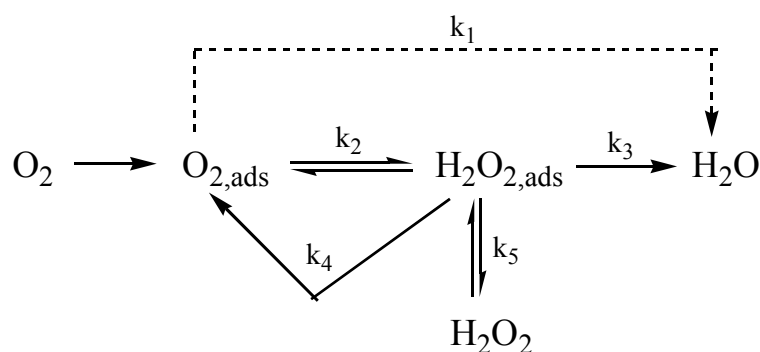


Figure 3 : Chemin réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène [32].

Les méthodes de mesure sur une électrode tournante à disque anneau permettent en effet d'obtenir (en un seul voltampérogramme) la proportion de peroxyde d'hydrogène produit par rapport à l'eau, mais également les constantes de vitesse de chacune des étapes de la réduction [32].

Cependant, pour mener à bien le calcul des constantes de vitesse des étapes de la réaction de réduction de l'oxygène, l'hypothèse simplificatrice consistant à ignorer la phase adsorbée est indispensable. Or la cinétique de cette réaction est très dépendante de la cinétique d'adsorption de l'oxygène sur le catalyseur. C'est pourquoi la réduction de l'oxygène est également caractérisée

[32] N. M. Marković, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, 45, **2002**, 117.

[33] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, 69, **1976**, 195.

[34] R. C. M. Jakobs, L. J. J. Janssen, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, 30, **1985**, 1085.

[35] N. M. Marković, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, 45, **2002**, 117.

[36] F. Van Den Brink, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, 175, **1984**, 279.

[37] J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 127, **1980**, 1506.

par ses paramètres électrochimiques qui peuvent être obtenus sur électrode à disque tournant par le tracé des droites de Tafel ou l'application de l'équation de Koutecky-Levich.

Les grandeurs obtenues par ces méthodes sont les densités de courant liées à la diffusion des espèces et à leur adsorption, les densités de courant cinétique et de courant d'échange de la réaction et le nombre total d'électrons échangés pendant la réaction (utilisation de la méthode de Koutecky-Levich [33,38-40], tandis que les pentes des droites de Tafel renseignent sur le mécanisme d'adsorption et la nature des étapes limitantes [41]. Ces méthodes permettent de qualifier la cinétique de réaction sur un catalyseur et de déterminer son activité électrocatalytique. Tout ceci est détaillé dans le chapitre 2.

Selon les chemins réactionnels de la réduction de l'oxygène, deux groupes de catalyseurs se distinguent : les catalyseurs sur lesquels la réduction de l'oxygène est réalisée uniquement via l'intermédiaire peroxyde d'hydrogène (c'est le cas de l'or tant en milieu acide que basique [42,43]) appartiennent au premier groupe. Quant à ceux capable de catalyser la réduction directe de l'oxygène en eau parallèlement à sa réduction faisant intervenir H₂O₂, ils appartiennent au deuxième groupe (le platine en fait partie).

III.3. Réduction de l'oxygène sur le platine

Le platine est le catalyseur présentant la meilleure activité pour la réduction de l'oxygène tant en milieu acide que basique. Tout d'abord il appartient au deuxième groupe de catalyseur [44,45] et catalyse donc la réduction directe de l'oxygène en eau, et il possède des propriétés de surface facilitant l'adsorption des molécules d'oxygène. Par ailleurs, il présente une grande stabilité en milieu acide et en présence d'oxygène car il convient de rappeler que le milieu dans lequel se déroule la réduction de l'oxygène est très oxydant et peut irréversiblement détériorer les propriétés de surface de matériaux catalytiques moins nobles.

Cependant, malgré cette activité catalytique, la réduction de l'oxygène sur le platine reste une réaction lente et irréversible. Elle débute, en milieu acide, aux alentours de 1 V / ERH ce qui constitue une surtension d'au moins 200 mV. De plus, cette irréversibilité complique l'étude des constantes cinétiques de la réduction dans la mesure où les densités de courant d'échange mesurées sont de l'ordre de 10⁻⁵ à 10⁻⁷ mA.cm⁻² [37], ce qui empêche toute mesure des densités

[38] F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta*, 47, **2002**, 3431.

[39] C. Coutanceau, M. J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 46, **2000**, 579.

[40] S. Dong, Q. Qiu, *J. Electroanal. Chem.*, 314, **1991**, 223.

[41] H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 1938.

[42] M. Bonnemay, C. Bernard, G. Magner, M. Savy, *Electrochim. Acta*, 16, **1971**, 537.

[43] R. W. Zurilla, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 125, **1978**, 1103.

[44] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 114, **1967**, 1107.

[45] J. C. Huang, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 126, **1979**, 736.

de courant au voisinage du potentiel d'équilibre [46]. La cinétique doit donc être établie dans un domaine de potentiel pour lequel les densités de courant sont suffisamment importantes pour être mesurées, et les mesures sont donc réalisées hors équilibre en passant par des modèles réactionnels simplifiés (figure 4).

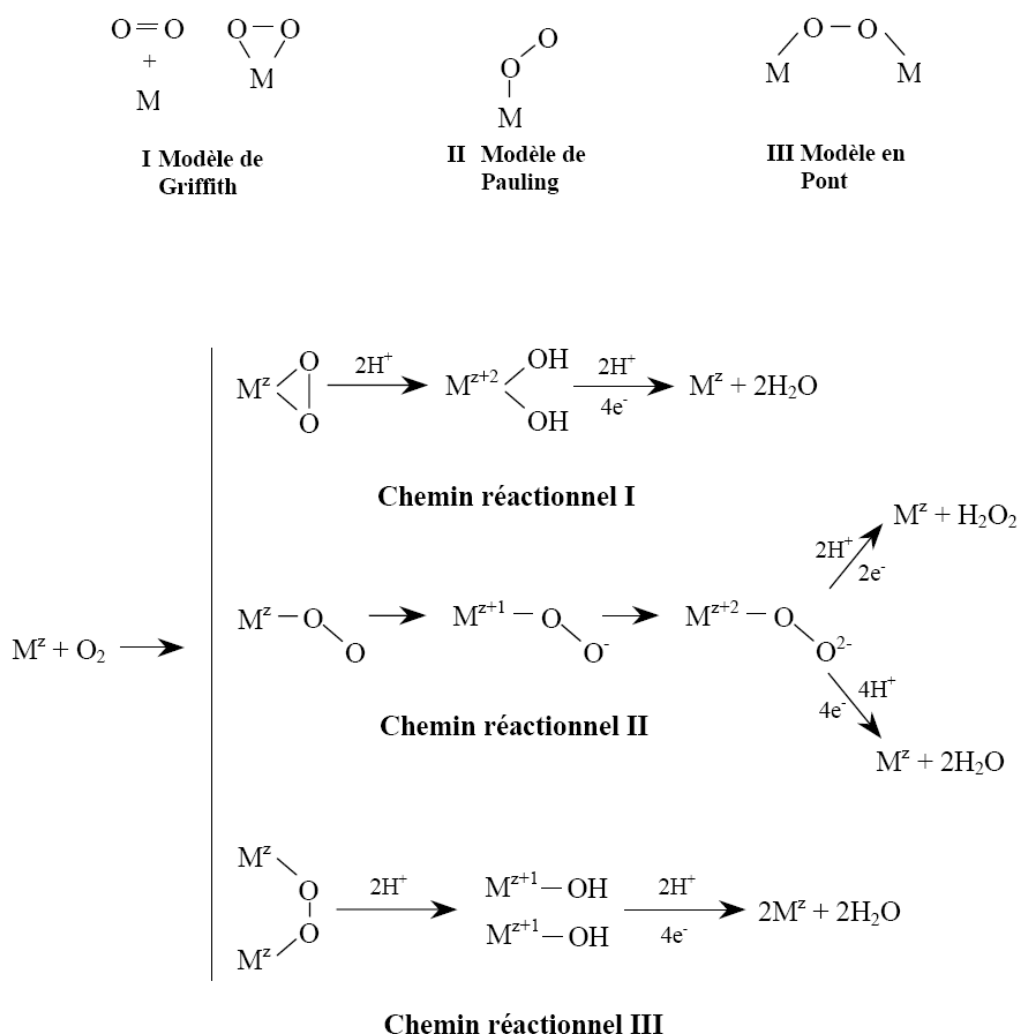


Figure 4: Chemins réactionnels possibles en fonction du mode d'adsorption de l'oxygène sur le catalyseur. (Modèle d'adsorption de Pauling : [47] et modèle d'adsorption de Griffith : [48])

Les étapes considérées lors de l'étude du mécanisme de réduction de l'oxygène sur le platine peuvent être résumées par une adsorption selon trois modèles possibles puis trois voies de réaction principales selon l'adsorption considérée (Figure 4). La réduction directe à 4 électrons est réalisée pour une adsorption pontée ou suivant le modèle de Griffiths et l'adsorption selon le

[46] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, Lj. M. Vracar, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, 32, **1987**, 129.

[47] L. Pauling, *Nature*, 203, **1964**, 182.

[48] J. S. Giffith, *Proc. Roy. Soc. A*, 235, **1956**, 23.

modèle de Pauling nécessite le passage par un intermédiaire peroxyde qui peut rester adsorbé (voie à 4 électrons) ou être libéré dans la solution (voie à 2 électrons).

La grande différence de potentiel entre l'oxydation de l'eau en oxygène et la réaction inverse (au moins 400 mV sur le platine) laisse supposer que l'état de surface ne doit pas être le même pour ces deux réactions, et que de fait, les chemins réactionnels dans le sens de la réduction de l'oxygène en eau n'est pas seulement l'inverse du chemin réactionnel dans le sens de l'oxydation de l'eau en oxygène [49] mais que ces deux réactions sont distinctes du point de vue cinétique. De plus, la surface du platine est très sensible aux espèces présentes en solution et aux prétraitements réalisés sur l'électrode (anodisation, pré réduction). Ainsi, pour une même mesure des paramètres cinétiques de la réduction de l'oxygène sur le platine, il est possible d'obtenir plusieurs résultats selon "l'historique" de l'électrode. Damjanovic et coll. [50] reportent également une forte dépendance du chemin réactionnel vis-à-vis de l'état de pureté de la solution et sont arrivés à la conclusion que pour une surface d'électrode de platine pré réduite dans une solution exempte d'impureté la réduction de l'oxygène se faisait sans intermédiaire peroxyde et que de ce fait la production de peroxyde d'hydrogène était réalisée sur un site affecté par des impuretés adsorbées.

Le platine utilisé pour l'électrocatalyse dans les piles à combustible se présente sous forme de nanoparticules. Elles sont le plus souvent modélisées sous forme de cuboctaèdres et présentent les plans cristallins (111), (110) et (100) du platine [51], c'est pourquoi de nombreuses études de la réduction de l'oxygène sont menées sur les faces Pt(hkl) de faibles indices d'une électrode monocristalline [30,52].

De part la difficulté de l'étude de la réduction de l'oxygène, le mécanisme de réduction de l'oxygène sur le platine reste à préciser, et pour cela, l'influence des facteurs mis en jeu dans la réduction de l'oxygène tels que le mécanisme d'adsorption de l'oxygène ou la structure du catalyseur doit être mieux déterminée. De plus, l'utilisation du platine dans les systèmes actuels apporte de nouvelles problématiques telles que, dans le cas de la DMFC, l'effet de la taille des nanoparticules de platine, toujours plus petites afin de réduire la masse de platine utilisée tout en conservant une surface catalytique suffisante, ou l'influence du "crossover" sur la réduction de l'oxygène.

[49] E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 128, **1981**, 160C.

[50] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 114, **1967**, 466.

[51] N. M. Marković, P. N. Ross, *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 4101.

[52] N. Marković, H. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 1591.

IV. Matériaux pour les réactions électrocatalytiques

Il existe différents types d'électrocatalyseurs : les métaux nobles, les alliages de métaux nobles, les oxydes métalliques et les complexes des métaux de transition.

Les travaux sur la réduction du dioxygène ont principalement portés sur les macrocycles de métaux de transition [53,54], les amas métalliques de type Ru_xSe_y [55,56] ainsi que sur des catalyseurs monométalliques ou bimétalliques à base de platine [55,57].

Dans le cas des macrocycles de métaux de transition, l'insertion de phthalocyanines tétrasulfonées de ruthénium, de palladium, de manganèse, de cobalt ou de fer au sein de polymères conducteurs permet d'obtenir une bonne activité vis à vis de la réduction du dioxygène, avec des densités de courant comparables à celles obtenues sur le platine, mais la réduction directe à quatre électrons a lieu pour des potentiels relativement plus faibles. Les amas métalliques de type Ru_xSe_y supportés sur carbone, ont montré une bonne activité, mais qui reste néanmoins inférieure à celle du platine dans le cas d'une PEMFC. Par contre, les catalyseurs bimétalliques à base de platine montrent des performances équivalentes, voire supérieures pour la réduction du dioxygène. Ceux-ci présentent, comme les précédents, l'intérêt d'une diminution de la quantité de platine utilisé, et donc une diminution du prix de revient des catalyseurs, sans pour autant avoir une perte d'activité.

IV.1. Préparation de catalyseurs nanostructurés

Il existe à ce jour diverses méthodes pour préparer des catalyseurs nanostructurés supportés multimétalliques. On distingue tout d'abord des voies de préparation qui utilisent comme précurseurs des sels métalliques et le principe de la coréduction sur un support. Il s'agit de la coimprégnation ou d'imprégnations successives [58], suivies d'une calcination-réduction, la méthode sol-gel [59]. La méthode colloïdale, comme celle développée par Bönemann et coll. [60], utilise des colloïdes comme précurseurs. Une autre approche de la préparation de

[53] O. El Mouahid, C. Coutanceau, E.M. Belgsir, P. Crouigneau, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 426, **1997**, 117.

[54] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, 577, **2005**, 223.

[55] A. Lewera, J. Inukai, W.P. Zhoua, D. Cao, H.T. Duonga, N. Alonso-Vante, A. Wieckowski, *Electrochim. Acta*, 52, **2007**, 5759.

[56] N. Alonso-Vante, S. Cattarin, M. Musiani, *J. Electroanal. Chem.*, 481, **2000**, 200.

[57] H. Yang, C. Coutanceau, J.-M. Léger, N. Alonso-Vante, C.Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 576, **2005**, 305.

[58] F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso, *App. Catalysis A : General*, 148, **1996**, 63.

[59] R. Gomez, V. Bertin, T. Lopez, I. Schifter, G. Ferrat, *J. Mol. Catalysis. A : Chemical*, 109, **1996**, 55.

[60] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jouben, B. Korall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, **1991**, 1312.

catalyseurs [61] supportés est d'utiliser comme précurseurs des complexes organométalliques ce qui permet de contrôler la composition atomique du catalyseur. On utilise alors l'imprégnation puis la dégradation de complexes bimétalliques variés pour préparer des catalyseurs nanodivisés bimétalliques [62]. La préparation par voie carbonyle est différente. La synthèse est à la base de la formation de complexes carbonyles. Longoni et Chini [63] rapportent dans les années 70 la synthèse de complexes de Pt carbonyles. Ces complexes ont déjà été testés comme précurseurs de matériau électrocatalytique à base de platine seul [1,6,64].

IV.1.1. Méthode colloïdale

Les matériaux nanostructurés, mono, bi ou trimétalliques, préparées à partir de solutions colloïdales, sont connus pour leurs propriétés catalytiques et ils sont étudiés dans le cadre de l'oxydation électrocatalytique de l'hydrogène en présence de CO depuis quelques années. Les catalyseurs de ce type les plus actifs dans le cadre de l'oxydation de l'hydrogène semblent être, parmi les bimétalliques et les trimétalliques respectivement, PtRu et PtRuW [65]. L'imprégnation de solutions colloïdales sur des supports conducteurs de grande surface active permet d'obtenir des particules nanostructurées, bien dispersées et homogènes et donc des électrodes présentant finalement de fortes activités pour de faibles charges métalliques.

La voie colloïdale [56,57-60] consiste à effectuer la coréduction de sels métalliques correspondant au catalyseur souhaité. Dans un premier temps, un agent réducteur, par exemple $N^+(C_nH_{2n+1})_4[BEt_3H]$, est préparé en mélangeant avec la bonne stoechiométrie $N^+(C_nH_{2n+1})_4Br^-$ et $K[BEt_3H]$ dans du tetrahydrofuran (THF).



Le $N^+(C_nH_{2n+1})_4Cl^-$, stabilisant les nanoparticules métalliques, agit comme surfactant qui prévient l'agglomération des particules métalliques.

[61] T. J. Schmidt, Z. Jusys, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, U. Endruschat, H. Bönnemann, *J. Electroanal. Chem.*, **501**, **2001**, 132.

[62] J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, J. L. G. Fierro, J. Sales, N. Homs, *J. Mol. Catalysis. A : Chemical*, **118**, **1997**, 101.

[63] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, **1976**, 7225.

[64] K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Enyo, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, **1991**, 1958.

[65] M. Götz, H. Wendt, *Electrochim. Acta*, **43**, **1998**, 3637.

Il existe un grand nombre de méthodes pour obtenir des colloïdes métalliques [66-68]. Les plus connus sont la synthèse de Bönneemann et coll. et la synthèse colloïdale électrochimique pour obtenir des matériaux destinés à des applications électrocatalytiques.

IV.1.2. Méthode par micro-émulsion

Le principe de cette méthode pour la préparation de catalyseurs métalliques est la technique d'imprégnation [69]. Un système de micro-émulsion avec une structure interne composée de petites gouttelettes est un des plus utilisés. Cette voie, dite « water-in-oil » [70-72], est d'intérêt particulier car elle consiste en une solution qui se compose de sortes de compartiments minuscules composés de la partie hydrophile de l'agent tensio-actif rempli avec de l'eau. Dans cette partie hydrophile, une certaine quantité de matériel hydrosoluble est dissoute, par exemple des sels de métaux de transition, qui servent alors de précurseurs aux particules métalliques finales. Par contre, ce système est très sensible à la température, du fait des propriétés physiques et chimiques de ses constituants. Ces préparations se font à basse température (<70°C). La solution de micro-émulsion est préparée en mélangeant les sels métalliques, un surfactant, de l'eau déionisée ainsi que de l'heptane, le tout sous une agitation constante. Parallèlement, une micro-émulsion contenant un agent réducteur (NaBH₄) est aussi préparée. Finalement, par mélange de ces deux micro-émulsions, les complexes métalliques sont réduits en particules de métal. Une représentation schématique du procédé est donnée en figure 5. En raison de la structure spécifique d'une micro-émulsion, celle-ci apparaît être un environnement approprié pour produire de petites nanoparticules métallique de distribution « étroite » aussi bien que les particules bimétalliques de composition contrôlée.

[66] H. Bönneemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.*, 520, **1996**, 143.

[67] H. Bönneemann, W. Brijoux, in *Active Metals - Preparation, Characterization, Applications*, A. Fürstner, Ed., VCH, Weinheim, Chap. 9, **1995**, 339-377.

[68] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, in *Active Metals - Preparation, Characterization, Applications*, A. Fürstner, Ed., VCH, Weinheim, Chap. 7, **1995**, 279-297.

[69] S. Eriksson, U. Nylen, S. Rojas and M. Boutonnet, *Appl. Catal. A: General*, 265, **2004**, 207.

[70] O.P. Yadav, A. Palmqvist, N. Cruise and K. Holmberg, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 221, **2003**, 131.

[71] X. Zhang, K.-Y. Tsang and K.-Y. Chan, *J. Electroanal. Chem.*, 571, **2004**, 1.

[72] L. Xiong and A. Manthiram, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 2323.

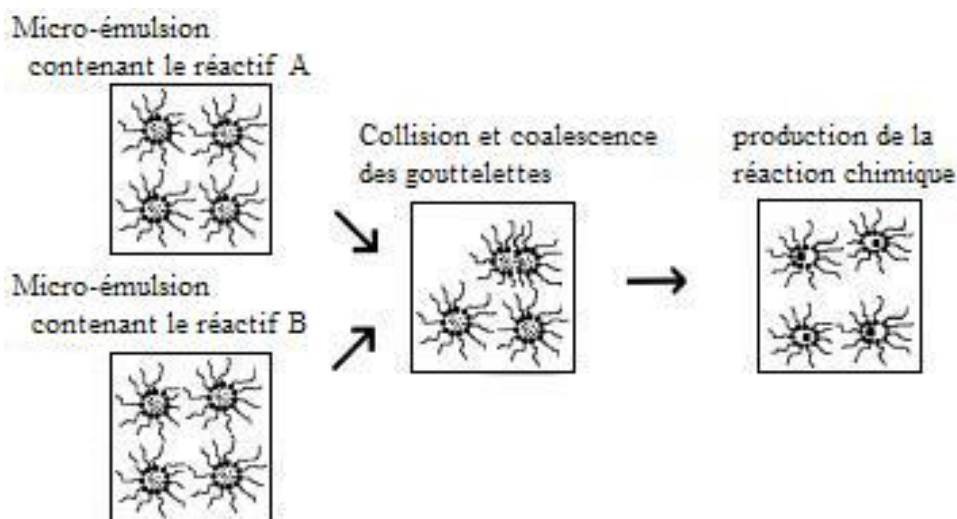


Figure 5 : Mode de préparation de particules par de micro-émulsion : mélange de deux micro-émulsions [68].

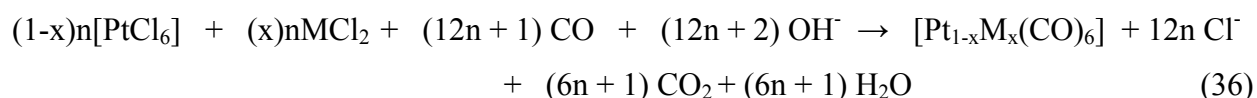
Dans le cas de synthèse de nanocatalyseurs à base de platine, la réaction se passe de la manière suivante : l'heptane et le surfactant sont mélangés et sont ajoutés à une solution aqueuse contenant le complexe de platine de manière à former une micro-émulsion. Puis l'on ajoute une seconde micro-émulsion contenant l'agent réducteur, en rapport molaire adéquat. Un fois ces deux solutions mélangées (voir figure 5) et après un certain temps de réaction, la réduction des espèces permet d'obtenir les particules de platine [73].



[73] H. H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Holmberg, D.O. Shah, *J. Colloid and Interface Science*, 241, **2001**, 104.

IV.1.3. Méthode carbonyle

La voie carbonyle, quant à elle, est la méthode utilisée pour synthétiser les électrocatalyseurs employés dans cette étude. Les complexes "carbonyles de platine" ont été développés par Longoni et Chini dans les années 70 [63], cette méthode a pour principe de synthétiser des nanoparticules en passant par l'intermédiaire de clusters "carbonyles". Elle consiste à faire réagir les sels métalliques des composants du catalyseur voulu avec la stoechiométrie adéquat en présence d'acétate de sodium, ceci sous atmosphère de CO et avec une agitation continue. Cette voie est peu utilisée malgré les perspectives intéressantes qu'elle présente [74-78]. L'un des avantages de la méthode carbonyle est la mise au point des catalyseurs bimétalliques Pt_x-M_y de composition contrôlée : le second métal M pouvant être le nickel, le cobalt ou autre métal de transition. De même, il est aussi possible de faire varier la teneur (x et y) de chacun des composants. En effet cette méthode de synthèse permet d'obtenir différents complexes carbonyles avec d'autres métaux que le platine, tel que le nickel. L'équation chimique générale pour la formation de clusters Pt_{1-x}-M_x devient donc, dans ce cas :



De plus, il est possible de faire varier la valeur de "n" en modifiant le protocole expérimental. Ceci va entraîner une variation du nombre d'unité triangulaire Pt₃(CO)₃(μ₂-CO)₃ qui vont s'empiler et donc jouer sur la taille finale des clusters formés. Une représentation schématique est donnée en figure 6.

[74] N. Alonso-Vante, *J. Chem. Phys.*, 93, **1996**, 702.

[75] O. Solorza-Feria, K. Ellmer, M. Giersig, N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta*, 39, **1994**, 1647.

[76] R. W. Reeve, P.A. Christensen, A. Hamnett, S.A. Haydock, S.C. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 3463.

[77] V. Le Rhun, N. Alonso-Vante, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 3, 2000, 333.

[78] N. Alonso-Vante, In *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, A. Wieckowski, E. R. Savinova, C.G. Vayen, Eds. Marcel & Dekker: New York, 931, **2003**.

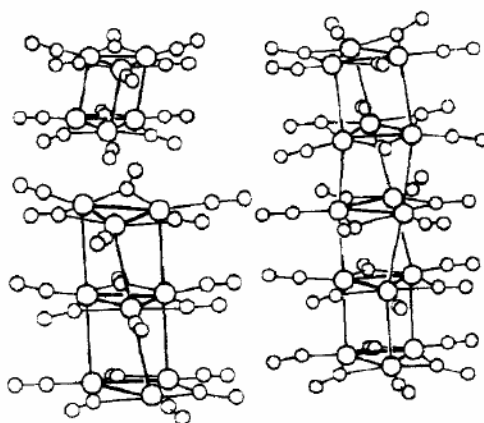


Figure 6 : Structures de $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ avec $n = 2, 3$ et 5 .

Ces complexes carbonyles sont ensuite réduits sous forme de nanoparticules. En outre, ils sont instables à l'air et se réduisent en présence de l'oxygène. Cette méthode de synthèse est expliquée en détail dans le chapitre 2.

V. La dispersion des catalyseurs : un polymère conducteur pour matrice de dispersion

V.1. Le contexte de cette étude

La dispersion des particules métalliques est une nécessité car elle contribue à une meilleure utilisation du matériau catalytique et permet une diminution des surtensions anodiques.

La présente étude s'inscrit dans la continuité d'autres études menées au sein des du laboratoire à propos de la modification des polymères conducteurs par des particules métalliques [79,80]. Nous pouvons aussi faire référence aux travaux menés sur l'oxydation des petites molécules organiques [81,82] ou sur la réduction de l'oxygène [83,84] sur des catalyseurs dispersés au sein d'un polymère conducteur électronique. Ces matériaux présentent généralement de hautes rugosités et se sont montrés, pour la plupart, inactifs vis-à-vis de la réaction étudiée. Ce paragraphe a pour objectif d'apporter dans un premier temps un éclairage succinct sur les principales propriétés des polymères conducteurs électroniques en général, et sur la polyaniline

[79] H. Hammache, *Thèse de Doctorat*, Université de Sétif, **2006**.

[80] R. Aitout, *Thèse de Doctorat*, Université de Béjaia, **2006**.

[81] A. Lima, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2000**.

[82] H. Laborde, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **1992**.

[83] C. Lamy, J.-M. Léger, F. Garnier, dans *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol. 3, **1997**, 472-496.

[84] C. Coutanceau, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **1994**.

et le polypyrrole en particulier. Une seconde partie aborde l'utilisation de ces polymères comme matrice de dispersion pour des particules métalliques.

V.2. Quelques rappels sur les polymères conducteurs électroniques

V.2.1. Caractéristiques de base

Les polymères conducteurs électroniques ont révélé leur intérêt en 1977, lorsque H. Shirakawa, McDiarmid et coll. [85,86] exposèrent un polymère organique, le polyacétylène, à des vapeurs de diiode. Ils montrèrent ainsi qu'il était possible de réaliser un dopage de type p sur le polymère avec un oxydant comme l'iode, en faisant augmenter la conductivité du matériau de 13 décades. Cette découverte d'une extrême importance a suscité de nombreuses recherches ont débouché par la suite sur la synthèse de nouveaux polymères conducteurs avec des activités plus ou moins grandes. Parmi les familles génériques possibles, on trouve surtout des polymères contenant des cycles aromatiques susceptibles d'être oxydés pour former des liaisons à électrons π fortement délocalisés. Les polymères conducteurs les plus étudiés sont les dérivés du polypyrrole, du polythiophène et de la polyaniline.

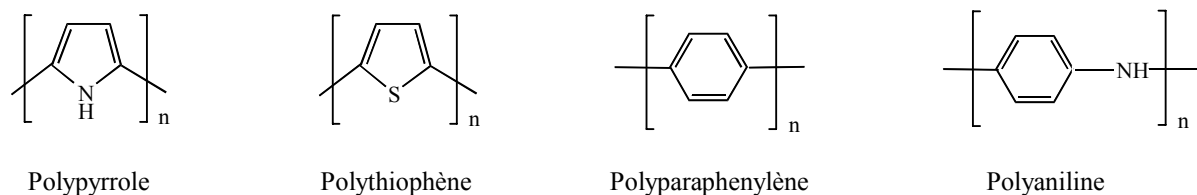


Figure 7 : représentation générique de quelques polymères conducteurs électroniques.

On parle souvent, par abus de langage, de polymères conducteurs. En fait, il conviendrait de parler de polymères conducteurs intrinsèques, par opposition aux conducteurs polymères extrinsèques. En effet, certains polymères sont rendus conducteurs par insertion au sein de leur matrice de particules métalliques ou de carbone.

Dans le cas des polymères conducteurs intrinsèques, que nous nous contenterons d'appeler désormais des polymères conducteurs, il existe une alternance de simple et de doubles liaisons. Ces matériaux présentent des propriétés électroniques les distinguant des polymères classiques. L'alternance de simples et doubles liaisons fait de ces polymères des systèmes π conjugués. Si l'on oxyde ou réduit le polymère, on introduit une charge (+) ou (-) dans le système π conjugué. On procède ainsi au dopage du polymère. La conjugaison du système π

[85] H. Shirakawa, E.J. Louis, A. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 578, **1977**.

[86] R. Kaner, A. MacDiarmid, *Pour la science*, Avril 1988.

permet le mouvement de la charge en présence d'un champ électrique. On obtient alors un comportement quasi-métallique du point de vue électrique.

Les polymères conducteurs peuvent être réduits ou oxydés ; on dit aussi que l'on peut les doper. Ils peuvent de ce fait se présenter dans deux états :

- Un état dopé, stade dans lequel le polymère est sous une forme oxydée ou réduite (chargée) et pendant lequel un contre ion aussi appelé dopant, s'insère dans la matrice du polymère, le rendant conducteur.
- Et un état dédopé, dans lequel le polymère se trouve dans un état neutre et perd son caractère conducteur. Pour conserver l'électroneutralité de l'édifice macromoléculaire, le dopant doit quitter la matrice du polymère. Cela est possible si le dopant est de petite taille et peut diffuser dans le polymère. Dans le cas contraire, un contre-ion, présent dans le milieu électrocatalytique, vient assurer l'électroneutralité de l'édifice en s'insérant dans la matrice du polymère.

Le dopage peut se présenter sous deux formes :

- Le dopage de type n, correspondant à une réduction du polymère. Il s'agit de l'injection d'électrons dans la bande de conduction du polymère (autrement dit dans l'orbitale anti-liante du système conjugué). Le dopant est alors un cation.

- Le dopage de type p, correspondant à une oxydation du polymère. Il s'agit de la perte d'électrons de la bande de valence du polymère (autrement dit dans l'orbital liante du système conjugué). Le dopant est alors un anion.

Dans le cas simple où le contre-ion peut s'insérer et se désinsérer de la matrice du polymère, le dopage intervient selon le schéma suivant :



y : taux de dopage du polymère M^+ , A^- : contre-ions.

On parle de « dopage » de polymères, par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques (classiques), même si, le processus chimique et le phénomène physique engendré sont très différents. Le dopage des polymères conducteurs est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère qui peut être effectué soit par voie électrochimique, soit par exposition à des gaz, soit en solution contenant des espèces oxydantes (type p) ou réductrices (type n). Lorsqu'une charge est introduite dans la chaîne du polymère, elle engendre une déformation de la chaîne due au fort couplage électron-phonon. Le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un électron (ou un trou) délocalisé comme le montre la figure 8. Pour compenser l'apparition d'une charge

sur le squelette macromoléculaire conjugué, la neutralité du système est assurée par l'insertion d'un contre ion au voisinage de la chaîne. Contrairement au dopage des semi-conducteurs classiques, celui-ci est réversible et facilement contrôlable.

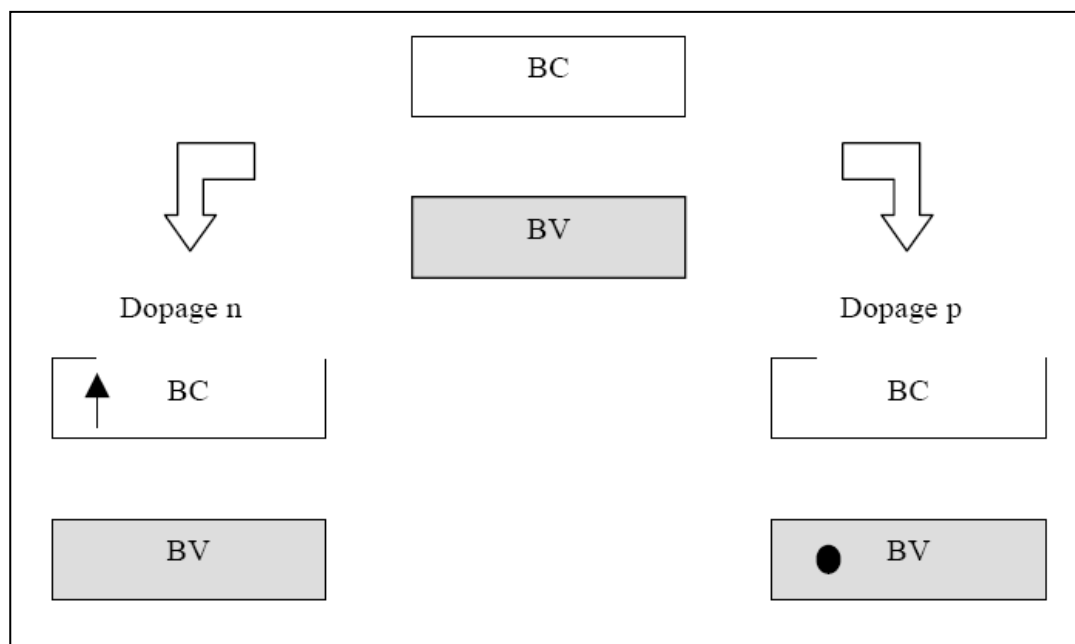


Figure 8 : Dopage des polymères conducteurs.

La conductivité que le dopage confère à ces polymères peut s'étendre sur une large plage de valeurs. Elle dépend bien sûr de la nature du polymère et du taux de dopage, mais aussi, entre autre de la nature du dopant, des conditions de synthèse ou encore de température. A titre d'exemple, dans des conditions toutes particulières de synthèse et de stockage, des valeurs de conductivité de l'ordre de plusieurs centaines, voire du millier de siemens par centimètre ($S.cm^{-1}$) ont été mesurées sur du polyacétylène [87]. Néanmoins, ces hautes valeurs de conductivité résultent d'une grande régularité structurale du polymère et dans des conditions courantes de synthèse et d'utilisation, les polymères conducteurs n'atteignent pas des valeurs de conductivité proches de celles des métaux usuels comme le cuivre. Les polymères conducteurs usuellement utilisés ont une conductivité de l'ordre de quelques $S.cm^{-1}$ à quelques dizaines de $S.cm^{-1}$ comme le montre la figure 9.

[87] S. Curran, A. Stark-Hauser, S. Roth, dans *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol. 2, **1997**, 1-59.

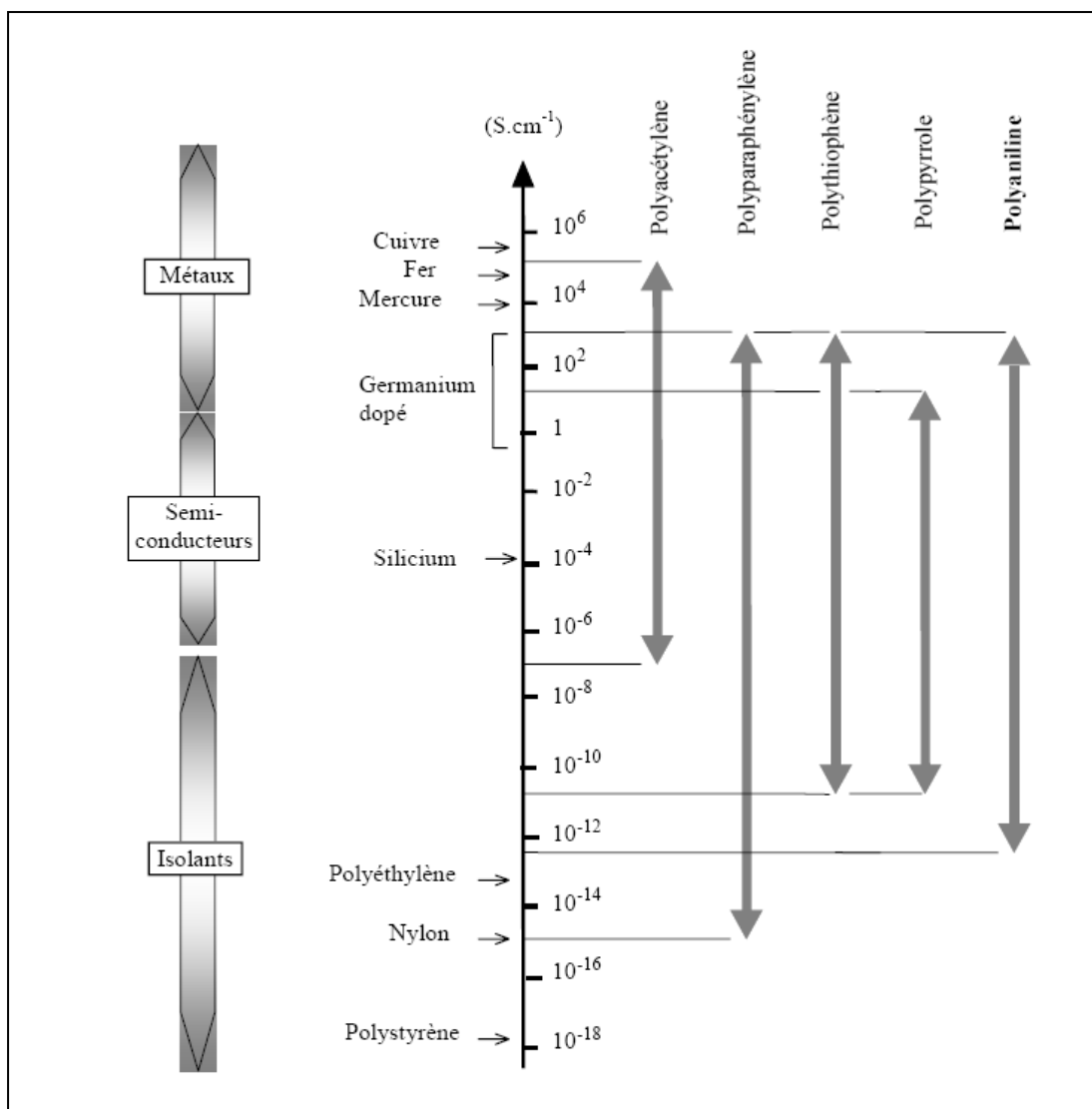


Figure 9 : Conductivité de divers PC (différents taux de dopage) et de matériaux classiques.

V.2.2. Synthèse et propriétés du polypyrrole

V.2.2.1. Synthèse du polypyrrole

Plusieurs techniques sont généralement utilisées pour la synthèse des polymères conducteurs [88], il s'agit : du chauffage des monomères sous atmosphère inerte, de la polymérisation en phase gazeuse par plasma radiofréquence, de la synthèse chimique et de la synthèse électrochimique.

Les principales études sur la synthèse des polymères conducteurs ont porté sur la polymérisation par voie électrochimique, permettant d'obtenir directement des films minces conducteurs. La voie chimique, conduisant à des poudres, a suscité un intérêt beaucoup moins

[88] H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Electronic Properties of polymers and Related Compounds, Solid State Sciences, 63, Février 23-Mars 1, 1985.

important. Cependant, la polymérisation par voie chimique permet d'élaborer des particules conductrices modèles, ouvrant ainsi de nouvelles voies de recherche.

a- Synthèse chimique

La préparation des polymères conducteurs par voie chimique favorise la production d'une quantité importante de polymère pour un coût raisonnable. Elle permet en plus d'obtenir les polymères conducteurs sous forme de poudre, qui pourrait être directement utilisée pour servir de support aux catalyseurs. La synthèse chimique est simple, facile à mettre en œuvre et avec un rendement proche de 1. La méthode consiste en une polymérisation du monomère en présence d'un oxydant. Le principe simplifié de la réaction est le suivant :



Les premiers travaux portant sur l'oxydation du pyrrole remontant à la fin du 19^{ème} siècle. En 1916 [89], des auteurs ont obtenu les premiers « noirs de pyrrole » par polymérisation en présence d'eau oxygénée acidifiée. En 1937, Pratesi [90] montra que lors de la polymérisation les motifs du pyrrole restaient intacts, et que les cycles α -substitués ne pouvaient pas être polymérisés. Depuis, différents auteurs ont cherché à améliorer les propriétés conductrices du PPy, en faisant varier notamment :

- ✓ Le rapport oxydant/monomère
- ✓ Le dopant [91]
- ✓ Le milieu réactionnel [92]

Les oxydants connus pour la polymérisation du pyrrole sont de type persulfate, periodate ou métaux de transition. Dans la littérature, les composés à base de métaux de transition les plus utilisés sont les composés de Fe(III) tels que FeCl₃ [93,94], Fe₂(SO₄)₃ [95, 96], Fe(NO₃)₃ [97,98], ou encore les composés du Cu(II) tels que CuCl₂, CuBr₂ [98].

[89] A. Angeli, *Gazz. Chemica Italia.*, **1916**, 279

[90] P. Pratesi, *Gazz. Chemica Italia*, **67**, **1937**, 188.

[91] L.-X. Wang, X.-G. Li, Y.-L. Yang, *Reactive and Functional Polymers*, **47**, **2001**, 125.

[92] S.J. Hawkins, N.M.Ratcliffe, *J. Mat. Chem.*, **10**, **2000**, D155.

[93] S. Machida, S. Miyata, *Polym. Prep. Japan*, **36**, **1987**, 1886.

[94] S. Machida, S. Miyata, T. Techagumpuch, *Synt. Met.*, **31**, **1989**, 1886.

[95] Y. Kudoh, *Synt. Met.*, **79**, **1996**, 17.

[96] Y. Kudoh, A. Akami, Y. Matssuya, *Synt. Met.*, **98**, **1998**, 191.

[97] S.Rapi, V. Bochi, G.P. Gardini, *Synt. Met.*, **24**, **1988**, 217.

La combinaison de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ comme oxydant avec un surfactant anionique tel que dodecylbenzenesulfonate de sodium (NaDBS), alkylnaphthalenesulfonate de sodium (NaANS) et alkylsulfonate de sodium (NaAS), permet d'obtenir une bonne conductivité et une masse importante du polypyrrole (tableau 2). Le phénomène résulte de la taille importante de ces anions qui sont incorporés dans la chaîne du polymère de façon prédominante.

Tableau 2 : Conductivité et rendement du polypyrrole préparé dans diverses conditions^a [94,95]

Oxydant (mol.dm ⁻³)	Additif (mol. dm ⁻³) ^b	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Rendement (g)
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1)		4.42	1.36
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1)	NaDBS (0.0225)	26.1	2.44
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1)	NaANS (0.024)	15.7	2.65
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1)	NaAS (0.022)	40.7	2.24
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1)	NaANS (0.04)		
	<i>p</i> -Nitrophenol (0.0375)	25.6	2.79
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1)	NaANS (0.04)		
	<i>m</i> -Nitrophenol (0.0375)	23.9	2.73
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1)	NaANS (0.04)		
	<i>p</i> -Cyanophenol (0.0375)	22.2	2.86

^a temps de polymérisation de 60 min, à 25°C, concentration du monomère pyrrole 0.375 mol.dm⁻³, 200 dm³ d'eau déionisée comme solvant.

^b NaDBS, dodecylbenzenesulfonate de sodium ; NaANS, alkylnaphthalenesulfonate de sodium ; NaAS, alkylsulfonate de sodium.

Omastova et coll. [99] ont utilisé $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ comme oxydant et l'ajout de surfactant a été également étudié. Les résultats de l'analyse élémentaire et la spectroscopie FTIR ont révélé que seulement les agents tensio-actifs anioniques ont été incorporés dans la chaîne de PPy comme anions dopants, ceci mène à une meilleure stabilité pour la déprotonation. La stabilité en outre thermique, vérifiée par l'analyse thermogravimétrique (TGA) sous air, a été améliorée. Les études de microscopie électronique de balayage ont montré que la présence de l'agent tensio-actif anionique a fortement influencé la morphologie du polymère.

b- Synthèse électrochimique

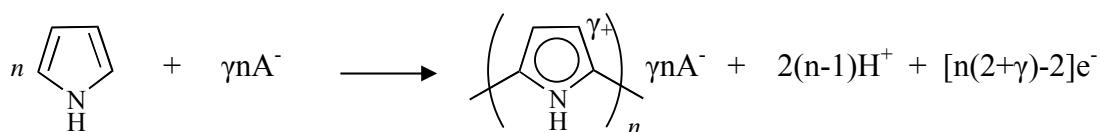
La synthèse électrochimique permet directement de greffer un polymère conducteur sur la surface de l'électrode. Cela a ouvert des applications électrochimiques intéressantes. Le potentiel d'oxydation du pyrrole en polypyrrole est plus élevé que le potentiel chargé (dopé) du polypyrrole formé, le polypyrrole étant directement obtenu à l'état conducteur. L'épaisseur du

[98] Z. Qi, M.C. Lefebvre, P.G. Pickup, *J. Electroanal. Chem*, 459, **1998**, 9.

[99] M. Omastova, M. Trchova, J. Kovarova, J. Stejskal, *Synt. Met.*, 138, **2003**, 447.

film peut être contrôlée facilement par la charge électrique appliquée pendant l'électrodéposition.

La réaction générale d'électropolymérisation peut s'écrire [100]:



Où γ est le taux de dopage ($\gamma = 0,25$ à $0,33$)

Cette voie de synthèse conduit donc à un polymère à l'état oxydé. Cette réaction fournit deux protons par monomère et deux moles d'électrons auxquelles il faut ajouter 0,25 à 0,33 mole d'électrons par monomère polymérisé provenant de l'oxydation du polymère [101,102]. Cette oxydation du polymère est compensée par l'insertion d'anions provenant de la solution électrolytique qui peut être constituée de différents sels dissous dans l'eau [103,104], dans les solvants organiques [105,106] ou dans les sels fondus [107,108]. Cette forme, bien adaptée à certaines utilisations des polymères conducteurs, a suscité de nombreuses études en particulier celles traitant de l'application du polypyrrole à la catalyse hétérogène, aux systèmes électrochimiques, à la conversion de l'énergie solaire, à la protection anticorrosion, etc.

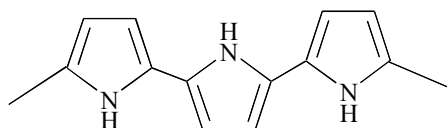
V.2.2.2. Propriétés électrochimiques du polypyrrole

Tous les noirs de polypyrrole synthétisés par oxydation électrochimique sont constitués de cycles pyrroliques reliés entre eux par les carbones en position 2 et 5 du cycle sauf éventuellement aux extrémités de la chaîne. Une caractéristique commune de ces polymères conducteurs électroniques est que, lorsqu'ils subissent une oxydation chimique ou électrochimique, ils se transforment en un complexe ionique constitué de la chaîne polymère cationique associée à un dopant anionique. Cette transition, réversible, crée dans la bande interdite du polymère deux niveaux d'énergie (à proximité respectivement des bandes de valence et de conduction), comparable aux niveaux d'impuretés observés avec les semi-conducteurs.

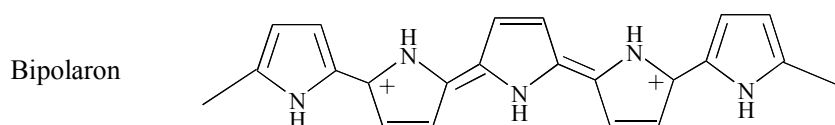
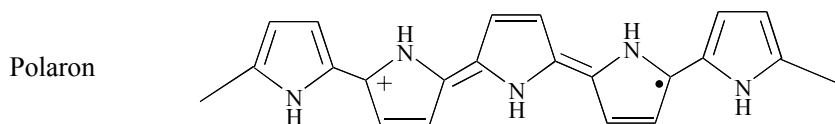
- [100] H. Nguyen Thi Le, *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, **2002**.
 [101] M. Schirmeisen, F. Beck, *J. Appl. Electrochem.*, 19, **1989**, 401.
 [102] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, 147, **1996**, 339.
 [103] A. Michalska, K. Maksymiuk, A. Hulanicki, *J. Electroanal. Chem.*, 392, **1995**, 63.
 [104] P. Gros, H. Durliat, M. Comtat, *Electrochim. Acta*, 46, **2000**, 643.
 [105] M. Zhou, J. Heinze, *Electrochim. Acta*, 44, **1999**, 1733.
 [106] A.F. Diaz, J. I. Castillo, J.A. Logan, W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 129, **1981**, 115.
 [107] P.G. Pickup, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1984, 2294.
 [108] J.F. Oudard, R.D. Allendoerfer, R.A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 241, **1988**, 231.

Sous l'effet du dopage, le polymère organique change alors de configuration et la charge se localise sur une partie de la chaîne et conduit à la formation d'un réseau polaron ou bipolaron, qui est à l'origine de la conduction électronique de ces polymères conducteurs [109].

Une forme réduite : le film de polypyrrole sous cette forme est très peu conducteur. Sa conductivité est entre 10^{-7} et 10^{-5} S.cm⁻².



Deux formes oxydées : l'une correspond à une structure radical-cation (polaron), l'autre à celle d'un dication (bipolaron). Le polypyrrole obtenu sous cette forme à l'état conducteur a une conductivité entre 1 et 200 S.cm⁻².



Tous les films de polypyrrole sont amorphes et électroactifs. Ils peuvent être cyclés entre deux formes oxydée et réduite [1108]. Le passage entre ces deux formes provoque une insertion ou une expulsion des ions dans le film pour conserver l'électroneutralité du film.

V.2.3. Synthèse et propriétés de la polyaniline

Comme pour d'autres polymères conducteurs, la synthèse de la polyaniline peut être chimique ou électrochimique. D'une manière générale, la synthèse par voie électrochimique, qui permet d'obtenir un polymère sous forme de film adhérent à l'électrode, donne naissance à des polymères plus ordonnés que par voie chimique [110].

La polyaniline a été synthétisée par oxydation chimique dès le début du siècle. Les auteurs ont alors montré qu'elle pouvait être oxydée ou réduite de façon réversible.

[109] G.B. Street dans « Handbook of Conducting Polymers », T.A. Skotheim ed., M. Dekker Inc., New-York et Basel, **1986**, 265.

[110] D.C. Trivedi, dans « Handbook of Conductive and Polymers, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol.2, **1997**, 505-572.

Plusieurs travaux ont été menés afin d'étudier les propriétés conductrices de ce polymère, mais aussi montrer l'influence de la nature de l'acide présent dans le milieu, du temps, de la température de réaction et de l'oxydant sur ces propriétés conductrices.

La synthèse par voie chimique de la polyaniline est effectuée généralement en milieu aqueux acide. Abdiryim, l'équipe de MacDiarmid et Angelopoulos [111,112] ont mis en évidence l'influence de l'acidité du milieu sur la cristallinité, sur la masse produite et enfin sur la conductivité de la polyaniline (PANI).

Le rendement de la réaction de polymérisation, ainsi que les masses moléculaires du PANI ne sont pas affectés par le temps de polymérisation [113]. La réaction de polymérisation est relativement rapide et le rendement réactionnel est constant après 2 à 3 heures. L'influence de la température de polymérisation est la même que dans le cas du PPy, à savoir que la conductivité diminue quand la température de synthèse croît.

Les propriétés conductrices de la polyaniline ne dépendent ni du potentiel rédox [111], ni de la quantité d'oxydant utilisée pour sa synthèse [114]. Cependant dans le cas où la proportion d'oxydant est trop importante par rapport à celle de l'aniline de départ, il y a suroxydation, puis baisse de rendement et de conductivité. La meilleure conductivité est obtenue avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant pour un rapport molaire $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{aniline}]$ égal à 1.25 [115]. Les oxydants les plus souvent utilisés sont de type persulfate et periodate.

Différentes formes de la polyaniline

Le cas de la polyaniline est singulier : ce polymère ne présente pas, comme beaucoup de polymères conducteurs, deux états oxydo-réducteurs mais trois [116]. On les appelle la leucoéméraldine (donnant au polymère une coloration jaune pâle), l'éméraldine base (verte) et la pernigraniline (violette-noir).

[111] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, *Mat. Chem. Phys.*, 90, **2005**, 367.

[112] M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synt. Met.*, 21, **1987**, 21.

[113] Y. Cao, A. Andreata, A.J. Heeger, P. Smith, *Polymer*, 30, **1989**, 2305.

[114] S.P. Armes, J.F. Miller, B. Vincent, *J. Colloid and Interface Science*, 118, **1987**, 410.

[115] J. Stejskal, *Pure and Applied Chemistry*, 74, **2002**, 857.

[116] S.M. Park, dans *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol. 3, **1997**, 429-469.

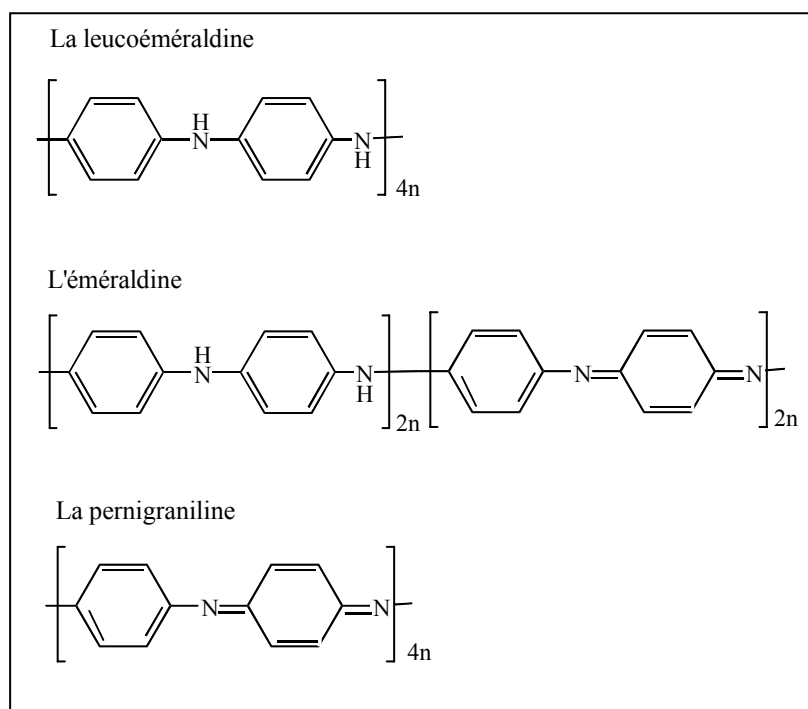


Figure 10 : les différentes formes de la polyaniline.

Seul un de ces états, l'éméraldine, présente un caractère conducteur, à condition qu'il soit protoné. Dans le cas de la polyaniline, le dopage par oxydation ne suffit donc pas ; il faut aussi que l'on se place en milieu acide.

Le dopage de la polyaniline est de type p. Cela se traduit par la façon suivante :

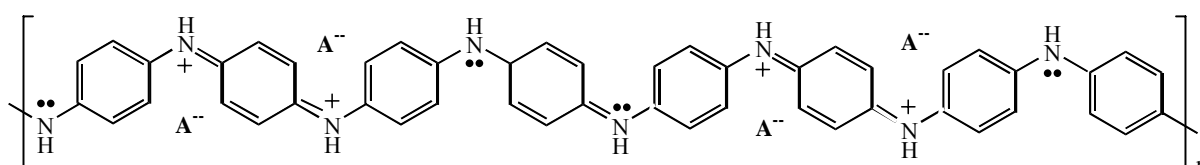


Figure 11 : éméraldine dopée par un agent dopant A⁻.

V.2.4. Synthèse et propriétés des composites à base des polymères conducteurs

Diverses petites particules, des polymères dans la plupart du temps, ont été induits dans les chaînes des polymères conducteurs, généralement suivi d'un processus de transformation supplémentaire. Ainsi, des dépôts de polypyrrole ont été obtenu par oxydation du pyrrole, avec le FeCl₃ dans un mélange eau-méthanol, sur des particules de polypropylène de 35 µm de diamètre, en faisant varier la quantité de polypyrrole dans le composite de 1,1 à 10,4 % en poids

[117]. La poudre modifiée est ensuite compressée et moulée pour produire des films composite polypropylène/PPy de 0,2 mm de diamètre, caractérisés par une conductivité de 4.10^{-10} à 5.10^{-3} S/cm. Cette procédure a été étendue sur d'autres polymères pour produire des composites polymères-PPy de conductivité élevée [118,119]. Des copolymères à base de polystyrène contenant une partie de pyrrole dans le mélange est polymérisé par émulsion, le pyrrole est couplé à ce copolymère par polymérisation oxydative en utilisant $FeCl_3$ au cours de l'émulsion, produisant un composite ayant une conductivité élevée (1,5 S/cm) [120]. Le PPy a été également polymérisé sur une poudre de PVC dispersée dans une solution aqueuse de $FeCl_3$, les particules de PVC encapsulées dans le PPy ainsi obtenues sont ensuite compressée et moulée dans un matériel de composite conducteur [121]. Ces composites sont caractérisés par une conductivité élevée et des propriétés mécaniques améliorées dont les domaines d'application sont de plus en plus élargis.

Une oxydation chimique des polymères conducteurs sur différentes sortes de fibres et textile produit de nouveaux matériaux composites pour des potentielles applications industrielles. Un composite de fibre PPy-carbone (15-20% en carbone fibre) est préparé par polymérisation chimique du pyrrole [122]. Le composite résultant est caractérisé par une bonne résistance à l'attraction et une bonne stabilité thermique, et peut être utilisé comme matériel de cathode pour les batteries rechargeables où les fibres de carbone agissent comme un squelette conducteur électrique de l'électrode pour la collection du courant avec une capacité spécifique de 91 mA.h.g^{-1} [121]. Des substrats textiles ont été couverts par des couches de PPy par son immersion dans la solution de polymérisation, et la perte progressive de la conductivité de ce matériau est accélérée par la présence de l'oxygène [123]. Une possible application de ces matériaux dans l'atténuation des rayons micro-ondes ou dans la dissipation de la charge électrique statique. Bien qu'un certain nombre de problèmes devraient être résolus, concernant l'optimisation de la déposition des polymères conducteurs électroniques, ou la stabilité environnementale de ces matériaux composites, leurs caractéristiques d'absorption des micro-ondes les rend très utiles pour des applications militaire de part aussi leur technologie très discrète [124].

Un nouveau type de nano-composites, PPy/nanotube de carbone MWNT (multi-wall carbon nanotube), sont synthétisés par différentes méthodes de polymérisation, exemple par

[117] M. Omastova, P. Pionteck, S. Kosina, *Eur. Poly. J.*, 32, **1996**, 681.

[118] M. Omastova, J. Pavlinec, P. Pionteck, F. Simon, *Poly. Int.*, 43, **1997**, 109.

[119] M. Omastova, S. Kosina, P. Pionteck, A. Janke, J. Pavlinec, *Synt. Met.*, 81, **1996**, 81.

[120] J.B. Kim, S.T. Kim, *Polym. Bull.*, 37, **1996**, 321.

[121] M. Ouyang, C.M. Chan, *Polymer*, 39, **1998**, 1857.

[122] H.H. Li, C.Q. Shi, W. Ye, C. Li, Y.Q. Liang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, **1997**, 2149.

[123] H.H. Kuhn, A.D. Child, W.C. Kimbrell, *Synt. Met.*, 71, **1995**, 2139.

[124] H.H. Kuhn, *Text. Chem. Color*, 29, **1997**, 17.

radiation gamma *in situ* induisant une polymérisation chimique [125]. Il a été rapporté que les diverses propriétés physiques du nano-composite PPy-MWNT peuvent augmenter le potentiel d'application du polypyrrole sans modifier ses propriétés chimiques. Ce nouveau matériau ainsi synthétisé peut développer de nouvelles applications dans l'électronique moléculaire et d'autres domaines de pointe. Des nano-composites contenant 20% de MWNT et 80% de polymères (PPy ou PANi) sont chimiquement formés et employés comme supercondensateurs [126]. La bonne conduction de ces nanotubes et leur porosité disponible, permettent une bonne propagation de charge dans les supercondensateurs. La bonne élasticité de ces nanotubes confère aux nano-composites une excellente stabilité.

Enfin, nous terminerons ce paragraphe de composites à base de polymère, par un travail dont les objectifs et la façon de faire sont proches de la problématique de notre travail. En effet, Bashyam et Zelanay [127] ont procédé tout d'abord à la mise au point du polypyrrole chargé en carbone (Vulcan XC-72) en procédant à la polymérisation du pyrrole, par H₂O₂, en présence de la poudre de carbone. Ensuite ils ont greffé du cobalt sur ce composite par réduction chimique. La principale raison pour l'introduction du PPy dans la structure du composite est dans le but d'imiter la configuration atomique se produisant dans les porphyrines de cobalt, où le cobalt est lié aux unités du pyrrole, conduisant ainsi à la formation des sites Co-N. L'objectif fondamental de ce travail était de créer des sites actifs Co-N sans détruire la structure initiale du polymère. Le composite Co-PPy-C a été utilisé comme matériau d'électrode à la cathode dans une pile à combustible. La performance de la pile a enregistré une stabilité de plus de 100h d'opération. C'est la première fois qu'un catalyseur à base d'un métal non précieux, Co, avec une faible charge ($6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mg.cm}^{-2}$) exhibe d'aussi bonne activité et stabilité comparable à celles des catalyseurs de la réaction de réduction d'oxygène à base de platine.

Le gonflement et le rétrécissement de ces polymères qui se traduit suite à l'insertion/désinsertion des contre ions au cours du processus de dopage est connue pour conduire à une dégradation de l'électrode. Ces matériaux sont détruits irréversiblement par oxydation, ce qui provoque une baisse de leur performance. L'ajout du carbone permet donc d'améliorer les propriétés physico chimiques tout en conservant la conduction électronique et leur pouvoir capacitif.

[125] M. R. Karim, C. J. Lee, A.M.S. Chowdhury, N. Nahar, M.S. Lee, *Materials Letters*, 61, **2007**, 1688.

[126] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 2499.

[127] R. Bashyam et P. Zelanay, *Nature*, 443, **2006**, 63.

V.3. L'utilisation des polymères conducteurs comme matrice de dispersion des particules métalliques

V.3.1. Polymères conducteurs synthétisés par voie électrochimique

L'incorporation des particules métalliques au sein de polymères conducteurs se fait le plus souvent par voie électrochimique. Elle consiste en la réduction électrochimique des sels métalliques appropriés. Historiquement, Noufi fut le premier à incorporer des ions ruthénate (réduits par la suite en RuO₂) au sein de polypyrrole [128]. Ce type d'étude a ouvert un axe de recherche : une dispersion accrue des métaux au sein d'une matrice conductrice rugueuse (voire poreuse), conduisant à une meilleure utilisation de leur propriétés catalytiques. Cette technique est séduisante car le polymère est généralement d'une mise en œuvre aisée (il peut être réalisé en milieu aqueux en oxydant simplement le monomère) et reproductible.

De ces études ont émergé deux approches pour la dispersion de catalyseurs au sein d'un polymère conducteur.

- La première consiste en la réalisation simultanée de la polymérisation et de l'incorporation des métaux. C'est la voie qu'ont choisie notamment Hepel et coll. [129,130]. Le complexe métallique (dans ce cas PtCl₄²⁻) joue le rôle du dopant pendant la polymérisation. Il se trouve ainsi emprisonné dans la matrice du polypyrrole. Cette voie permet une véritable dispersion tridimensionnelle du métal dans la matrice du polymère, ce qui augmente la surface réelle du catalyseur.
- La deuxième approche, plus abondamment utilisée, consiste en l'incorporation de métaux au sein d'un polymère conducteur déjà formé à l'électrode. Le plus souvent, le dépôt des métaux est pratiqué par réduction électrochimique d'un ou plusieurs sels métalliques appropriés, à potentiel fixe. C'est la voie qu'a également empruntée notre équipe de recherche depuis 2000 [78,79,131-137] et l'équipe de Lamy et coll. depuis 1989 [39,80,81,83,138-140].

[128] R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, 130, **1983**, 2126.

[129] M. Hepel, M. Yi-Chen, U. Stimming, *Proceeding of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell System*, Ed. By O. Savogado, P.R. Robrege and T.N. Veziroglu, Montréal, **1995**, 629.

[130] M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 124.

[131] D. Oukil, *Thèse de Doctorat*, Université de Béjaia, **2007**.

[132] L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, *Electrochem. Communications*, 2, **2000**, 552.

[133] S. Mokrane, L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, *J. Solid State Electrochem.* 5, **2001**, 339.

[134] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Synt. Met.*, 123, **2001**, 515.

[135] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Corrosion Science*, 45, **2003**, 2031.

[136] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, *Thin Solid Films*, 515, **2006**, 1992.

[137] D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123, **2007**, 1083.

[138] H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 24, **1994**, 219.

[139] W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 204, **1996**, 153.

[140] M.J. Croissant, W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 43, **1998**, 2447.

V.3.2. Polymères conducteurs synthétisés par voie chimique

Dans la catalyse, les polymères conducteurs ont été utilisés de façon moins intense sous forme de poudre. Les catalyseurs monométalliques les plus connus sont ceux à base de palladium supportés sur polypyrrole et polyaniline pour des applications en hydrogénation. A titre d'exemple, Hasik et Drelinkiewicz [141,142] ont préparé des catalyseurs Pd/PAni par incorporation du palladium (PdCl_2) dans la polyaniline sous sa forme émeraude base. Ce catalyseur a été testé pour l'hydrogénation de la 2-éthylanthraquinone. Il a été montré que l'activité dépend des conditions de préparation de ce catalyseur, car l'acidité du milieu influe sur l'état d'oxydation du palladium dans la PAni. Ainsi en milieu peu acide, une partie de Pd^{2+} se réduit en Pd^0 alors qu'à des valeurs du pH très faibles le palladium reste à l'état de Pd^{2+} .

Huang et coll. [143] ont montré que les catalyseurs monométalliques Pd/PAni et Pd/PPy peuvent être facilement synthétisés par réaction d'échange entre le polymère et le Pd^{2+} en solution acide. Ces catalyseurs ont été testés en hydrogénation du nitrobenzène. Nous pouvons citer aussi quelques travaux portant sur la synthèse des catalyseurs supportés sur polymère conducteur tel que des catalyseurs Pd-Cu supportés sur le polypyrrole préparés de deux façons différentes [144] :

- La polymérisation du pyrrole par le chlorure de cuivre pour former Cu-PPy et ensuite l'imprégnation de ce dernier par le palladium (Pd/Cu-PPy).
- La polymérisation par les deux précurseurs chlorés CuCl_2 et PdCl_2 afin d'obtenir directement le catalyseur Pd-Cu-PPy.

Ces catalyseurs sont actifs dans la réduction des nitrites.

Le platine peut être déposé sur ces polymères conducteurs par simple méthode d'imprégnation [145] qui consiste à faire dissoudre un sel de platine (H_2PtCl_6) dans une solution aqueuse ou alcoolique dans laquelle sera ajoutée une masse adéquate du support. A près un temps d'homogénéisation aux ultrasons, le solvant est évaporé sous agitation continue afin de maintenir une bonne dispersion. Cette méthode apparaît très prometteuse de part sa simplicité et son coût raisonnable. Pour les mesures électrochimiques, ces poudres sont mélangées à un volume d'eau et de Nafion® et sécher sous un flux d'azote jusqu'à l'obtention d'un film homogène, uniforme et adhérent à la surface de l'électrode de travail. L'électrode ainsi préparée peut être

[141] M. Hasik, A. Drelinkiewicz, M. Choczynski, S. Quillard, A. Pron, *Synt. Met.*, 84, **1997**, 93.

[142] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Choczynski, *Materials Research Bulletin*, 33, **1998**, 739.

[143] W.S. Huang, K.G. Neoh, C.W. Shih, D.S. Lim, E.T. Kang, H.S. Han, K.L. Tan, *Synt. Met.*, 96, **1998**, 117.

[144] E. Gautron, A. Garron, E. Bost, F. Epron, *Catalysis Communications*, 4, **2003**, 435.

[145] B. Yang, Q. Lu, Y. Wang, L. Zhuang, J. Lu, P. Liu, *Chem. Mater.* **2003**, 3552.

siège de plusieurs réactions d'oxydation et de réduction suivies par mesures électrochimiques de la même façon que dans le cas des films de polymères synthétisés par voie électrochimique.

Une autre approche consiste à polymériser un polymère par voie chimique en présence d'un oxydant sur un substrat inerte. On peut citer l'exemple de la polyorthomethoxyaniline (POMA) déposé sur le plexiglas, ensuite modifiée avec des particules d'or déposées par simple processus de cémentation électrochimique [146]. La quantité d'or déposé est contrôlée par le temps de cémentation. Ces électrodes ont été testées par la suite, dans les réactions d'oxydation d'hydrazine et de réduction des protons.

L'utilisation de ces polymères sous forme de poudres se révèle nécessaire pour le support des nanoparticules (principalement le platine et ses alliages) synthétisées par l'une des méthodes décrites plus haut (carbonyle, colloïdale,...) et qui permettent l'obtention de particules nanométriques. Le présent travail en est un exemple de l'application de ces polymères conducteurs comme support du platine nanostructuré issu par voie carbonyle et qui constitue une idée très originale. Aucune étude dans ce sens n'a été encore rapportée.

De ces travaux, nous pouvons retenir qu'une grande variété de métaux (platine, nickel, titane, cuivre, or, étain, palladium, ruthénium, etc.) ont été dispersés dans plusieurs types de polymères conducteurs (principalement des polypyrroles, des polythiophènes ou des polyanilines et ses dérivées telle que la polyorthomethoxyaniline, dopés et synthétisés de diverses façons) [147]. Différentes réactions ont été étudiées sur ce type d'électrode polymère/métaux. Des réactions d'oxydation : d'hydrogène, d'acide formique, ou encore du méthanol ; également des réactions de réduction, notamment des protons et d'oxygène. Lorsque l'activité de ces électrodes est comparée à des électrodes massives de métaux correspondants (électrodes métalliques), il ressort que l'activité des électrodes polymère/métal est meilleure que celle des électrodes de type métal. Ce gain d'activité est dû généralement à la dispersion que permet l'utilisation du polymère conducteur. Cela est compréhensible dans la mesure où une dispersion accrue du catalyseur doit permettre, si la molécule à oxyder (ou à réduire) peut librement diffuser au sein du polymère conducteur, d'accroître le nombre de sites catalytiques accessibles. Par ailleurs, certains auteurs [148] pensent que la dispersion métallique n'est pas la seule responsable du gain d'activité électrocatalytique. Ils suggèrent qu'une majeure partie est due aux interactions polymère-métal.

Dans le cas de la réaction d'électro-oxydation du méthanol, nous savons aujourd'hui que la rugosité de l'électrode à base de platine permet de diminuer l'empoisonnement dû à CO_{ads} [149]. Sur de larges terrasses de platine peuvent en effet se former des îlots de CO_{ads} qui

[146] R. Aitout, A. Belgaid, L. Makhloufi, B. Saidani, *Reactive and Functional Polymers*, 66, **2006**, 373.

[147] A. Malinauskas, *Synt. Met.*, 107, **1999**, 75, 83.

[148] M. Gholamian, A.Q. Contractor, *J. Electroanal. Chem.*, 289, **1990**, 69.

[149] G.T. Burnstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams, *Catalysis Today*, 38, **1997**, 425.

conduisent à un blocage partiel de l'électrode. La diminution de ces terrasses, induite par une forte rugosité du polymère et une diminution de la taille des particules, doit donc limiter la formation des îlots de CO_{ads} . C'est donc logiquement qu'une diminution de l'empoisonnement par CO_{ads} a été observée sur des électrodes de type polymère/platine par rapport à des électrodes massives de platine.

Chapitre 2 : *Méthodes et dispositifs de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques*

Ce chapitre englobe l'ensemble des techniques physico-chimiques et électrochimiques utilisées, ainsi qu'une brève description de chacune d'entre elles et du matériel utilisé.

I. Techniques de caractérisation physico-chimique

Les différentes techniques utilisées afin de caractériser les supports et les catalyseurs supportés sont à savoir :

I.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET ou Transmission Electron Microscopy) est de nos jours une des techniques de caractérisation incontournables dans le domaine de la chimie du solide. Elle est utilisée afin d'observer la taille et la morphologie des particules métalliques synthétisées par voie carbonyle, ainsi que la structure des catalyseurs préparés (taille et dispersion des particules déposées sur les supports polymériques).

La technique consiste à extraire les électrons d'un filament de LaB₆ en le chauffant et en appliquant une tension accélératrice de 120 kV. Les électrons passent dans un système condenseur-diaphragme, produisant des faisceaux parallèles qui viennent alors traverser l'échantillon. Leur transmission par le matériau d'épaisseur variable donne naissance à une image plus ou moins contrastée agrandie par des lentilles objectives électromagnétiques. La technique utilisée est celle du champ clair.

L'appareillage utilisé pour les analyses est un microscope Philips CM 120 équipé d'un filament LaB₆ couplé à un spectroscope en Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX), fonctionnant avec une tension de 120 kV et possédant une résolution de 0.35 nm. Les clichés réalisés à un grossissement allant de 125 K à 340 K ont permis de visualiser les particules métalliques sur le support. Les échantillons sont insérés dans une résine polymérique sur laquelle sont effectuées des coupes très fines pour mieux observer la taille et la dispersion des particules.

Le diamètre de chaque particule est calculé à partir des clichés MET à l'aide du logiciel ImageJ. Celui-ci permet le comptage d'un grand nombre de particules et la mesure précise de leur diamètre. La valeur moyenne du diamètre des particules est alors déterminée par le rapport :

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (37)$$

où n_i est le nombre de particules de taille d_i .

I.2. Analyse par Dispersion d'Énergie de rayons X (EDX)

Couplées aux observations par microscopie électronique à transmission, des analyses par énergie dispersive des rayons X (EDX), utilisant un détecteur Si-Li Super UTW, peuvent être réalisées sur les catalyseurs métalliques préparés. La technique est basée sur la détection des photons X émis à la suite de l'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis en jeu.

I.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet de connaître les diverses phases cristallines présentes dans un composé donné et de déterminer la taille des cristallites dès lors qu'elles ont une dimension comprise entre 30 et 1000 Å [149].

Les mesures de diffraction de rayons X sur poudre ont été effectuées sur un diffractomètre θ - 2θ SIEMENS D 5005 piloté par micro-ordinateur et utilisant un tube à anode de cuivre ($\lambda_{K_{\alpha} \text{ moyen}} = 1.54188 \text{ \AA}$) fonctionnant sous 40 kV, 30 mA. Le faisceau est limité par des fentes et un monochromateur arrière élimine le rayonnement K_{β} .

De plus, le système informatique de ce diffractomètre contient les fiches éditées par le « Joint Committee on powder Diffraction Standards » (JCPDS), permettant d'identifier les phases cristallines présentes. Nous pouvons déduire des diffractogrammes, la taille moyenne (d_v) des cristallites à partir de la largeur intégrale du pic en utilisant la relation de Debye-Scherrer :

$$\beta = \frac{k\lambda}{d_v \cos \theta} \quad (38)$$

où :

d_v : la taille apparente des particules (en Å),

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident, ($\lambda_{Cu(K_{\alpha})} = 1,5406 \text{ \AA}$)

β : Largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage : $\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2}$ (en radians), la valeur β_{inst} est obtenue après une analyse dans les mêmes conditions d'une poudre étalon de LaB₆, la largeur intégrale ainsi obtenue pour chaque pic correspond à la largeur de l'appareil.

θ : l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction, soit l'angle de Bragg (en radians),

[149] J.F. Le Page, *Catalyse de contact*, ed. TechNip, Paris, 1978, 257.

k: facteur de forme égal à 1.

La taille apparente est calculée comme suit :

$$d_v = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

Selon la loi de Vegard [150], grâce à la position de l'angle correspondant au pic du diffractogramme, il est possible de déterminer le paramètre de maille qui sera une fonction linéaire de la composition. La relation entre le paramètre de maille, a , et la position du pic pour un matériau cristallin cubique est :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{h,k,l étant les indices de Miller} \quad (40)$$

Soit, connaissant la relation de Bragg qui permet d'évaluer la distance réticulaire :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (41)$$

avec d : distance réticulaire (distance entre deux plans parallèles), on obtient :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (42)$$

Cette technique consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ qui vont interagir avec les électrons des atomes d'un réseau périodique, chaque valeur d_{hkl} correspondant à un angle $2\theta_{hkl}$.

Les mesures de diffraction X sont effectuées sur les différents polymères synthétisés avant et après leur modification par les particules métalliques de platine afin de tenter d'identifier la structure cristallographique des chaînes polymériques et celle des particules métalliques.

Les spectres de poudre sont enregistrés à l'aide d'un goniomètre qui est un montage en focalisation, type Bragg-Brentano avec un monochromateur arrière. Les enregistrements sont effectués pour des valeurs de 2θ allant de 10 à 90°. Les poudres de matériaux sont préalablement tamisées sur un monocristal de silicium, coupé selon le plan cristallographique (511). Ce dernier n'interfère pas avec la mesure puisque son pic de diffraction apparaît entre 93 et 97°. Le support est ensuite placé à l'intérieur du diffractomètre.

Les diffractogrammes de poudre sont enregistrés grâce à un programme auparavant établi donnant une courbe $I = f(2\theta)$ qui permet d'obtenir une liste de valeurs $2\theta_{hkl}$ liées aux valeurs de d_{hkl} selon la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

[150] V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Catal.*, 154, **1995**, 98.

où n est l'ordre de diffraction ($n = 1$ pour le premier ordre), λ est la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl} la distance inter réticulaire et θ l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction.

I.4. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de connaître la composition en éléments chimiques de la matière. Les teneurs en C, H, N et S des polymères sont mesurés à l'aide d'un analyseur élémentaire CE Instruments (NA 2100). Après combustion de l'échantillon, à 950°C, la séparation des différents composants est effectuée sur une colonne chromatographique (charbon actif). La détection est assurée par un catharomètre.

I.5. Infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres Infra-Rouge des polymères conducteurs ont été effectués sur le mélange de KBr et de poudre séchée de polymère. Les vibrations et les rotations moléculaires sont excitées par absorption de rayonnement dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. Pour mesurer de telles vibrations et de telles rotations, nous utilisons l'appareil Spectrum GX FTIR-Raman de Perkin Elmer. La région normale d'un spectre infrarouge se situe entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Le principe de base des spectromètres IR à transformée de Fourier est la saisie simultanée de toutes les fréquences du spectre IR dans le détecteur. Après traversée par le rayonnement ainsi « préparé » de l'échantillon, l'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

I.6. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps ou en fonction de la température. Elle permet de mettre en évidence les effets thermiques de cette réaction liés aux variations d'enthalpie correspondant à des phénomènes physiques ou chimiques. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés et l'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre les phénomènes exo et endothermique qui ont lieu lorsque le solide est chauffé.

La procédure, menée dans un appareil DSC-TGA SDT 2960 de TA Instrument, consiste à placer dans un creuset en platine une petite quantité de l'échantillon à analyser. Un second creuset vide servant de référence est placé à côté du premier sur une micro-balance, elle-même introduite dans un four. A tout instant, deux thermocouples relèvent la température respective des deux creusets soumis à la même montée linéaire en température. L'expérience est réalisée sous argon ($100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), l'échantillon est chauffé jusqu'à 800°C avec une montée de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

II. Mesures Electrochimiques

II. 1. Techniques expérimentales

II.1.1. La voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel [151,152]

Cette technique potentiodynamique, d'utilisation courante en électrochimie, consiste à imposer à un système une variation cyclique de potentiel entre deux bornes et à enregistrer la réponse en courant. On représente généralement cette réponse par une courbe $i = f(E,t)$. Les vitesses de variation du potentiel peuvent généralement s'étendre jusqu'à 1000 V s^{-1} . La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) permet ainsi l'étude du comportement électrochimique d'un système.

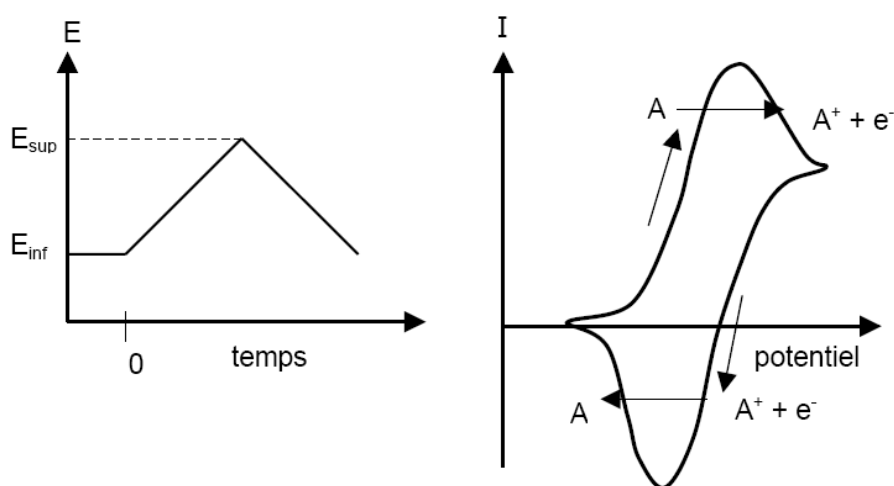


Figure 12: Représentation d'un balayage cyclique du potentiel et de la réponse en courant correspondante (voltampérogramme).

[151] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, principes, méthodes et applications*, (Ed. masson, Paris), **1983**, chapitre 6.

[152] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, (Ed. Masson), **1993**, 124.

1.1.2. La chronoampérométrie [149-153]

Cette technique consiste à porter le potentiel électrique d'une électrode de sa valeur au repos (où aucun échange électronique n'a lieu) à une valeur E_T où l'échange électronique peut avoir lieu. On enregistre alors la réponse en courant à potentiel fixe en fonction du temps (un chronoampérogramme). Ce courant décroît, au temps courts et pour des espèces oxydo-réductrices en solution soumises à une diffusion semi-linéaire infinie, selon la relation de Cottrell :

$$i = \frac{nFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (43)$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday, D est le coefficient de diffusion de l'espèce rédox, C_0 est la concentration initiale de l'espèce rédox, t est le temps.

II.2. Les dispositifs expérimentaux

II.2.1. Cellule électrochimique

Les caractérisations électrochimiques de catalyseurs sont réalisées dans une cellule dite à trois électrodes. Elle se compose d'une électrode de travail sur laquelle se trouve le catalyseur étudié, d'une électrode de référence dont le potentiel électrochimique est fixé et connu et d'une électrode auxiliaire (également appelée contre électrode) constitué d'un matériaux inerte dans les conditions de l'étude (une plaque de carbone vitreux dans notre cas). A ces trois électrodes est ajouté un système d'entrée et de sortie des gaz afin de travailler en atmosphère contrôlée. La description schématique de la cellule utilisée est présentée dans la figure 13. Sur cette figure, l'électrode de travail représentée est une électrode tournante à disque (ou une électrode tournante à disque et anneau). L'extrémité de l'axe est munie d'un embout de carbone vitreux, orienté vers le bas, qui est le substrat sur lequel est déposée la couche catalytique.

L'électrode de référence est une électrode réversible à hydrogène (ERH), reliée à la cellule électrochimique à l'aide d'un pont de Luggin. L'électrode est remplie de la solution électrolytique utilisée pour la mesure, puis le réservoir est partiellement rempli de dihydrogène, de sorte que le fil de platine traversant ce réservoir soit au contact de la solution et de l'hydrogène. L'électrode ainsi constituée à un potentiel dont la valeur va dépendre du pH de la solution suivant la relation de Nernst :

[153] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*, (Ed. Marcel Dekker Inc., New York) 2nd Ed., **1996**, 55.

$$E_{ERH} = E^{\circ}_{H^+/H_2} + 2.3 \frac{RT}{F} \log(a_{H^+}) \quad \text{soit} \quad E_{ERH} = -0.059 / ESM \quad (44)$$

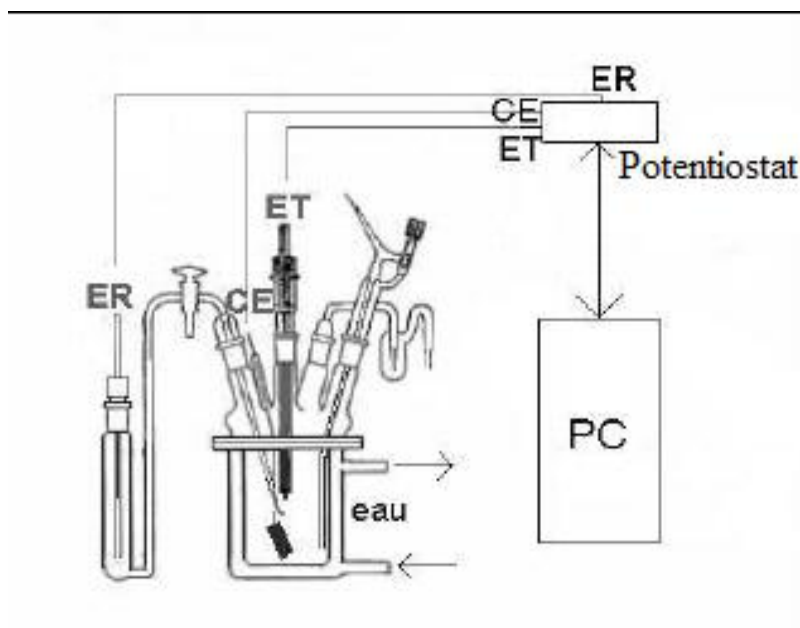


Figure 13 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliée à l'appareillage électronique de mesure.

II.2.2. Electrode tournante à disque (ETD)

Le principal dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques en milieu aqueux est l'électrode tournante à disque. Sa partie supérieure est munie d'un moteur relié à un contrôleur permettant de fixer la vitesse de rotation de l'axe de l'électrode à l'extrémité duquel se trouve un embout de carbone vitreux serti dans un cylindre de Teflon. Les catalyseurs étudiés sont déposés à la surface du cylindre de carbone vitreux d'un diamètre de 3 mm (soit une surface de 0,0707 cm²).

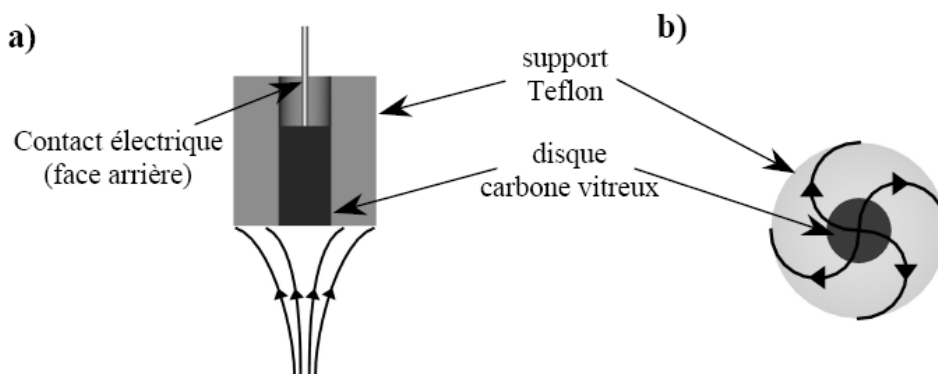


Figure 14: schéma de la convection de l'électrolyte sur un embout d'électrode tournante. Les flèches indiquent le chemin de l'électrolyte depuis le coeur de la solution jusqu'à l'électrode, (a) vue de coté en coupe, (b) vue de dessous.

La rotation de l'électrode permet d'obtenir une convection forcée de la solution électrolytique depuis le coeur de la cellule jusqu'à la surface de l'électrode comme schématisé sur la figure 14. La rotation de l'électrode permet d'alimenter donc en continu la surface de l'électrode en réactif par un écoulement selon une direction normale à la surface d'où l'augmentation de la densité de courant avec la vitesse de rotation de l'électrode. Lorsque les vitesses de rotation deviennent de plus en plus élevées on passe du régime laminaire au régime turbulent dont le traitement est beaucoup plus complexe. Par contre en absence de rotation de l'électrode de travail il se pose des problèmes de diffusion de réactif (diffusion de O₂ en ce qui concerne la réduction) [151].

Cette convection de l'électrolyte permet, à partir des équations de Levich et de Koutecky-Levich, d'accéder aux paramètres cinétiques de la réaction électrocatalytique.

II.2.2.1. Profil de concentration au voisinage de l'électrode : couche de diffusion

La façon la plus simple de décrire les systèmes convectifs repose sur la notion de couche de diffusion. Cette notion suppose que la convection maintient la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle que l'on a au sein de la solution, jusqu'à une distance δ de l'électrode. Par contre, à l'intérieur de la couche $0 \leq x \leq \delta$ on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et le transport de matière s'effectue uniquement par diffusion. Par suite le problème de convection se ramène à un problème de diffusion dans lequel intervient un paramètre d . Le profil de concentration est représenté sur la Figure .

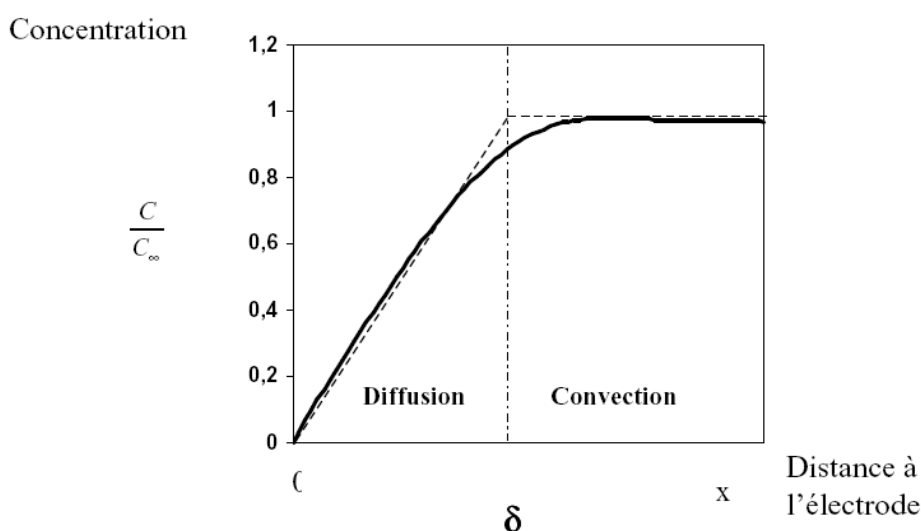


Figure 15: Profil de concentration près d'une électrode tournante à disque. Cas de la consommation d'une espèce limitée par le transport de matière.

Le point d'intersection entre les profils théoriques de concentration au sein de la solution (droite horizontale) et à la surface de l'électrode (droite oblique) représente le paramètre d . Dans la première partie, loin de la surface de l'électrode, la convection domine et la concentration ne varie pas avec la distance à l'électrode. La deuxième région constitue la couche de diffusion hydrodynamique dont l'épaisseur d est fonction de la vitesse de rotation ω et où la diffusion régie le transport de matière [154]:

$$\delta = 1.61\nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (25)$$

avec :

D : coefficient de diffusion de l'espèce considérée en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

ν : viscosité cinématique du solvant ($10^{-2} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour H_2O)

ω : vitesse de rotation de l'électrode en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

II.2.2.2. Calcul du courant cinétique et le nombre d'électrons échangés par la méthode Koutecky-Levich

La cinétique d'une réaction électrochimique dépend en grande partie d'un paramètre : le transfert de charges, dont la vitesse peut croître en augmentant la surtension. Un autre processus est nécessaire pour apporter les espèces actives (par exemple : O_2) à la surface de l'électrode, et entraîner les espèces formées à la surface vers le sein de la solution. Ce processus est appelé transport de matière. Le transport de matière et le transfert de charge sont deux processus consécutifs. C'est donc toujours le plus lent qui détermine la vitesse globale observée expérimentalement. Quand le potentiel appliqué est peu différent du potentiel de repos (ou potentiel à circuit ouvert), le transfert de charge est lent et on peut ignorer la limitation par le transport de matière. A des surtensions élevées, le transfert de charge devient le processus le plus rapide et n'influence plus la vitesse globale de réaction qui est alors limitée par le transport de matière. Le résultat est une densité de courant indépendante du potentiel appliqué, appelée densité de courant limite de diffusion (i_d).

La densité de courant (i) totale mesurée à chaque potentiel est donc fonction à la fois :

- d'une densité de courant cinétique, i_k ;
- d'une densité de courant limite de diffusion, i_d .

On a : $i = f(i_k, i_d)$ avec :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_k} \quad (46)$$

[154] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton electrochemistry group, Ellis Horwood, **1985**.

L'enregistrement des courbes densité de courant-tension $i = f(E)$ par la technique potentiostatique, nous donne les valeurs de densité de courant i en fonction du potentiel imposé à l'électrode. La composante cinétique (i_k) et le nombre d'électrons échangés n sont calculés la méthode de Koutecky-Levich explicitée ci-dessous.

L'équation donne la relation entre le courant limite de diffusion (i_d) et la vitesse angulaire de l'électrode (ω) [151].

$$i_d = -0,20nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0\omega^{1/2} \quad (47)$$

$$i_k = -nFkC_0 \exp(-\alpha nF\eta / RT) \quad (48)$$

Avec [38,155]:

n : nombre moyen d'électrons échangés,

F : constante de faraday, $F= 96500$ C,

S : aire géométrique de l'électrode ($0,071$ cm²),

D_0 : coefficient de diffusion de l'oxygène ($2,10 \cdot 10^{-5}$ cm².s⁻¹),

v : viscosité cinématique de l'eau (10^{-2} cm².s),

ω : vitesse angulaire, en tr.min⁻¹,

C_0 : concentration de O₂ dans la solution ($C_0= 1,1 \cdot 10^{-6}$ mol.cm⁻³),

k : constante de vitesse de l'étape limitante du processus de réduction,

R : constante des gaz parfait, $R= 8,31$ J.mol⁻¹,

T : température en K,

α : coefficient de transfert de charge cathodique.

En posant : $B = 0,20FD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0$ (49), l'équation (46) s'écrira sous la forme :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nB\sqrt{\omega}} + \frac{1}{i_k} \quad (49)$$

A une valeur de potentiel donnée, i_k a une valeur fixe et $\frac{1}{i}$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{\omega^{1/2}}$.

$B=0,0349$, nous calculons la pente $p = \frac{1}{nB}$ de cette droite $\frac{1}{i} = f\left(\frac{1}{\omega^{1/2}}\right)$ pour quelques valeurs de potentiel qui nous permettra de déduire la valeur i_d pour chaque vitesse de rotation ainsi que la valeur moyenne du nombre d'électrons n échangés durant la réaction de réduction du dioxygène sur le matériau étudié.

[155] K-L. Hsueh, E. R. Gonzalez, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, 28, **1983**, 691.

II.2.2.3. Calcul de la pente de Tafel

La densité de courant cinétique i_k peut être exprimée en fonction de la surtension (η), de la densité de courant d'échange (i_0), de la pente de Tafel (b) des densités de courant limite d'adsorption de O_2 sur le catalyseur et de diffusion à travers le film constitué par la couche catalytique (respectivement i_l^{ads} et i_l^{film}) suivant la relation [156-158] :

$$\frac{1}{i_k} = \frac{1}{i_l^{ads}} + \frac{1}{i_l^{film}} + \frac{1}{i_0 e^{\frac{|\eta|}{b}}} = \frac{1}{i_l} + \frac{1}{i_0 e^{\frac{|\eta|}{b}}} \quad (50)$$

Les deux densités de courant limite d'adsorption et de diffusion à travers le film sont caractéristiques de la couche catalytique étudiée, elles sont regroupées sous le terme i_l .

Selon l'équation (50), nous pouvons donc accéder à la densité de courant d'échange i_0 en faisant l'observation que $\lim_{\eta \rightarrow -\infty} i_k^{-1} = i_l^{-1}$. L'équation (50) peut alors être mise sous la forme :

$$\eta = b \left(\ln \left(\frac{i_l}{i_0} \right) + \ln \left(\frac{i_k}{i_l - i_k} \right) \right) \quad (51)$$

ce qui met en évidence que le tracé de $\ln(i_k / (i_l - i_k))$ en fonction de la surtension est une droite de pente b (pente de Tafel) et d'ordonnée à l'origine $b \cdot \ln(i_l / i_0)$. L'approximation de i_l utilisée pour calculer i_0 est la limite de i_k .

II.2.3. Electrode tournante à disque et anneau (ETDA)

L'électrode tournante à disque et anneau se présente sous une forme similaire à l'ETD : sa partie supérieure est munie d'un moteur permettant la rotation de l'axe de l'électrode à l'extrémité duquel se trouve un embout de carbone vitreux serti dans un cylindre de Teflon, auxquels a été adjoint un anneau de platine. La figure 16 présente un schéma de circulation de l'électrolyte à la surface de l'électrode en rotation.

[156] M. J. Croissant, T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 43, **1998**, 2447.

[157] T. J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R. J. Behm, *Electrochem. Soc.*, 146, **1999**, 1296.

[158] J. O'M. Bokrís, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 2, Plenum Press, New York, **1970**.

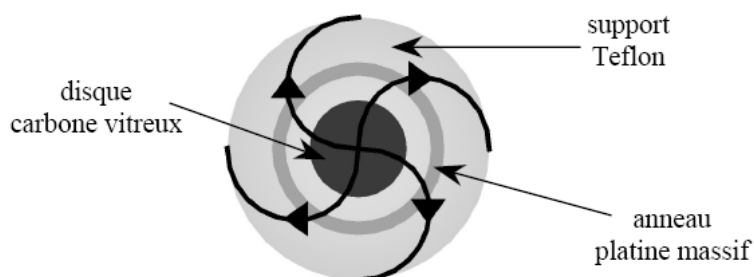


Figure 16: Schéma de la convection de l'électrolyte sur un embout d'électrode tournante à disque et anneau, vue de dessous.

Ainsi, le principe de fonctionnement de l'ETDA est le suivant : la réaction étudiée est produite sur le disque de l'électrode et les produits de réaction vont se déplacer par convection jusqu'à l'anneau sur lequel est réalisée l'oxydation ou bien la réduction d'une partie de ces produits. Par exemple, pour l'étude de la réduction de l'oxygène, cette réaction est réalisée sur le disque de l'électrode couvert par le catalyseur étudié, et une oxydation du peroxyde d'hydrogène éventuellement formé est réalisée sur l'anneau. Il est ainsi possible d'obtenir la proportion de peroxyde d'hydrogène produit par la réduction de l'oxygène sur le catalyseur étudié.

Cependant, seule une partie des produits de réaction formés sur le disque réagissent sur l'anneau et il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage de cet appareil. L'étalonnage d'une électrode tournante à disque et anneau s'effectue par la mesure du taux de collection, noté N , défini par l'équation :

$$N = -\frac{I_R}{I_D} \quad (52)$$

où :

I_R : courant à l'anneau (ring); I_D : courant du disque; N : coefficient d'efficacité de l'électrode.

La mesure de N ne dépendant pas de la réaction étudiée, l'étalonnage est réalisé avec la réaction de réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Cette réduction est réalisée sur le disque de carbone vitreux dont le potentiel varie linéairement de 1 V / ERH à 50 mV / ERH. Le potentiel de l'anneau est fixé à 1,2 V / ERH afin de réaliser une oxydation totale du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formé. Le taux de collection obtenu pour l'électrode est $N = 21\%$ [159].

[159] S. Baranton, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, 2004.

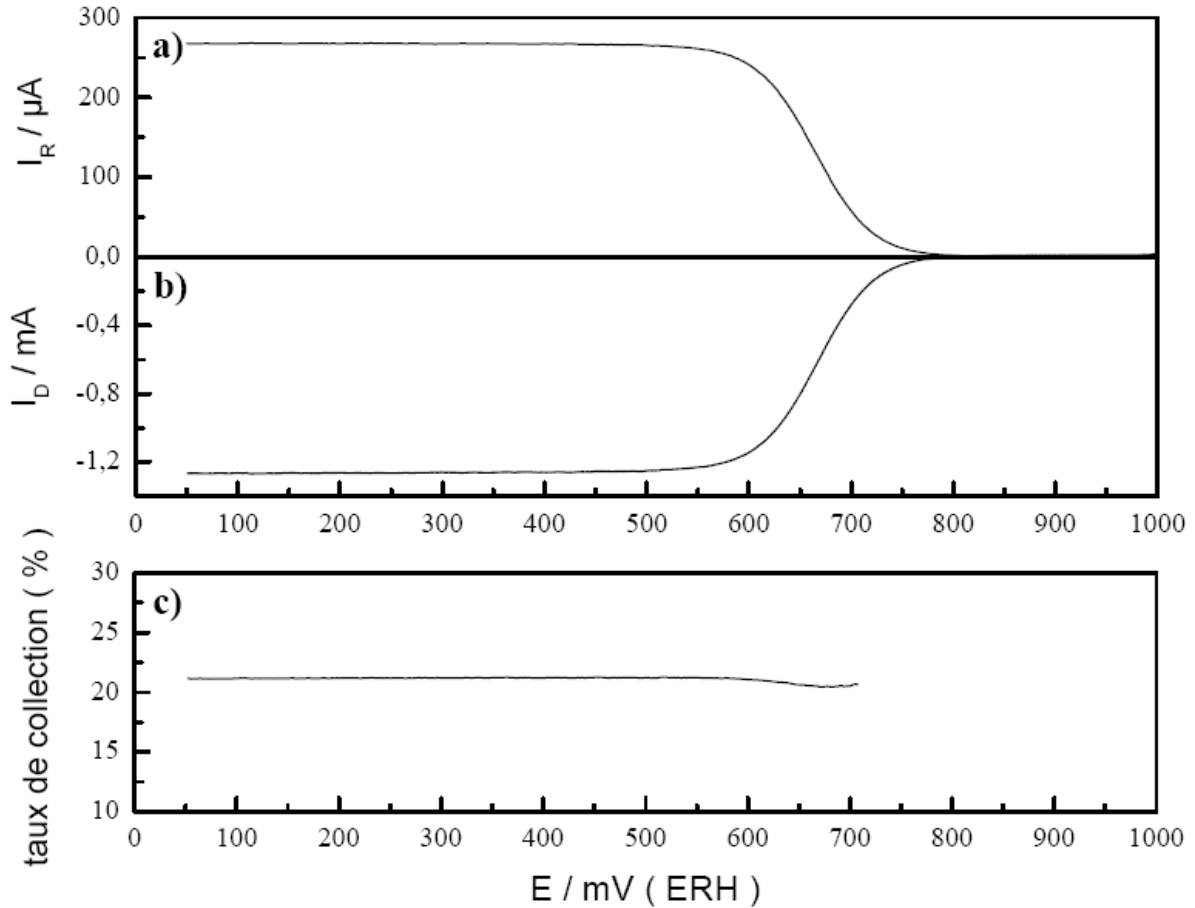


Figure 17: (a) courant d'oxydation de $Fe(CN)_6^{4-}$ sur l'anneau de platine à 1,2 V / ERH en fonction du potentiel du disque, (b) voltampérogramme de la réduction de $Fe(CN)_6^{3-}$ sur le disque de carbone vitreux, (c) taux de collection calculé.

D'après les valeurs de courant de disque et d'anneau, nous pouvons calculer le pourcentage de peroxyde d'hydrogène formé au cours de la réaction. Ce pourcentage est calculé par la relation :

$$\%H_2O_2 = \frac{I_R}{I_D * N} \quad (53)$$

En tenant compte que le courant total du disque, I_D , est la somme des courants de réduction en H_2O , I_{H_2O} , et en H_2O_2 , $I_{H_2O_2}$ (Eq.54) et en utilisant le coefficient de collection N comme défini dans l'éq. 52.

$$I_D = I_{H_2O} + I_{H_2O_2} \quad \text{avec} \quad I_{H_2O_2} = I_R * N^{-1} \quad (54)$$

La fraction molaire de H₂O₂ formé, $X_{H_2O_2}$, peut être calculée à partir du flux molaire de O₂, $\dot{n}_{O_2(4e^-)}$, et H₂O₂, $\dot{n}_{O_2(2e^-)}$ selon les équation 55 et 56 [2] :

$$\dot{n}_{O_2(4e^-)} = \frac{I_{H_2O}}{4F} \quad \text{et} \quad \dot{n}_{O_2(2e^-)} = \frac{I_{H_2O_2}}{2F} \quad (55)$$

$$X_{H_2O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2(2e^-)}}{\dot{n}_{O_2(2e^-)} + \dot{n}_{O_2(4e^-)}} = \frac{2I_R / N}{I_D + I_R / N} \quad (56)$$

L'équation 56 sera utilisée pour suivre la formation de H₂O₂ sur les différents catalyseurs étudiés.

L'embout utilisé pour l'étalonnage et les mesures de réduction de l'oxygène est muni d'un disque de carbone vitreux d'une surface de 0,126 cm² et un anneau de platine d'une surface de 0,152cm².

II.3. Préparation des électrodes

Les catalyseurs synthétisés ont été déposés sur l'électrode de travail. Pour cela une encre catalytique est préparée selon le protocole suivant : 10 mg de poudre catalytique synthétisée (à 20% de charge massique métallique) sont mis en solution avec 1,25 mL d'eau milli-Q et 0,5 mL d'une solution de Nafion[®] (à 5% dans de l'éthanol). Puis le mélange est homogénéisé durant 1 h au bain à ultrasons. Dans le cas de l'EDT dont la surface est de 0,071 cm², 3 µL sont alors prélevés et déposés sur l'embout de carbone vitreux. Dans le cas de EDAT dont la surface est de 0,126 cm², le volume déposé sur le disque de carbone vitreux est de 5,4 mL correspondant, dans les deux cas à une charge de 49 µg.cm⁻² de métal. La phase aqueuse du dépôt est éliminée par évaporation lente sous atmosphère inerte. Ce mode de préparation d'électrode permet d'obtenir une épaisseur de couche de diffusion inférieure à 1µm [160]. Cela permet donc de dire que les effets dus à la diffusion dans le film de Nafion peuvent être négligés.

[160] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.*, 24, **1994**, 863.

III. Spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier.

Cette méthode d'étude est basée sur le couplage de deux techniques: l'une électrochimique et l'autre spectroscopique. Elle permet l'étude *in situ*, sous contrôle de potentiel, de l'interface électrode-solution. Ainsi, les espèces présentes à la surface de l'électrode et/ou les espèces présentes au voisinage immédiat de l'électrode peuvent être identifiées par le biais de leurs spectres de vibration. Cette étude a été menée sur l'adsorption et l'oxydation du CO afin d'affiner la compréhension du mécanisme réactionnel.

Pour réaliser cette étude, deux techniques de spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* ont été employées, la technique SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy) d'une part, et la technique SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy) d'autre part. Ces deux techniques, dont le principe est détaillé ci-après, sont complémentaires.

III.1. Principe des techniques de spectroscopie infrarouge de réflexion

III.1.1. La technique SPAIRS [161,162]

La technique SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy) permet de suivre *in situ* la présence d'intermédiaires réactionnels, ainsi que la formation de produits de réaction, tel que CO₂, sur et au voisinage de l'électrode. Cette méthode est basée sur l'acquisition de réflectivités enregistrées à différents potentiels au cours d'une variation lente du potentiel (1 mV.s⁻¹) lors du premier cycle voltammétrique. Les spectres sont enregistrés tous les 50 mV entre 0,05 et 1 V vs. ERH pour l'électrode de Pt déposé sur PPy. Les réflectivités enregistrées résultent de l'accumulation de 128 interférogrammes traités par transformée de Fourier. Des spectres de différence sont obtenus par soustraction d'un spectre enregistré à un potentiel de référence E_{ref}.

[161] S. Rousseau, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2004**.

[162] D.S. Corrigan, L.-W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **59**, **1987**, 2252.

III.1.2. La technique SNIFTIRS [163-166]

Le principe de la technique SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy) consiste à enregistrer alternativement deux séries de 128 interférogrammes aux deux potentiels limites E_{inf} et E_{sup} d'une modulation de potentiel appliquée à l'électrode de travail. Après soustraction des réflectivités on obtient des spectres de différence donnant des informations concernant principalement les espèces adsorbées. Cette technique est particulièrement adaptée pour détecter la présence de ces espèces, notamment celle du monoxyde de carbone adsorbé.

III.2. La cellule spectroélectrochimique

Un schéma de la cellule spectroélectrochimique utilisée pour les mesures infrarouge en mode de réflexion externe est illustré sur la Figure 18. C'est une cellule classique à trois électrodes dont la géométrie est adaptée à l'appareillage spectroscopique et au mode de réflexion externe. Elle comprend une contre-électrode constituée d'une plaque de carbone vitreux reliée à un fil d'or. L'électrode de référence est une électrode réversible à hydrogène. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 8 mm de diamètre collé sur un porte-électrode en pyrex (piston de seringue). Elle est insérée à l'intérieur de la cellule équipée d'une fenêtre en fluorure de calcium (CaF_2) transparente au rayonnement incident dans le domaine spectral considéré (1000 à 3000 cm^{-1}) [167].

[163] B. Beden, *Spectra 2000*, 13, **1984**, 19.

[164] B. Beden, C. Lamy, in : "*Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*", R.J. Gale (Ed.), Plenum Press, New York, 189, **1988**, chapitre 5.

[165] A. Bewick, S. Pons, in : "*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*", R.J.H. Clark, R.E. Hester (Eds.), Wiley Heyden, London, 12, **1985**, pp. 1-63.

[166] K. Ashley, S. Pons, *Chem. Rev.*, 88, **1988**, 673.

[167] A. Bewick, K. Kunitatsu, B. Pons, J.W. Pons, J.W. Russell, *J. Electroanal. Chem.*, 160, **1984**, 47.

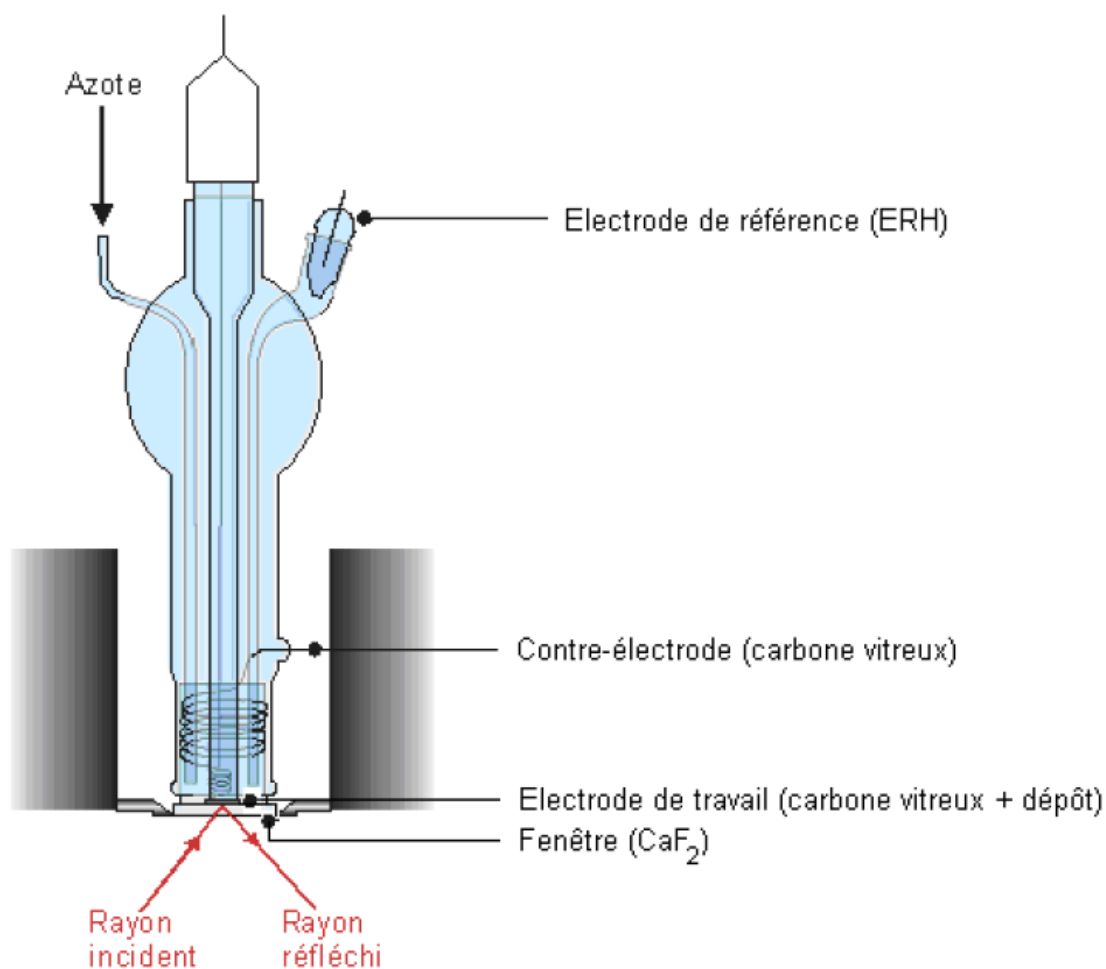


Figure 18: Schéma de la cellule spectroélectrochimique utilisée

III.3. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le spectromètre utilisé est un spectromètre IFS 66v FTIR (Bruker) où un élément de réflexion constitué de miroirs a été spécialement conçu pour fonctionner avec un angle d'incidence de 65° par rapport à la normale de la surface de l'électrode. Ce spectromètre est équipé d'une source infrarouge Globar, d'un diaphragme, d'un interféromètre de Michelson, d'une lame séparatrice en KBr, de miroirs et d'un détecteur HgCdTe (Infrared Associates) très sensible, refroidi à l'azote liquide avant chaque mesure. Le dispositif comprend un assécheur d'air pour la lame séparatrice en KBr et une pompe à vide afin d'éliminer les interférences provoquées par l'eau et le CO_2 de l'atmosphère au niveau des faisceaux incident et réfléchi.

III.4. Acquisition et traitement des données

Le potentiel appliqué à l'électrode de travail est fourni par un générateur de tension HI-TEK Instrument et contrôlé par un potentiostat Wenking LB81. Une table traçante Kipp and Zonen BD90 permet d'enregistrer les voltammogrammes. Le générateur et le spectromètre sont pilotés par ordinateur par le logiciel OPUS de Bruker qui permet également de programmer l'acquisition et le traitement des données.

III.5. Méthode de calcul des spectres

Dans le cas de la technique SPAIRS, l'acquisition des réflectivités est réalisée pendant la variation positive du potentiel de l'électrode de travail. Les réflectivités enregistrées tous les 50 mV résultent de l'accumulation de 128 interférogrammes traités par transformée de Fourier. Chaque accumulation dure 20 secondes, avec une vitesse de variation linéaire du potentiel de 1 mV/s, c'est-à-dire qu'elle couvre une plage de potentiel de 20 mV. La résolution du spectromètre est de 4 cm^{-1} et les spectres finaux sont exprimés en terme de variation relative de réflectivité ($\Delta R/R$) ou de variation d'absorbance ($\Delta A = -\Delta R/R$) calculée selon la formule suivante [168]:

$$-\Delta A = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{E_i} - R_{E_{réf}}}{R_{E_{réf}}} \quad (57)$$

où R_{E_i} représente la réflectivité à un potentiel E_i de démarrage de l'accumulation et $E_{réf}$ est le potentiel dit de référence pris au début ou à la fin de la variation positive du potentiel. Lorsque le calcul de ($\Delta R/R$) est effectué avec $E_i > E_{réf}$, chaque bande négative observée sur les spectres correspond à la formation d'une espèce tandis qu'une bande positive correspond à la consommation d'un réactif.

Dans le cas de la technique SNIFTIRS, le potentiel de l'électrode de travail est modulé entre deux valeurs E_{inf} et E_{sup} selon un signal carré. On réalise 30 fois l'acquisition de 128 interférogrammes à chaque potentiel. La série est alors traitée par transformée de Fourier et enregistrée sous forme de réflectivités brutes. L'amplitude de la modulation est de 200 mV et une moyenne des réflectivités est finalement calculée à chaque potentiel. Alors que les valeurs E_{inf} et E_{sup} sont alors modifiées avec un pas de variation de +100 mV, l'amplitude de la

[168] M. El M. Chbihi, D. Takky, F. Hahn, H. Huser, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 463, **1999**, 63.

modulation reste constante. Les spectres finaux sont alors exprimés, comme pour la méthode SPAIRS, en terme de variation relative de réflectivité :

$$-\Delta A = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{E_{\text{sup}}} - R_{E_{\text{inf}}}}{R_{E_{\text{sup}}}} \quad (58)$$

où : E_{inf} est le potentiel inférieur de l'accumulation, E_{sup} le potentiel supérieur de l'accumulation, avec $E_{\text{sup}} > E_{\text{inf}}$ et $\Delta E = E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}} = +200\text{mV}$.

IV. Préparation des électrodes de travail

Les électrodes de travail étudiées lors des mesures FTIRS sont préparées à partir d'un mélange catalytique d'environ $5,7 \text{ g.L}^{-1}$ de catalyseur dans une solution de Nafion[®]. Un dépôt de $3 \mu\text{L}$ de cette encre préalablement homogénéisée aux ultrasons est effectué à la surface du disque de carbone vitreux, poli finement avec de l'alumine. La charge de l'électrode est alors de $7 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$, la surface de l'électrode utilisée étant de $0,5 \text{ cm}^2$. Il est important de préparer des couches catalytiques minces et homogènes afin de garder une réflexion suffisante du faisceau infrarouge incident et de maximiser le rapport signal/bruit. Une nouvelle électrode est préparée pour chaque série de mesures.

V. Solution électrolytique

L'électrolyte support utilisé pour les mesures électrochimiques en cellule classique et pour les mesures par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ*, est une solution d'acide sulfurique (ultrapur, Merck) $0,5 \text{ M}$, préparée avec de l'eau ultrapure à partir du système Milli-Q (Millipore) dont la résistivité est de $18 \text{ m}\Omega$, préalablement dégazée avec de l'azote de qualité U.

VI. Mesures électrochimiques d'oxydation de CO adsorbé (ou « CO-stripping »)

Au départ on dégaze l'électrolyte pendant $\frac{1}{2} \text{ h}$ avec de l'azote (qualité U, l'Air Liquide) et on active la surface en cyclant 10 fois entre 0 et 1 V/ERH pour le platine déposé sur le polymère et entre 0 et 1,2 pour le platine déposé sur carbone Vulcan XC-72 ou sur composites (polymère-carbone). Les bornes supérieures de potentiel dépendent de la stabilité des polymères.

Ensuite, on fait barboter du monoxyde de carbone dissous dans la solution électrolytique pendant 5 min de manière à la saturer. L'adsorption de CO est alors réalisée pendant 3 min à $0,2 \text{ V/ERH}$ pour l'ensemble des électrodes. Après élimination du CO dissous dans la solution avec

de l'azote pendant 30 min, l'enregistrement des voltammogrammes est effectué à une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Lors des mesures par spectroscopie infrarouge *in situ* à transformée de Fourier, l'enregistrement des voltammogrammes est effectué à une vitesse de variation de potentiel de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et la table traçante enregistre simultanément la courbe d'oxydation de CO préalablement adsorbé.

Chapitre 3 : *Préparation et caractérisation des polymères conducteurs.*

Ce chapitre expose les résultats concernant la préparation chimique d'une matrice conductrice constituée d'un polymère conducteur: polypyrrole (PPy) et la polyaniline (Pani).

Dans un deuxième temps, une caractérisation physique de ces poudres est réalisée par la spectroscopie IR et Raman, Analyse thermogravimétrique (ATG) ainsi que par diffraction des rayons X (DRX).

Enfin, une caractérisation électrochimique, par voltammétrie cyclique, permet de juger leur stabilité en milieu aqueux acide et de leur activité électrocatalytique pour la réduction de l'oxygène et pour l'oxydation de molécules organiques (CO, CH₃OH).

I. Préparation des polymères conducteurs par voie chimique

I.1. Polymérisation du polypyrrole (PPy)

Un oxydant, 0,05 mol de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, est dissous dans 200 mL d'eau distillée dans un bêcher muni d'un barreau d'agitation magnétique. Un volume de 3,45 mL du pyrrole fraîchement distillé est préalablement dispersé dans 50 mL d'eau distillée et ensuite inséré dans la solution d'oxydant goutte à goutte. La polymérisation est conduite pendant 4 heures à température ambiante à une agitation modérée. Le PPy précipité est filtré et lavé avec l'eau distillée. La poudre noire de PPy est séchée dans une étuve à 60°C pendant 8 heures [169].

La polymérisation du polypyrrole dans une solution de sulfate se réalise selon la réaction suivante [170]:

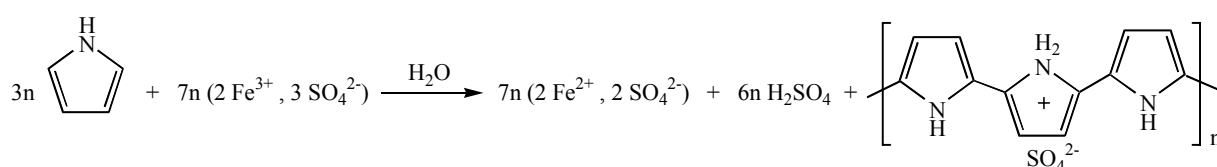


Figure 19 : Polymérisation du pyrrole par le sulfate de fer (III), l'ion SO_4^{2-} joue le rôle de dopant.

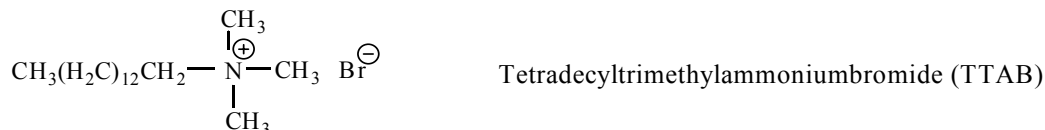
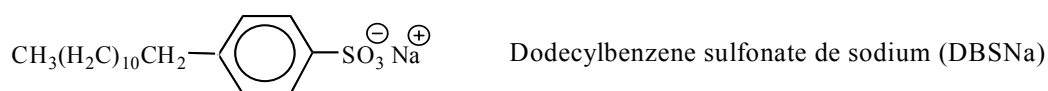
I.1.1. Synthèse du polypyrrole en présence du surfactant

Pour la synthèse du polypyrrole en présence du surfactant, 0.01 mol de dodécylbenzène sulfonate de sodium (DBSNa) ou tetradecyltriméthylammoniumbromide (TTAB) seront dissous dans 100 mL d'eau MilliQ, ce mélange est ensuite ajouté à la solution de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Un volume de 3,45 mL du pyrrole fraîchement distillé est préalablement dispersé dans 50 mL d'eau distillée et ensuite inséré dans la solution d'oxydant goutte à goutte. La polymérisation est conduite pendant 4 heures à température ambiante à une agitation modérée. Le PPy précipité est filtré et lavé avec l'eau distillée. La poudre noire de PPy est séchée dans une étuve à 60°C pendant 8 heures.

[169] M. Omastova, M. Trchova, J. Kovarova, J. Stejskal, *Synt. Met.* 138, **2003**, 447.

[170] I. Dodouche, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2006**.

Les structures des surfactants sont:



Ces molécules tensio-actives comportent deux parties de polarités différentes :

- une partie apolaire, hydrophobe, présentant une affinité pour les huiles, constituée par une chaîne alkyle à 12 carbones + un noyau benzénique pour DBSNa, d'une chaîne alkyle à 12 carbones pour le TTAB.
- une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau et constituée par un groupement polaire : anionique ($-\text{SO}_3^-$) pour DBSNa et cationique ($-\text{N}^+$) pour TTAB.

I.2. Polymérisation de l'aniline

Un volume 100 mL de l'acide chlorhydrique 1M contenant 0,165 M du persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est ajouté goutte à goutte à une solution de HCl 1M contenant l'aniline à 0,165M. Dans ce cas le rapport molaire oxydant/monomère est égal à 1 [171]. Après rinçage et filtration, la poudre est séchée à 60°C pendant 8 heures. La polymérisation de l'aniline par le persulfate d'ammonium est réalisée selon la réaction suivante :

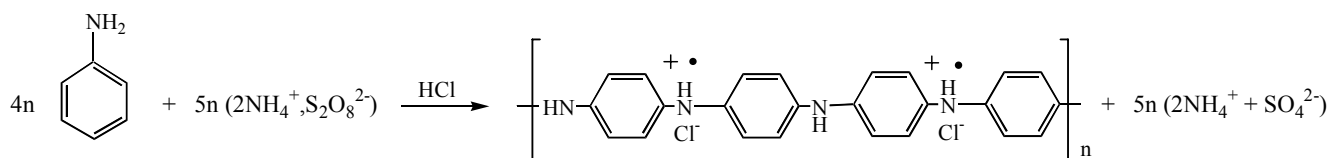


Figure 20 : Polymérisation de l'aniline par le persulfate d'ammonium.

[171] D.C.Trivedi, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley Inc., New York, 2, 1997, 505.

I.3. Synthèse des composites PPy-Carbon Vulcan XC-72

La synthèse se déroule par la polymérisation du pyrrole en présence d'une quantité de carbone XC-72, comme suit:

Nous avons ajouté un volume d'acide acétique (a) et un volume d'eau (b) à une masse de vulcan(c), ce mélange est maintenu sous agitation, à température ambiante, pendant 20 minutes. Ensuite, un volume (d) de pyrrole préalablement distillé est additionné. Après 5 minutes d'agitation nous avons ajouté un volume (e) de la solution d'oxydant à 100g/L. La polymérisation est conduite, sous agitation, pendant 4 heures à température ambiante.

Enfin nous avons procédé à une filtration, à des lavages successifs à l'eau pour éliminer les réactifs qui n'ont pas réagi avant de laisser sécher à 60°C.

Les quantités a, b, c, d et e varie d'un composite à l'autre selon le tableau 3 :

Tableau 3 : Proportion des réactifs lors de la préparation des composites.

<i>Composite % par rapport à la masse totale (Py + Vulcan)</i>	<i>Masse (g) du Vulcan (a)</i>	<i>Volume (mL) de CH₃COOH (b)</i>	<i>Volume (mL) d'eau (c)</i>	<i>Volume (mL) du pyrrole (d)</i>	<i>Volume (mL) de Fe₂(SO₄)₃ (e)</i>
Composite 1 (17% PPy)	2	0,5	15	0,412 (0,4g)	23,9
Composite 2 (33%PPy)	1,6	0,4	12	0,824(0,8g)	47,8
Composite 3 (50%PPy)	1,2	0,3	9	1,236(1,2g)	71,7
Composite 4 (67%PPy)	0,8	0,2	6	1,648(1,6g)	95,6
Composite 5 (83%PPy)	0,4	0,1	3	2,06(2g)	119,5

II. Caractérisation physique des supports polymériques

II.1. Analyse élémentaire

II.1.1. Polypyrrole

Nous avons déterminé les pourcentages de carbone, d'azote, d'hydrogène et de soufre contenus dans les polymères par analyse élémentaire. Les formules théoriques du pyrrole et du polypyrrole sont les suivantes :



Les résultats obtenus pour le polypyrrole synthétisé en milieu Fe₂SO₄ (PPy), celui synthétisé en présence du surfactant anionique PPy-DBSNa et celui synthétisé en présence du surfactant cationique PPy-TTAB, sont reportés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : L'analyse élémentaire du pyrrole (Py) du polypyrrole (PPy), polypyrrole-dodecylbenzene sulfonate de sodium (PPy-DBSNa) et polypyrrole-Tetradecyltrimethylammoniumbromide (PPy-TTAB).

<i>Echantillon</i>	<i>Azote</i>	<i>Carbone</i>	<i>Hydrogène</i>	<i>Soufre</i>
Py	1	4	5	0
PPy	1	3,85 / 4	3,35 / 3	0,11
PPy-DBSNa	1	9,99 / 10	12,99 / 13	0,314
PPy-TTAB	1	3,78 / 4	3,154 / 3	0,09

Les résultats d'analyse élémentaire sont conformes à la composition théorique du pyrrole et du polypyrrole. Dans le cas du pyrrole, il y a un atome d'azote pour quatre atomes de carbone. Le nombre d'atomes d'hydrogène passe de cinq dans le monomère à trois dans le polymère. La teneur en soufre donne une indication du taux de dopage du PPy qui est faible puisqu'il y a un atome de soufre pour une dizaine d'atomes de cycles pyrrole. Ce taux de dopage est plus important en présence du surfactant anionique DBSNa, dans ce cas nous avons trois atomes de soufre pour dix noyaux pyrroliques contrairement au surfactant cationique qui ne modifie pas la constitution du nouveau polymère.

- les gros anions de tensio-actifs qui sont incorporés dans le film y restent. Ce sont les cations qui entrent ou sortent du film lorsque le polypyrrole est réduit ou oxydé.

II.1.2. Polyaniline

La même analyse est effectuée sur l'aniline et la polyaniline (voire tableau 5) de formules théoriques : **Aniline : C₆H₇N** **polyaniline : -(C₆H₅N)_n-**

Tableau 5 : L'analyse élémentaire de l'aniline (Ani) et de polyaniline (PAni)

<i>Echantillon</i>	<i>Azote</i>	<i>Carbone</i>	<i>Hydrogène</i>	<i>Soufre</i>
Ani	1	6	7	0
PAni	1	5,6 / 6	5,35 / 5	0,06

Comme dans le cas du pyrrole, les résultats de l'analyse élémentaire sont conformes à la théorie. Le taux de dopage semble être plus faible car nous avons un atome de soufre pour vingt cycles de pyrrole. De plus, il faut rappeler que la polymérisation de l'aniline a été réalisée en milieu acide, HCl, contrairement à la polymérisation du pyrrole. De ce fait il est donc probable que le chlore, qui n'a pas été dosé par la technique d'analyse utilisée, soit également présent dans le polymère, jouant le rôle de co-dopant.

II.1.3. Composite Polypyrrole/Carbone (PPy/C)

L'analyse chimique élémentaire a permis, dans le cas des composites (PPy/C), de déterminer les compositions en éléments : C, H, N et S. Ceci nous a mené à la détermination de la proportion du polymère dans le composite. Il est à noter que l'analyse élémentaire a montré que le Vulcan XC-72 est composé de 95,62% en C et 0,22 % en H. Les résultats des compositions théoriques et réelles du PPy et C dans les cinq composites sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6 : L'analyse élémentaire de la composition des composites polypyrrole/carbone (PPy/C).

PPy/C composites	17%PPy/C	33%PPy/C	50%PPy/C	67%PPy/C	83%PPy/C
PPy(%)	11	28	35	50	62
Carbone (%)	89	72	65	50	38

Le rapport entre la composition théorique fixée au départ et la composition réelle déterminée par analyse élémentaire, donne un taux de polymérisation du PPy de l'ordre de 75%.

II.2. Spectroscopie IR et Raman

II.2.1. Polypyrrole

Les spectres IR et Raman du polypyrrole préparé en présence de l'oxydant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dans la région 2000 à 500 cm^{-1} est donné dans la figure 19. Les principales bandes de vibration du PPy sont semblables à celles trouvées dans les travaux de la littérature [172,173]. Les bandes à 1698 et 1559 cm^{-1} sont attribués respectivement au groupement carbonyle et à la vibration des liaisons C=C/C-C du noyau pyrrolique. Les larges bandes à 1472 et 1290 cm^{-1} correspondent, respectivement, à la vibration de C-N et C-H du pyrrole. La bande à 1193 cm^{-1} correspond à la liaison S=O de l'anion sulfonate. A 1098 cm^{-1} , nous enregistrons une bande aiguë qui est attribuée à la vibration de N^+H_2 dans l'azote protoné.

Les bandes de vibration de C-H et N-H dans la déformation plane du cycle pyrrolique sont situées à 1046 cm^{-1} et celle de la bande C-C à 967 cm^{-1} . Les pics à 916 et 797 cm^{-1}

[172] M. Omastova, M. Lazar, S. Kosina, *polym. Int.*, 34, **1994**, 151.

[173] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synt. Met.*, 24, **1988**, 329.

correspondent respectivement à la vibration de déformation de C-H et C-N hors plan. Deux pics supplémentaires sont prélevés à 680 et 613 cm^{-1} et sont dus également aux liaisons C-H et N-H.

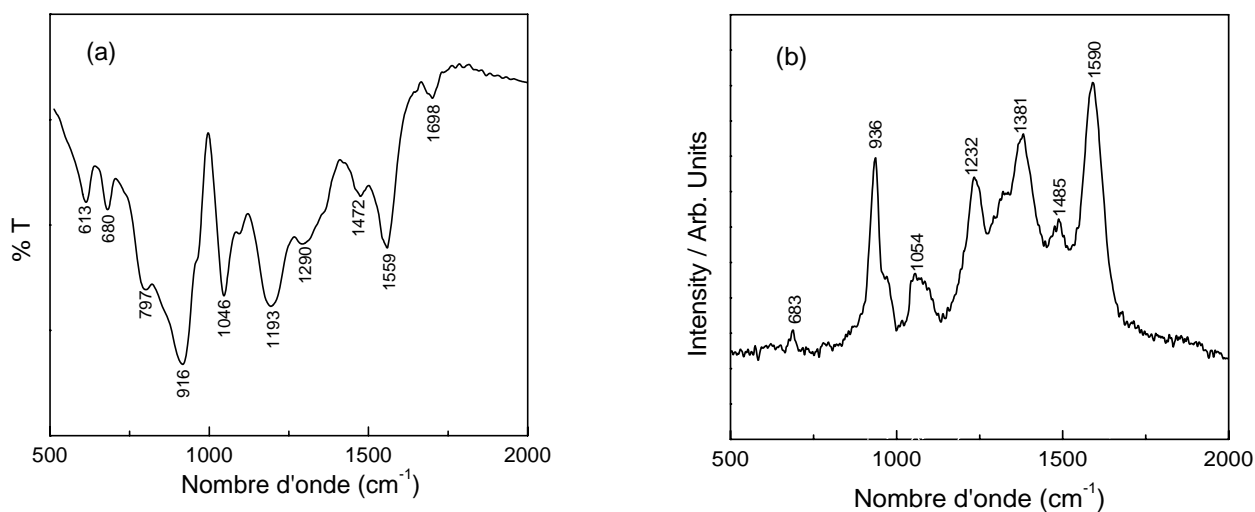


Figure 21 : Spectres infrarouge (a) et Raman (b) du polypyrrole.

Les bandes Raman de ce même composé (PPy) prélevées de la figure 19-b sont regroupées dans le tableau 7 :

Tableau 7 : Vibrations correspondants aux bandes Raman observées sur une poudre de PPy [172,174]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Nature des vibrations correspondantes
1590	Elongation des liaisons C,C intercycle.
1485	Elongation des liaisons C-N.
1381	Vibration mixte d'élongation des liaisons C-C pyrrole et C-C intercycle.
1232	Déformation des liaisons N-H.
1054	Déformation des liaisons C-H.
936	Déformation du cycle.

La figure 22 représente le spectre IR du PPy synthétisé en présence du surfactant anionique DBSNa.

[174] H. R. Virdee et R. E. Hester, *Croatica Chemica Acta*, 61, **1988**, 357.

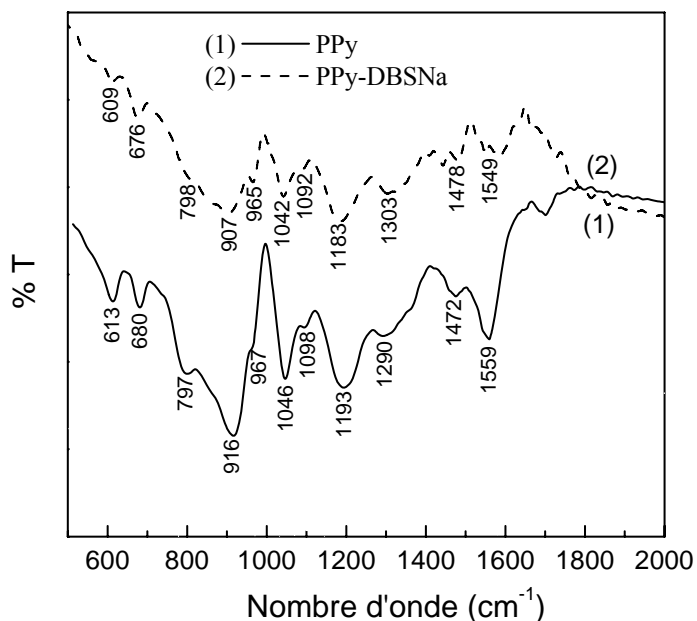


Figure 22 : Spectres infrarouge du polypyrrole et du PPy synthétisé en présence du DBSNa.

Le polypyrrole synthétisé en présence du surfactant DBSNa exhibe les mêmes bandes caractéristiques que celles du polypyrrole, ceci est en conformité avec les résultats de la littérature [169]. Par ailleurs, nous enregistrons un décalage des nombres d'onde avec des valeurs allant de 2 à 13 cm^{-1} en fonction de la vibration correspondante. Les bandes aigues enregistrées à 1092 cm^{-1} pour PPy-DBSNa et à 1098 cm^{-1} pour PPy, montre que ces deux composés possèdent une bonne conductivité [169].

II.2.2. Polyaniline

Les spectres IR et Raman de la polyaniline dans la région 2000 à 450 cm^{-1} sont donnés dans la figure 23.

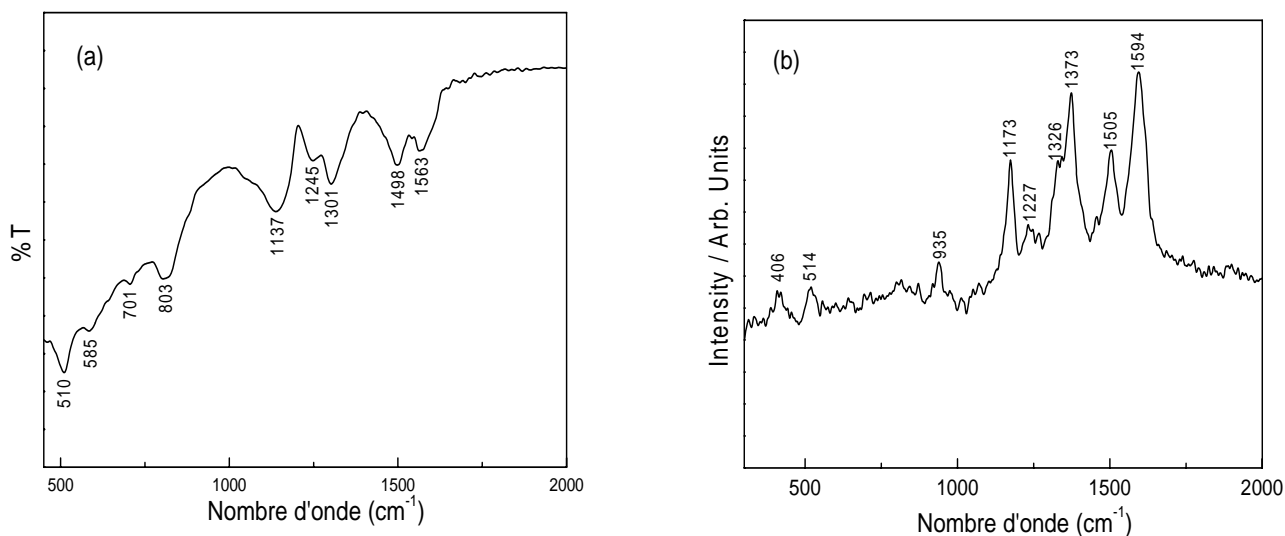


Figure 23 : Spectres infrarouge (a) et Raman (b) de la polyaniline.

Nous remarquons deux bandes de moyennes intensités situées à 1498 et 1563 cm^{-1} . Ces deux bandes sont respectivement associées aux vibrations azote-système benzénoïde-azote (N-B-N) et azote-système quinoïde-azote (N=Q=N) du polymère. La bande à 1301 cm^{-1} est due à des vibrations de la liaison C-N dans des regroupements particuliers des systèmes benzénoïde et quinoïde. La bande localisée à 1137 cm^{-1} est associée à la vibration (N=Q₊=N). Nous enregistrons également une bande de faible intensité à 1245 cm^{-1} associée à la présence du groupement sulfonate (SO_3^-) [175].

II.2.3. Composites (PPy/C)

Les spectres IR des composites à base de polypyrrole (PPy/C) dans la région 2000 à 400 cm^{-1} sont donnés dans la figure 24.

Les modes de vibration relatifs aux PPy apparaissent, en tenant compte de l'erreur expérimental, aux mêmes longueurs d'onde dans les matériaux composites. Aucune bande nouvelle n'apparaît dans les spectres PPy/C. Ce fait montre une forte interaction du polymère avec le carbone. Les intensités des pics caractéristiques sont très petites dans les matériaux contenant le PPy de 11 à 35% en masse. Aussi, nous observons que les macromolécules de PPy sont prédominantes dans les composites contenant une charge en polymère supérieure ou égale à 50% en masse.

[175] N. Drolet, *Thèse de Doctorat*, Canada, 2001.

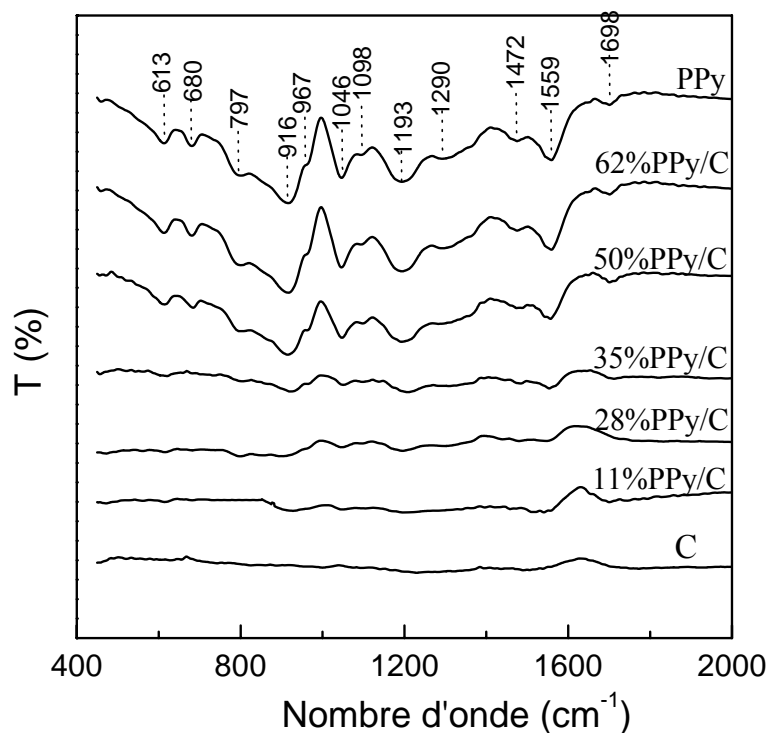


Figure 24 : Spectres IR des composites PPy/C.

II.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé car les rayons X sont diffractés selon un profil très caractéristique, dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau.

Les différents spectres relatifs au polypyrrole en fonction de l'anion dopant sont montrés sur la figure 25-a. Quelque soit l'ion dopant, le polypyrrole exhibe une large bande dans la région de 2θ comprise entre 15° et 30° qui est caractéristique d'un polymère amorphe. Cette bande est, en fait, composée de deux pics distincts situés à 20° et 25° , donnant des distances d égal à 0,44 et 0,35 nm respectivement. Les positions de ces bandes ainsi que la distance entre deux plans résultant sont très proches de ceux trouvés dans la littérature [176,177]. Le pic à 20° est attribué à l'interaction pyrrole - contre ion ou à une interaction interne entre les contre ions. Le pic intense à 25° dépend du niveau de dopage et le type de dopant, et il est attribué à la distance

[176] M.-K. Song, Y.-T. Kim, B.-S. Kim, J. Kim, K. Char, H.-W. Rhee, *Synt. Met.* 141, **2004**, 315.

[177] K. Cheah, M. Forsyth, V.-T. Truong, *Synt. Met.* 94, **1998**, 215.

interne pyrrole-pyrrole et pyrrole - contre ion [178]. Nous enregistrons également une bande d'une intensité moindre à $2\theta = 13,65^\circ$ mais pas dans le cas du polypyrrole synthétisé en présence du surfactant cationique tetradecyltriméthylammoniumbromide (TTAB).

D'autre part, un pic pointu très intense entre 0° et 5° a été enregistré pour PPy-DBSNa seulement. La distance d entre chaînes dans ce cas est de 2,67 nm déterminée par l'équation de Bragg à $2\theta = 3,3^\circ$, qui indique une structure plus ordonnée des chaînes du polymère. Il est généralement admis que les dopants à longue chaîne alkyle ont un effet flexible qui permet d'éviter un empilement étroit ou serré des chaînes de polymères. Cette croissance de l'espace inter moléculaire a pour effet de faciliter la dispersion des solvants organiques et liquides dans la structure du polymère ce qui augmente leur solubilité [179].

Dans le cas de la polyaniline le spectre de diffraction des rayons X (figure 25-b) présente principalement deux pics distincts dans l'intervalle 18° - 35° à la place de la bande large enregistrée dans le cas du PPy. Nous enregistrons un pic large à $20,7^\circ$ qui donne une distance de 0,43 nm, il représente la distance entre les chaînes principales du polymère qui est variable. D'autre part on observe un pic moins large à 25° , dont la distance d est estimée à 0,36nm, qui est associé à la présence d'ions chlorure qui peuvent être restés complexés au polymère vu que la synthèse du PANi a été effectuée en milieu HCl. En effet, un pic très intense est observé au même endroit lors de l'étude de la polyaniline complexé avec l'acide chlorhydrique [175].

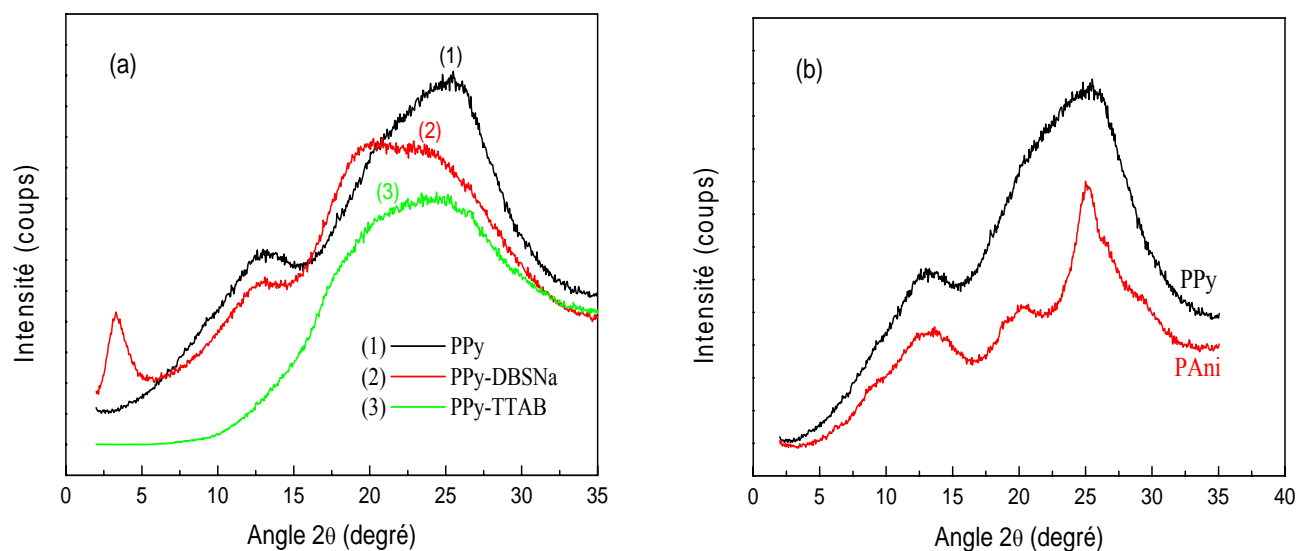


Figure 25 : (a) : Spectres DRX de PPy, PPy-DBSNa et PPy-TTAB, (b) : Spectres de PPy et PANi.

[178] K.J. Wynne, G.B. Street, *Macromolecules*, 18, **1985**, 2361.

[179] J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 24, **1991**, 779.

Les valeurs des angles d'incidence 2θ et la distance entre les chaînes pour chaque matériau sont consignées dans le tableau 8.

Tableau 8: Angle d'incidence (2θ) et distance entre les chaînes des différents polymères (d).

Polymère	Angle $2\theta(^{\circ})$	d(nm)
Polypyrrole	/	/
	13,35	0,66
	20,2	0,44
PPy-DBSNa	25,2	0,35
	3,3	2,67
	13,25	0,68
	19,55	0,45
PPy-TTAB	23,2	0,38
	/	/
	/	/
	20,3	0,44
Polyaniline	25,15	0,34
	/	/
	13,65	0,65
	20,7	0,43
	25	0,36

Ces résultats montrent que dans le cas du polypyrrole, la distance réticulaire n'est pas influencée par l'ion dopant, une légère variation est enregistrée. D'autre part la présence du pic pointu à $3,3^{\circ}$ qui donne une distance de 2,67 nm entre les chaînes principales, indique une structure plus ordonnée du polymère PPy-DBSNa [176] où le groupement alkyle du tensio-actif agit comme un espaceur entre les chaînes du polymère. La structure plus ordonnée améliore considérablement la solubilité du polymère.

II.4. Analyse Thermogravimétrique

Cette technique a été utilisée afin d'étudier la stabilité thermique des polymères. L'analyse est effectuée sous argon (100 mL.min^{-1}) avec une montée de température de $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

II.4.1. Polypyrrole et polyaniline

La figure 26 présente l'évolution de la masse du PPy et de PANi en fonction de la température et la figure 27 celle de la dérivée en masse pour les deux polymères étudiés.

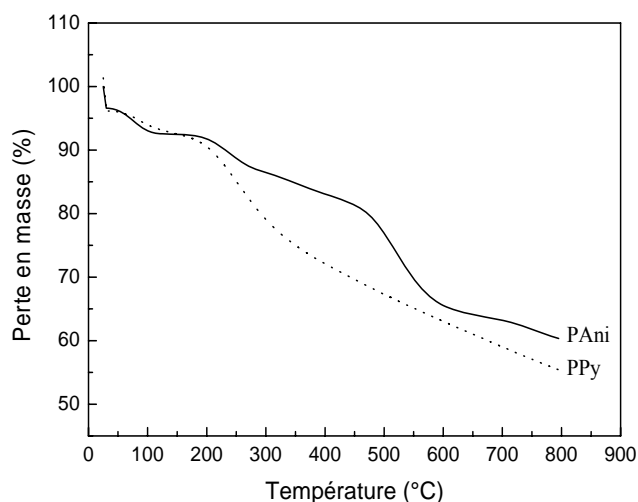


Figure 26 : Evolution de la masse de PPy et PAni en fonction de la température.

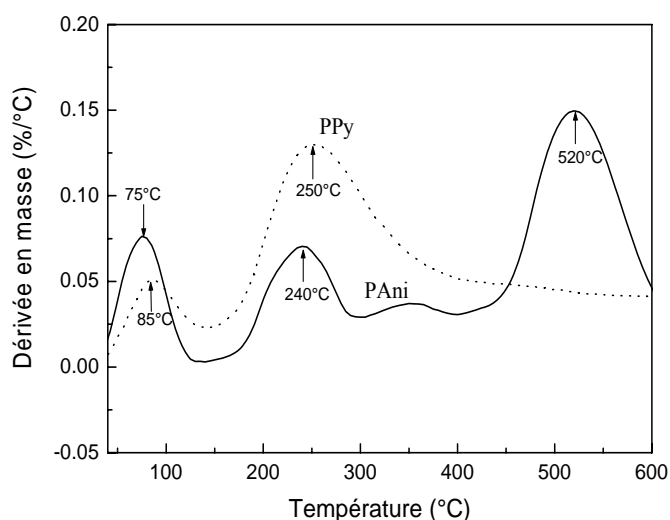


Figure 27 : Evolution de la dérivée en masse de PPy et PAni en fonction de la température.

A travers ces résultats nous constatons que les deux polymères commencent à perdre de leur masse à partir de 75°C, cette perte est plus importante dans le cas du polypyrrole que dans le cas de la polyaniline. En effet, pour la polyaniline nous enregistrons un palier de stabilisation de la masse après une perte de 8% alors que dans le cas du polypyrrole la masse diminue de façon continue presque linéaire. Entre 200 et 450°C, PAni perd 10 % de plus de sa masse contre près de 23% pour le PPy. Ensuite une perte importante de l'ordre de 20% est enregistrée entre 450°C et 800°C pour PAni. On peut expliquer ces pertes par l'évaporation de l'eau résiduelle puis des résidus monomères ($T_{\text{éb}}(\text{pyrrole})=130^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{éb}}(\text{aniline})=184^{\circ}\text{C}$). La dégradation des polymères, qui se traduit par une perte de masse plus importante commence à des températures supérieures à 200°C comme le montre l'évolution de la dérivée en masse en fonction de la température. Nous

remarquons aussi qu'une masse de 60% est conservée pour PANi et de 55% pour PPy. Cette stabilité thermique est principalement reliée à leur structure moléculaire. Bien qu'ils contiennent des liaisons N-H et C-N relativement peu stables thermiquement, ils sont principalement constitués de liaisons C-C, C=C et C=N (pour PANi) qui sont très stables aux températures modérées. De plus les cycles aromatiques qui forment ces polymères augmentent la résistance de ces matériaux à la chaleur surtout dans le cas de la polyaniline [180].

II.4.2. PPy-Surfactants

La figure 28 présente l'évolution de la masse du polypyrrole synthétisé en présence du surfactant anionique DBSNa et surfactant cationique TTAB, en fonction de la température.

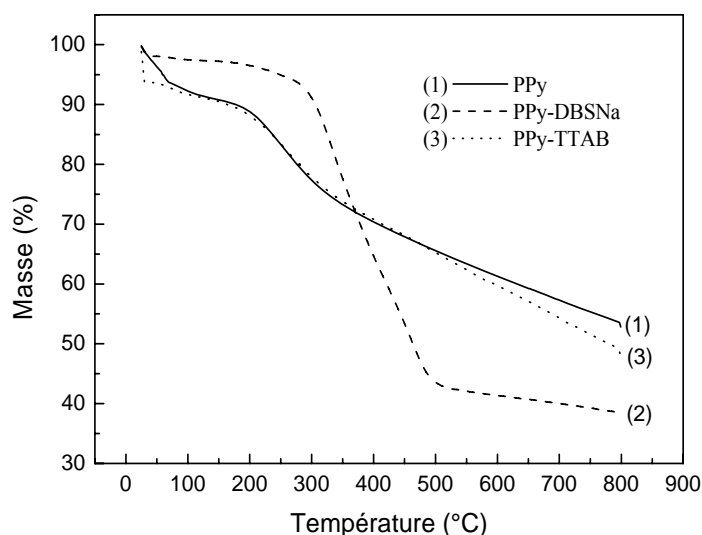


Figure 28 : Evolution de la perte en masse du polypyrrole synthétisé en présence des surfactants DBSNa et TTAB, en fonction de la température.

Le thermogramme du polypyrrole synthétisé en présence du surfactant cationique TTAB est très semblable à celui du PPy seul. Ce résultat montre que les cations TTAB ne sont pas insérés dans la structure du polymère et ne modifie en aucun cas la structure de ce dernier dont les propriétés thermiques sont inchangées. Par contre le PPy synthétisé en présence du tensio-actif anionique DBSNa présente une évolution de la masse en fonction de la température particulière. En effet nous remarquons qu'avant la température de 300°C la perte en masse est peu significative. A partir de ce point nous enregistrons une chute dans la masse assez

[180] A. J. Milton, A. J., A.P. Monkman, *Synt. Met.*, 55-57, **1993**, 3571

importante. Cette décroissance est expliquée, dans les travaux de la littérature, par l'association de deux processus, celui relatif à la dégradation des contre-anions décomplexé du polymère suivi par celui de dégradation du polymère. La décomplexation de ces anions dopants à fortes températures, a été suivie par le biais de la spectroscopie UV-Visible [175].

II.4.3. Composites PPy/C

Dans le cas des matériaux composites PPy/C, les courbes de l'évolution de la masse ainsi que celle de la dérivée de la masse en fonction de la température sont données dans la figure 29. Les conditions de l'analyse sont les mêmes que celles décrites plus haut.

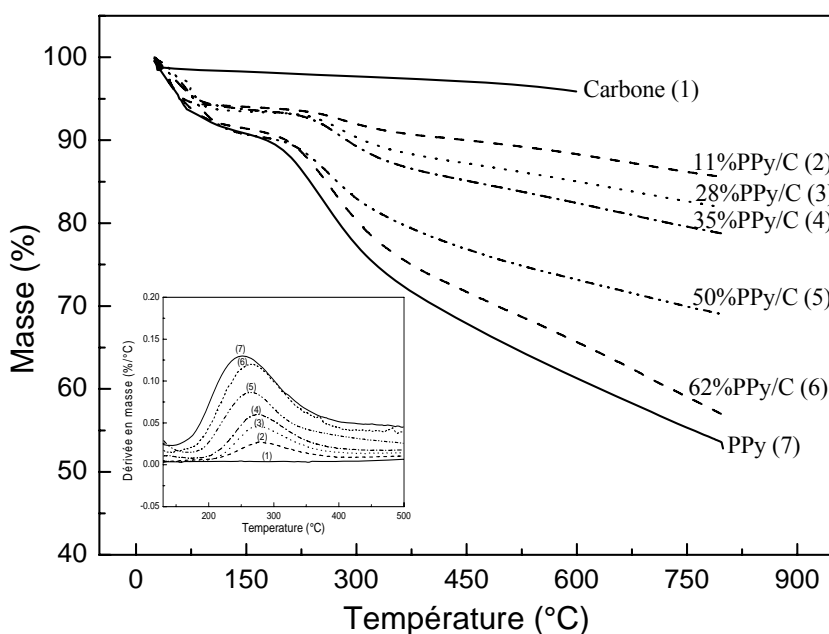


Figure 29 : Evolution de la masse et la dérivée de masse, des composites PPy/C en fonction de la température.

Pour une meilleure comparaison, les courbes ATG du PPy pur ainsi que celle du Carbone-Vulcan XC-72 ont été illustrée sur cette même figure. Tous les composés exhibent un plateau entre 100 et 200°C, ensuite une perte de masse de 6 à 9% indique qu'un processus similaire (perte d'humidité par exemple) est présent dans tous ces composites ainsi que dans le PPy. La perte en masse dans l'intervalle de température de 200 à 600°C est de 5 à 29% pour une charge en PPy allant de 11 à 100%. La stabilité thermique du PPy est influencée par la présence du carbone, la décroissance de cette stabilité peut être résumée comme suit : C > 11%PPy/C > 28%PPy/C > 35%PPy/C > 50%PPy/C > 62%PPy/C > PPy. L'incorporation des quantités de plus

en plus importante du carbone dans la matrice du polypyrrole, ayant de nature une faible stabilité thermique, conduit à la formation des composites avec des propriétés thermiques meilleures comparées à celle de l'homopolymère. La variation de la dérivée en masse en fonction de la température de ces mêmes matériaux, montre clairement un déplacement de la température de dégradation de ces matériaux vers des valeurs supérieures toujours en comparaison avec le polymère pur.

III. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique

Dans le cas des polymères synthétisés par voie chimique, un mélange de 2 mg de poudre de polymère (PPy ou PANi), 0,1 mL de la solution de Nafion[®] (5 wt % Aldrich) et 0.25 mL de l'eau milli-Q (Millipore) est homogénéisé aux ultrasons pendant 1 heure. Un volume de 1 μ L est prélevé et déposé sur la surface du carbone graphite de diamètre de 3 mm. Le dépôt est ensuite séché à température ambiante sous un flux d'azote.

Dans le cas des polymères modifiés avec le platine carbonyle à 20% de charge (20% Pt/PPy ou PANi), les électrodes ont par conséquent une charge métallique de 16,32 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Un volume de 3 μ L est déposé lorsque la catalyseur caractérisé est à base de composite PPy/C (20%Pt/PPy/C), dans ce cas la charge métallique est de 49 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

III.1. Etude de la stabilité électrochimique

La stabilité est le plus souvent exprimée par l'utilisation des caractéristiques (intensité du courant de pic ou quantité d'électricité mise en jeu lors du transfert électronique) d'un des systèmes redox en fonction du nombre de cycles de potentiel. Ainsi, une diminution d'une de ces grandeurs est une façon d'estimer une diminution de la stabilité du film.

De plus, l'effet de la variation de la limite supérieure de potentiel permet de définir un domaine d'électroactivité. Il s'agit de déterminer la limite de potentiel au delà de laquelle l'oxydation du polymère est réversible et au-delà de laquelle l'oxydation devient irréversible.

III.1.1. Polypyrrole

Si on place l'électrode de polypyrrole synthétisé chimiquement, dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,5 M, on retrouve les voltammogrammes de la figure 30. Le polypyrrole est stable entre 0 V et 1 V/ ERH. En effet, la diminution du pic d'oxydation en fonction du nombre de cycles voltammétriques n'est pas significative si la limite supérieure du

potentiel ne dépasse pas 1 V/ERH (figures 30(a) et (b)). Au delà de 1 V/ERH, il est détruit irréversiblement par oxydation, ce qui provoque une baisse de ses performances, c'est à dire une diminution de sa conduction (figure 30(c))

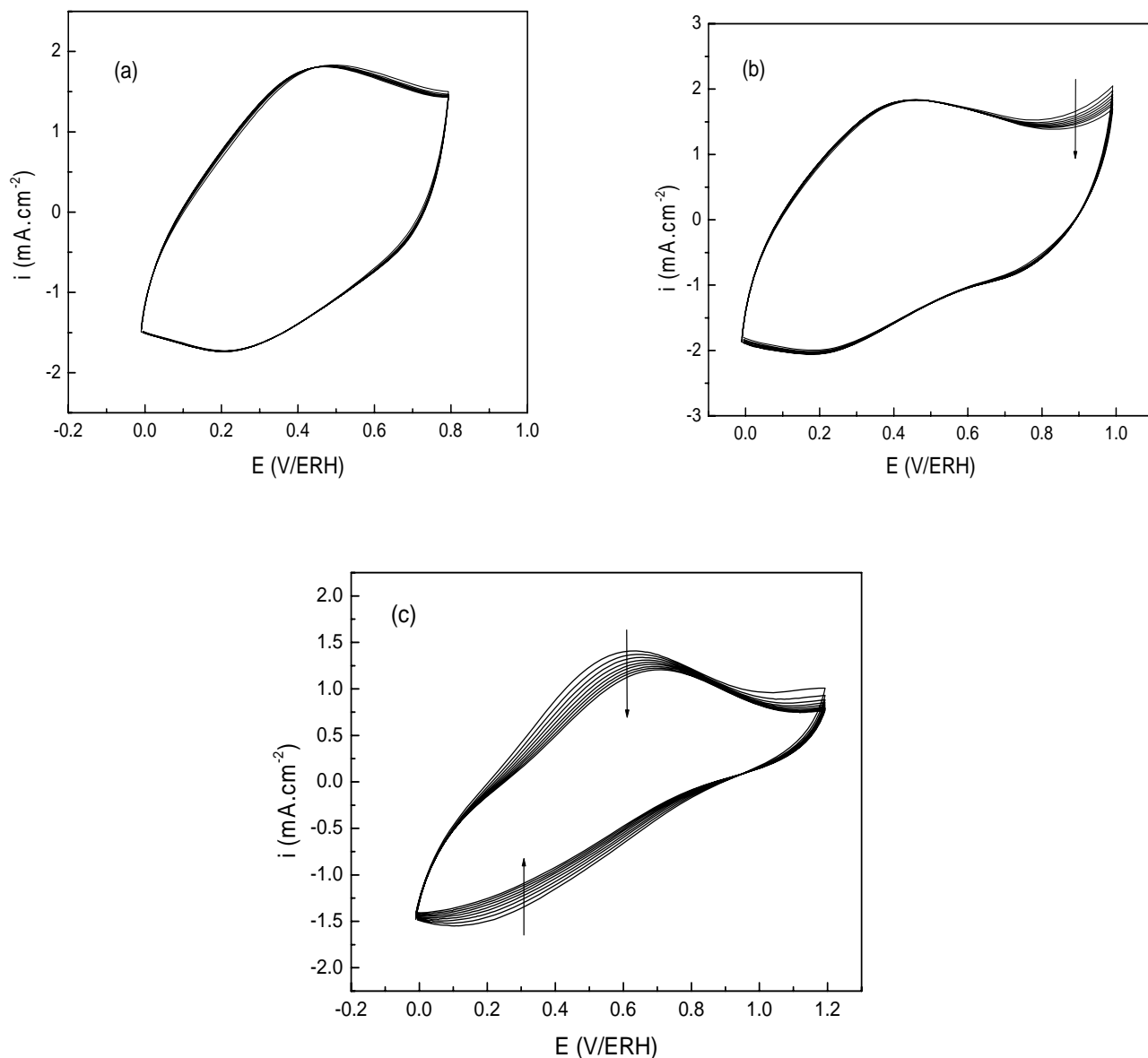


Figure 30: Evolution des voltammogrammes d'une électrode GC/PPy à $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans H_2SO_4 0,5M en fonction de la borne supérieure du potentiel.
 (a) $E_{sup} = 0,8$ V/ERH (b) $E_{sup} = 1,0$ V/ERH (c) $E_{sup} = 1,2$ V/ERH

III.2.1. Polyaniline

Les voltammogrammes de la polyaniline déposée sur une surface de carbone vitreux (GC) dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0,5M sont montrés sur la figure 31.

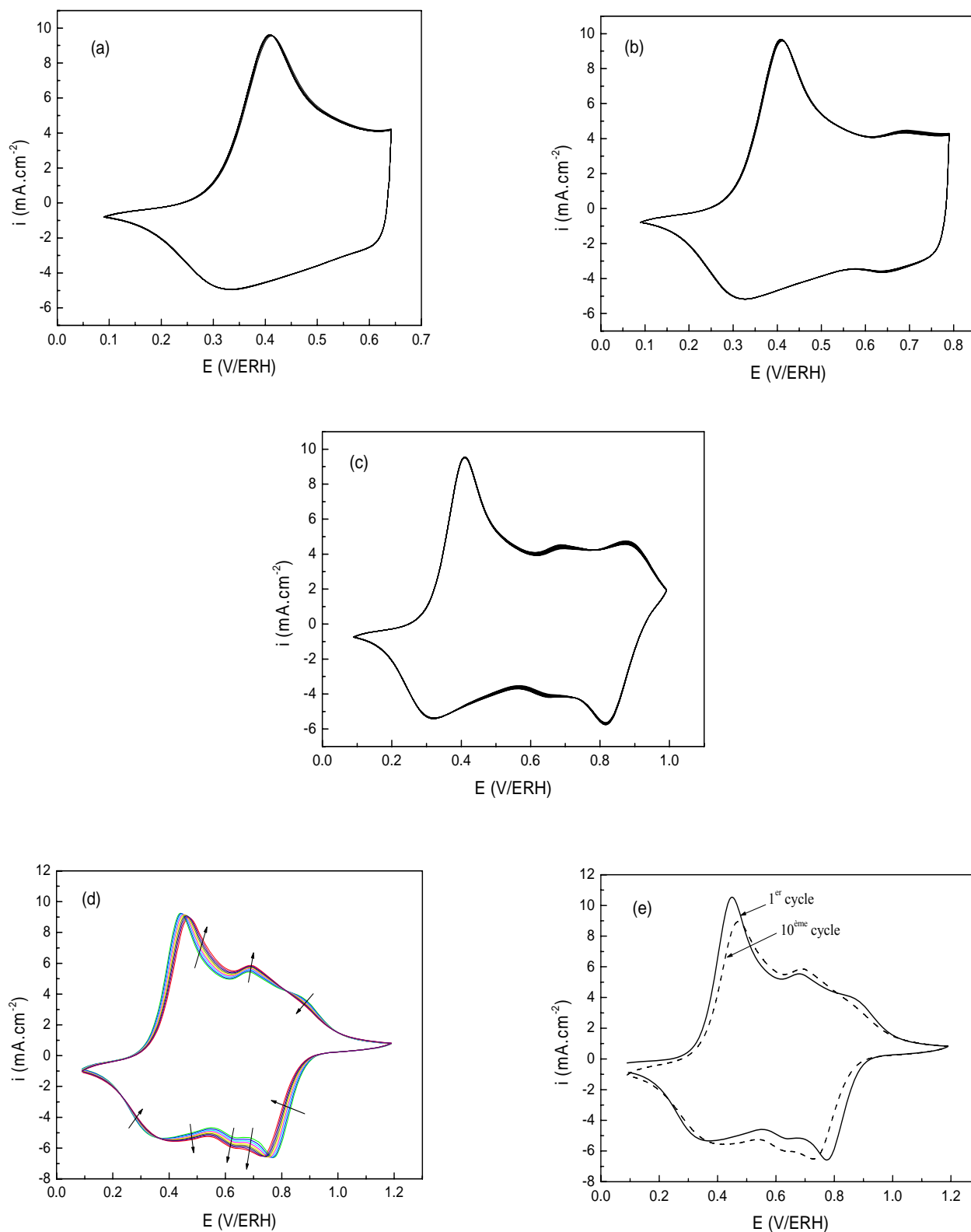


Figure 31: Evolution du voltammogramme d'une électrode GC/polyaniline en fonction du nombre de cycles; $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 20°C dans H_2SO_4 0.5M ;

(a) $E_{\text{sup}} = 0,65\text{V/ERH}$

(b) $E_{\text{sup}} = 0,8 \text{ V/ERH}$

(c) $E_{\text{sup}} = 1,0 \text{ V/ERH}$

(d) $E_{\text{sup}} = 1,2 \text{ V/ERH}$

(e) $E_{\text{sup}} = 1,2 \text{ V/ERH}$

Le voltammogramme de la figure 31(c) montre 2 pics anodiques nets à 0,41 et 0,87 V/ERH et un pic anodique faible à 0,68 V/ERH. Lorsque le potentiel de l'électrode augmente, la couleur du film de polyaniline change et passe de jaune transparent à vert au potentiel de 0,4 V/ERH et de vert au bleu au potentiel plus élevés, devenant bleu violet à 1,1V/ERH [81]. Le comportement électrochrome est stable et il n'y a pas de changement dans l'allure du voltammogramme après de nombreux cycles si le domaine de potentiel est limité entre 0 et 1V (figures 31(a-c)). Cependant, quand le domaine est étendu jusqu'à 1,2 V/ERH, l'allure du voltammogramme change avec le nombre de cycles comme le montre la figure 31(d). Le pic anodique à 0,87 V se déplace, au fil des cycles, vers des potentiels plus négatifs avec diminution des densités de courant, le pic à 0,45 V se déplace vers un potentiel de 0,47 V, après 10 cycles, et dans ce cas les densités de courant diminuent légèrement, concernant le pic anodique faible qui se situe à 0,69 V il se déplace vers 0,62 V avec cette fois ci une augmentation des densités de courant. La réversibilité du changement de couleur est progressivement perdue avec l'augmentation du pic anodique à 0,87 V/ERH, et le film de polyaniline devient finalement bleu-noir. Il a été rapporté que la dégradation du film de polyaniline, qui implique la formation de benzoquinone, a lieu à des potentiels plus élevés que 1,1 V/ERH [181].

III.2. Variation de la vitesse de balayage

Les figures 32(a) et 33(a) représentent les voltammogrammes enregistrés sur une électrode de polypyrrole et sur une électrode de polyaniline à différentes vitesses de balayage dans un milieu d'acide sulfurique à 0,5M. Les densités de courant augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ces courbes courant-potential enregistrées pour différentes vitesses de variation du potentiel (v) peuvent permettre le calcul de la capacitance de l'interface électrode-solution, voir équation (59).

Les valeurs de pseudocapacitance d'adsorption peuvent être obtenues à partir des courbes voltammétriques selon l'équation :

$$i = C \cdot v \text{ avec } v = dE/dt \quad (59)$$

où i et v sont le courant et la vitesse de variation du potentiel, respectivement [182].

[181] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161, **1984**, 419.

[182] J.P. Zheng, *Electrochem. and solid-state letters*, 2, **1999**, 359.

Pour les mesures de courant on considère la différence Δi plutôt que les valeurs individuelles i_a (courant anodique) et i_c (courant cathodique), afin d'éliminer la plupart des erreurs dues à la réaction faradique dans le calcul de C.

Pour PPy : $\Delta i = i_c - i_a$ à $E = 0,5 \text{ V/ERH}$. Pour PANi : $\Delta i = i_{c,pic} - i_{a,pic}$, densités de courant relatives au premier pic d'oxydo-réduction du PANi.

On obtient la caractéristique $\Delta i = f(v)$ à un potentiel donné. La valeur de la capacitance C obtenue à partir de la pente de cette droite est de l'ordre de $68,17 \cdot 10^3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le PPy et de $100,3 \cdot 10^3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le PANi. La capacitance du PANi est supérieure à celle de PPy mais dans le même ordre de grandeur.

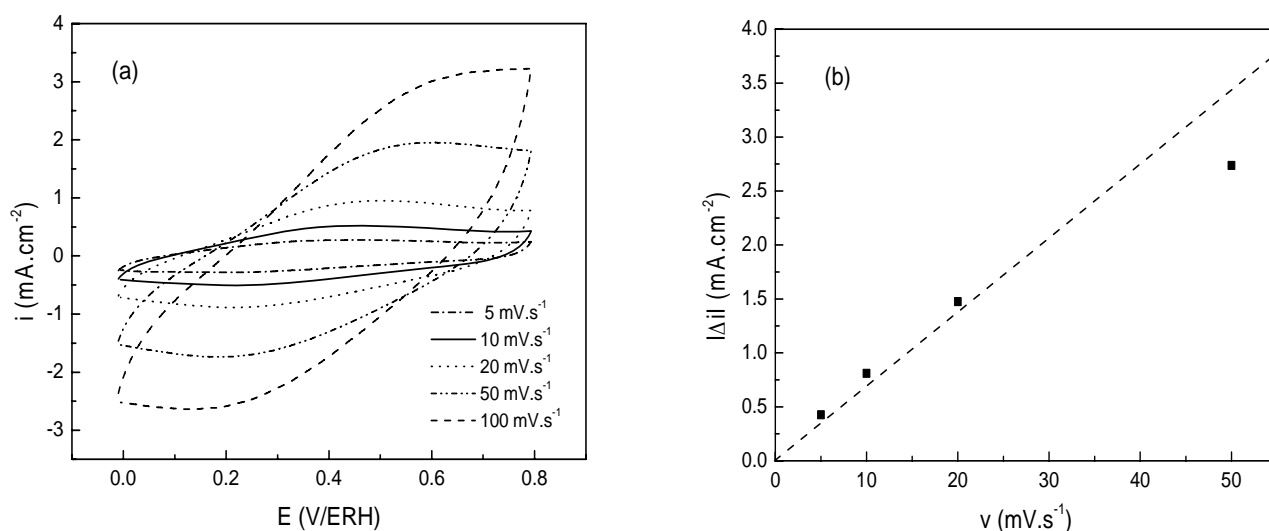


Figure 32: (a) : Voltammogrammes de PPy à différentes vitesses de balayage dans H₂SO₄ 0,5M de 0 à 0,8V/ERH. (b) : Variation de Δi en fonction de la vitesse de balayage.

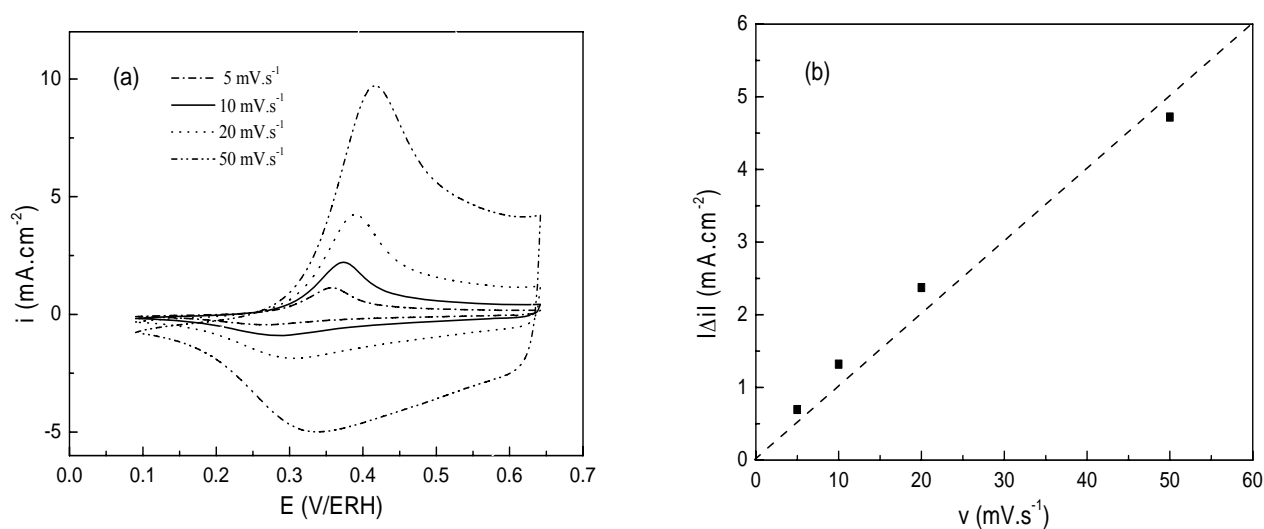


Figure 33: (a) : Voltammogrammes de PANi à différentes vitesses de balayage dans H₂SO₄ 0,5M de 0 à 0,65V/ERH. (b) : Variation de Δi en fonction de la vitesse de balayage (b).

III.3. Etude de l'activité catalytique des polymères conducteurs

III.3.1. Dans la réaction de réduction de l'oxygène

Les métaux nobles tel que le Pt jouent un rôle déterminant comme électrocatalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène. L'inconvénient de ce dernier est son coût élevé. De ce fait une attention considérable a été focalisée dans le but d'élaborer des électrodes à bas prix tels que les électrodes de polymères conducteurs. Ces derniers n'ont pas été systématiquement étudiés comme catalyseurs mais seulement considérés comme des matrices utiles pour l'immobilisation des catalyseurs d'oxygène. De nouveaux matériaux électrocatalytiques basés sur les polymères conducteurs ont induit des hétéropolyanions [183,184] ou les complexes phtalocyanine en métal [185-187] et les polymères conducteurs avec la dispersion de métaux nobles [188,143] ont été rapportés. Par contre une attention moindre a été prêtée aux polymères conducteurs non modifiés. Les travaux relatés dans [189,190] décrivent l'effet de la réduction catalytique de l'oxygène sur un film mince de PANi. V.G. Khomenko et coll. [191] se sont intéressés à la réaction de réduction de l'oxygène sur plusieurs polymères conducteurs (polyaniline, polypyrrole, polythiophène et ses dérivés).

En effet une évaluation de l'activité catalytique de ces polymères vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, a été suivie par les techniques de voltammétrie cyclique et chronoampérométrie, dans un milieu HCl 1M. Des voltammogrammes cycliques de polythiophène (PTh), poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), polypyrrole (PPy) et polyaniline (PANi) dans deux milieux, un saturé en argon et le second en oxygène ont été enregistrés. Les résultats obtenus ont montré une nette croissance des densités de courant, en milieu saturé en O₂, sur PPy, PANi et PTh à un potentiel où le polymère est à l'état réduit. Mais aucune différence de comportement n'est enregistrée sur le PEDOT. Ce dernier n'exhibe donc aucune activité catalytique pour la réduction de l'oxygène.

D'autres mesures chronoampérométriques dans le même milieu de HCl 1M saturé en O₂ à 0,6 V/ERH, ont révélé que l'activité électrocatalytique traduite par les valeurs de densités de courant limite de réduction enregistre une décroissance dans l'ordre suivant : PANi > PPy > PTh.

[183] G.X. Dong, J.S. Li, R.F. Zhuang, *Chem. J. Chin. Univ.*, 17, **1996**, 794.

[184] O.Yu. Posudievsky, Ya.I. Kurys, V.D. Pokhodenko, *Synth. Met.*, 144, **2004**, 107.

[185] C. Coutanceau, A. Elhourch, P. Crouigneau, J.M. Leger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 40, **1995**, 2739

[186] B.A. Retamal, M.E. Vaschetto, J.H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* 431, **1997**, 1.

[187] S.J. Dong, M.J. Liu, *Electrochim. Acta*, 39, **1994**, 947.

[188] E.K.W. Lai, P.D. Beattie, S. Holdcroft, *Synth. Met.*, 84, **1997**, 87.

[189] V. Barsukov, S. Chivikov, *Electrochim. Acta*, 41, **1996**, 1773.

[190] V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, S.V. Chivikov, P.A. Antonenko, *Electrochem. Power Eng.*, (1-2), **2001**, 24.

[191] V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 1675.

a. Etude Voltammétrie

La figure 34(a) montre le comportement d'un film de polypyrrole dans deux milieux: milieu de H₂SO₄ 0,5M saturé en azote (1) et milieu de H₂SO₄ 0,5M saturé en oxygène (2). Sur la courbe (1) on observe un pic de réduction correspondant à la réduction du polypyrrole. Sur la courbe (2) les densités de courant enregistrées sont plus importantes suite à la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène. Cette réaction se produit à un potentiel proche de celui de réduction du PPy. Il est à noter que les polymères conducteurs s'oxydent en présence de l'oxygène d'où les valeurs positives du courant à $E = 1V/ERH$.

Dans le cas de la polyaniline (figure 34(b)), dans les deux milieux, saturé en azote (1) et en oxygène (2), nous observons un pic à $E = 0,27 V/ERH$, relatif à la réduction de la polyaniline. Dans le milieu saturé en oxygène on observe une chute des densités de courants à partir de 0,1 V suite à la réduction de l'oxygène sur cette électrode de PANi. Cette réaction se produit à un potentiel proche de changement d'éméraldine (EM) conductrice d'électricité en leucoéméraldine (LEM) non conductrice. Dans le milieu saturé en gaz inerte, la formation de LEM conduit à une augmentation de la résistance de l'électrode et une perte de son activité [192]. En présence de l'oxygène, les électrons sont plutôt consommés pour la réduction de celui-ci et le processus de formation de (LEM) est de ce fait ralenti. Par conséquent l'électrode préserve son activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et perd son électroactivité à des potentiels plus négatifs que dans le cas de solution saturée en azote. La leucoéméraldine (LEM) est chimiquement instable en présence de l'oxygène, celle-ci se transforme en eucoéméraldine (EM) en présence de l'oxygène. Ceci a été démontré en déposant un film fin de PANi sur ITO, en polarisant à $-0,2V/ERH$, l'éméraldine de couleur verte s'oxyde en leucoéméraldine de couleur jaune. Cette coloration persiste pendant des heures si le milieu est maintenu sous argon, par contre la couleur vire au vert en quelques minutes en présence de l'oxygène [191].

b. Etude chronoampérométrie:

L'efficacité du polypyrrole et de la polyaniline dans la réaction de réduction de l'oxygène, a été constatée par la valeur du courant limite de réduction de l'oxygène. Les figures 35 (a et b) représentent les voltammogrammes enregistrés sur PPy et Pani respectivement, à un saut de potentiel de $E_1 = 0,5V$ à $E_2 = 0,25V/ERH$ (courbe 2) et à $0V/ERH$ (courbe3) dans une solution de H₂SO₄ saturé en oxygène mais également dans une solution de H₂SO₄ saturé en azote. Pendant 5

[192] V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, S.V. Chivikov, I.V. Barsukov, T.I. Motronyuk, *Electrochim. Acta*, 46, **2001**, 4083.

minutes ces films ont été placés à un potentiel de 0,5V/ERH, un potentiel où il ne se produit rien (voir figure 35 (a) et (b)), le courant enregistré est très faible même en présence de l'oxygène. Un saut de potentiel à 0,25V/ERH donne un courant limite de réduction de -0,25 mA.cm⁻², cette valeur est de l'ordre de -0,5 mA.cm⁻² lorsque le potentiel est de 0 V/ERH dans le cas du polypyrrole.

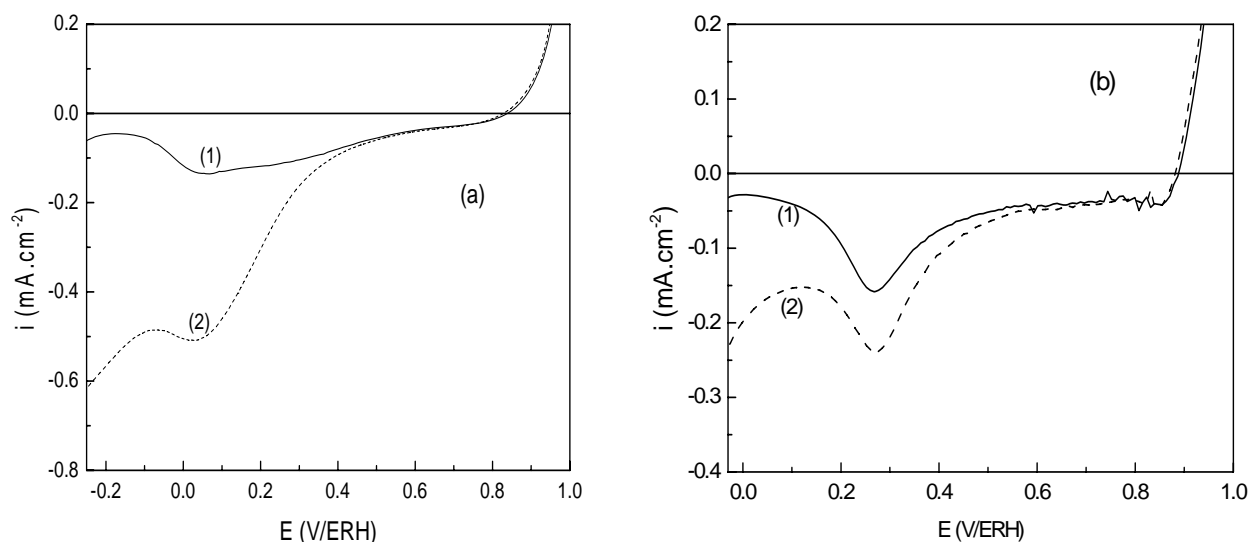


Figure 34: Voltammogrammes d'électrodes de PPy (a) et Pani (b) en milieu H₂SO₄ 0,5M saturé en azote (1) et saturé en oxygène (2) à une vitesse de balayage de 2mV/s.

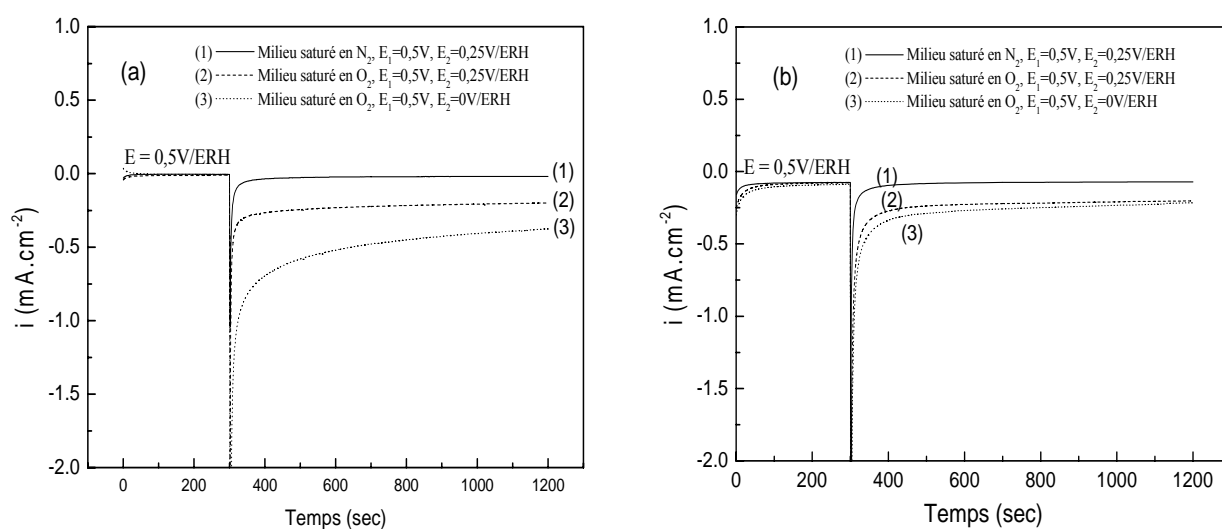


Figure 35 : Chronoampérommes de réduction d'oxygène sur PPy (a) et PANi (b) en milieu de H₂SO₄ 0,5M. Vitesse de rotation de l'électrode 900 tpm.

Plusieurs travaux ont traité le problème de localisation du processus électrocatalytique sur ces matériaux. Cependant, un nombre limité de techniques expérimentales peuvent rapporter des informations justes sur le sujet. L'étude de la structure électronique de ces polymères conducteurs (PC) et ses complexes d'adsorption avec l'oxygène moléculaire peuvent être utiles pour comprendre la localisation de la molécule d'oxygène sur la surface de ces polymères. Le mécanisme de réduction implique les étapes suivantes :

- 1- Diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte et dans le polymère conducteur ;
- 2- Adsorption de l'oxygène sur les sites actifs du catalyseur ;
- 3- Transfert d'électrons qui conduit à la réduction de l'oxygène.

Ainsi, l'adsorption de l'oxygène peut être l'un des critères de l'activité catalytiques de ces matériaux. Les calculs de l'adsorption de l'oxygène moléculaire sur polymères conducteurs (PC), réalisés par mesure de l'enthalpie de liaison H ; la densité électronique $Q(O_2)$ et la distance interatomique $R(O-O)$, ont montré qu'une molécule d'oxygène peut être adsorbée sur la surface des PC seulement lorsque les deux atomes d'oxygène forment des liaisons avec les atomes de carbone de surface [191].

Dans le cas de PANI, on a établi que les ordres de liaison O-O dans les molécules d'oxygène chimisorbées sont inférieurs à ceux dans une molécule O_2 libre presque de 30%. Les molécules ont un niveau assez important d'activation et peuvent être facilement réduites ce qui prédétermine l'activité catalytique de PANI

III.3.2. Oxydation du CO, CH₃OH

L'électroactivité catalytique de ces polymères conducteurs électroniques vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique de petites molécules organiques telles que le méthanol peut être observée par voltammétrie cyclique (figure 36). Le voltammogramme en présence de méthanol (1M) est donc comparé avec le voltammogramme correspondant en milieu d'électrolyte support seul (H_2SO_4 0,5M). Ces deux voltammogrammes sont identiques comme le montre la figure 36(a) (sur PPy) et la figure 36(b) (sur PANi). Ces polymères ne présentent aucune activité électrocatalytique. Le méthanol ne subit donc aucune oxydation et n'influence pas la stabilité de l'électrode.

Concernant l'oxydation du CO, les figures 37(a) et (b) donnent les voltammogrammes en présence du CO adsorbé sur les surfaces de PPy et PANi respectivement. Ces figures ne montrent

aucun pic d'oxydation du CO sur ces polymères conducteurs. Les pics présents sur le PANi sont dus à l'oxydation et la réduction de ce polymère comme il a été expliqué précédemment.

Par conséquent, le polypyrrole et la polyaniline sont inactifs pour l'oxydation électrochimique du méthanol et de petites molécules organiques.

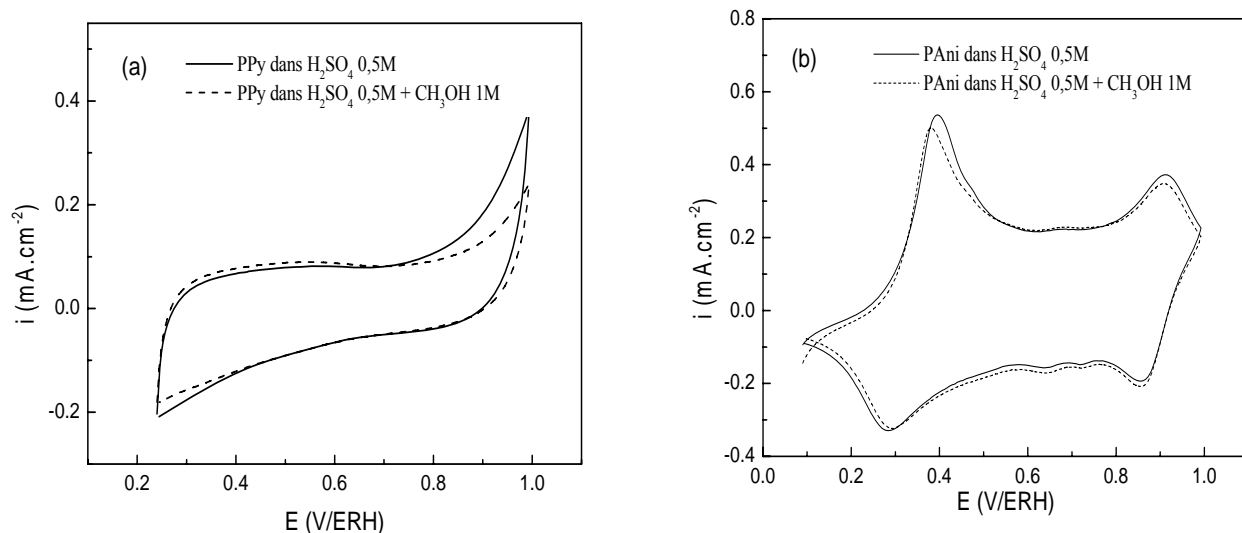


Figure 36 : Voltammogrammes d'oxydation du méthanol sur : (a) PPy ; (b) PANi, dans H₂SO₄ 0,5M à 5mV/s.

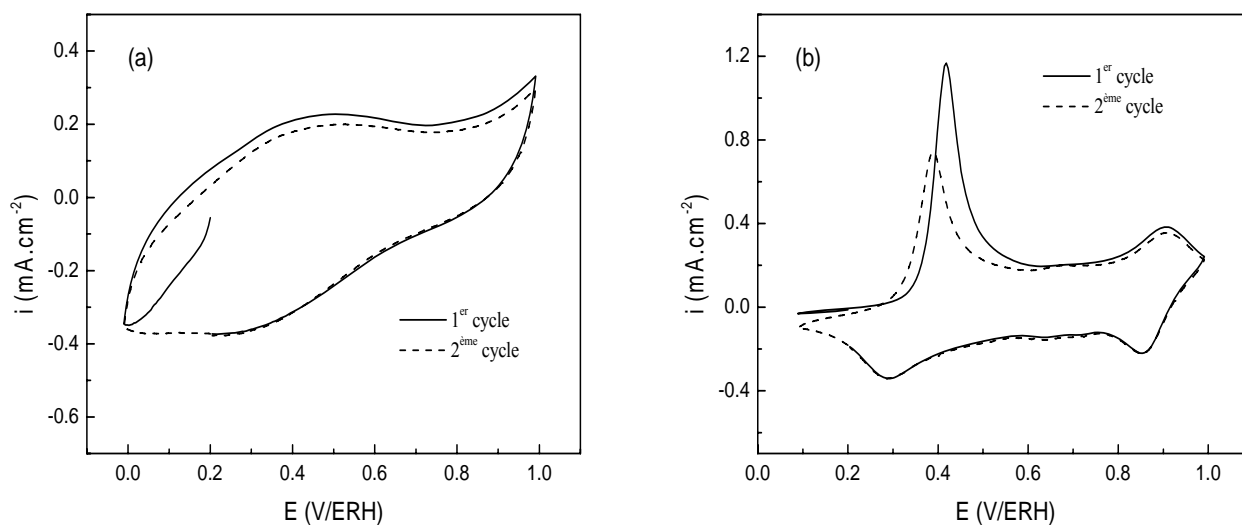


Figure 37: Voltammogrammes du CO-Stripping à 5mV.s⁻¹ sur : (a) PPy ; (b) PANi , dans H₂SO₄ 0,5M.

Chapitre 4 : *Synthèse et caractérisation du platine nanostructuré supporté sur polymères conducteurs.*

Ce chapitre décrit en premier temps la méthode de synthèse des nanoparticules de platine par voie carbonyle et leur immobilisation sur des supports en polymères conducteurs (PPy, PANi et composites PPy/C).

Dans un deuxième temps, une caractérisation physico-chimique des catalyseurs obtenus (Pt/polymère) est suivie par microscopie électronique à balayage (MET), par diffraction des rayons X (DRX) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

dianions. Ces conditions expérimentales les plus reproductibles sont les suivantes :

Tableau 9 : Conditions d'obtention des dianions de formule générale $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$.

	Rapports Molaires Alc [*] /Pt(IV)	
	NaOH	CH ₃ COONa
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{10}^{2-}$	4	4
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$	5,5	6
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_4^{2-}$	6,1	Excès
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_3^{2-}$	9	

* Alc : milieu alcalin (NaOH ou CH₃COONa)

Pour $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{CO}$, 25°C, 1 atm dans CH₃OH.

Les dianions avec $n = 6, 2$ ou 1 sont les plus difficiles à obtenir. Plusieurs expérimentations d'optimisation menées au sein du laboratoire [193-195], dans le but d'améliorer les résultats obtenus, ont déterminé que la voie la plus reproductible et facile à mettre en oeuvre était de prendre un rapport molaire CH₃COONa/Pt égal à 6. Ceci permet d'obtenir les dianions $n = 5$, qui ensuite seront utilisés comme intermédiaires pour la synthèse des catalyseurs bimétalliques $\text{Pt}_{1-x}\text{-M}_x$, en adaptant le protocole de la synthèse décrit ultérieurement.

I.1. Dianions carbonyle $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$

Le schéma du montage pour la synthèse des complexes carbonyles, est donné en figure 41. En fonction des conditions opératoires choisies pour effectuer la synthèse, comme expliqué au chapitre 1, il est possible d'obtenir différents clusters platine-carbonyle. Pour l'obtention de nos catalyseurs, le dianion recherché est le composé $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ avec $n = 5$.

Afin de pouvoir synthétiser ce cluster $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$, il faut faire réagir un sel de platine, le $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ceci en utilisant de l'acétate de sodium (CH₃COONa, noté NaAc), avec un rapport molaire Pt/NaAc de 1/6.

Pour effectuer la synthèse de 50 mg de particules de platine avec $n = 5$, le protocole expérimental est le suivant : 144,1 mg ($2,56 \times 10^{-4}$ mol) de sel de platine ($\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 127,4 mg ($1,54 \times 10^{-3}$ mol) d'acétate de sodium sont introduits dans le bicol. Les sels sont mis en solution dans 25 mL de méthanol par agitation sous atmosphère d'azote, après avoir préalablement dégazé le système afin de s'assurer qu'il n'y ait plus de dioxygène dans le montage. Une fois l'ensemble des composés dissous, la solution réactionnelle est placée sous atmosphère

[193] A-C. Boucher, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2002**.

[194] H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 1938.

[195] H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 11024.

de monoxyde de carbone, à une température de 50°C, ceci favorisant la formation des clusters carbonylés, durant une durée d'environ 24h, sous agitation constante.

En fin de réaction, la solution est de couleur verte, sans particules visibles en suspension, correspondant à la présence de complexes carbonyle de platine [62,196]. La couleur verte indique que le composé $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ obtenu à une valeur de $n = 5-6$. Le fait de ne pas avoir de composé solide visible montre qu'il n'y a pas eu de formation d'oxyde produit par réaction avec de l'oxygène de l'air ceci révélant une fuite, dans le montage expérimental, et donc une entrée de gaz autre que le CO.

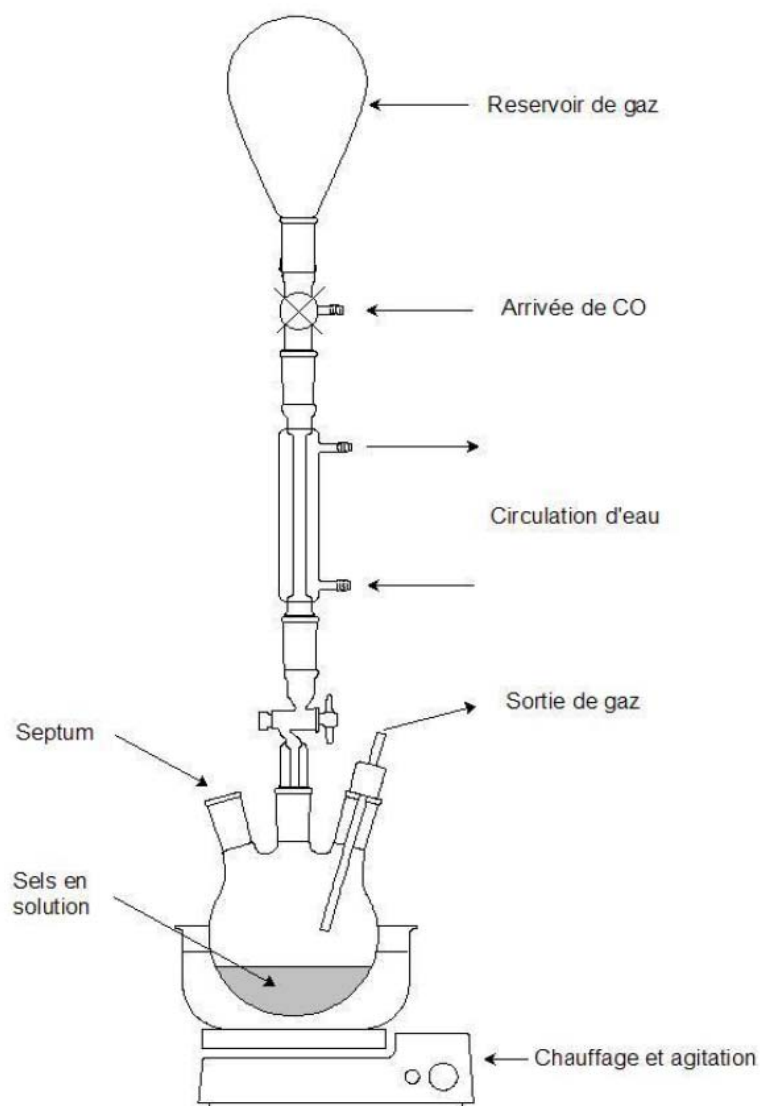


Figure 41 : Schéma du montage de la synthèse carbonyle [193].

[196] J.C. Calabrese, L.F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, **1976**, 2614.

I.3. Dépôt du catalyseur sur substrat

Il existe différentes voies afin d'obtenir le catalyseur sous forme de nanoparticules métalliques et de pouvoir les utiliser dans le but de mesurer leur effet catalytique. Tout d'abord, il est possible d'évaporer le solvant afin d'obtenir une poudre catalytique composée uniquement de carbonyles de platine. Une autre méthode consiste à déposer les complexes carbonyles en solution sur un substrat par dépôt direct de la solution et évaporation du solvant. Dans ces deux cas, la présence d'oxygène va venir oxyder les ligands carbonyles de manière aléatoire et donc sans contrôle de la formation des particules [197].

La méthode la plus utilisée et la plus reproductible est celle qui consiste à imprégner les complexes carbonyles sur un conducteur électronique servant de support catalytique. Le plus utilisé est une poudre de carbone commerciale, le Vulcan XC-72, qui possède une grande surface spécifique (de l'ordre de $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et de ce fait, devrait permettre une bonne dispersion des particules sur ce support.

Dans ce travail, le substrat sera remplacé par les poudres de polymères conducteurs (PPy, PANi,...) ou par les composites PPy-Carbone.

I.4. Imprégnation sur le substrat

Le contrôle de la phase de dépôt est très important puisque de cette étape, entre autres, dépend la bonne répartition et la taille des particules sur le support [198], car il faut limiter les effets d'agglomération des nanoparticules.

En fin de synthèse, la poudre servant de support est ajoutée à la solution afin d'obtenir la charge métallique de catalyseur désirée sur carbone. Dans notre cas, la charge en métal de la poudre catalytique est de 20% en masse. Une phase d'imprégnation du catalyseur sur le support est alors effectuée en agitant le mélange sous atmosphère inerte d'azote durant 12 heures. Le solvant est ensuite évaporé en chauffant le mélange réactionnel à 50°C sous flux d'azote, puis le catalyseur supporté sous forme de poudre, est récupéré dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon (BS531 cng, JACOMEX) dans l'objectif de le conserver sous atmosphère inerte (éviter le contact avec le dioxygène). Cette poudre est traitée thermiquement à 90°C durant 60 minutes sous hydrogène, dans le but de réduire les complexes métalliques [199]. Le choix de la

[197] E. Favry, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, 2006.

[198] A. Beck, A. Horvayh, A. Sarkany, Guzzi, *Current Applied Physics*, 6, **2006**, 200.

[199] K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Enyo, *J. Electrochem. Soc.*, 138, **1991**, 1958.

température de 90° a été porté afin de ne pas décomposer le polymère. Il est à noter que le complexe carbonyle $Pt(CO)_x$ commence à se décomposer à des températures inférieures à 90°C [193]. Un schéma des procédés d'imprégnation et de traitement thermique est donné sur la figure 42. Les ligands carbonyles sont réduits et les particules métalliques se fixent sur le support carboné. Ensuite, la poudre obtenue est rincée sur Büchner, via une membrane hydrophile (Millipore GV Durapore®, $\varnothing_{\text{pore}} = 0,22 \mu\text{m}$), avec de l'eau milli-Q. Ceci est effectué afin d'éliminer les impuretés, tel NaCl, formées lors de la réaction. Pour finir, la poudre est séchée dans l'étuve, afin d'éliminer l'eau adsorbée.

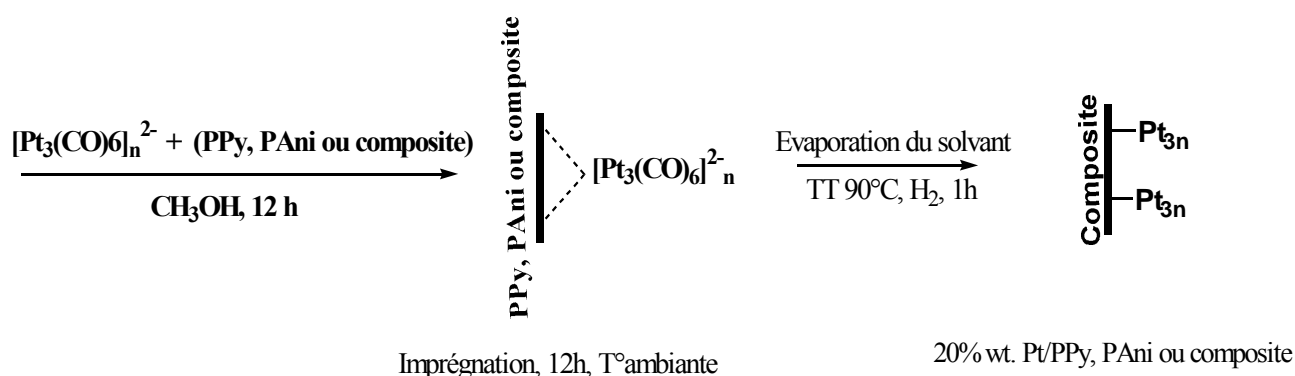


Figure 42 : Schéma d'obtention de la poudre catalytique par imprégnation.

Les catalyseurs suivants, de charge massique en platine de 20%, ont ainsi été préparés : Pt/C, Pt/PPy, Pt/PPy-DBSNa, Pt/PPy-TTAB, Pt/PAni, Pt/Composite (PPy-C). Un catalyseur à 50% en charge métallique, 50%Pt/PPy, a été également synthétisé.

II. Caractérisation des polymères modifiés par le platine nanostructuré

II. 1. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

II.1.1. Nanoparticules de platine dispersées dans PPy à 20 % en masse

Une étude comparative entre le polymère traité à 90°C sous hydrogène (figure 45) et celui non traité (figure 43) a été suivie par la microscopie électronique à transmission. Nous observons une dispersion des nanoparticules de platine à travers le polymère, cette dispersion est meilleure dans le cas du polypyrrole traité que celui non traité thermiquement. En effet dans ce cas les particules de platine ont tendance à s'agglomérer ce qui conduit à la formation des amas métalliques. Ce traitement supplémentaire à 90°C sous hydrogène du catalyseur 20% Pt/PPy a permis de libérer les sites actifs en éliminant les résidus de synthèse tout en réduisant le platine. La taille moyenne $\langle d \rangle$ des particules est calculée selon la formule suivante :

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (61)$$

où n_i est le nombre de particules de taille d_i .

Une loi de distribution gaussienne a été utilisée pour calculer l'écart type $\langle d \rangle \pm \sigma$. Le catalyseur traité présente une meilleure dispersion des nanoparticules et un diamètre moyen $\langle d \rangle = 1,82 \pm 0,43$ nm, figure 46. Cette taille est de 1,3 plus petite que celle calculée dans le cas d'échantillon non traité à 90°C pendant 1h sous hydrogène ($\langle d \rangle = 2,32 \pm 0,5$ nm, figure 44). Des microanalyses par sonde électronique (EDX) indiquent que ces particules sont constituées de platine métallique.

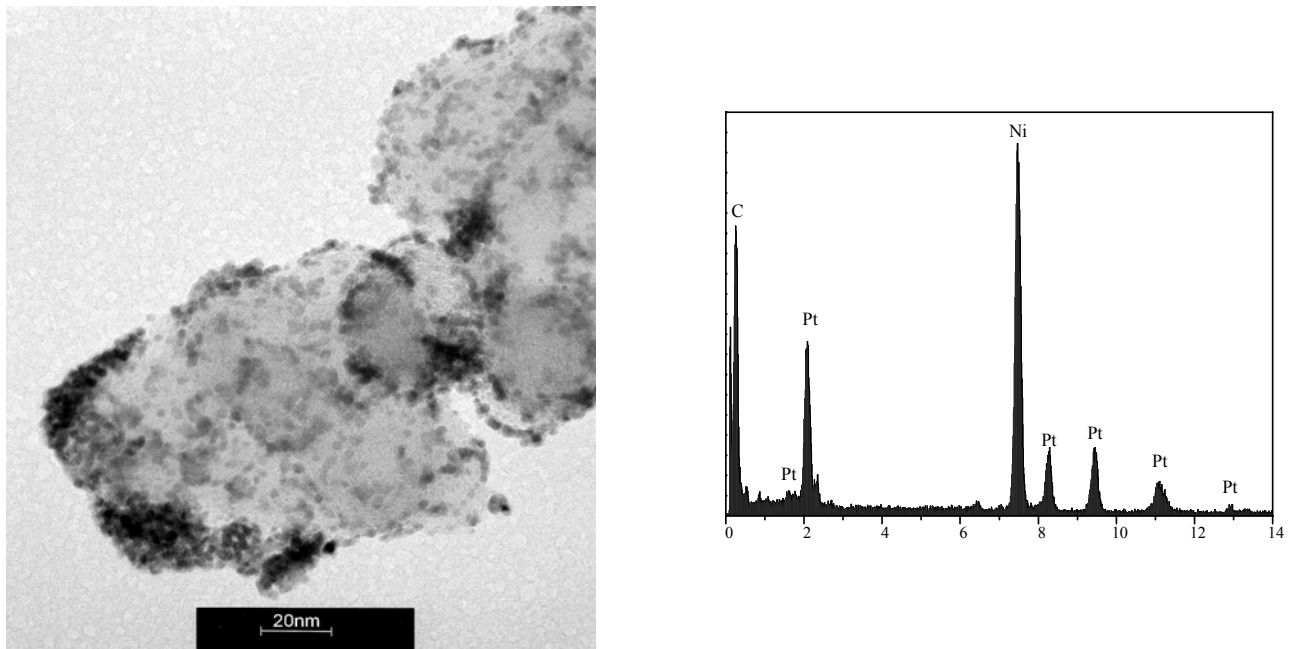


Figure 43 : Image MET et spectre EDX, sur grille de Ni, sur 20%Pt/PPy sans traitement thermique.

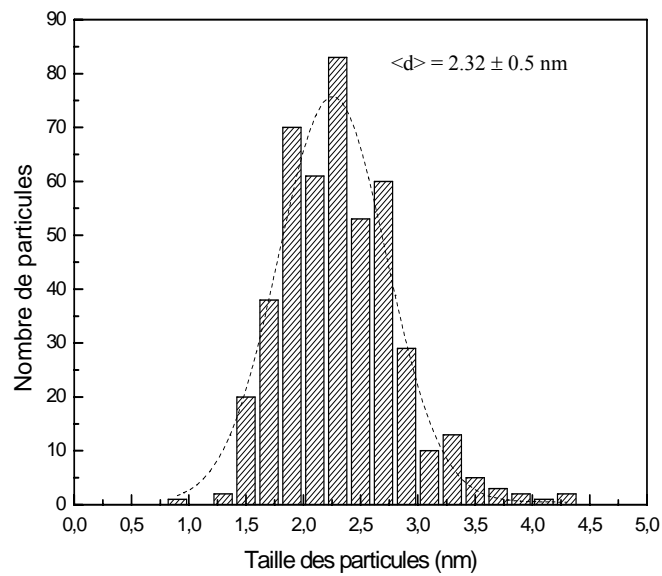


Figure 44: Distribution des tailles des nanoparticules dans 20%Pt/PPy sans traitement thermique

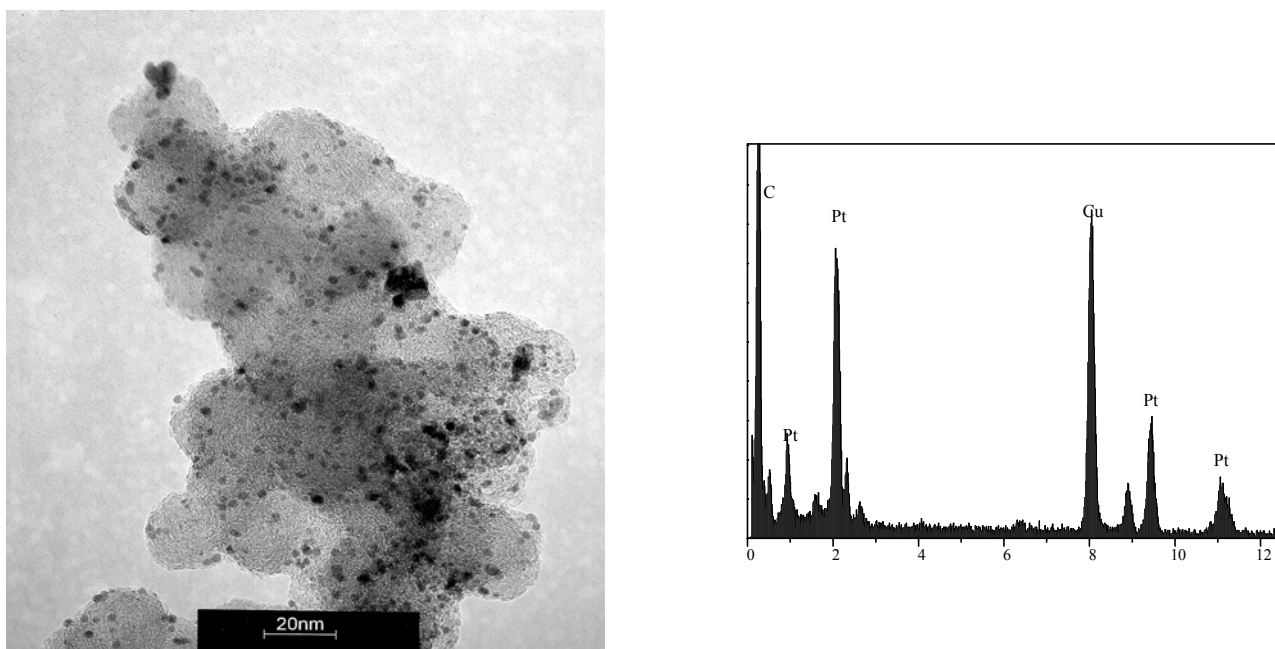


Figure 45 : Image MET et spectre EDX, sur grille de Cu, sur 20%Pt/PPy traité sous H₂ pendant une heure à 90°C.

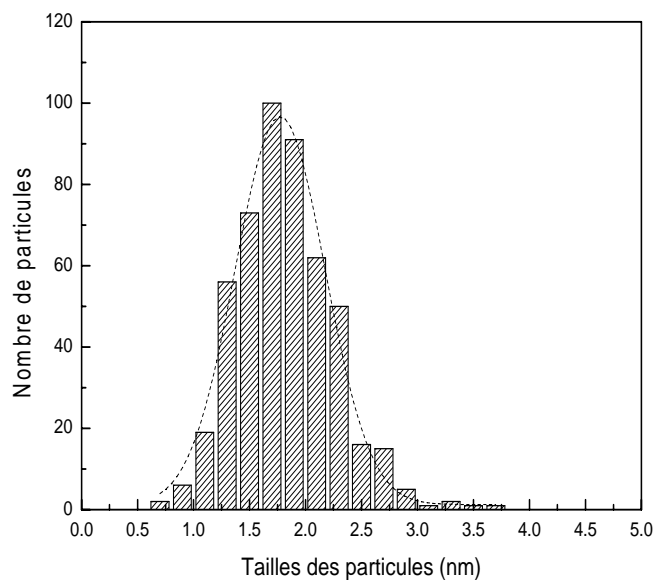


Figure 46 : Distribution des tailles des nanoparticules dans 20%Pt/PPy traité sous H₂ pendant une heure à 90°C.

II.1.2. Nanoparticules de platine dispersées dans PPy à 50 % en masse

Le platine dispersé dans le polypyrrole à une charge de 50% en masse se présente sous forme de gros amas ou d'agglomérats comme le montre les images MET de la figure 47. Dans ce cas le polymère est platinisé.

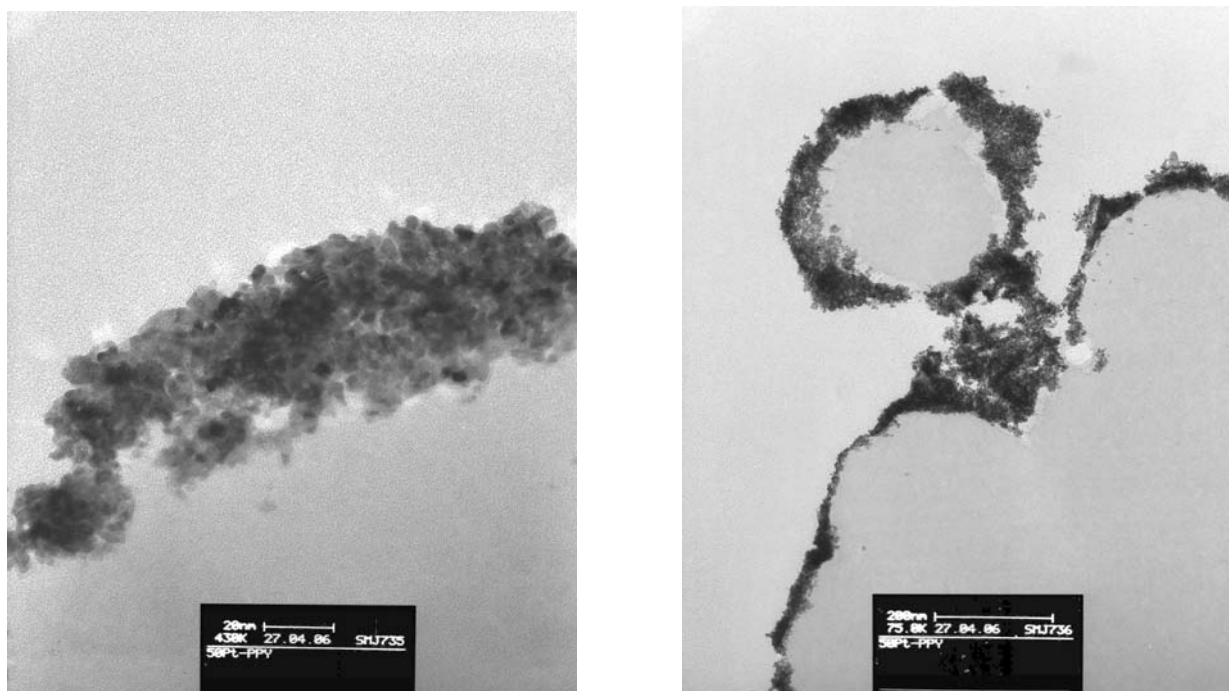


Figure 47 : Images MET sur 50%Pt/PPy.

II.1. 3. Nanoparticules de platine dispersées dans PPy synthétisés en présence de surfactant à 20% en masse.

L'incorporation du surfactant anionique, dodécylbenzène sulfonate de sodium (DBSNa) dans la chaîne du polypyrrole conducteur a permis l'obtention d'une chaîne de polymère plus flexible et un matériau plus soluble dans le méthanol. La longue chaîne alkyle organique de ce surfactant joue le rôle d'espaceur entre les noyaux pyrroliques. De ce fait les solvants organiques diffusent plus facilement dans l'espace entre les chaînes du polymère augmenté par la présence des anions dopant [200]. Ceci conduit à une meilleure dispersion du platine dans la matrice du polymère. La distribution des tailles des particules donne un diamètre moyen de $2,4 \pm 0,9$ nm, valeur supérieure à celle calculée dans le cas du 20%Pt/PPy. La taille des particules est très homogène et on n'observe pas de formation d'agglomérats.

[200] G.Wegner, M. Monkenbusch, G.Wers, R. Weizenhofer, G. Lieser, W. Wernet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, **1985**, 85.

Par ailleurs l'ajout d'un surfactant cationique, tetradecyltriméthylammoniumbromide (TTAB), ne modifie pas les propriétés du polypyrrole. Dans ce système, nous enregistrons une taille de particules plus importante, de l'ordre de 3,11 nm (figure 49).

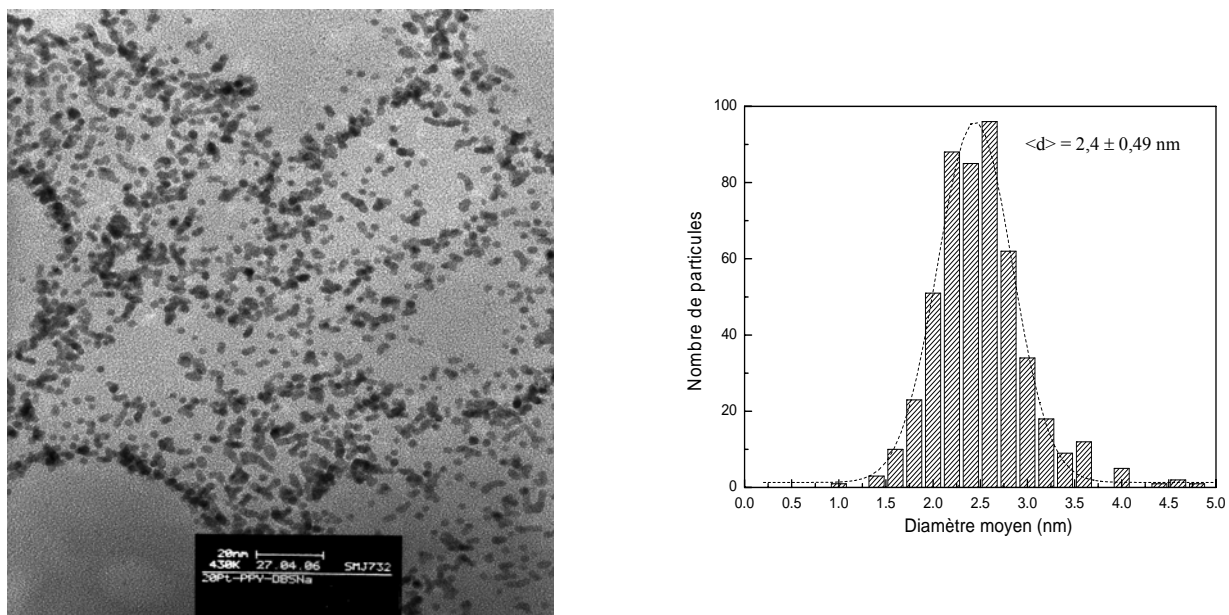


Figure 48 : Image MET et distribution des tailles des nanoparticules dans 20%Pt/PPy-DBSNa traité sous H₂ pendant 1 heure à 90°C.

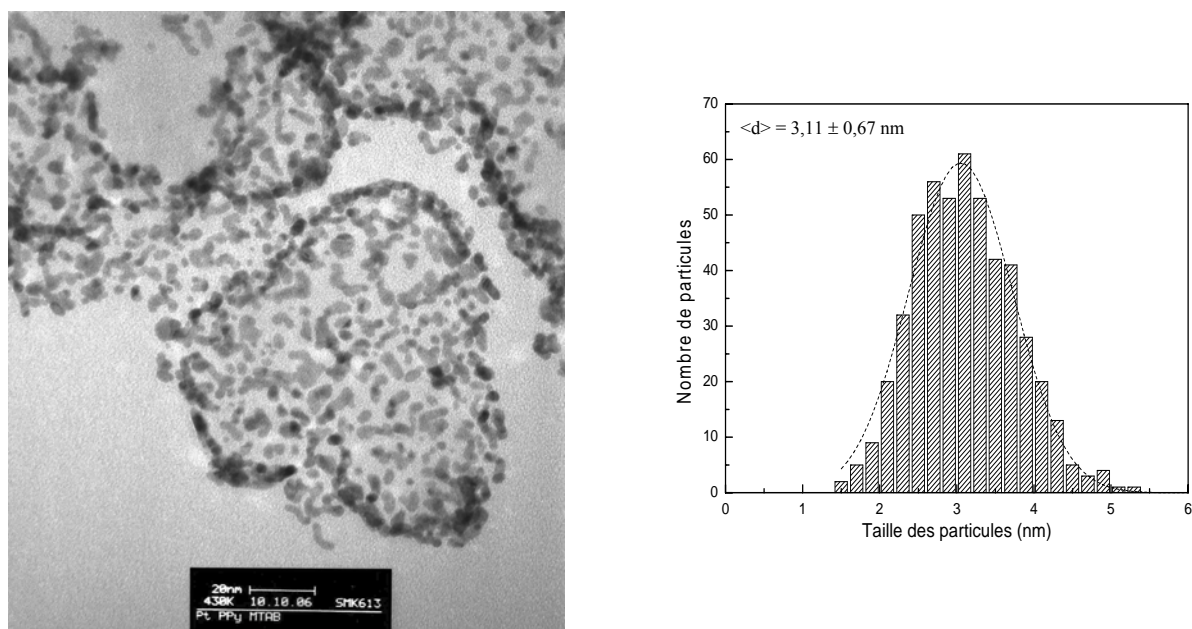


Figure 49: Image MET et distribution des tailles des nanoparticules dans 20%Pt/PPy-TTAB traité sous H₂ pendant 1 heure à 90°C.

II.1.4. Nanoparticules de platine à 20 % en masse dispersées dans PANi

Comme dans le cas du substrat polypyrrole la polyaniline offre une bonne matrice de dispersion des nanoparticules dont le diamètre moyen est de l'ordre de 2,25 nm. Cette dispersion est améliorée après un traitement thermique de l'échantillon sous hydrogène pendant une heure à 90°C (figure 50).

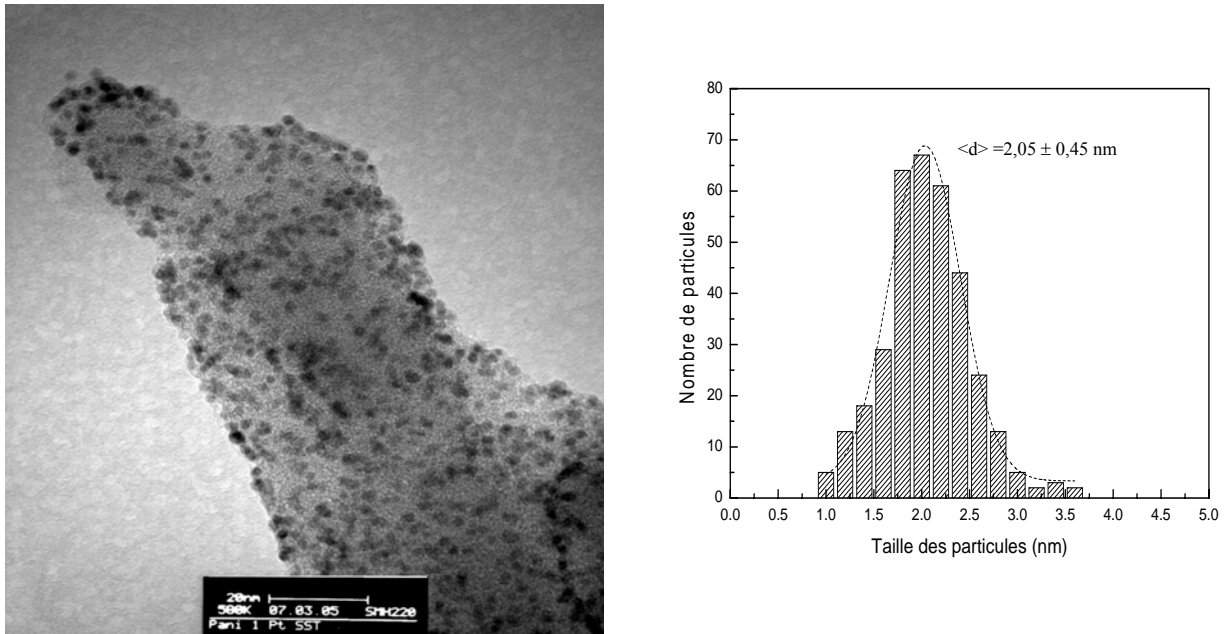


Figure 50: Image MET et distribution des tailles des nanoparticules dans 20%Pt/PAni traité sous H₂ pendant 1 heure à 90°C.

II.1.5. Nanoparticules de platine à 20 % en masse dispersées dans les composites PPy/C

En fonction de la charge du polypyrrole présente dans le polymère, les catalyseurs obtenus constitués de composites (PPy/C) modifiés par les nanoparticules de platine, ont été caractérisés par la microscopie électronique à transmission qui donne des clichés de ces films ainsi qu'une répartition des tailles des particules dispersés.

II.1.5.1. 20%Pt/11%PPy/C

La figure 51 représente l'image MET ainsi que la distribution des tailles des nanoparticules de Pt dans le composite à 11% en PPy.

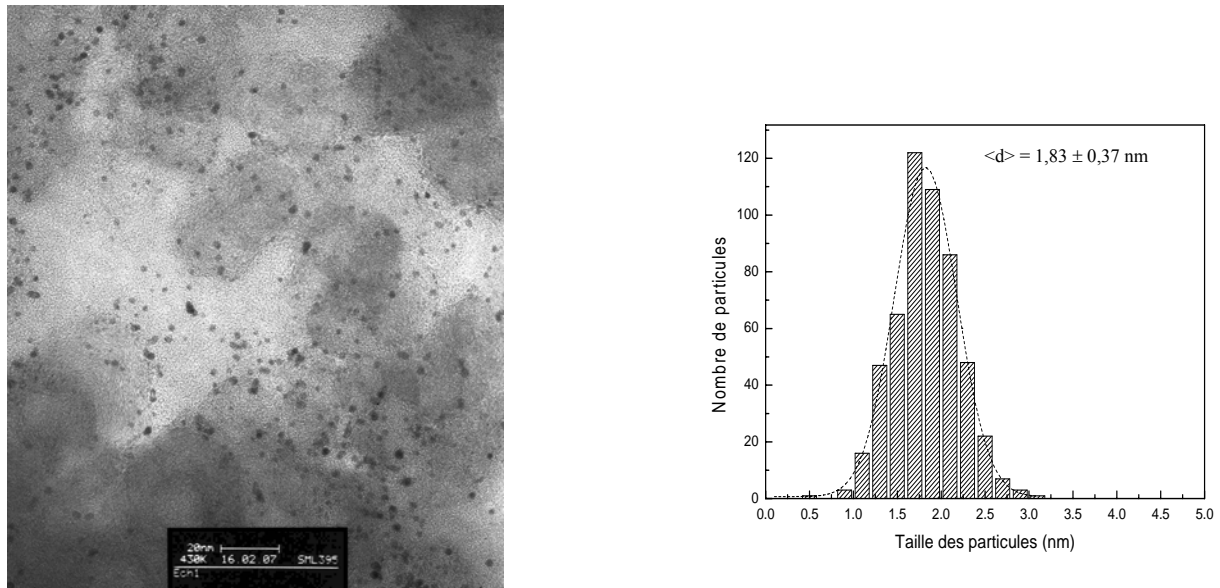


Figure 51 : Image MET et distribution des tailles des nanoparticules dans le composite 20%Pt/11%PPy/C.

II.1.5.2. Pt/28%PPy/C

La figure 52 représente l'image MET ainsi que la distribution des tailles des nanoparticules de Pt dans le composite à 28% en PPy.

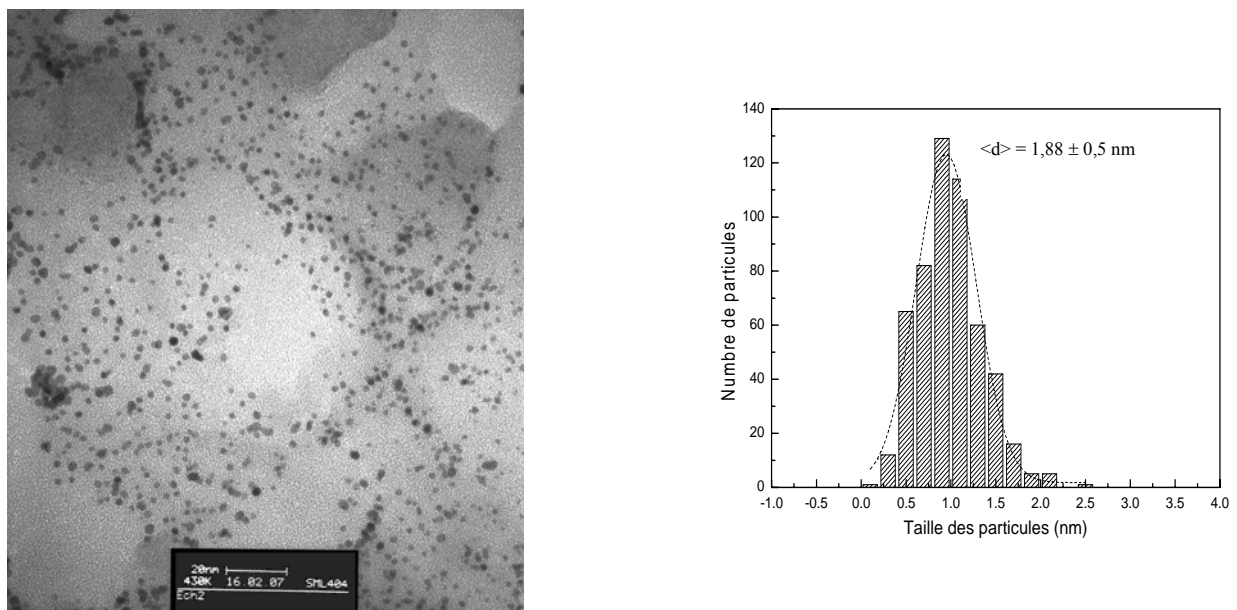


Figure 52 : Image MET et distribution des tailles des nanoparticules dans le composite 20%Pt/28%PPy/C.

II.1.5.3. 20%Pt/35%PPy/C

La figure 53 représente l'image MET ainsi que la distribution des tailles des nanoparticules de Pt dans le composite à 35% en PPy.

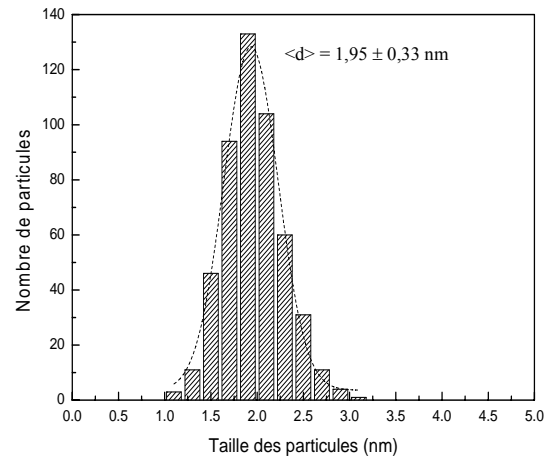
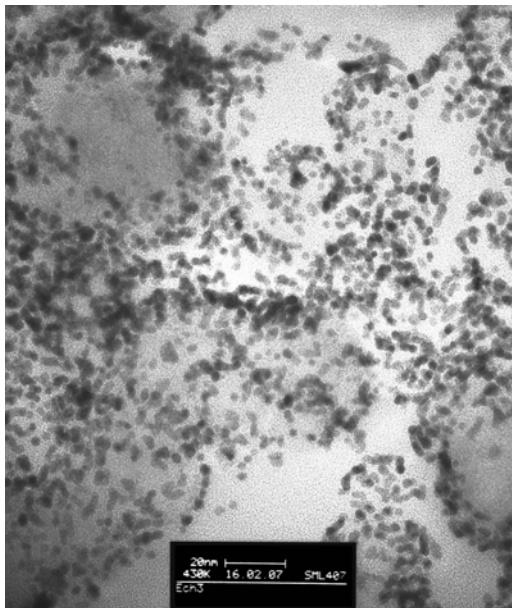


Figure 53 : Image MET et distribution des tailles des nanoparticules dans le composite 20%Pt/35%PPy/C.

II.1.5.4. 20%Pt/50%PPy/C

La figure 54 représente l'image MET ainsi que la distribution des tailles des nanoparticules de Pt dans le composite à 50% en PPy.

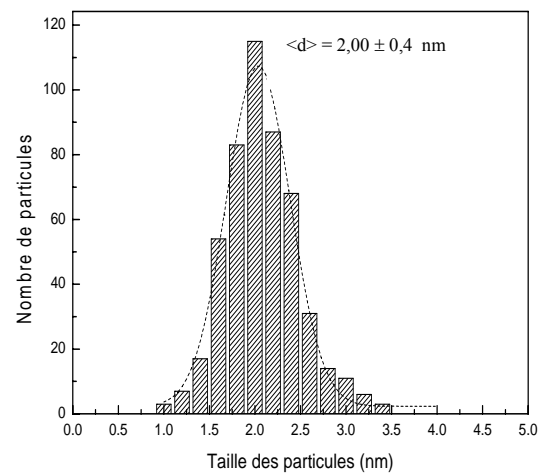
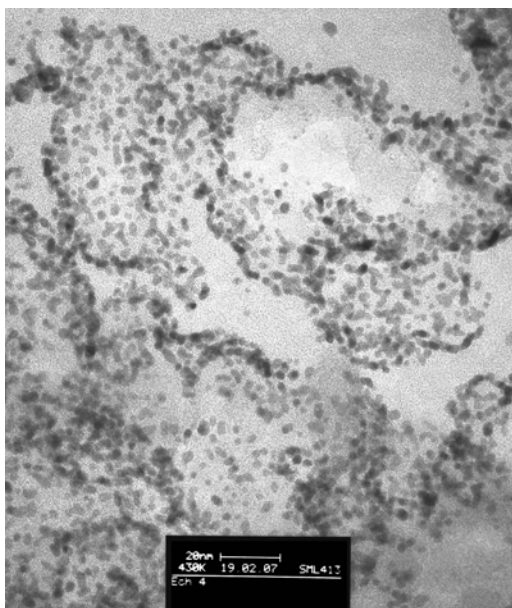


Figure 54 : Image MET et distribution des tailles des nanoparticules dans le composite 20%Pt/50%PPy/C.

De façon générale, quelque soit la charge du polypyrrole présente dans le composite, les nanoparticules de platine sont bien dispersés dans les supports.

La figure 55 donne la variation du diamètre moyen des particules de platines en fonction de la composition en polypyrrole. Nous constatons que la taille moyenne reste homogène et ne varie pas de façon significative.

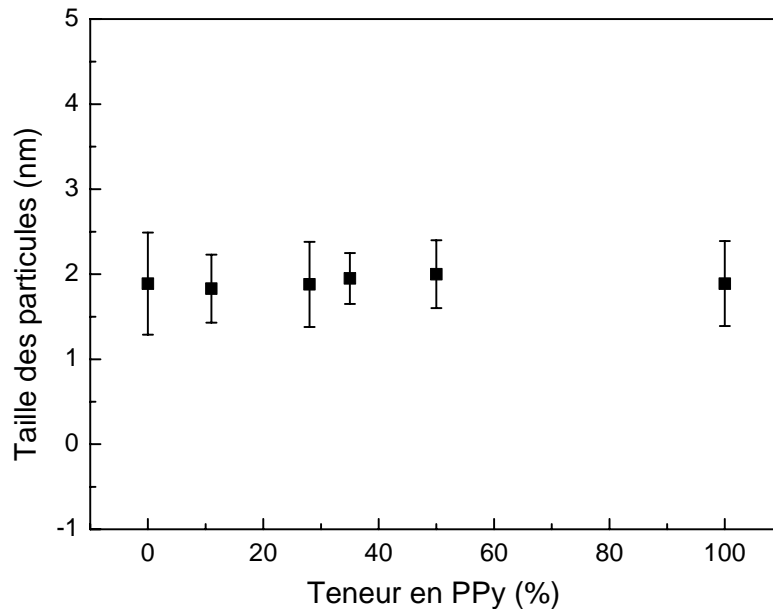


Figure 55 : Variation du diamètre moyen des particules de platine dans les composites PPy/C en fonction de leur teneur en PPy.

II.1.6. Calcul de la dispersion

La dispersion D , c'est à dire le nombre d'atomes de surface (N_S) sur le nombre d'atomes total (N_T), peut être estimée à partir du modèle proposé par Borodzinski et coll. [201]

$$D = \frac{N_S}{N_T} \quad (62)$$

Ce modèle utilise une représentation de la particule en cluster et monométallique.

Cette dispersion D est fonction de la distribution en taille des particules ainsi que du diamètre moyen volume-surface d_{v-s} .

Pour des particules dont toutes les tailles sont inférieures à 24 fois le diamètre atomique d_{at} , c'est à dire 6,62 nm, dans le cas du platine, la relation est la suivante :

[201] A. Borodzinski, M. Bonarowska, *Langmuir*, 13, 1997, 5613

$$D = \frac{2,64}{(d_{rel})^{0,81}} \quad (63)$$

où d_{rel} est la taille moyenne relative correspondant au rapport entre d_{v-s} et le diamètre atomique d_{at} :

$$d_{rel} = \frac{d_{v-s}}{d_{at}} \quad (64)$$

Le diamètre moyen volume-surface d_{v-s} est défini de la manière suivante :

$$d_{v-s} = \left(\frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^{2,19}} \right)^{1,23} \quad (65)$$

Lorsque n_i particules ont un diamètre $d_i > 24$ fois d_{at} , la relation (62) devient :

$$D = \frac{5,01 \cdot d_{at} \sum_j n_j d_j^2 + 2,64 \cdot d_{at}^{0,81} \cdot \sum_k n_k \cdot d_k^{2,19}}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (66)$$

où n_k représente le nombre de particules possédant un diamètre d_k inférieur ou égal à 6,62nm. Dans le cas des catalyseurs dispersés étudiés, à l'exception de 50%Pt/PPy, les résultats MET n'ont montré aucune particule dont le diamètre excède $24d_{at}$. La formule (62) sera donc appliquée pour le calcul de la dispersion de ces différents catalyseurs.

La dispersion de taille permet également le calcul de d_v selon la formule:

$$d_v = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (67)$$

Pour 1 g de Pt, on a $N_T = m / M = 1 / 195,1 = 5,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{Pt}$. Si on considère que les particules de structure cfc (cubique à faces centrées) sont des cubooctahédres dont la surface est composée de carrées (100) et de triangles (111), la moyenne des densités d'atomes est de $1,415 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ ce qui correspond à une surface molaire proche de $42560 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le calcul appliqué pour le catalyseur 20 wt % Pt / PPy, traité thermiquement, est celui donné dans le cas des tailles de particules inférieures ou égales à 6,62nm (l'équation 64). Le diamètre moyen volume-surface d_{v-s} est de l'ordre de 2,03 nm et est la taille moyenne relative

d_{rel} est de 7,36 nm, le diamètre atomique étant égal à 2,76Å [193]. A partir de l'équation (65) on trouve une dispersion de 53%.

A partir de $D=N_S/N_T$ on déduit le nombre de moles à la surface $N_S=2,71.10^{-3}$ mol_{Pt}.

La surface molaire étant de 42560 m².mole⁻¹, donc $N_S=2,71.10^{-3}$ mol_{Pt} correspondrait à une surface de Pt théorique, $S_{Pt-théorique} = 115,34$ m².g⁻¹_{Pt}.

Tableau 10 : Valeurs des tailles de particule déterminées par microscopie électronique

<i>Catalyseurs</i>	$d_{moy}(nm)$	$d_{v-s}^a(nm)$	$d_v^b(nm)$	$D^c(\%)$	$N_S(mol.g_{Pt}^{-1})$	$S_{PtThéorique}(m^2.g_{Pt}^{-1})$
20%Pt/PPy (STT)	2,32	2,55	2,67	44	$2,25.10^{-3}$	95,76
20%Pt/PPy(TT)	1,82	2,03	2,14	53	$2,71.10^{-3}$	115,34
20%Pt/PPy-DBSNa	2,40	2,70	2,74	42	$2,15.10^{-3}$	91,50
20%Pt/PPy-TTAB	3,11	3,41	3,56	35	$1,80.10^{-3}$	76,61
20%Pt/Pani	2,05	2,24	2,34	49	$2,51.10^{-3}$	106,82
20%Pt/Composites						
Pt/11%PPy/C	1,83	1,98	2,04	53	$2,71.10^{-3}$	115,34
Pt/28%PPy/C	1,88	2,01	2,08	52	$2,66.10^{-3}$	113,21
Pt/35%PPy/C	1,95	2,07	2,08	51	$2,61.10^{-3}$	111,08
Pt/50%PPy/C	2	2,22	2,12	48	$2,45.10^{-3}$	90,23

^a déterminée à partir de la formule (65)

^b déterminée à partir de la formule (67)

^c déterminée à partir de la formule (63)

Pour chaque matériau, en moyenne, cinq cents particules ont été comptées en mesurant leur diamètre. Ces mesures ont été effectuées sur l'hypothèse que la forme de ces particules de platine est sphérique, ce qui n'est pas toujours le cas. Le diamètre moyen obtenu est dans l'intervalle de 1,82 et 3,11 nm. Nous enregistrons une taille des particules plus petites sur le 20%Pt/PPy traité thermiquement. La dispersion qui en découle varie entre 35 et 53%. Nous enregistrons une meilleure dispersion des particules de platine dans le 20%Pt/PPy mais aussi dans les matériaux à base de composites 20%Pt/PPy/C. La surface théorique du platine varie dans ce cas entre 76,61 et 115,34 m².g_{Pt}⁻¹, en fonction du mode de préparation du catalyseur. Ces résultats sont en concordance avec ceux trouvés dans les travaux ultérieurs [193].

II.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.2.1. 20%Pt/C

Dans un premier temps, les mesures DRX ont été effectuées sur le catalyseur Pt/C supporté sur carbone, afin de pouvoir comparer les particules obtenues par la voie carbonyle avec ce que l'on trouve dans la littérature ainsi que dans la base de données PDF-JCPDS (*Joint*

committee on powder diffraction standards). Le diffractogramme obtenu, entre 35 et 85°, est donné sur la figure 56.

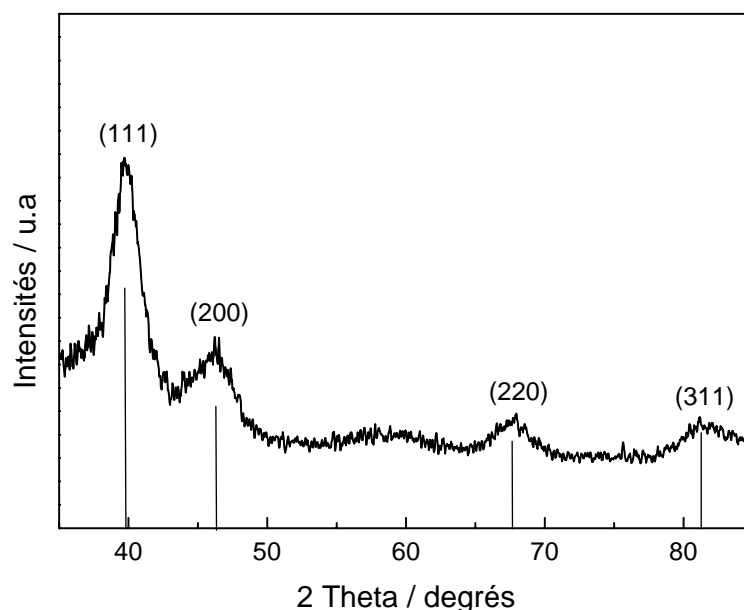


Figure 56 : Spectre DRX du platine nanométrique supporté sur carbone à 20% en masse. Les barres correspondent à la position des pics de diffraction de platine.

Il présente les caractéristiques des pics de diffraction du platine, cristallisant dans un système cubique à face centré (*fcc*). Les pics de diffraction sont larges, donc témoignent de la présence de nanoparticules, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est inversement proportionnelle à la taille des nanoparticules. Ces différents pics sont obtenus aux valeurs attendues correspondantes aux valeurs de la fiche PDF-JCPDS (JCPDF-35160) du platine et à la littérature [202]. Ceci montre que le platine est sous forme métallique. A partir de la position des pics et de la largeur des pics à mi-hauteur, la loi de Scherrer est appliquée pour calculer la taille apparente de particule dont les valeurs sont consignées dans le tableau 11.

Tableau 11: Valeurs de θ , distance Pt-Pt (d), et paramètre de maille (a), pour 20%Pt/C.

θ (rad)	0,345	0,403	0,590	0,707
d (Å)	2,267	1,960	1,383	1,183
a (Å)	3,926	3,920	3,912	3,923

[202] J. Zhao, P. Wang, W. Chen, R. Liu, X. Li, Q. Nie, *J. Power Source*, 160, **2006**, 563 .

II.2.2. 20%Pt/PPy, 50%Pt/PPy

Les spectres DRX, entre 35 et 85°, obtenus sur PPy et 20%Pt/PPy avec traitement thermique (TT) ou sans traitement thermique (STT) sont donnés sur la figure 57.

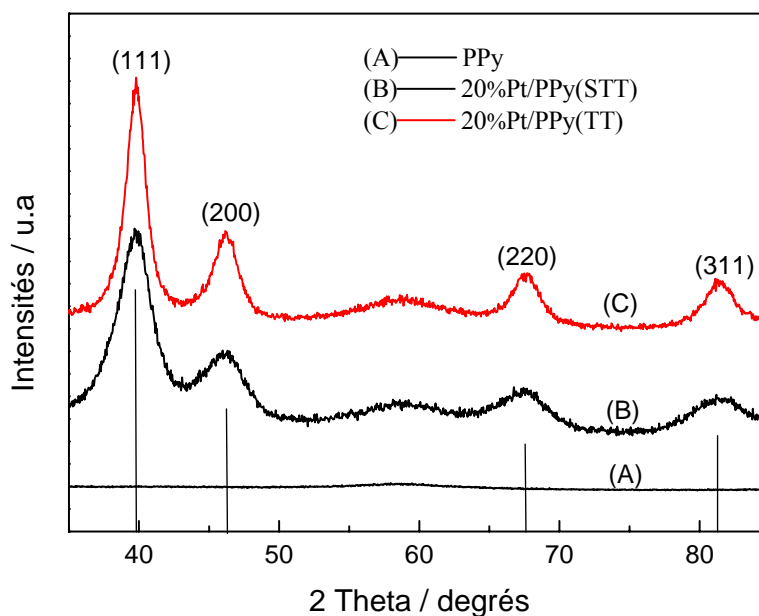


Figure 57 : Spectres DRX du PPy, 20%Pt/PPy (STT) et du 20%Pt/PPy (TT).

L'analyse DRX sur le polypyrrole seul ne montre aucun pic, dans cet intervalle d'angle d'incidence, comparativement au 20%Pt/PPy. Dans ce dernier nous remarquons que lorsque l'échantillon est traité sous hydrogène à 90°C, les pics caractéristiques du Pt présentent une largeur à mi-hauteur plus petite. Le spectre DRX 57(B) montre bien la présence de petites particules dans le composé 20%Pt/PPy (STT). Ces particules ne sont pas clairement visibles à cause de leur agglomération (fig. 43).

Etant donné que les positions des pics (θ) sont très proches que celles déterminées sur 20%Pt/C, les distances réticulaires Pt-Pt ainsi que les paramètres de maille ne varient pas.

Dans le cas du 50%Pt/PPy (figure 58), les pics de diffraction enregistrés entre 35 et 85° sont moins larges, ceci montre qu'effectivement l'agglomération du platine sur la surface du polypyrrole (figure 47) conduit à la formation de macroparticules de platine.

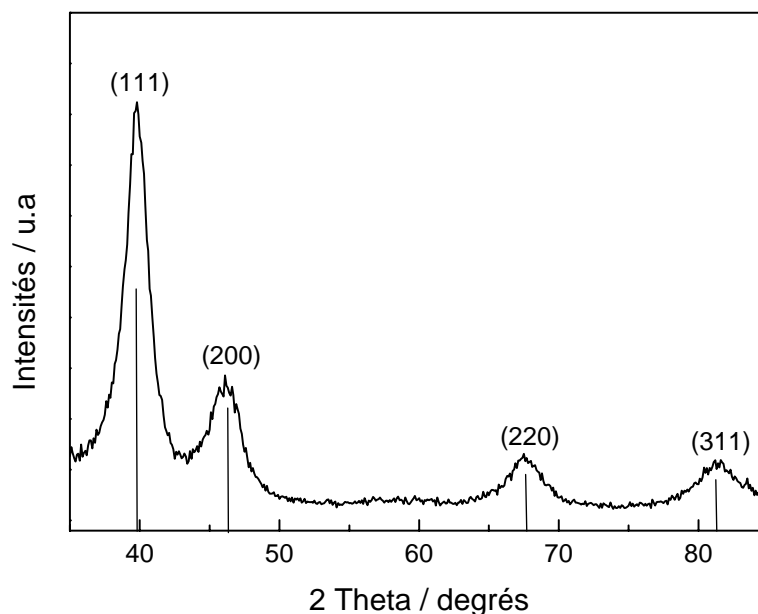


Figure 58 : Spectre DRX du 50%Pt/PPy.

II.2.3. 20%Pt/PAni

Les spectres DRX, enregistrés entre 35 et 85°, obtenus sur PAni, 20%Pt/PAni avec ou sans traitements thermiques sont donnés dans la figure 59. Aucun pic n'est enregistré sur la polyaniline dans cet intervalle (A). Par ailleurs, nous enregistrons la présence des quatre pics caractéristiques du platine nanostructuré sur 20%Pt/PAni (STT) et 20%Pt/PAni (TT). Les pics sont larges, ceci montre que les particules métalliques sont de taille nanométrique. Ces pics présentent une hauteur à mi-largeur plus petite dans le système 20%Pt/PAni non traité thermiquement.

II.2.4. 20%Pt/PPy-Surfactants

Les spectres DRX, enregistrés entre 35° et 85°, obtenus sur 20%Pt/PPy, 20%Pt/PPy-DBSNa et 20%Pt/PPy-TTAB traités thermiquement sont donnés dans la figure 60. La présence des tensioactifs anionique (DBSNa) ou cationique (TTAB) ne semble pas modifier la structure du platine nanostructuré dispersé dans la matrice du polymère.

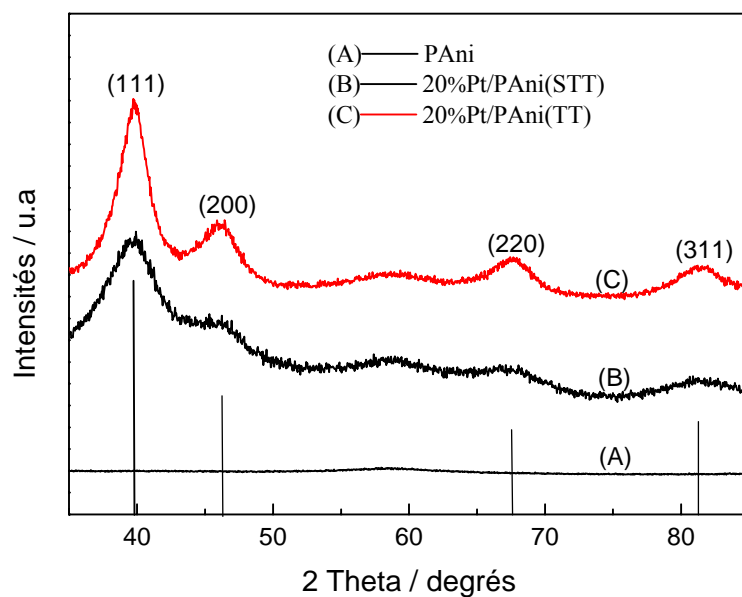


Figure 59 : Spectres DRX du PANi, 20%Pt/PAni (STT) et du 20%Pt/PAni (TT).

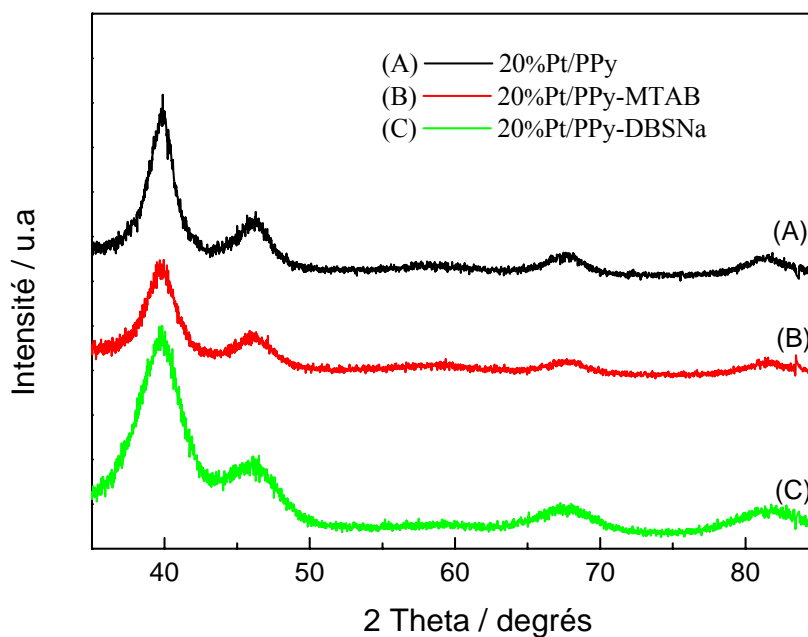


Figure 60 : Spectres DRX du Pt nanostructuré supporté sur PPy et sur PPy synthétisé en présence des surfactants DBSNa et TTAB.

II.2.5. 20%Pt/Composites (PPy/C)

Les spectres DRX, enregistrés entre 30° et 90°, obtenus sur 20%Pt/Composites (PPy/C) à différentes teneurs en PPy (11, 28, 35 et 50%) sont donnés dans la figure 61. Les pics enregistrés, apparaissant aux mêmes valeurs d'angles d'incidence que les composés précédemment analysés, sont très larges. Ceci démontre que les nanoparticules de Pt sont très petites comme nous l'avons observé par le MET.

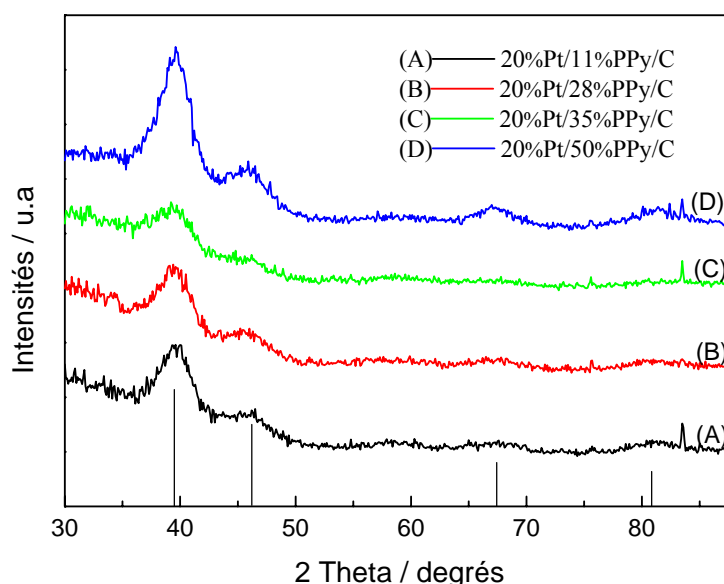


Figure 61 : Spectres DRX du Pt nanostructuré supporté sur composites (20%Pt/Composites (PPy/C)) à différentes charges en PPy.

Les mesures DRX révèlent la structure nanométrique des particules de platine insérées dans les matrices à base de polymère. Dans les matériaux non traités thermiquement, les particules sont plus petites (pics plus larges) ce qui n'a pas été révélé par les mesures MET car dans ce cas, les nanoparticules sont agglomérées et la mesure du diamètre moyen est dans la majorité des cas a été effectué sur deux ou plusieurs particules métalliques rassemblés pour n'en formait qu'une seule.

Nous avons regroupé dans le tableau 12 les valeurs de l'angle d'incidence θ , de la largeur intégrale β et du diamètre apparent, d_v , des particules métalliques de Pt dans les différents catalyseurs mis au point. L'estimation de d_v est dans certains cas grossière du fait que le pic est trop large et la mesure de la largeur à mi-hauteur, effectuée par le logiciel de traitement de données « EVA », est difficile et entraîne certaines erreurs d'estimation. Ces valeurs permettent néanmoins d'avoir une idée de l'évolution de la taille des particules dans les différents catalyseurs synthétisés au laboratoire pour les différents pics. Les résultats obtenus révèlent qu'effectivement, les particules de platine sont plus petites dans les matériaux non traités

thermiquement. Dans le cas du 20%Pt/PAni (STT), les pics sont tellement larges que l'estimation de la largeur à mi-hauteur est impossible.

Tableau 12 : Valeurs de l'angle d'incidence θ , de la largeur intégrale β , du diamètre apparent, d_v , et de la dispersion des particules métalliques dans les différents catalyseurs mis au point.

Composé	θ (rad)	β (rad)	$d_v(\text{nm}) = \lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$	D^* (%)
20%Pt/PPy (TT)	0,347	0,035	4,68	26,65
	0,402	0,038	4,40	28,02
	0,590	0,043	4,31	28,5
	0,711	0,04	/	/
20%Pt/PPy (STT)	0,346	0,048	3,41	34,45
	0,403	0,045	3,72	32,11
	0,589	0,048	3,86	31,16
	0,709	0,047	4,32	28,44
20%Pt/PAni (TT)	0,344	0,058	2,82	40,18
	0,405	0,029	5,78	22,47
	0,592	0,027	/	/
	0,713	0,023	/	/
20%Pt/PAni (STT)	0,344	0,062	2,64	42,3
	0,403	0,021	/	/
	0,591	0,024	/	/
	0,709	0,032	/	/
20%Pt/PPy-DBSNa	0,346	0,055	2,98	38,42
	0,404	0,042	4,00	30,3
	0,589	0,056	3,31	35,3
	0,715	0,09	2,27	30,9
20%Pt/PPy-TTAB	0,347	0,042	3,9	29,8
	0,403	0,041	4,08	27,4
	0,591	0,041	4,52	/
	0,722	0,040	/	/
20%Pt/Composites				
Pt/11%PPy/C	0,344	0,054	3,03	37,91
	0,404	0,042	3,89	30,96
	0,586	0,044	2,92	39,06
	0,701	0,042	/	/
Pt/28%PPy/C	0,343	0,055	2,97	38,53
	0,401	0,044	3,80	31,56
	0,590	0,040	4,6	27,03
	0,718	0,029	/	/
Pt/35%PPy/C	0,343	0,054	3,03	37,91
	0,404	0,046	2,36	46,42
	0,588	0,034	/	/
	0,701	0,019	/	/
Pt/50%PPy/C	0,344	0,053	3,09	37,31
	0,401	0,044	3,80	31,56
	0,587	0,053	3,49	33,81
	0,718	0,049	/	/

* Calculée à partir de l'équation 63.

II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Comme pour les polymères seuls, nous présentons sur les figures 62 et 63, l'évolution de la masse des différents catalyseurs monométalliques supportés sur PPy, en fonction de la température. L'analyse a été effectuée dans les mêmes conditions que celles choisies pour les polymères seuls (100 mL.min⁻¹ d'argon, montée en température de 10°C.min⁻¹). Cette technique a été utilisée afin d'observer l'effet de la présence du platine sur la stabilité thermique du polymère.

La figure 62 représente les courbes ATG pour le polypyrrole seul, modifié avec le Pt à 20% en masse avec ou sans traitement thermique. Et la figure 63 représente une comparaison entre 20%Pt/C, 20%Pt/PPy et 50%Pt/PPy dans les mêmes conditions d'analyse.

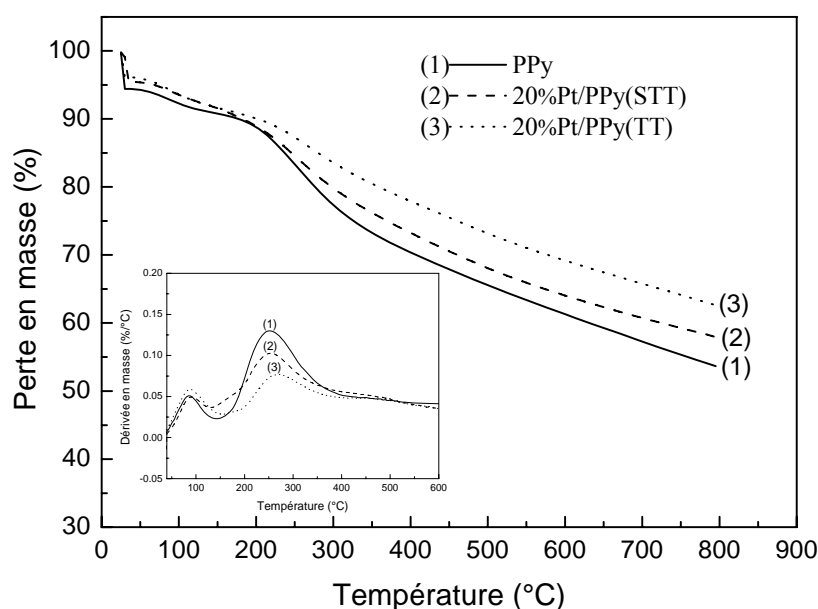


Figure 62 : Evolution de la masse et la dérivée en masse des catalyseurs PPy seul, 20%Pt/PPy (STT) et 20%Pt/PPy (TT) en fonction de la température.

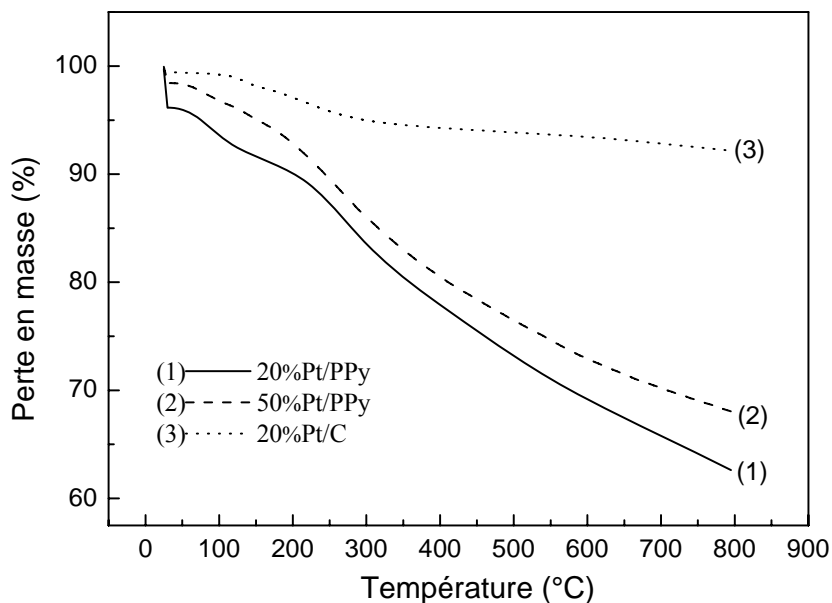


Figure 63 : Evolution de la masse des catalyseurs 20%Pt/PPy, 50%Pt/PPy et 20%Pt/C, traité thermiquement, en fonction de la température.

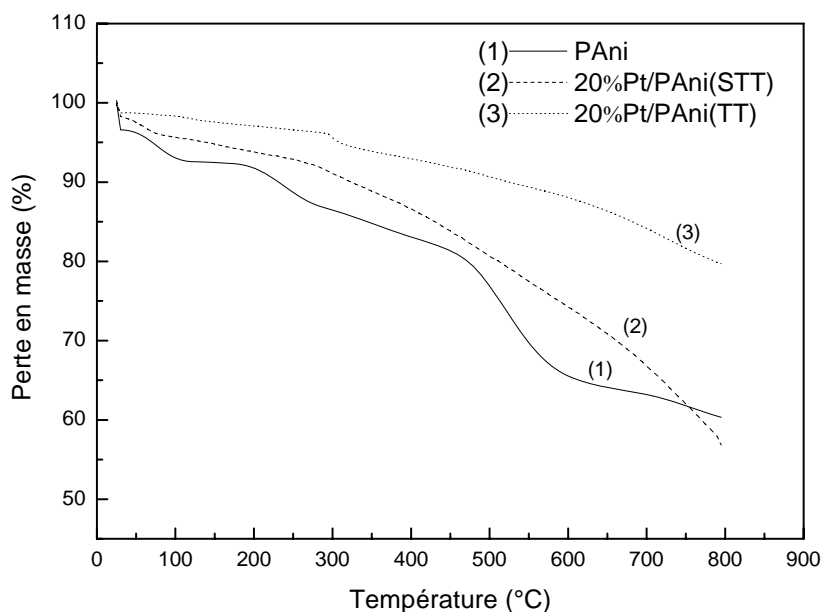


Figure 64 : Evolution de la masse des catalyseurs PAni seule, 20%Pt/PAni (STT) et 20%Pt/PAni (TT) en fonction de la température.

Le catalyseur 20%Pt/C est plus stable que le matériau 20%Pt/PPy. Le premier ne perd pratiquement que 5% de sa masse totale à 800°C. Contrairement au second qui en perd près de 40% à la même température. L'augmentation de la charge de platine à 50% semble améliorer légèrement la stabilité thermique de ce matériau à base de polypyrrole. Comme nous l'avons vu

précédemment dans l'étude des polymères conducteurs avant leur modification, ils commencent à se dégrader à partir de 200 °C.

L'ensemble de ces résultats montre que la présence du platine dans la matrice des polymères augmente leur stabilité thermique. Ainsi le polypyrrole perd 10% de moins de sa masse en présence des nanoparticules contre 20% dans le cas de la polyaniline. La température de dégradation passe de 252°C à 272°C pour le 20%Pt/PPy. Le traitement thermique préalablement subit par ces matériaux contribue à diminuer une bonne partie de l'humidité résiduelle ainsi que les réactifs utilisés dans les synthèses (du polymère ou du platine carbonyle) et qui n'ont pas été éliminés au cours des lavages et des filtrations.

II.4. Analyse IR

La figure 65 représente les spectres IR du PPy avant et après son imprégnation avec du platine carbonyle (20%Pt/PPy). L'allure des deux spectres est similaire, mais les bandes caractéristiques du polymère apparaissent avec un décalage du nombre d'onde allant de 2 à 9 cm^{-1} . Ceci peut être dû à l'incorporation des nanoparticules de Pt dans la matrice du PPy ainsi que le traitement thermique qui suit.

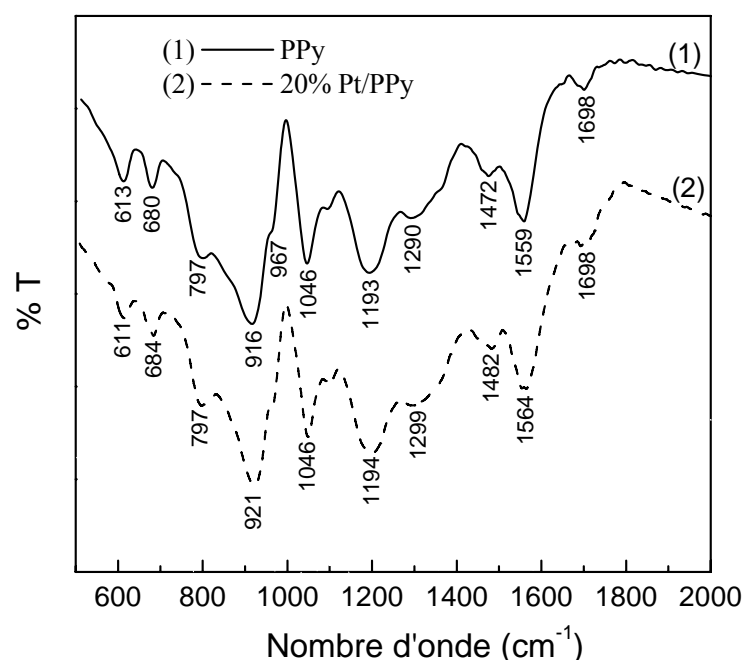


Figure 65 : Spectres IR du PPy et 20%Pt/PPy.

Chapitre 5 : *Caractérisation électrochimique des polymères conducteurs modifiés par le platine nanostructuré.*

Ce chapitre englobe l'essentiel des résultats obtenus lors de la caractérisation électrochimique des différents catalyseurs, synthétisés dans le chapitre 4, principalement par la méthode de voltammétrie linéaire.

Les résultats seront plus développés dans le cas du catalyseur 20%Pt/PPy. Une étude plus poussée sur la réaction du monoxyde de carbone (CO) sera suivie également par la méthode de spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à transformée de Fourier.

Avant de présenter les résultats de la caractérisation électrochimique des catalyseurs à base de polymères conducteurs modifiés par le platine issu du complexe carbonyle et afin de mieux les discuter, nous avons jugé utile de donner tout d'abord ceux relatifs au Pt dispersé sur le Vulcan XC-72.

I. Platine supporté sur Vulcan XC-72

I.1. Catalyseur 20%Pt/C

Avant chaque mesure électrochimique, la surface de l'électrode est préalablement activée en réalisant 20 cycles à 50 mV.s^{-1} entre 0,05 et 1,2 V dans l'électrolyte support (H_2SO_4 0,5M) dans le cas du platine dispersé dans le Vulcan XC-72 et entre 0.05 et 1 V/ERH dans le cas du platine dispersé dans les supports à base de polymères conducteurs. Cette étape a également pour objectif de nettoyer la surface de l'électrode d'éventuelles impuretés (alcools présents dans le Nafion[®], résidus organiques et chlorés provenant de la synthèse carbonyle). La figure 66 décrit l'allure du voltammogramme du platine synthétisé par voie carbonyle et dispersé sur le Vulcan XC-72.

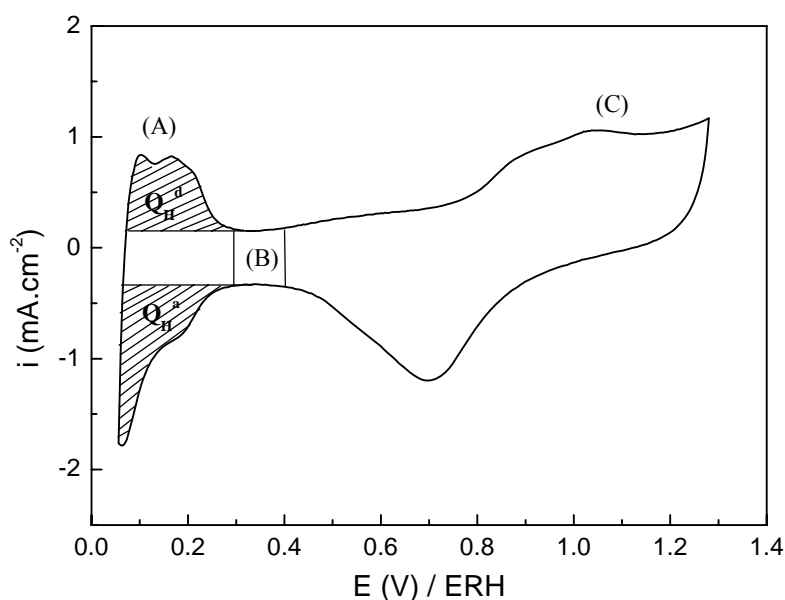


Figure 66 : Voltammogramme de Pt/C en milieu support H_2SO_4 0,5M, $T = 25^\circ\text{C}$ et $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

Le voltampérogramme enregistré en milieu support, présente le profil caractéristique d'une électrode de platine. Au cours de la variation anodique, trois régions classiques sont observables :

- une région de « double couche » ((B) sur la figure) entre 0,3 et 0,4 V/ERH, où le courant résiduel est attribué à la charge capacitive de la double couche C_d , due au platine et au substrat carboné ;

- une région « oxydes » (C) pour des potentiels supérieurs à 0,7 V/ERH, traduisant la chimisorption/désorption d'espèces oxygénées et/ou l'oxydation/réduction de la surface métallique ;
- une région « hydrogène » (A) entre 0,07 et 0,3 V/ERH, où les courants sont liés à l'adsorption et à la désorption d'hydrogène.

Par intégration des pics de densité de courant en fonction du potentiel pour l'adsorption/désorption de l'hydrogène, situés entre 0,07 et 0,3 V/ERH, il est possible d'évaluer la surface active du catalyseur. En effet, cette intensité de courant obtenue correspond à la variation de la quantité de charge par unité de temps. Pour cela, une adsorption stoechiométrique de l'hydrogène sur le platine est supposée [203], c'est à dire qu'il y a un atome d'hydrogène adsorbé par atome de platine de surface, selon :



Il en résulte que la charge Q_H correspondant à l'adsorption de l'hydrogène va être égale à la moitié de la valeur absolue de la charge totale Q_T (entre 0,07 et 0,3 V/ERH) moins la valeur de la charge capacitive Q_{d_c} due à la double couche pour le platine. Soit :

$$Q_H = \frac{1}{2}(Q_T - Q_{d_c}) \quad (69)$$

Pour une électrode polycristalline de platine, de nombreuses études ont déjà montré que le calcul de la charge associée à cette réaction donnait pour résultat $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [203-205]. Donc, après intégration du courant en fonction du temps entre 0,07 et 0,3 V/ERH et en ayant retiré la contribution venant de la double couche [206], la surface active, soit la surface accessible du catalyseur platine synthétisé, peut être calculée.

[203] V.S. Bagotzky, Y.B. Vassilyev, *Electrochim. Acta*, 12, **1967**, 1323.

[204] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. Van Veen, *Electrochim. Acta*, 40, **1995**, 545.

[205] A. Pozio, M. D. Francesco, A. Cemmi, L. Giorgi, *J. Power Sources*, 105, **2002**, 13.

[206] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 2354.

II. Platine supporté sur polypyrrole (PPy)

II.1. Catalyseur 20%Pt/PPy

II.1.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique et impédance électrochimique

La figure 67(a) représente les voltammogrammes correspondant au comportement électrochimique, en milieu H₂SO₄ (0.5M), des électrodes constituées de polypyrrole (PPy) seul, polypyrrole modifié avec le platine à 20% (20%Pt/PPy) traité sous hydrogène à 90°C pendant une heure. Malgré que le platine soit bien inséré dans la matrice du polymère, les zones qui le caractérisent restent dominées par les processus redox se déroulant dans le PPy : $\text{PPy} + \text{SO}_4^{2-} = [\text{PPy}^+ \text{SO}_4^{2-}] + e^-$. Lors de ce processus, le PPy s'oxyde et les sites cationiques sont produits. L'électroneutralité du système est maintenue à travers la migration des anions SO_4^{2-} dans la matrice du polymère venant de la solution électrolytique. De façon similaire, durant le balayage cathodique, des sites anioniques sont formés et les ions SO_4^{2-} sont expulsés du polymère.

Aussi, le polypyrrole est caractérisé par une grande conductivité électronique et possède une large capacitance électrique. Sa porosité permet d'accroître les transferts électroniques et d'enregistrer des courants plus importants. Ces densités de courant sont légèrement inférieures dans le cas de 20% Pt/PPy. Cette décroissance est attribuée à la diminution de la porosité de la matrice polymérique en présence des nanoparticules de Pt et notamment par les amas métalliques qui peuvent se former au cours de l'imprégnation. Cette diminution de densité de courant aussi bien qu'aux balayages anodiques qu'aux balayages cathodiques est d'autant plus remarquée que la taille des particules est grande, $d_{\text{moy}} > 5\text{nm}$, dans ce cas les transferts de charge sont entravés [207].

[207] R.N. Singh, B. Lal, M. Malviya, *Electrochim. Acta*, 49, **2004**, 4605.

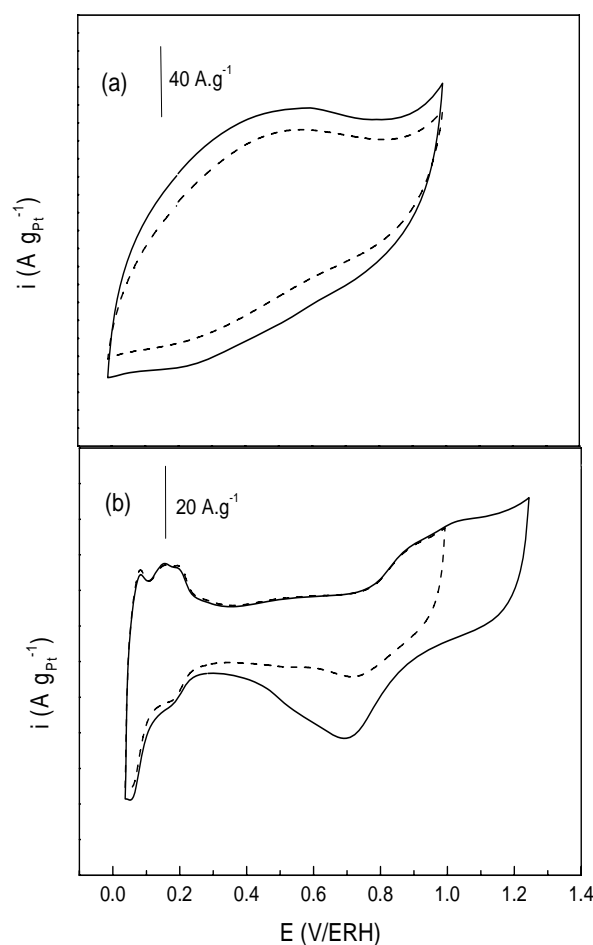


Figure 67: Voltammogrammes cycliques des électrodes de polypyrrole dans H_2SO_4 0,5M à $50mV.s^{-1}$. (a): PPy, 20%Pt/PPy traité thermiquement. (b): 20%Pt/Vulcan XC72

Ce résultat est confirmé par mesure d'impédance électrochimique sur ces deux électrodes, PPy seul et 20%Pt/PPy comme le montre la figure 68. Il à noter que les deux spectres sont caractérisés par un demi-cercle dans la région des hautes fréquences due à la porosité de l'électrode et une partie linéaire aux basses fréquences due à la diffusion contrôlée par le dopage et le dédopage des anions résultat de la droite de Warburg [208]. L'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne la valeur de la résistance de ces matériaux. Elle est de l'ordre de 45 Ohm dans le cas du PPy seul qui est moins importante que dans le cas du polypyrrole modifié avec les nanoparticules (500 Ohm). Ce résultat vient confirmer celui trouver par voltammétrie cyclique à savoir que dans le cas du 20%Pt/PPy la porosité du matériau a diminué ainsi que les échanges électroniques s'y déroulant.

[208] Y.-K. Zhou, B.-L. He, W.-J. Zhou, J. Hang, X.-H. Li, B. Wu, H.-L. Li, *Electrochim. Acta*, 49, **2004**, 257.

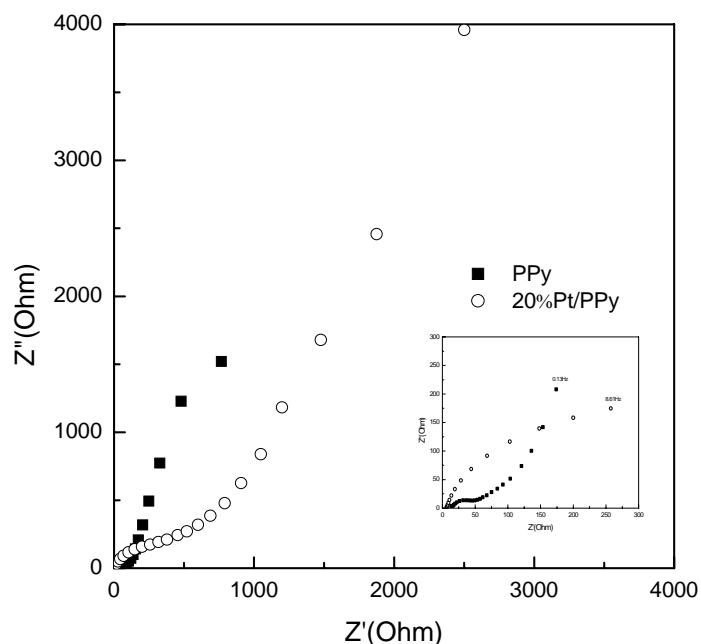


Figure 68: Tracés d'impédance pour électrodes composé de polypyrrole pur et 20%Pt/PPy au potentiel à circuit ouvert dans H_2SO_4 0,5M.

Les courbes de balayage cyclique de ces électrodes à base de polypyrrole à des potentiels plus négatifs sont représentées sur la figure 69. Nous remarquons que la région d'adsorption et de désorption d'hydrogène devient plus importante au fur et à mesure que le potentiel de la borne inférieure est plus négatif. L'intégration de cette région donne une charge moyenne dont la variation en fonction de la borne inférieure est donnée sur la figure 70. La comparaison avec Pt/C montre que la réaction d'adsorption et de désorption d'hydrogène est plus importante sur Pt/PPy au fur et à mesure que le potentiel est négatif contrairement au Pt/C où la charge varie peu.

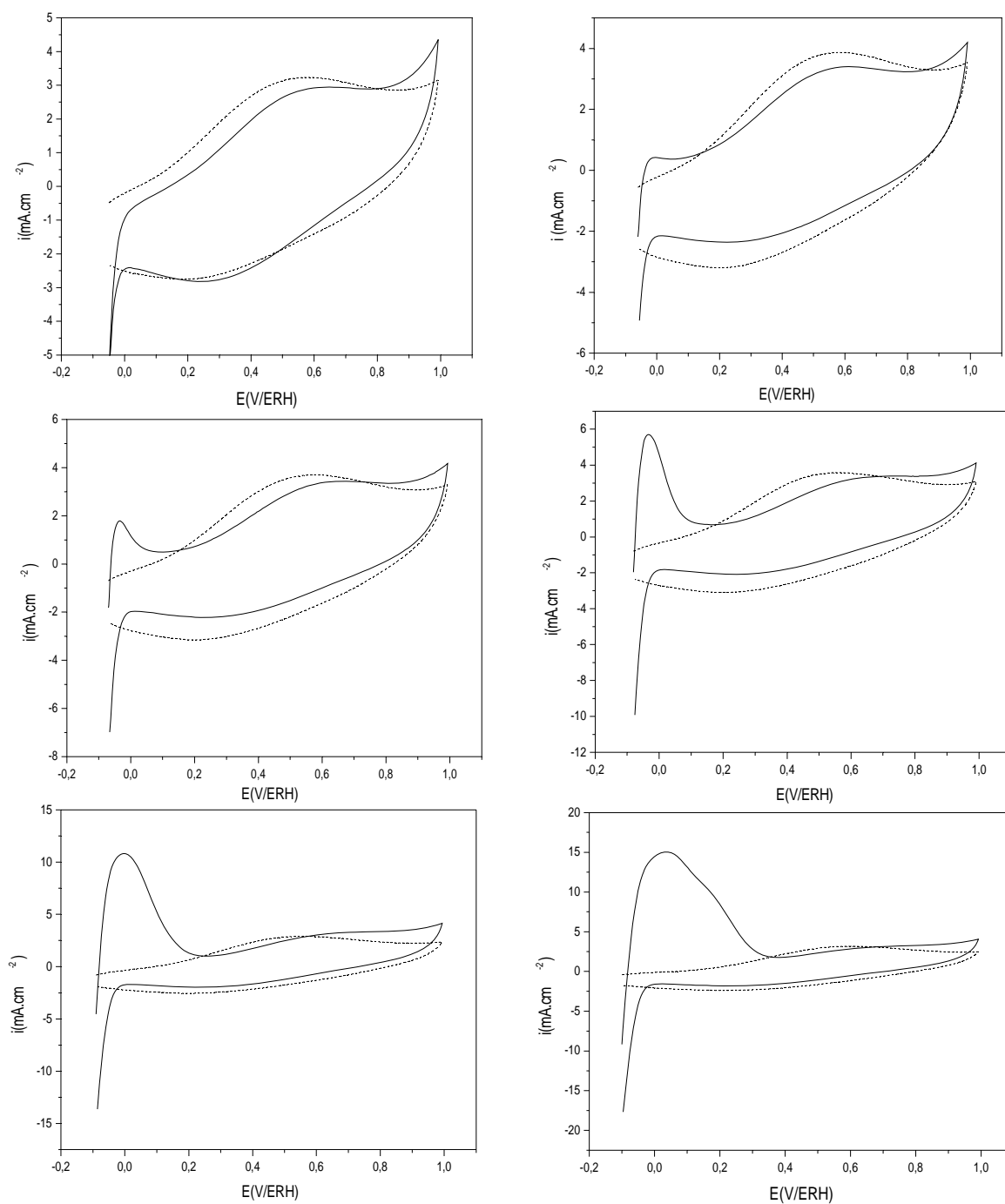


Figure 69: Voltammogrammes cycliques des électrodes de PPy (---) et 20%Pt/PPy (-) à $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5M à différentes bornes inférieures -50, -60, -70, -80, -90 et -100mV/ERH.

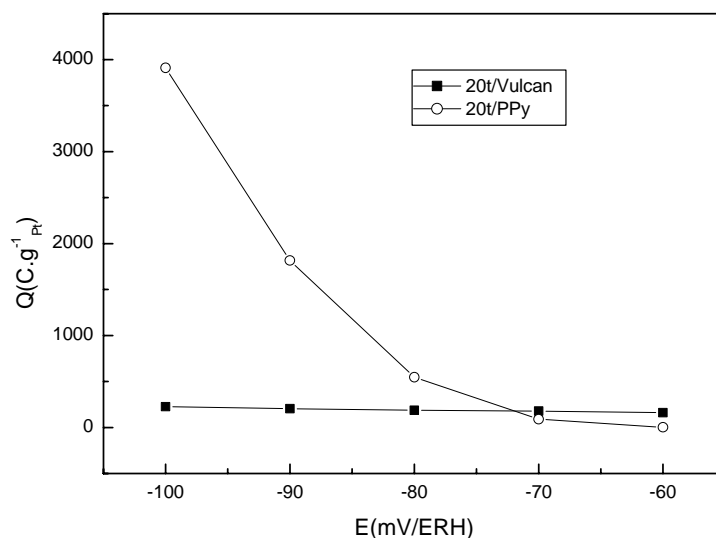


Figure 70 : Variation de la charge moyenne de la région d'hydrogène des électrodes 20%Pt/PPy et 20%Pt/C, en fonction de la valeur de la borne inférieure.

Variation de la vitesse de balayage

La variation de la vitesse de balayage sur l'électrode 20%Pt/PPy donne les voltammogrammes de la figure 71. Comme dans le cas du polymère pur, les densités de courant enregistrées croissent avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La capacitance dans ce cas est de $102,2 \cdot 10^3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

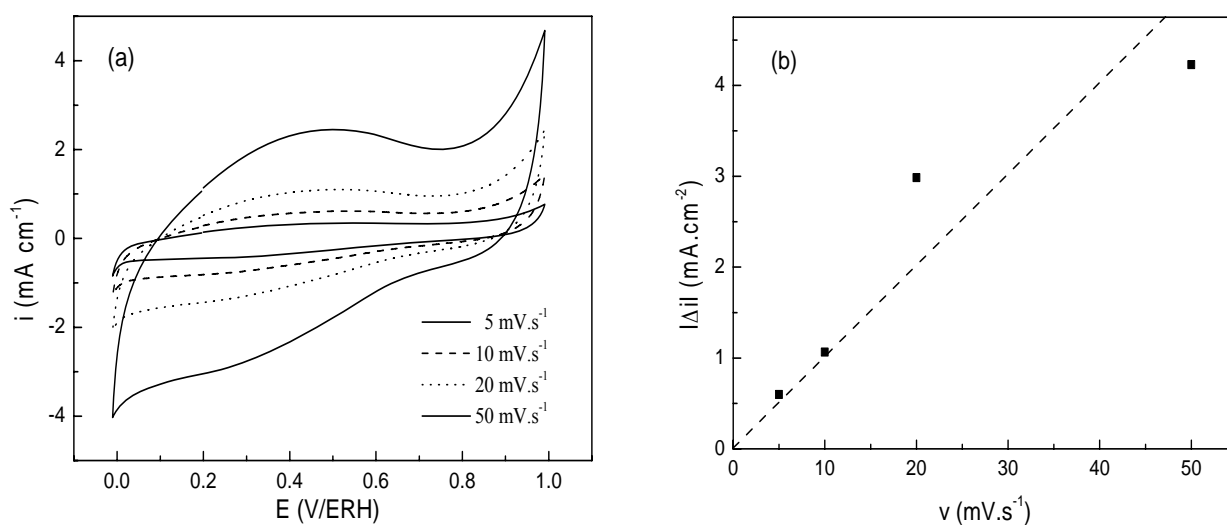


Figure 71 : (a) : Voltammogrammes de 20%Pt/PPy dans H₂SO₄ 0,5M à différentes vitesses de balayage. (b): Variation de Δi en fonction de la vitesse de balayage à 0,5V/ERH.

II.1.2 Oxydation électrochimique du CO sur le 20%Pt/PPy

II.1.2.1. Etude par voltammétrie cyclique

La figure 72, montre les voltammogrammes cycliques de 20%Pt/PPy (A) et 20%Pt/C (B) durant l'oxydation du monoxyde de carbone adsorbé (CO_{ads}) à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans H_2SO_4 0,5M.

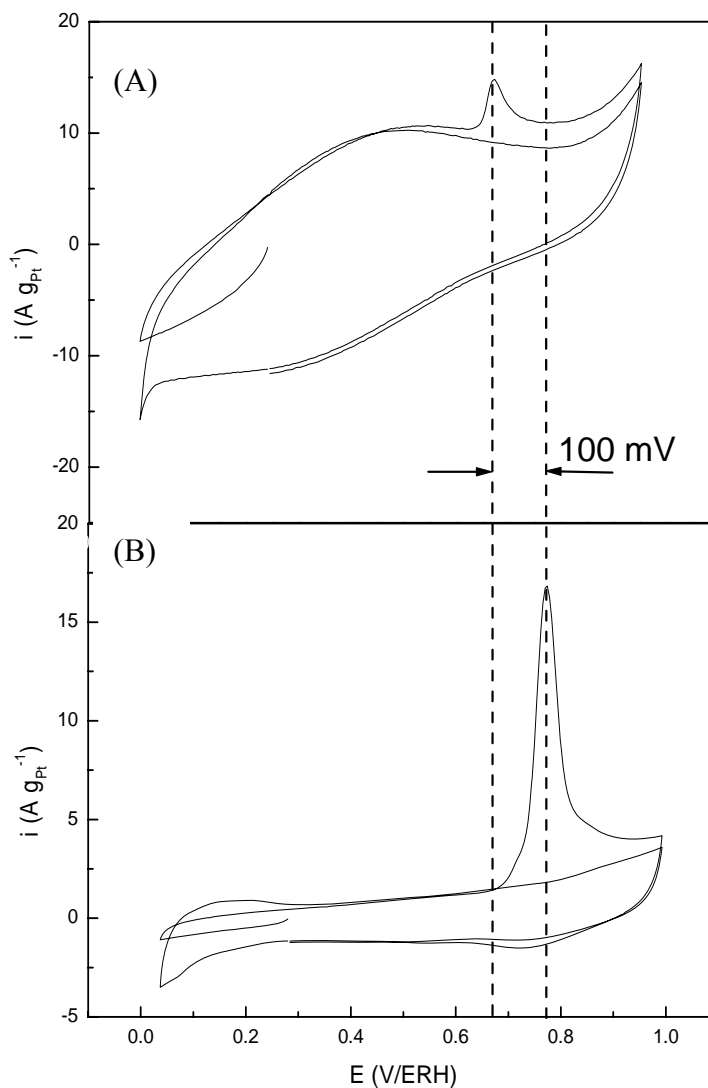


Figure 72 : Voltammogrammes d'oxydation du CO sur 20%Pt/PPy (A) et 20%Pt/C (B), dans H_2SO_4 0,5M à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'oxydation de la mono-couche de CO sur Pt/PPy débute à un potentiel de 0,62 V avec un pic de densité de courant maximale enregistré à 0,67 V/ERH. Par ailleurs, sur Pt/C, le pic d'oxydation prend place à une valeur de potentiel de 0,77 V/ERH qui est en accord avec les données de la littérature [1]. Il apparaît clairement que sur Pt/PPy, ce pic d'oxydation enregistre un déplacement de 0,1 V vers les valeurs négatives. Si nous considérons que la plupart des nanoparticules de platine sont entourées par le polymère, le CO, qui est une molécule sonde, montre clairement que l'environnement électronique des nanoparticules de platine est légèrement modifié. Le polypyrrole est un conducteur électronique et ne montre aucune activité électrochimique à travers l'oxydation du CO comme nous l'avons rapporté dans le chapitre 3. Nous utiliserons cette molécule sonde pour estimer la surface active accessible du platine, apprêtée aux deux systèmes en prenant toujours en considération que 1 cm^2 est équivalent à $420 \mu\text{C}$. La surface réelle du platine dans Pt/C est de $1,5 \text{ cm}^2$ (ou $32,94 \text{ m}^2\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$). La charge estimée pour le CO-stripping dans la courbe (A) est de $120 \mu\text{C}$. Ceci est équivalent à une surface de $0,285 \text{ cm}^2$ (ou $19,23 \text{ m}^2\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$). Ce calcul montre que le Pt accroché au PPy est à seulement 58% accessible comparativement au Vulcan.

La figure 73 présente les voltammogrammes d'oxydation du CO sur le catalyseur 20%Pt/PPy déposé sur une surface de carbone vitreux et sur or. Nous pouvons déduire de ce résultat que la nature du substrat sur lequel la poudre de 20%Pt/PPy a été déposée n'a aucune influence ni sur le potentiel d'oxydation du CO dont le pic est situé à 680 mV/ERH, ni sur la surface réelle du platine qui en découle.

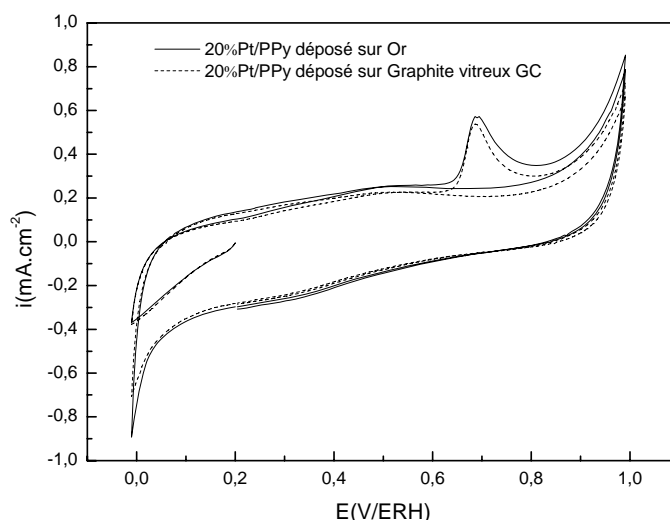


Figure 73: Voltammogrammes d'oxydation du CO sur 20%Pt/PPy déposé sur or (trait plein) et sur le carbone vitreux (GC) (trait discontinu) dans H_2SO_4 0,5M à $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.1.2.2. Etude du CO-stripping par spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à transformée de Fourier

Cette étude relative à l'oxydation du CO a été conduite sur trois matériaux : sur Pt/Vulcan-XC et sur Pt/PPy pour établir une étude comparative et sur PPy sans présence de platine pour voir s'il y a une éventuelle interaction entre le polymère et les nanoparticules de platine. Rappelons que les catalyseurs Pt/C et Pt/PPy sont chargés à 20% en platine et que la taille moyenne de ces nanoparticules est de l'ordre de $1,89 \pm 0,6$ nm et de $1,82 \pm 0,43$ nm respectivement. Cette étude a été menée selon les deux méthodes précédemment décrites dans le chapitre 2 (SPAIRS et SNIFTIRS).

a- Mesures SPAIRS

Les figures 74(A) et (B) représentent les spectres d'absorbance obtenus sur une électrode 20% Pt/C. Ces courbes sont calculées à partir des réflectivités expérimentales obtenues au cours d'une variation linéaire et lente ($1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de potentiel.

Le calcul est le suivant $\Delta R/R = (R_E - R_{E_{\text{ref}}})/R_{E_{\text{ref}}}$ où R_E représentent les réflectivités aux différents potentiels E , E_{ref} étant le potentiel de référence, soit 1V/ERH dans la figure 74(A) et 200 mV/ERH dans figure 74(B). On considère qu'à 1V/ERH, il n'y a plus de CO adsorbé et qu'au 200 mV/ERH, il n'y a pas encore de CO₂ formé. La figure 74(A) permet donc de suivre la disparition du CO linéaire (CO_L) adsorbé et la figure 74(B) la formation de CO₂.

Dans la figure 74(A), relative à la disparition du CO_L sur Pt/C, outre les bandes correspondant à CO_L qui apparaissent à 2070 cm^{-1} et au CO ponté (CO_p) ou de CO multi-lié (CO_M) entre 1860 et 1880 cm^{-1} , on observe les bandes des liaisons O-H (1640 cm^{-1}) provenant de l'eau adsorbée, ainsi que des liaisons S-O dans SO₄²⁻ (1060 cm^{-1}) et HSO₄⁻ (1180 - 1200 cm^{-1}) provenant de l'acide sulfurique. Dans la figure 74(B), on enregistre les bandes de CO₂ formé suite à l'oxydation du CO à 2340 cm^{-1} .

Ce même cas de figure est observé lors de l'oxydation du CO sur 20% Pt/PPy (figures 75(A) et (B)). Les bandes de CO_L apparaissent à 2065 cm^{-1} et celles correspondant à CO_p ou CO_M entre 1860 et 1880 cm^{-1} . Les bandes de CO₂ apparaissent à 2430 cm^{-1} . Enfin dans le cas de l'oxydation du CO sur le polypyrrole, dans les mêmes conditions, figure 76(A) et (B), nous n'observons aucune bande correspondant au CO_L, CO_M ou CO₂. Ceci montre que le CO ne s'adsorbe pas sur le PPy et ne s'oxyde pas sur ce matériau. Par contre on peut observer les bandes correspondant aux liaisons O-H (1640 cm^{-1}) de l'eau adsorbée.

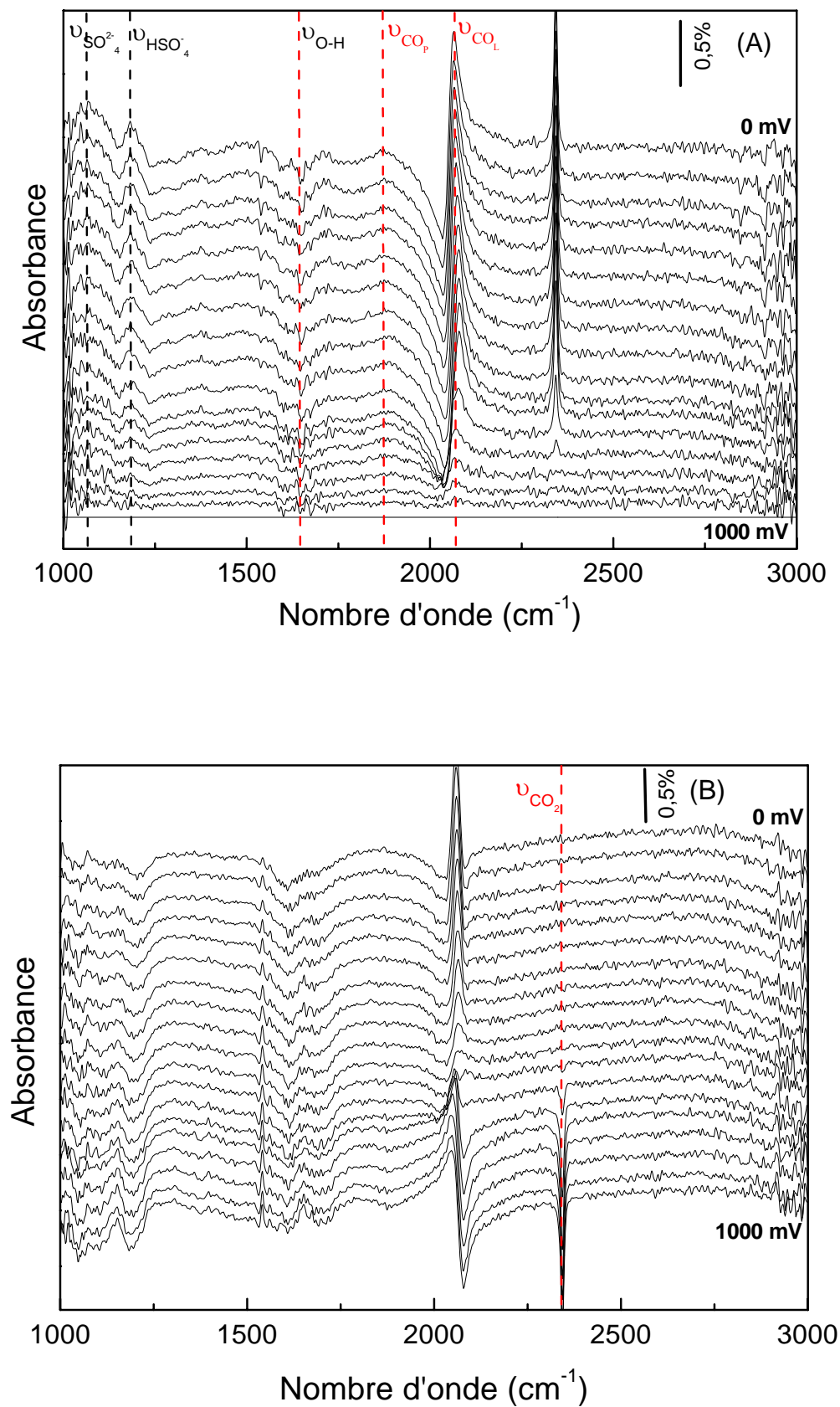


Figure 74 : Spectres SPAIR de CO adsorbé sur 20 % Pt/C dans H₂SO₄ 0,5 M
(A) : référence à 1000 mV/ERH, (B) : référence à 200 mV/ERH.

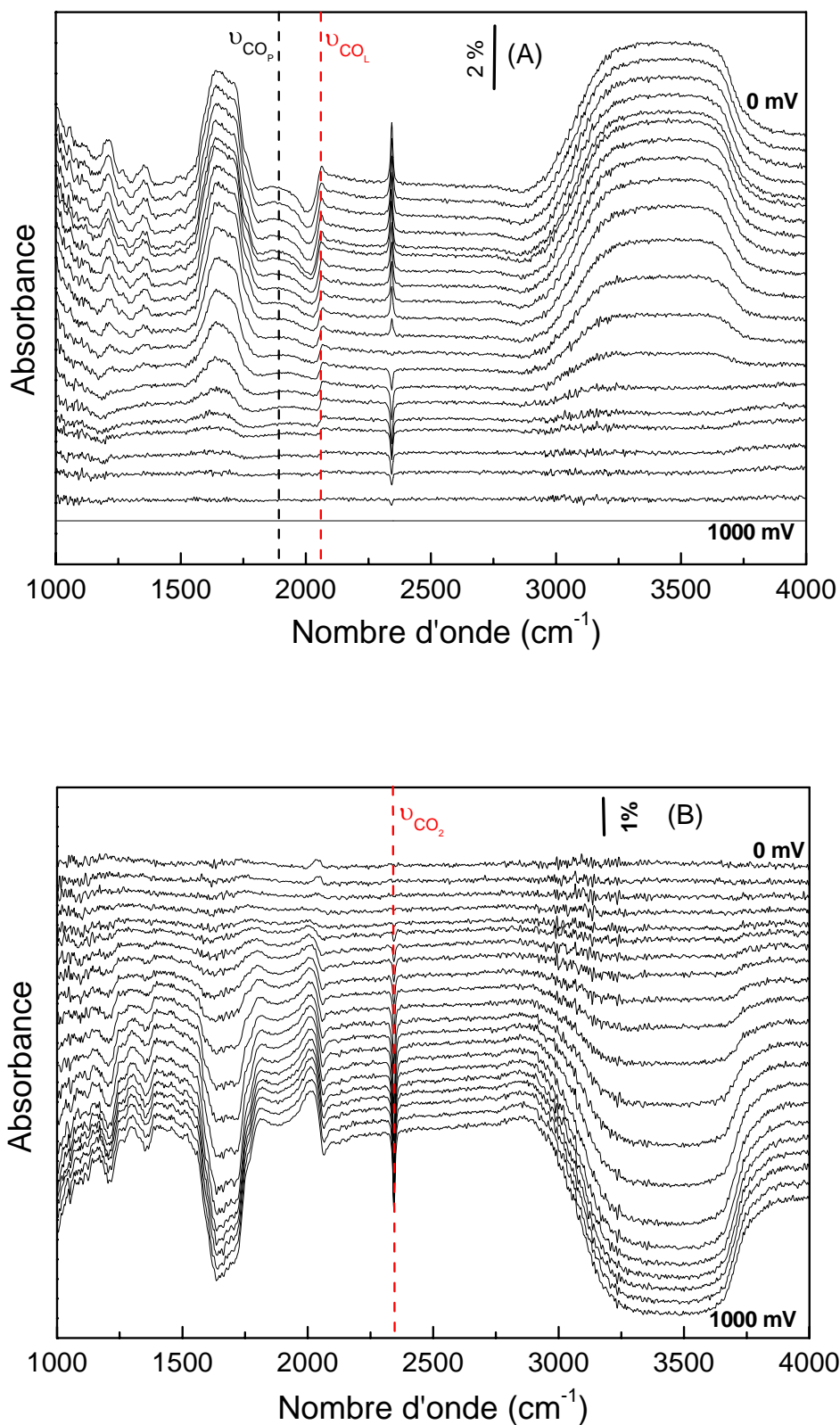


Figure 75 : Spectres SPAIR de CO adsorbé sur 20 % Pt/PPy dans H₂SO₄ 0,5 M
 (A) : référence à 1000 mV/ERH, (B) : référence à 200 mV/ERH.

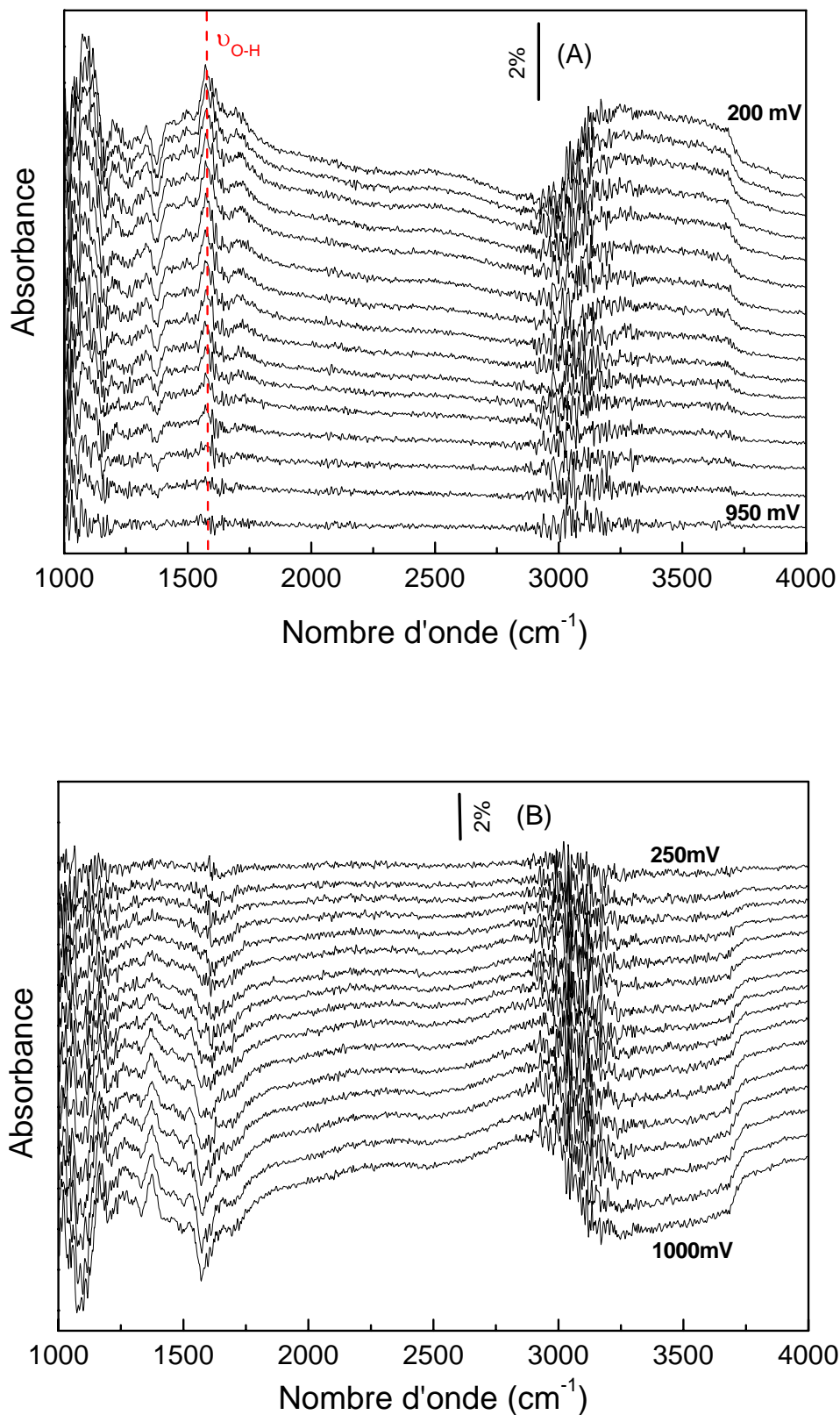


Figure 76 : Spectres SPAIR de CO adsorbé sur PPy dans H₂SO₄ 0,5 M
(A) : référence à 1000 mV/ERH, (B) : référence à 200 mV/ERH.

En découpant ces spectres par régions : région du CO_L entre 2150 et 2000, région du CO_2 entre 2370 et 2320 et la région du CO_M ou CO_P entre 2300 et 1600 cm^{-1} , nous obtenons les figures (A), (B) et (C) respectives correspondant à l'adsorption du CO sur : Pt/C (figure 77), Pt/PPy (figure 78) et PPy (figure 79).

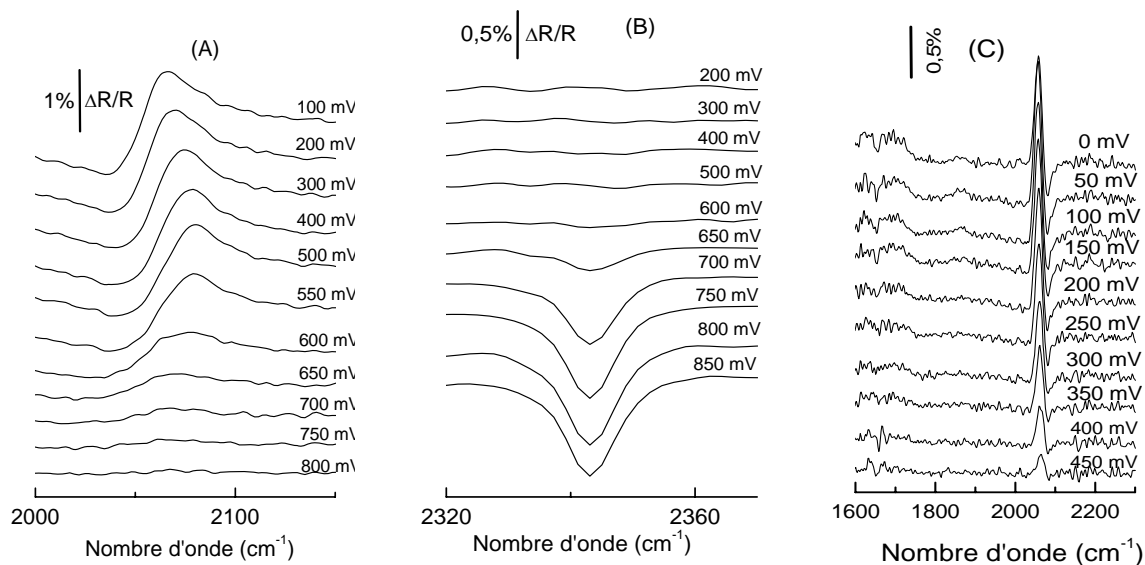


Figure 77 : Spectres FTIR in-situ obtenus sur l'électrode 20%Pt/C dans H_2SO_4 0,5M, (A): Région CO_L , spectres calculés / $E_{\text{réf}}=1\text{V/ERH}$, (B) : Région CO_2 , spectres calculés / $E_{\text{réf}}=0.2\text{V/ERH}$. (C) : Région CO_P , spectres calculés / $E_{\text{réf}}=0,5\text{V/ERH}$.

La diminution de l'intensité des bandes relatives au CO_L ($2030\text{-}2080\text{cm}^{-1}$) sur 20%Pt/C (figure 77(A)), débute à partir de 600 mV/ERH. A ce même potentiel nous enregistrons l'apparition du pic de CO_2 (2340 cm^{-1}) (figure 77(B)) formé suite à l'oxydation du CO. Nous enregistrons une bande d'intensité très faible relative au CO_M ($1867,5\text{ cm}^{-1}$) qui disparaît complètement à 200mV/ERH (figure 77(C)). L'oxydation du CO débute à 600 mV/ERH comme dans le cas du 20%Pt/C E-TEK [193].

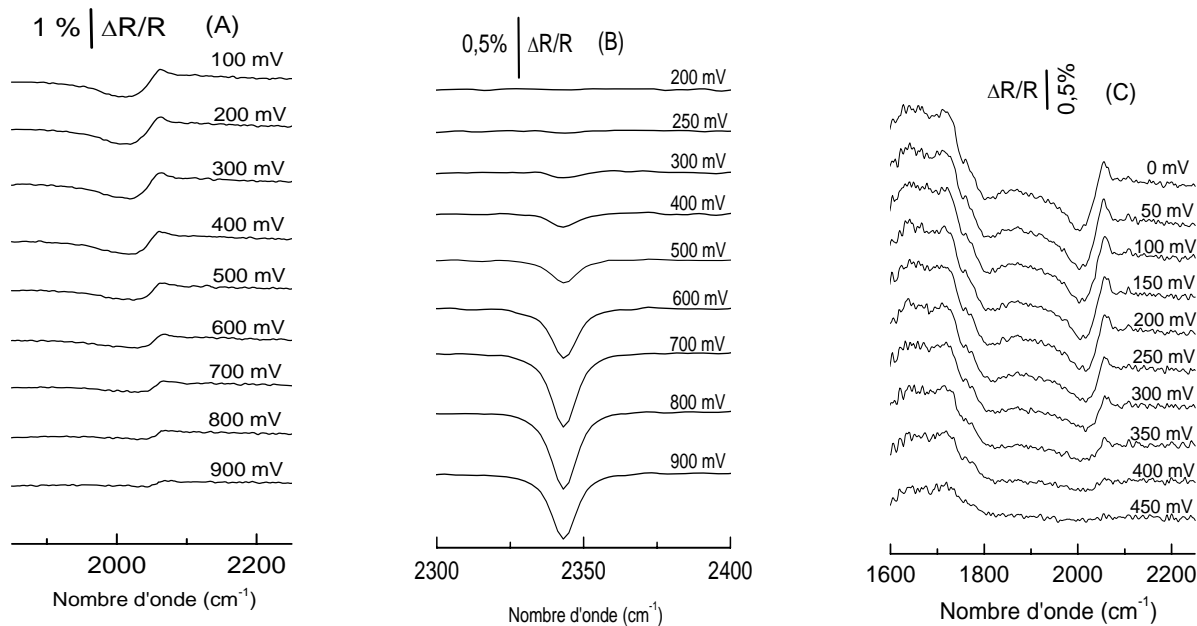


Figure 78 : Spectres FTIR in-situ obtenus sur l'électrode 20%Pt/PPy dans H_2SO_4 0,5M, (A): Région CO_L , spectres calculés / $E_{réf}=1V/ERH$, (B):Région CO_2 , spectres calculés / $E_{réf}=0.2/ERH$ V, (C) : Région CO_p , spectres calculés / $E_{réf}=0,5$ V / ERH.

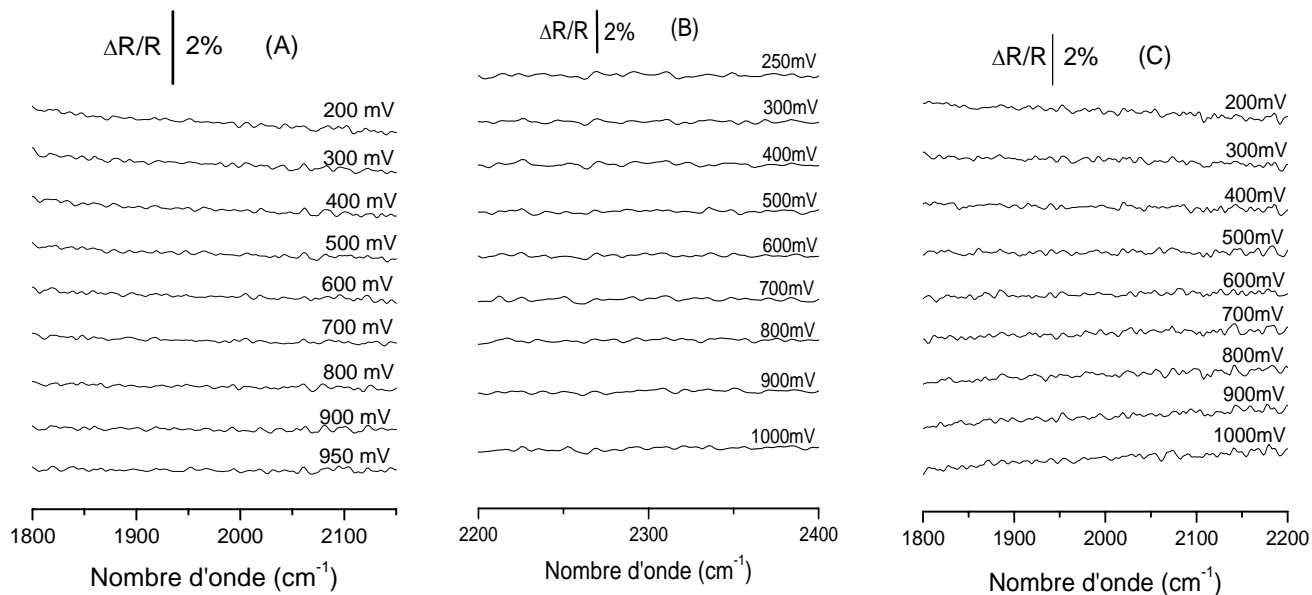


Figure 79 : Spectres FTIR in-situ obtenus sur l'électrode PPy dans H_2SO_4 0,5M, (A): Région CO_L , spectres calculés / $E_{réf}=1V/ERH$, (B): Région CO_2 , spectres calculés / $E_{réf}=0.2V/ERH$, (C): Région CO_p , spectres calculés / $E_{réf}=0,5$ V / ERH.

Sur le 20%Pt/PPy, la diminution des bandes de CO_L débute à 250 mV (figure 78(A)), l'apparition du pic de CO_2 apparaît déjà à 250mV mais de façon plus distincte à 300mV/ERH (figure 78(B)). L'intensité des bandes du CO_P ou CO_M (figure 78(C)) est plus importante sur 20%Pt/PPy et ne commence à diminuer qu'à partir de 350 mV/ERH.

Enfin sur le polypyrrole seul, nous n'enregistrons aucune bande relative à CO_L , CO_2 ou au CO_P , CO_M (figure 79(A-C)). Ceci montre qu'il n'y a aucune interaction entre le CO et le polymère conducteur.

Les intensités relatives aux bandes CO_L sur 20%Pt/C et 20%Pt/PPy (figures 77(A) et 78(A) ($2030\text{-}2080\text{ cm}^{-1}$) et CO_2 (2340 cm^{-1}) sur ces mêmes catalyseurs (figures 77(B) et 78(B)) sont reportées, en fonction du potentiel, dans la figure 80.

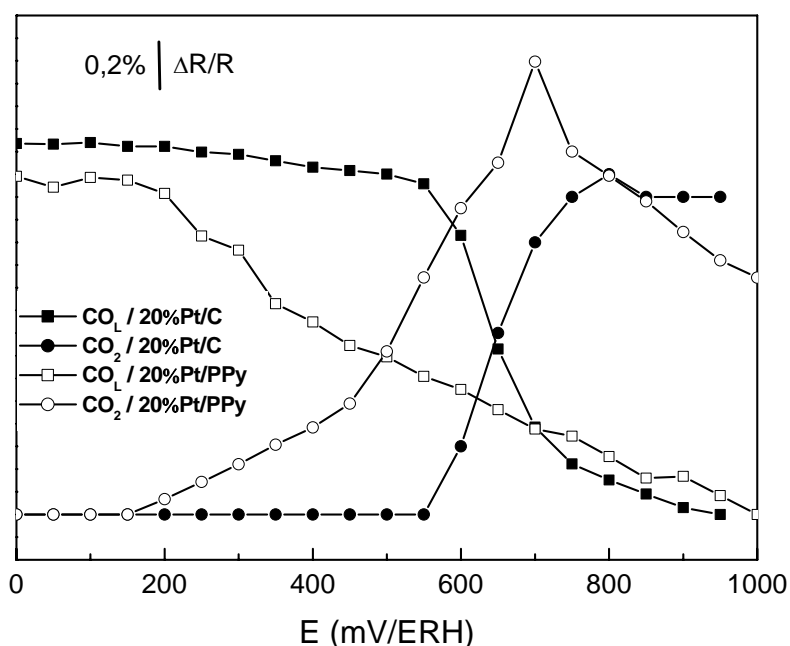


Figure 80 : Intensités des bandes CO_L et CO_2 en fonction du potentiel sur: 20% Pt/ C (carré et rond pleins) 20% Pt/ PPy (carré et rond creux).

Nous constatons que l'oxydation de CO sur Pt/C débute à environ 0,6 V/ERH et l'allure des courbes correspondantes (carré et rond plein) est similaire à celles obtenues sur des catalyseurs Pt/C E-TEK (possédant des charges métalliques de 10 à 60 % en masse) dans des conditions de dépôts minces (charge de l'électrode de l'ordre de 47 μg) [209,210]. Sur l'électrode Pt/PPy avec une même charge de platine, l'oxydation de CO commence à un potentiel plus négatif comparativement à l'électrode 20%Pt/C, soit à partir de 200 mV, le CO_2

[209] S. Park, Y. Tong, A. Wieckowski, M. J. Weaver, *Electrochem. Commun.*, 3, **2001**, 509.

[210] S. Park, Y. Tong, A. Wieckowski, M. J. Weaver, *Langmuir*, 18, **2002**, 3233.

apparaît à ce même potentiel. La diminution de l'intensité de la bande CO_L et l'augmentation de celle de CO_2 se font de façon graduelle et linéaire, la chute n'est pas brutale comme dans le cas du 20%Pt/C. L'allure de ces courbes est similaire à celle trouvée dans le cas du catalyseur PtSn(3 :1)/C synthétisé par voie carbonyle [193]. Sur ce catalyseur, le potentiel de début d'oxydation du CO a été estimé à 0,35 V/ERH. L'intensité de la bande CO_2 (à 2340 cm^{-1}) augmente en fonction du potentiel positif ensuite diminue à des valeurs de potentiel supérieures ce qui montre une désorption du CO_2 de la surface de l'électrode.

L'évolution de la valeur du nombre d'onde auquel CO_L est détecté par la technique SNIFTIRS peut apporter des informations au sujet de la force de la liaison entre Pt et CO_{ads} . En effet, plus le nombre d'onde de CO_L augmente et plus la constante de force k de la liaison $\text{C}=\text{O}$ augmente. Cela laisse donc supposer que la liaison Pt- CO_L s'affaiblit.

Sur la figure 81, nous avons représenté la variation du nombre d'onde correspondant à la bande de vibration CO_L sur 20%Pt/PPy et 20%Pt/C en fonction du potentiel de l'électrode.

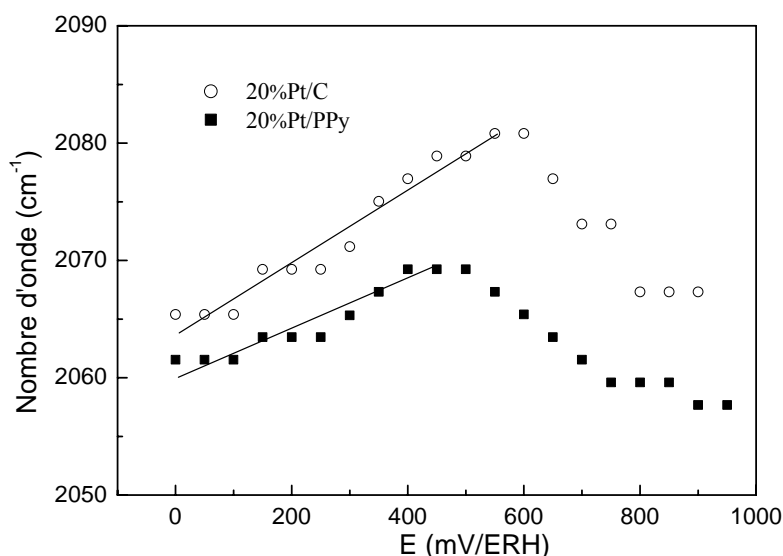


Figure 81 : Comparaison de la position de la bande CO_L sur 20%Pt/PPy et 20%Pt/C en fonction du potentiel.

L'observation des deux courbes fait apparaître deux tendances :

- une variation de la valeur du nombre d'onde selon la nature du catalyseur ;
- une évolution du nombre d'onde en fonction du potentiel pour un catalyseur donné. Cette dernière traduit l'effet Stark provoquant un décalage en nombre d'onde de la bande CO_L des espèces adsorbées [211,212]. Cet effet est induit par la modification des niveaux d'énergie sous l'effet du champ électrique. La valeur de la pente obtenue à bas potentiels,

[211] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, *J. Electrochem. Soc.*, 150, **1983**, 505.

[212] K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, *Surf. Sci.*, 158, **1985**, 596.

appelée « tuning rate », peut alors être estimée. Elle traduit la réponse du nombre d'onde de la bande CO_L vis-à-vis du potentiel imposé et s'exprime alors en $cm^{-1}.V^{-1}$. Cette valeur est de $30\text{ cm}^{-1}.V^{-1}$ sur le platine massif pour un recouvrement total de CO sur platine.

Nous remarquons que dans un premier temps, jusqu'à $0,4\text{ V/ERH}$ sur Pt/PPy et $0,6\text{ V/ERH}$ sur Pt/C, le nombre d'onde augmente sur les deux catalyseurs selon des pentes respectives de 21 et $30\text{ cm}^{-1}.V^{-1}$. Un décalage plus faible de cette pente, traduit un recouvrement partiel en CO_L sur le système $20\%Pt/PPy$ et une forte interaction avec les autres types d'espèces organiques adsorbées.

Dans un second temps, après le début de l'oxydation de CO, le nombre d'onde diminue avec le taux de recouvrement en CO, ce qui arrive environ à partir de $0,5\text{ V/ERH}$ sur Pt/PPy et $0,6\text{ V/ERH}$ sur Pt. Le décalage à plus bas potentiel de cette bande vers des nombres d'onde plus petits sur Pt/PPy que sur Pt/C coïncide avec la libération de la surface.

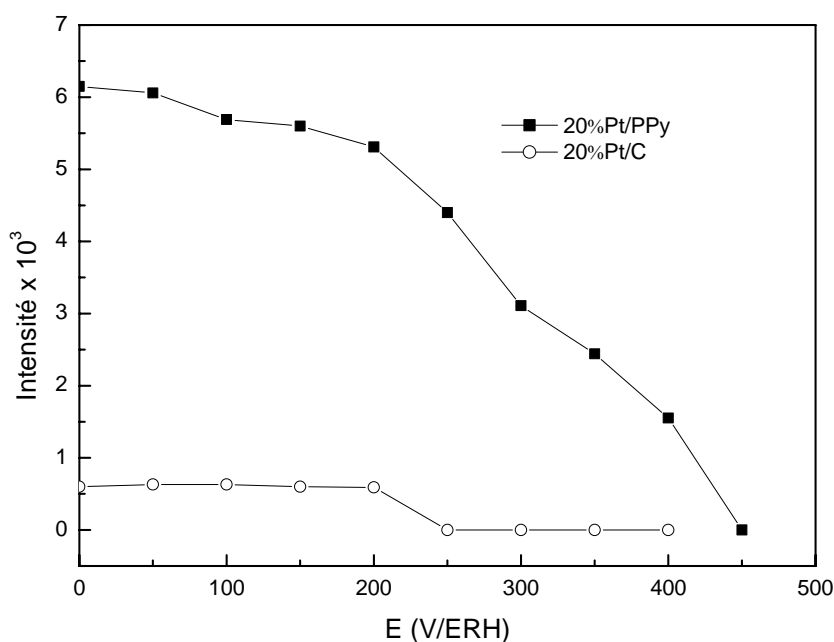


Figure 82 : Intensités de la bande CO_M en fonction du potentiel sur $20\% Pt/ PPy$ et $20\%Pt/C$. à 1867 cm^{-1} .

Le monoxyde de carbone est généralement adsorbé linéairement à la surface d'une électrode de platine lisse, ce qui est caractéristique d'un recouvrement important en CO_{ads} . En effet d'après l'observation du tracé de la variation de l'intensité de la bande de CO multi-lié (CO_M) vers 1867 cm^{-1} (figure 82) (tirée des spectres infrarouge des figures 74(A) et 75(A)) nous remarquons que l'intensité de cette bande est beaucoup plus faible sur $20\%Pt/C$ pour disparaître complètement à un potentiel supérieur à 200mV/ERH . En revanche sur $20\%Pt/PPy$, cette bande

est six fois plus importante, son intensité commence à diminuer à partir de 200 mV/ERH correspondant à l'oxydation du CO_M comme dans le cas de CO_L. Ceci montre une coexistence de ces deux formes de CO_{ads}, CO_L et CO_M, ce qui nous amène à penser que le catalyseur 20%Pt/PPy est moins sujet à l'empoisonnement.

La figure 83 illustre la variation du rapport d'intensités I/I_{Max} pour les deux catalyseurs 20%Pt/PPy et 20%Pt/C. Ce résultat montre de façon claire que l'oxydation du CO débute à un potentiel beaucoup plus négatif sur 20%Pt/PPy.

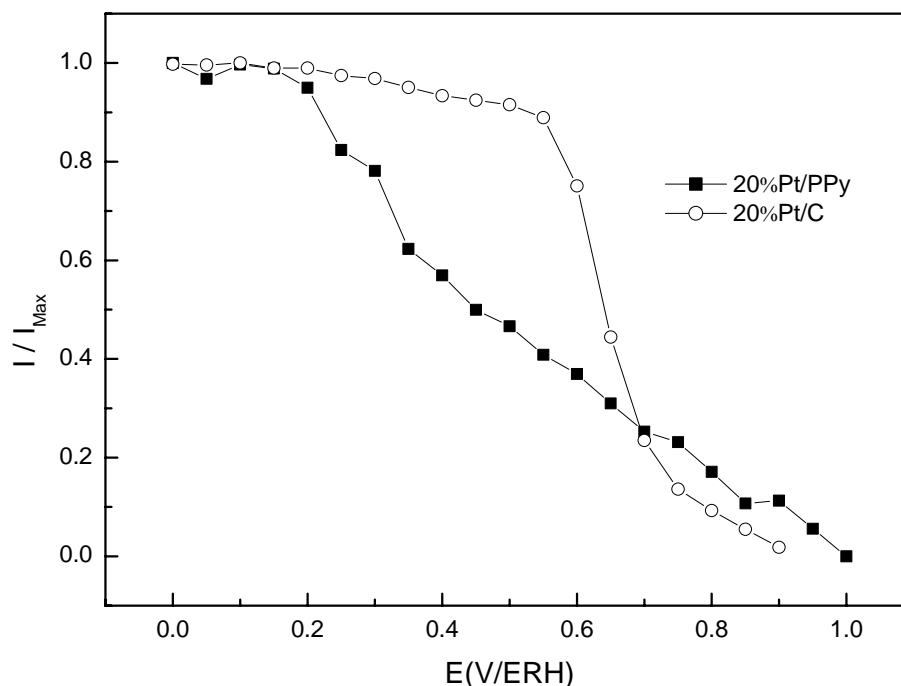


Figure 83 : Rapport de l'intensité I/I_{Max} de la bande CO_L sur 20%Pt/C et 20%Pt/PPy, en fonction du potentiel.

b- Mesures SNIFTIRS

Afin de mieux suivre la présence de CO adsorbé sur le catalyseur 20%Pt/PPy, on réalise des mesures FTIRS en modulant le potentiel. On applique successivement à l'électrode des potentiels avec une modulation de 200 mV en partant de 200 jusqu'à 900mV/ERH. Les spectres de la figure 84 sont calculés dans une même modulation, de la manière suivante :

$$\Delta R/R = (R_{E+200} - R_E) / R_E$$

Nous détectons le CO adsorbé sur le catalyseur Pt/PPy. On observe en effet une bande CO au cours des trois premières modulations. La quantité de CO adsorbé diminue dès la deuxième modulation (100-300mV/ERH) alors que la surface de platine commence à se libérer

lors de la cinquième modulation (400-500mV/ERH).

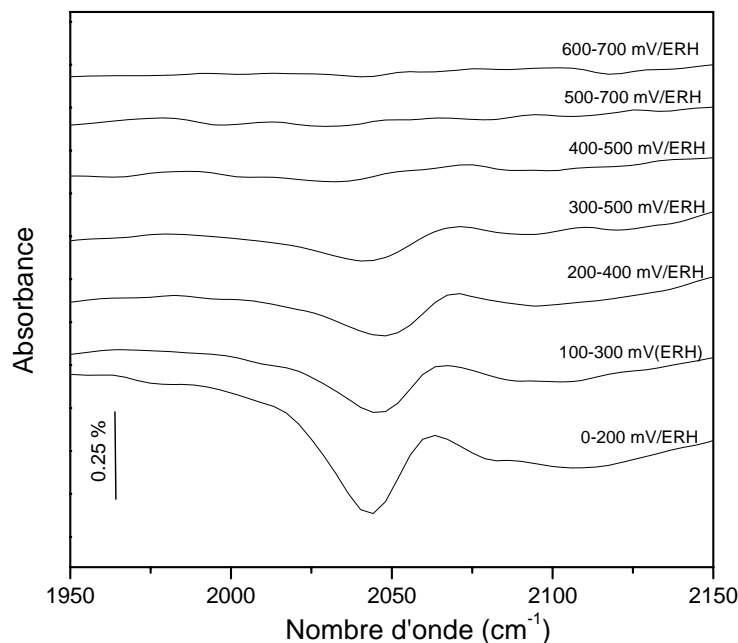


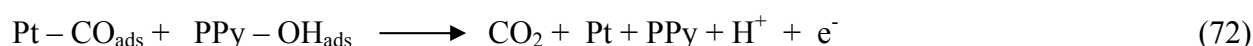
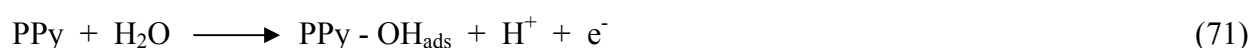
Figure 84: Spectre SNIFTIRS de CO adsorbé dans H₂SO₄ 0.5 M sur 20% Pt /PPy de 0 à 700 mV/ERH avec une amplitude de modulation constante de 200 mV.

L'ensemble des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* vient confirmer ceux obtenus par voltammétrie cyclique, à savoir que le platine supporté sur le polypyrrole commence à oxyder le monoxyde de carbone à des potentiels plus bas que ceux constatés avec le platine, synthétisé par voie carbonyle ou colloïdale, supporté sur Vulcan XC-72. Ceci montre que le polypyrrole ne reste pas inactif par rapport à cette réaction.

La spectroscopie infrarouge de réflexion a permis de suivre l'empoisonnement du platine par le monoxyde de carbone dans le système 20%Pt/PPy. L'utilisation du polypyrrole comme support de ces nanoparticules semble favoriser l'oxydation du CO à plus bas potentiel, et l'empoisonnement initial de la surface est légèrement inférieur dans le cas de Pt/PPy. En effet, on note sur Pt/PPy, à des bas potentiels, une position de la bande CO_L, de 5 cm⁻¹ inférieure par rapport à celle de Pt/C. Considérant qu'il n'y a quasiment pas d'effet de la taille, le taux de recouvrement du platine en CO est donc légèrement inférieur sur Pt/PPy. Ceci est également démontré par la présence d'une bande correspondant au CO multi-lié (CO_M) d'intensité plus importante sur Pt/PPy que sur Pt/C. Les deux formes CO_L et CO_M coexistent de façons plus significatives sur Pt/PPy.

Le décalage à plus bas potentiel de cette bande vers des nombres d'onde plus petits sur Pt/PPy que sur Pt/C coïncide avec la libération de la surface.

Les résultats obtenus lors des mesures réalisées sur le polypyrrole seul sans présence de platine montrent l'absence de bandes relatives à CO_L, CO₂ ou au CO_B, CO_M (figures 79 (A),(B) et (C)). Ceci montre qu'il n'y a aucune interaction entre le CO et le polymère conducteur. Par contre nous enregistrons une bande à 1640 cm⁻¹ correspondant à la liaison O-H de l'eau adsorbée. Le polypyrrole adsorbe bien les molécules d'eau. En références aux travaux effectués sur le platine et les bimétalliques Pt-Sn et Pt-Ru [213-215], nous pouvons proposer un mécanisme d'oxydation du CO_{ads} sur le catalyseur 20%Pt/PPy comme suit :



Si nous faisons une similitude avec le mécanisme d'oxydation du CO sur le bimétallique PtRu, nous pouvons déduire que le polypyrrole permet l'adsorption et la dissociation de l'eau à plus bas potentiel que sur le platine et limite l'empoisonnement de celui-ci par CO.

Il est intéressant de préciser encore une fois qu'un effet électronique de PPy sur Pt est envisageable. La liaison entre Pt et CO serait ainsi fragilisée par le polymère adjacent. Ceci pourrait éventuellement faciliter la nucléation d'espèces hydroxy sur Pt à bas potentiels par interactions électroniques.

II.2. Catalyseur 50%Pt/PPy

II.2.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique

Si l'on place cette électrode dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,5 M, on retrouve les voltammogrammes de la figure 85 ((A) et (B)). D'après la figure 85(A), comme dans le cas du catalyseur 20%Pt/PPy, le polypyrrole est relativement stable entre 0 V et 1 V/ ERH. Par contre au-delà de 1V, on constate une diminution significative des densités de courant, ce qui conduit à une diminution de la stabilité du système (figure 85(A)). Ceci montre que même si le platine est présent à forte concentration et qu'il est aggloméré sous forme d'amas, le substrat polypyrrole n'est pas complètement masqué. La région correspondant à l'adsorption-désorption de l'hydrogène est bien distincte contrairement au 20%Pt/PPy.

[213] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 599, **2007**, 221.

[214] T.E. Shubina, M.T.M. Koper, *Electrochim. Acta*, 47, **2002**, 3621.

[215] P. Liu, A. Logadottir, J.K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, 48, **2003**, 3731.

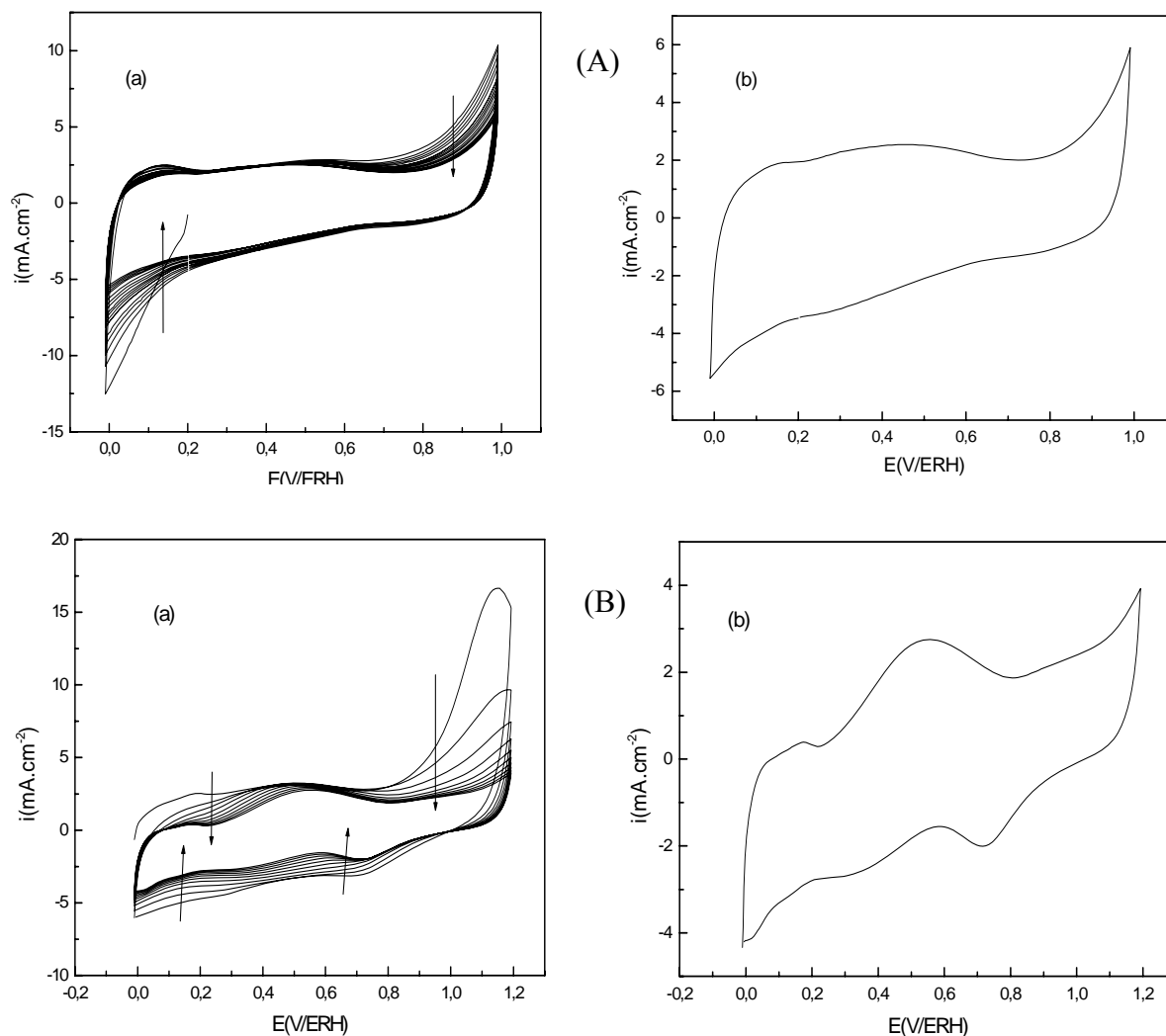


Figure 85 : Voltampérogrammes du catalyseur 50%Pt/PPy (charge en platine de $40,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), dans H_2SO_4 0,5M à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (A) : entre 0 et 1 V/ERH et (B) : entre 0 et 1,2 V/ERH

Une électrode préparée avec une charge en platine de $81,6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ donne le voltammogramme de la figure 86. La région correspondant à l'adsorption-désorption d'hydrogène est plus marquée dans ce cas, ceci conduit à dire que des îlots de platine se sont formés sur le polypyrrole, dans ce cas les nanoparticules ne sont pas aussi bien dispersées que dans le cas de 20%Pt/PPy.

Lorsque cette électrode est soumise à une variation linéaire du potentiel dans une solution saturée en oxygène moléculaire, le polymère s'oxyde de façon irréversible ce qui conduit à sa dégradation. Dans ce cas nous enregistrons les voltammogrammes de la figure 86(b) qui représente l'allure typique du platine sans l'interférence du substrat polypyrrole.

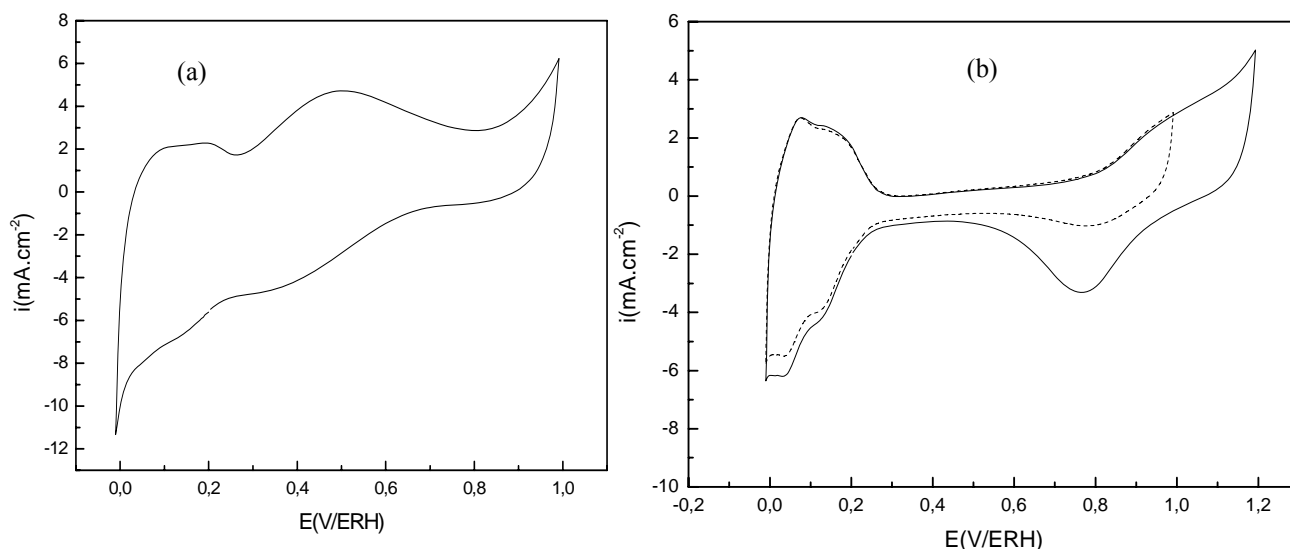


Figure 86 : Voltamogrammes cycliques d'une électrode de 50%Pt/PPy avec une charge de $81,6 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$, entre 0 et 1V/ERH, à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, dans :
 (a) H_2SO_4 0,5M saturé en N_2 et (b) H_2SO_4 0,5M saturé en O_2

II.2.2. Oxydation électrochimique du CO sur 50%Pt/PPy

Le CO-stripping effectué à 5 mV/s (figure 87) donne un pic d'oxydation du CO qui est situé à 690 mV/ERH . Pour une charge en Pt de $40,8 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, la charge globale du pic est de $1,48 \text{ mC}$ correspondant à une surface active de $3,52 \text{ cm}^2$. Pour une charge en Pt de $81,6 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ on obtient un pic avec une charge de $2,78 \text{ mC}$ correspondant à une surface active du platine de $6,63 \text{ cm}^2$.

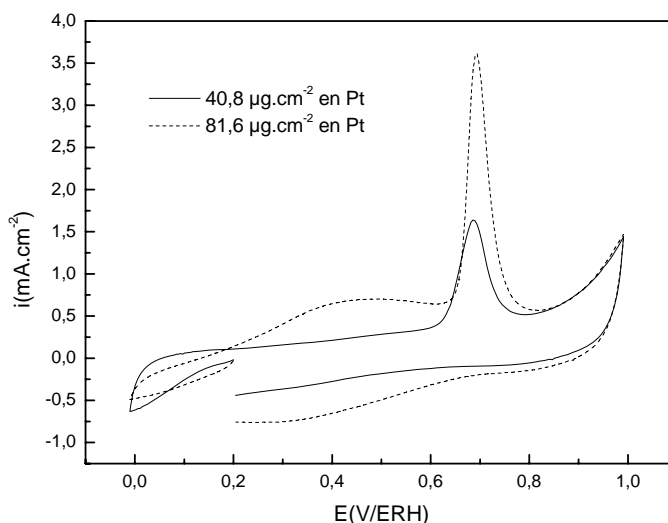


Figure 87: CO-Stripping sur 50%Pt/PPy, chargé à $40,8$ et à $81,6 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, dans H_2SO_4 0,5M à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Variation de la vitesse de balayage

La figure 88(a) représente les voltammogrammes enregistrés sur le catalyseur 50%Pt/PPy à différentes vitesses de balayage. A partir de la figure 88(b), on peut d'estimer la capacitance de la double couche de ce matériau qui est de l'ordre de $92,46.10^3 \mu\text{F.cm}^{-2}$, qui reste une valeur proche de celle trouvée dans le cas du 20%Pt/PPy .

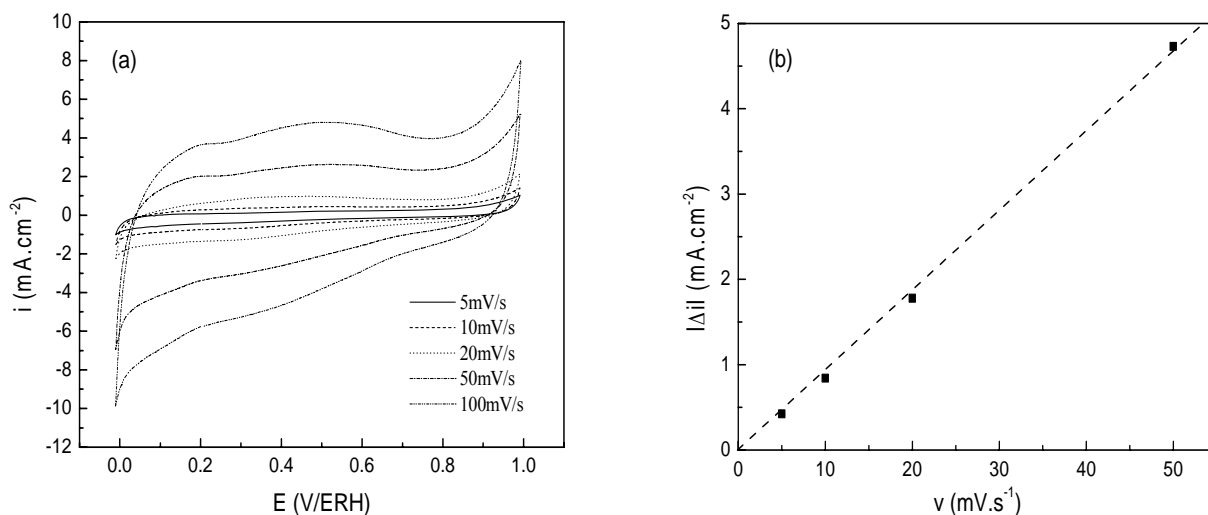


Figure 88 (a) : Voltammogrammes de 50%Pt/PPy dans H₂SO₄ 0,5M à différentes vitesses de balayage. (b): Variation de Δi en fonction de la vitesse de balayage à E=0,5mV/ERH.

II.3. Catalyseurs 20%Pt/PPy-DBSNa et 20%Pt/PPy-TTAB (PPy synthétisé en présence de surfactants)

II.3.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique

La figure 89 montre les voltammogrammes cycliques des électrodes de platine déposé sur le polypyrrole synthétisé en présence de surfactants DBSNa et TTAB, soit 20%Pt/PPy-DBSNa et 20%Pt/PPy-TTAB, en milieu H₂SO₄ 0,5M à 50 mV.s⁻¹. Celui de 20%Pt/PPy a été rajouté pour comparaison.

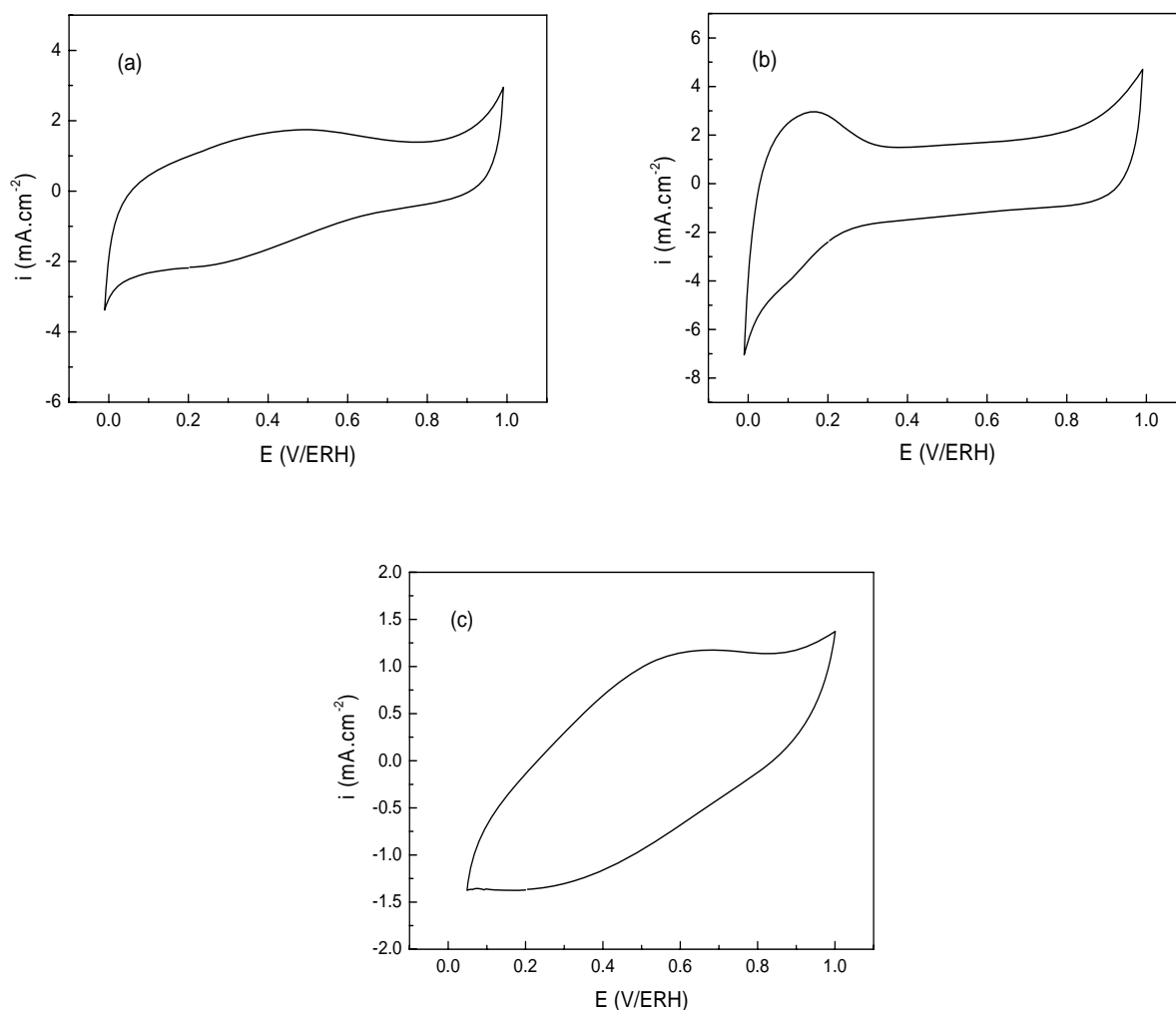


Figure 89 : Voltammogrammes cycliques de 20%Pt/PPy (a), 20%Pt/PPy-DBSNa (b) et 20%Pt/PPy-TTAB (c) dans H₂SO₄ 0,5M, à 50mV.s⁻¹.

L'électrode de Pt/PPy-DBSNa (figure 89(b)) enregistre un voltammogramme différent de celui de Pt/PPy (figure 89(a)). En effet, la région d'hydrogène est dans ce cas plus distincte. L'effet de l'interaction propre au polymère semble être atténué. L'incorporation du surfactant anionique, dodécylbenzène sulfonate de sodium (DBSNa) dans la chaîne du polypyrrole conducteur a permis l'obtention d'une chaîne de polymère plus flexible et un matériau plus soluble dans le milieu aqueux. La longue chaîne alkyle organique de ce surfactant joue le rôle d'espaceur entre les noyaux du polypyrrole. De ce fait le platine est plus accessible, les courants liés à l'adsorption et à la désorption d'hydrogène sont plus importants.

En revanche dans le cas du Pt/TTAB (figure 89(c)), le voltammogramme enregistré est tout à fait identique à celui du Pt/PPy. L'observation précédemment émise indiquant que les cations de ce surfactant TTAB ne sont pas insérés dans la chaîne du polypyrrole est vérifiée. Ceci montre que ces gros anions sont présents dans la chaîne comme des dopants, et puisque le PPy est chargé positivement, les cations sont logiquement écartés.

II.3.2. Oxydation du CO sur 20%Pt/PPy-DBSNa

La courbe d'oxydation du CO sur Pt/PPy-DBSNa à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans H_2SO_4 0,5M, est donnée dans la figure 90.

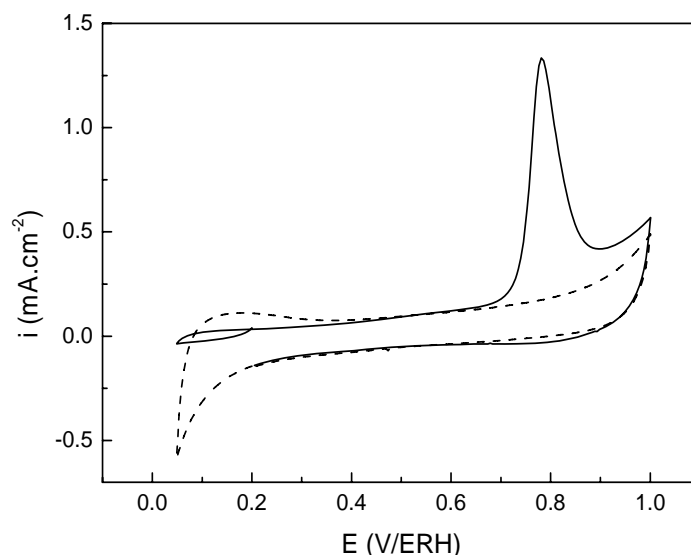


Figure 90 : Voltammogramme d'oxydation du CO sur 20%Pt/PPy-DBSNa, à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans H_2SO_4 0,5M.

Le monoxyde de carbone s'oxyde de la même façon sur Pt/PPy-DBSNa que sur Pt/C, nous enregistrons un pic qui atteint son maximum à 780 mV/ERH, les potentiels d'oxydation sont similaires sur ces deux matériaux. L'environnement proche de ces nanoparticules de platine est carrément modifié par rapport à celui du Pt/PPy, l'insertion des gros anions dans la chaîne du polymère a éloigné le platine du système conjugué du polymère et de son nuage électronique qui a été la cause du décalage vers les potentiels négatifs de l'oxydation du CO sur le Pt/PPy.

III. Platine supporté sur polyaniline (PAni)

III.1. Catalyseur 20%Pt/PAni

III.1.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique

La figure 91 présente les voltammogrammes enregistrés sur la polyaniline (PAni) et sur la polyaniline modifiée avec le platine synthétisé par voie carbonyle à 20% en masse (20%Pt/PAni) soit une charge en platine de $16,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$, en milieu support H_2SO_4 0,5M.

Cette figure montre que l'incorporation du platine dans la matrice du polymère modifie le voltammogramme de la polyaniline pur. Ainsi la présence du platine dans le polymère entraîne

une inhibition des pics voltammétriques de la polyaniline, mais n'affecte pas la stabilité du polymère. Plus précisément, lorsque la polyaniline est modifiée par les nanoparticules de platine, le voltammogramme support évolue de la façon suivante:

- Le premier couple redox subit une très légère diminution ainsi qu'un déplacement vers des potentiels plus positifs lorsque le PANi est modifié.
- Le deuxième couple redox subit une diminution plus significative alors qu'il se déplace vers des potentiels plus négatifs.
- Les pics de faibles intensités existant entre ces deux couples redox disparaissent complètement.

Comme dans le cas du polypyrrole, le domaine de variation du potentiel a été fixé entre 0 et 1V/ERH car la dégradation du film de polyaniline, qui implique la formation de benzoquinone, a lieu à des potentiels plus élevés que 1,1 V/ERH [216,217].

En outre, ce voltammogramme ne fait état d'aucune région caractéristique du platine comme celle observée sur 20%Pt/C. Nous observons par ailleurs, un large courant capacitif qui apparaît dans le domaine de potentiel 0,5 à 1 V/ERH en même temps que les pics anodiques et cathodiques correspondant aux deux couples redox. Il a été indiqué que les courants capacitifs sont causés par les réactions électrochimiques impliquant l'insertion et l'élimination des anions SO_4^{2-} provenant du milieu électrolyte.

III.1.2. Oxydation électrochimique du CO sur 20%Pt/PAni

Le résultat CO-stripping effectué sur cette électrode de 20%Pt/PAni est donné sur la figure 92. L'estimation de la surface du platine est approximative à cause du chevauchement du pic qui se situe à 760mV/ERH avec les pics redox de la polyaniline. Elle est de l'ordre de 1,43mC, soit une surface en platine de 3,42 cm² (420 μC pour 1cm²).

[216] L.S. Sarma, T. D. Lin, Y.-W. Tsai, J. M. Chen, B. J. Hwang, *J. Power Sources*, **139**, 2005, 44

[217] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161, **1984**, 419; 177, **1984**, 293.

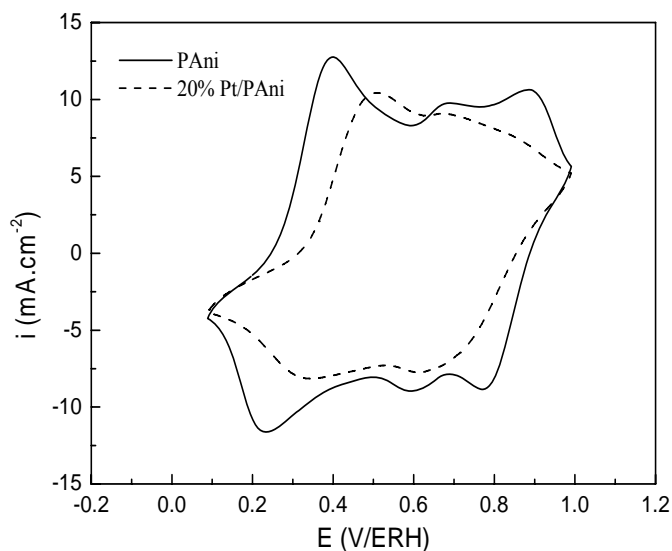


Figure 91 : Voltammogrammes cycliques des électrodes de Pani (-) et 20%Pt/PAni (--) dans H₂SO₄ 0,5M à 50mV.s⁻¹.

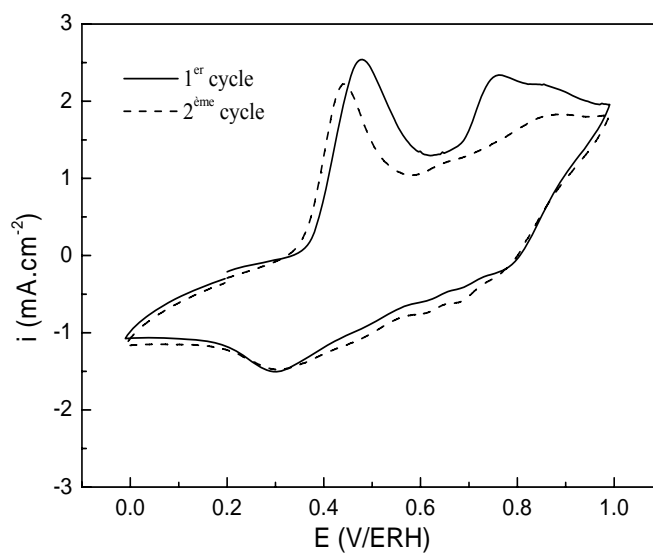


Figure 92 : Voltammogramme du CO-Stripping sur 20%Pt/PAni, dans H₂SO₄ 0,5M à 5mV.s⁻¹.

Variation de la vitesse de balayage

Les voltammogrammes de 20%Pt/PANi à différentes vitesses de balayage sont donnés sur la figure 93. Nous remarquons que les densités de courant des différents couples rédox augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

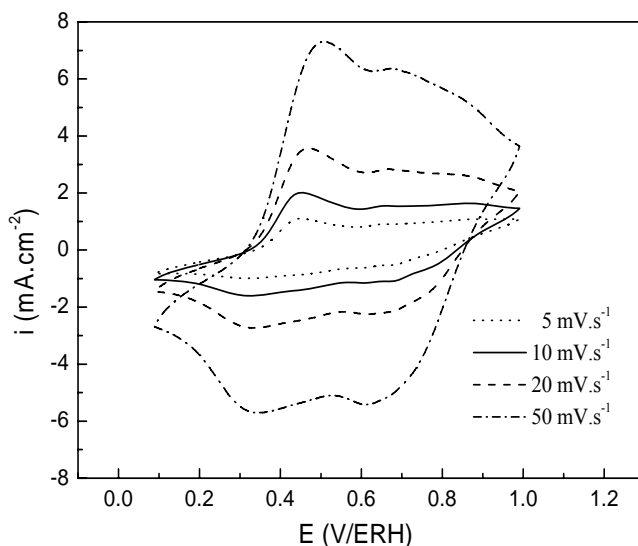


Figure 93 : Voltammogrammes de 20%Pt/PAni dans H₂SO₄ 0,5M à différentes vitesses de balayage.

IV. Platine supporté sur composites polypyrrole / vulcan XC-72 (PPy/C)

IV.1. Catalyseurs 20%Pt/PPy/C

IV.1.1. Caractérisation par voltamétrie cyclique

La figure 94 présente les voltammogrammes cycliques des nanoparticules de platine incluses dans divers supports, à savoir: Pt/Vulcan, Pt/11%PPy/C, Pt/28%PPy/C, Pt/35%PPy/C, Pt/50%PPy/C et Pt/PPy dans le milieu H₂SO₄ 0,5M, à une vitesse de balayage de 50mV.s⁻¹, entre 0,05 V et de 1,2 V. Afin d'éviter l'oxydation irréversible de PPy, l'électrode de Pt/PPy a été balayé en 0 et 1 V. Les caractéristiques électrochimiques du platine sont retrouvées dans le système Pt/C.

Les régions correspondant à l'adsorption et à la désorption de l'hydrogène et de la zone de double couche sont bien définies. Ces caractéristiques sont atténuées lorsque la quantité de PPy présente dans le composite augmente. Cependant, on peut encore identifier ces caractéristiques jusqu'à un chargement de PPy de 28% en poids dans le composite. À des chargements plus élevés de PPy (> 50%) dans les composés de PPy/C, la réponse électrochimique du platine est dominée par celle du polypyrrole.

Un autre aspect intéressant est l'évolution de la zone de capacité de double couche (0.3V - 0.42V). Malgré l'incorporation des nanoparticules de platine dans le composite PPy/C pour une composition en PPy élevée, cette zone devient entièrement dominé par le processus redox de PPy : $PPy + SO_4^{2-} = [PPy^+ SO_4^{2-}] + e^-$, avec ce que cela induit comme transfert de charge, formation

de cations et migration des ions SO_4^{2-} dans le polymère pour garder sa neutralité électronique.

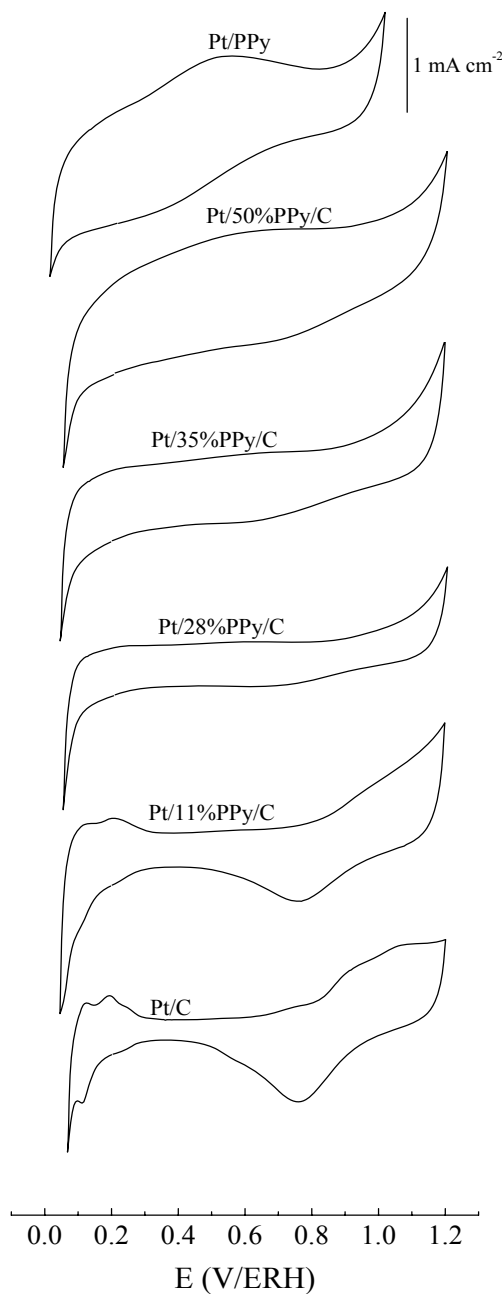


Figure 94 : Voltammogrammes de Pt/C, Pt/11%PPy/C, Pt/28%PPy/C, Pt/35%PPy/C, Pt/50%PPy/C et Pt/PPy, en milieu support H_2SO_4 0,5M, $T = 25^\circ\text{C}$ et $v = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

IV.1.2. Oxydation électrochimique du CO sur 20%Pt/PPy/C

L'évaluation des surfaces actives de ces nanoparticules de platine dans le système représenté ci-dessus a été suivie par l'oxydation de la couche de CO précédemment adsorbé sur sites de platine. La figure 95 montre les voltammogrammes du CO-stripping sur Pt/C, Pt/11% PPy/C, Pt/35% PPy/C, et Pt/PPy enregistrés à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'électrolyte H_2SO_4 0,5M.

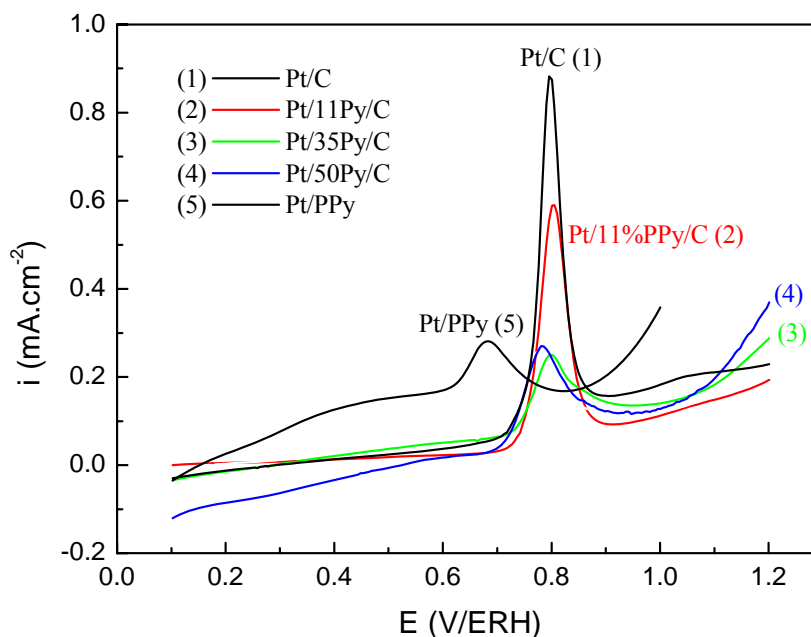


Figure 95 : Voltammogrammes d'oxydation du CO sur Pt/C, Pt/11%PPy/C, Pt/35%PPy/C, Pt/50%PPy/C et Pt/PPy, en milieu support H_2SO_4 0,5M, $T=25^\circ\text{C}$ et $v=5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'oxydation du CO sur le système Pt/C donne le pic le plus élevé à 0.8 V/RHE, l'intensité de ce pic diminue avec l'augmentation de la charge de PPy dans le composite. En plus de cet effet, nous observons un décalage des potentiels d'oxydation du CO vers les valeurs négatifs. Ce décalage est de l'ordre de 20 mV pour le système contenant 35% de PPy, et de 120 mV sur le catalyseur Pt/PPy (figure 96(a)). Ce résultat est intéressant parce qu'il montre que l'environnement électronique des nanoparticules de platine est fortement influencé par la présence du polymère conducteur, qui, thermiquement, mécaniquement et électroniquement est stabilisé par la présence du carbone.

En outre, ces séries d'expériences ont permis d'estimer la surface de platine disponible pour l'électrocatalyse. En prenant en considération que 1 cm^2 est équivalent à $420 \mu\text{C}$, la figure 96(b) exhibe les valeurs de la surface accessible de platine pour chaque système. Comme attendu des données montrées sur la figure 95, la réduction de la surface des nanoparticules de platine est d'environ 42 % lorsque le composite est chargé à 28 % en PPy figure 96(b).

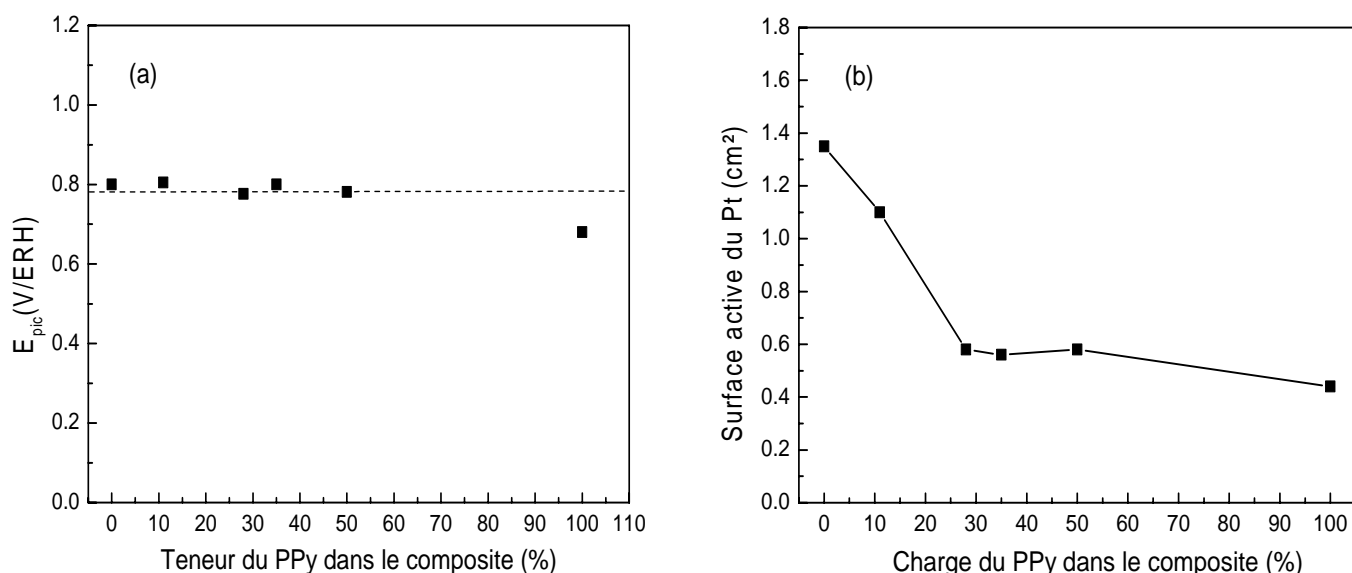


Figure 96 : (a) : Variation du potentiel d'oxydation du CO, (b) : Variation de la surface de platine accessible, en fonction de la charge du platine dans le composite.

Tableau 13: Valeurs de la surface du platine déduites par les mesures du CO-stripping.

Teneur en PPy (%)	11	28	35	50	100
$S_{Pt} (\text{m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1})$	32,07	16,91	16,32	16,91	12,83

Les valeurs de la surface du platine accessible, déduites par les mesures du CO-stripping, sont données dans le tableau 13.

Nous constatons que ces surfaces sont nettement inférieures à celles calculées à partir des mesures de la microscopie électronique à transmission (voir tableau 11). Nous enregistrons en effet un rapport allant de 3,6 à 7 en fonction de la teneur du polypyrrole dans le composite. Nous pouvons déduire que les sites de platine en surface ne sont pas, en totalité, accessibles à la molécule réactive qui est le CO.

Chapitre 6 : *Etude de l'activité électrocatalytique des électrodes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.*

Nous exposons dans ce chapitre le comportement des électrodes à base de polypyrrole modifié par le platine nanostructuré à 20% en charge, par voltammétrie cyclique, vis-à-vis de la réduction de l'oxygène moléculaire. Pour cela deux électrodes sont utilisées, l'électrode tournante à disque (ETD) et l'électrode tournante à disque et anneau (ETDA).

Les paramètres cinétiques de cette réaction, le courant cinétique et le nombre d'électrons échangés, sont calculés par la méthode Koutecky-Levich.

I. Réduction de dioxygène sur 20%Pt/PPy

Les courbes de réduction de l'oxygène sont enregistrées, en milieu H_2SO_4 0,5M, dans le domaine de potentiels compris entre 1 et 0 V/ERH à faibles vitesse de variation de potentiel, soit $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. La variation de la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode de travail pour le catalyseur 20%Pt/PPy est représentée sur la figure 97.

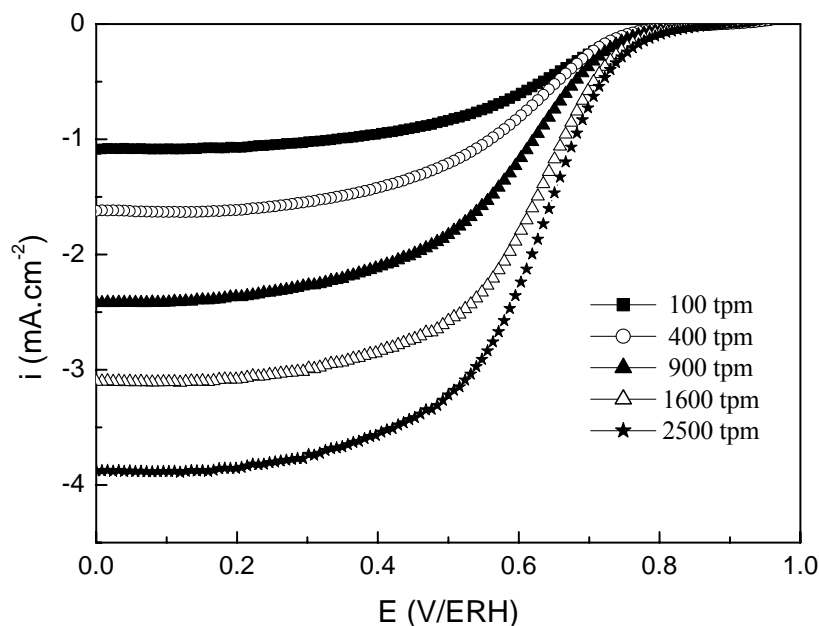


Figure 97 : Courbes de densité de courant-potential de la réduction de l'oxygène sur une électrode de 20%Pt/PPy en milieu acide 0,5M H_2SO_4 saturé en O_2 , $v = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ $T = 25^\circ\text{C}$ pour différentes vitesses de rotation ω (tpm) de l'électrode.

Dans le domaine de potentiel étudié, ces courbes montrent une allure similaire. Seule la densité de courant correspondant au transfert de masse va être influencée par la vitesse de rotation de l'électrode. Du fait de l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, l'apport de matière à la surface de l'électrode augmente, ce qui a pour effet un accroissement de la densité de courant.

Lors de la réaction de réduction de l'oxygène, une variation de la densité de courant est observée en fonction de la valeur du potentiel appliquée. En utilisant le traitement de Koutecky-Levich, il est possible de déduire le nombre d'électrons échangés durant la réduction de l'oxygène dissous.

En régime stationnaire, pour un potentiel E et une vitesse de rotation de l'électrode ω données, le courant cathodique de réduction est donné comme suit :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nB\sqrt{\omega}} + \frac{1}{i_k} \quad (\text{Voir chapitre 2})$$

Avec $B = 0,0349 \text{ mA.cm}^{-2}.\text{rpm}^{-1/2}$

La représentation graphique de $\frac{1}{i} = f\left(\frac{1}{\omega^{1/2}}\right)$ donne une droite, la pente de cette droite, permet de déterminer le nombre d'électrons échangés. L'ordonnée à l'origine de cette droite représente la densité de courant cinétique $1/i_k$.

Sur la figure 98 sont représentées les droites de Koutecky-Levich déduites des courbes voltammétriques précédentes du catalyseur 20%Pt/PPy pour différents potentiels. Il apparaît, sur ce catalyseur que ces droites ne sont pas tout à fait parallèles, ce qui indique que la réaction n'est pas du premier ordre vis-à-vis de l'oxygène.

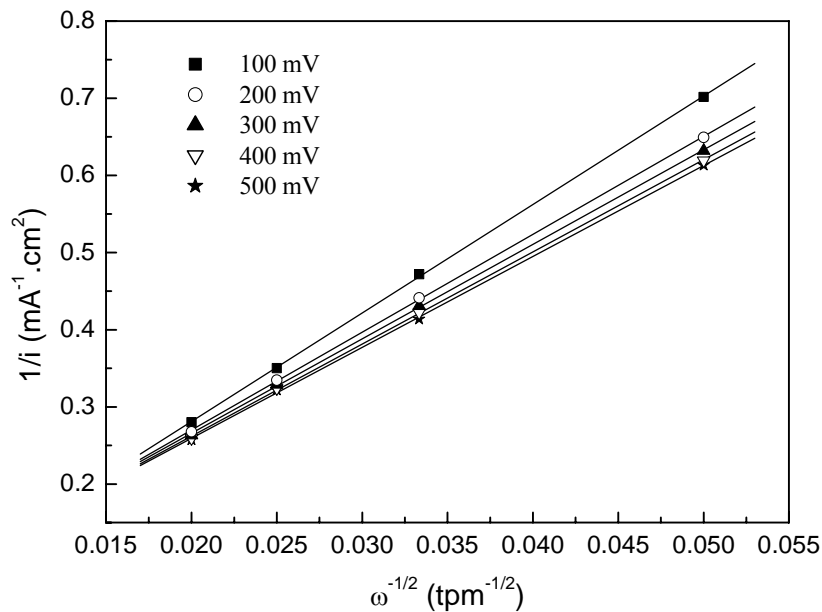


Figure 98: Droites de Koutecky-Levich relatives à la réduction de l'oxygène sur une électrode dispersée de 20%Pt/PPy, en milieu acide 0,5M H₂SO₄ pour différents potentiels.

Le nombre d'électrons échangés n déterminé à partir des pentes de ces droites de la variation de n en fonction du potentiel balayé est représenté dans la figure 99.

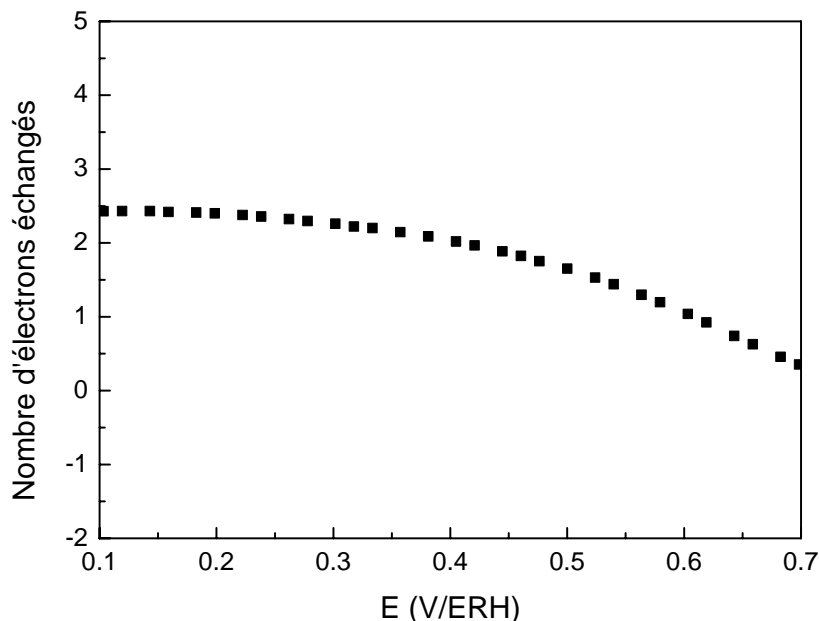


Figure 99: Variation du nombre d'électrons échangés n au cours de la réduction d'oxygène sur 20%Pt/PPy.

Le nombre d'électrons échangés sur le catalyseur 20%Pt/PPy est de l'ordre de deux au potentiel de 100mV/ERH, ce qui signifie que la réduction de l'oxygène passe par la formation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

II. Réduction de dioxygène sur 50%Pt/PPy

Tout comme dans le cas du catalyseur 20%Pt/PPy, des courbes de réduction de l'oxygène ont été enregistrées dans le domaine de potentiels compris entre 1 et 0 V/ERH à $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour différentes vitesses de rotation de l'électrode de PPy chargé à 50 % en masse en platine (50%Pt/PPy). Les voltammogrammes correspondants sont représentés sur la figure 100.

Les droites de Koutecky-Levich pour la réduction de l'oxygène sur le catalyseur bimétallique 50%Pt/PPy, sont présentées sur la figure 101. A partir également des pentes de ces droites, on détermine le nombre d'électrons échangés sur ce catalyseur. Dans ce cas, nous remarquons que les droites de K-L sont parallèles, ceci indique que la réaction de réduction de l'oxygène est d'ordre 1 par rapport à l'oxygène.

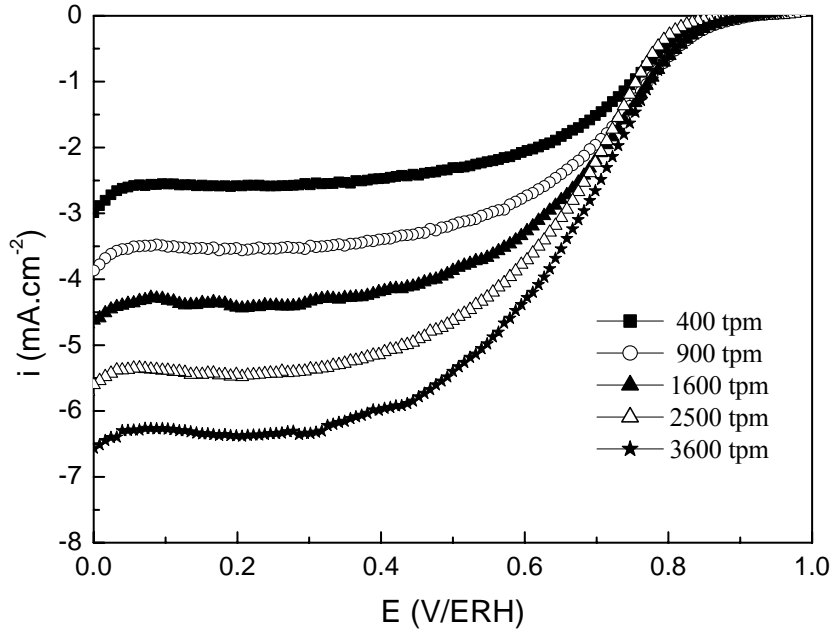


Figure 100 : Courbes de densité de courant-potential de la réduction de l'oxygène sur une électrode de 50%Pt/PPy en milieu acide 0,5M H₂SO₄ saturé en O₂, $v = 2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ T=25°C pour différentes vitesses de rotation ω (rpm) de l'électrode.

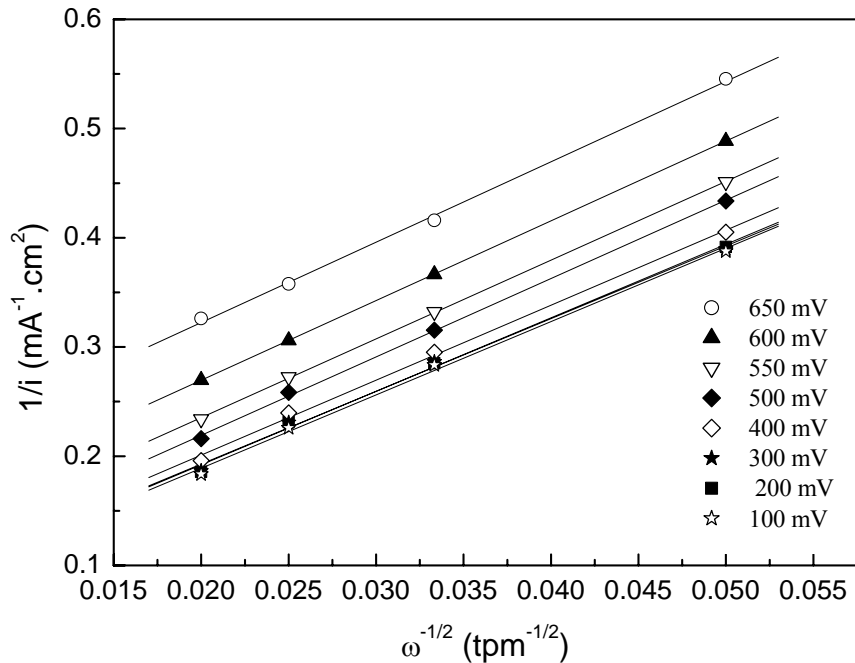


Figure 101 : Droites de Koutecky-Levich relatives à la réduction de l'oxygène sur une électrode dispersée de 50%Pt/PPy, en milieu acide 0,5M H₂SO₄ pour différents potentiels.

Les densités de courant cinétique i_k et le nombre d'électrons échangés n ont été déterminés respectivement par extrapolation des droites de Koutecky-Levich et par le calcul de leurs pentes. Les valeurs de i_k et de n , sont consignées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs des densités de courant cinétique de i_k (mA.cm^{-2}) et nombre d'électrons échangés n , pour la réduction de l'oxygène sur une électrode 20%Pt/PPy.

50%Pt/PPy	Potentiels E (mV/ERH)					
	350	300	250	200	150	100
i_k (mA.cm^{-2})	19,61	20,41	20,83	21,74	21,28	20,49
n	3,8	3,85	3,86	3,8	3,8	3,8

Le nombre d'électrons échangés sur le catalyseur 50%Pt/PPy est de l'ordre de 4, ce qui signifie la réduction complète de l'oxygène en eau. Ceci confirme les résultats obtenus lors de la caractérisation électrochimique et physique (MET) de ce matériau qui ont montré que le PPy est recouvert d'une couche de platine, ce qui lui confère les propriétés du Pt dispersé sur la Vulcan-XC-72. La densité de courant cinétique obtenue est proche de celle obtenue sur Pt/C dans les mêmes conditions. La figure 102 permet de comparer les valeurs de n pour ce matériau avec celles de 20%Pt/PPy.

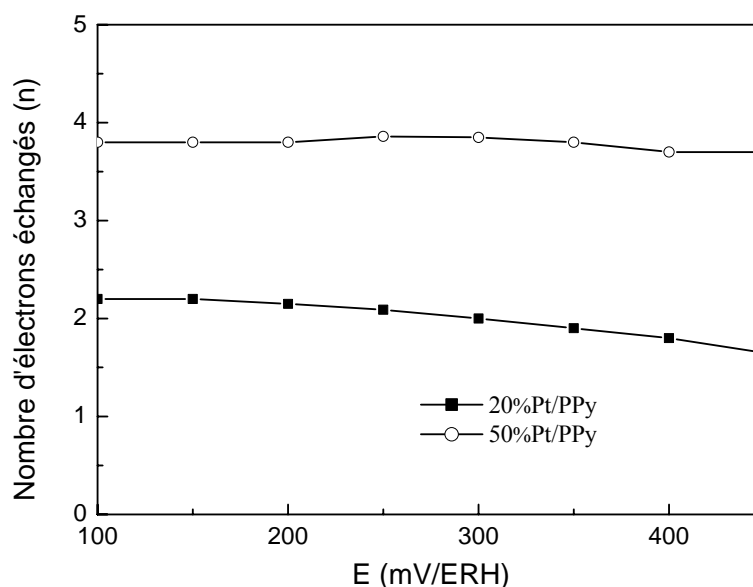


Figure 102 : Variation du nombre d'électrons échangés n en fonction du potentiel sur 20%Pt /PPy et 50%Pt/PPy.

III. Réduction de dioxygène sur 20%Pt/VulcanXC-72

La réaction de réduction de l'oxygène dissous a été également suivie sur le catalyseur 20%Pt/Vulcan XC-72. Les voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de rotation de l'électrode sont donnés dans la figure 103.

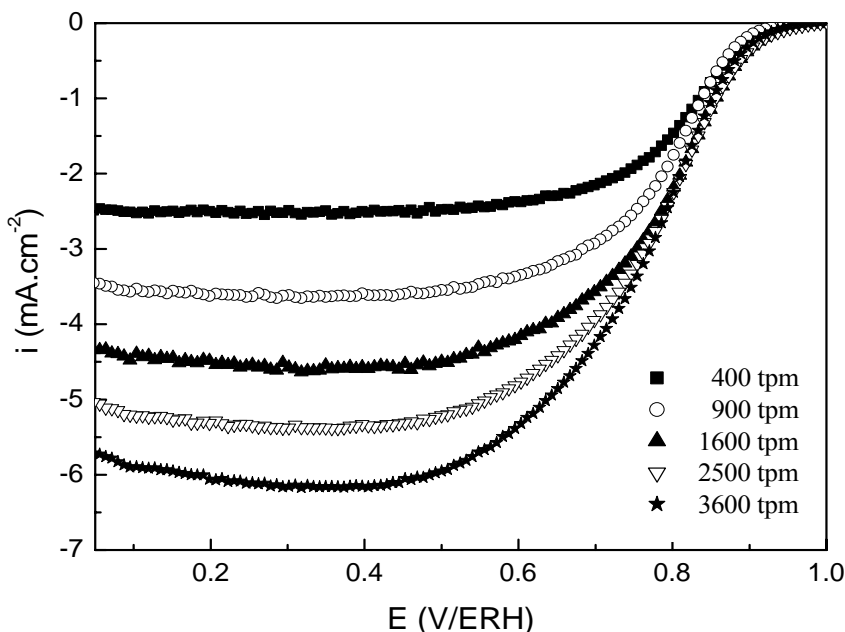


Figure 103: Courbes de densité de courant-potentiel de la réduction de l'oxygène sur une électrode de 20%Pt/C en milieu acide 0,5M H₂SO₄ saturé en O₂, $v=2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ $T=25^\circ\text{C}$ pour différentes vitesses de rotation ω (tpm) de l'électrode.

De la même façon que pour les catalyseurs précédents, nous avons procédé à la détermination des paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène sur 20%Pt/C. Les droites K-L sont représentées sur la figure 104, elles sont parallèles ce qui montre que la réaction de réduction d'oxygène sur ce matériau est d'ordre 1. Le nombre d'électrons échangés est de l'ordre de 4.

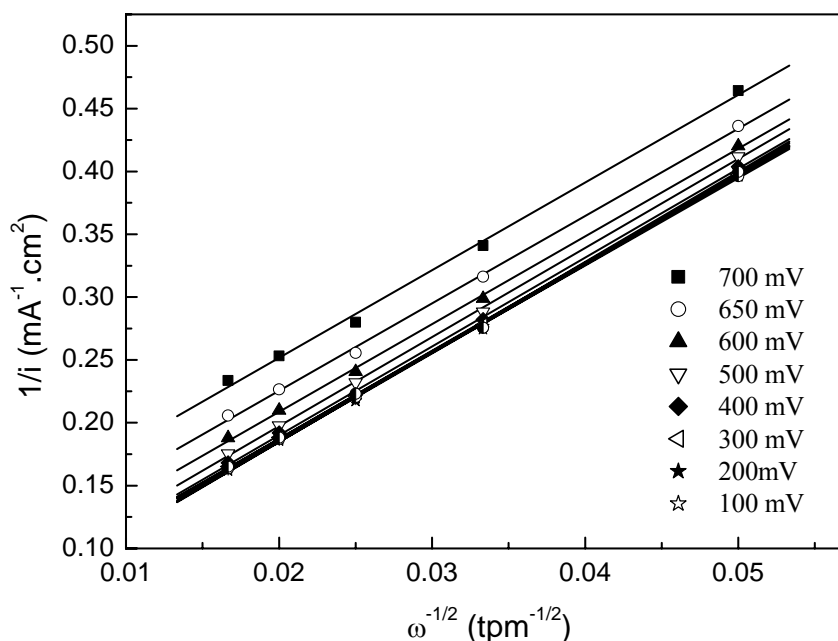


Figure 104 : Droites de Koutecky-Levich relatives à la réduction de l'oxygène sur une électrode dispersée de 20%Pt/C, en milieu acide 0,5M H_2SO_4 pour différents potentiels.

IV. Réduction de l'oxygène sur 20%Pt/composite(C/PPy)

IV.1. Electrode tournante à disque (ETD)

Les variations des densités de réduction de l'oxygène dissous sur les catalyseurs Pt/C, Pt/PPy et Pt/PPy/C à différentes teneurs en PPy (11, 28, 35 et 50%) en fonction du potentiel à une vitesse de rotation de l'ETD à 900 rpm, sont représentées dans la figure 105.

Les figures 106 a-b, présentent la variation du nombre d'électrons en fonction du potentiel pour chaque matériau étudié et l'évolution de ce nombre d'électrons en fonction de la charge du polypyrrole dans le composite.

Le tableau 15 regroupe les valeurs des paramètres cinétiques obtenus à partir des résultats de l'électrode à disque tournant en appliquant la loi de Koutecky-Levich. Il a noté aussi qu'avec l'ajout du polypyrrole au sein du composite, les droites K-L ne sont pas tout à fait parallèles. En effet la pente de ces droites augmente légèrement à des potentiels supérieurs à 600 mV/ERH.

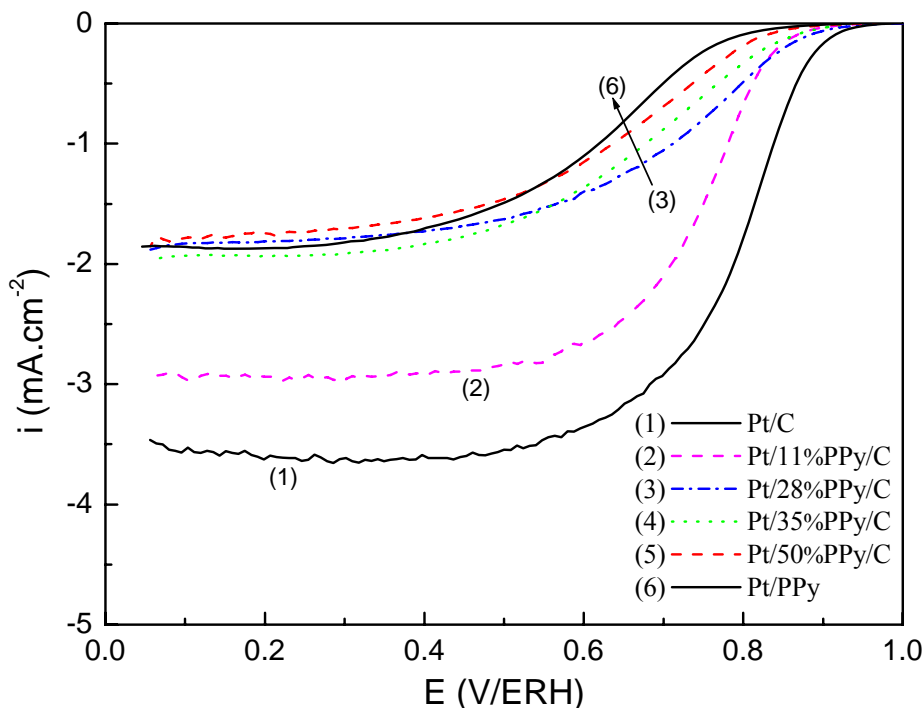


Figure 105 : Courbes densités de courant-potential de la réduction de l'oxygène sur les électrodes Pt/C, composites Pt/PPy/C et Pt/PPy, à 900 tpm, en milieu acide 0,5M H₂SO₄ saturé en O₂, $v = 2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ T = 25°C.

Tableau 15 : Valeurs de la densité de courant limite (i_l), de la densité de courant d'échange (i_0) et de la pente de Tafel (b).

	Pt/C	Pt/11% PPy/C	Pt/28% PPy/C	Pt/35% PPy/C	Pt/50% PPy/C	20%Pt/PPy	50%Pt/PPy	PPy
i_l (mA.cm ⁻²)	-22,22	-12,82	-3,85	-4,17	-4,11	-43,48	-15,87	-1,26
$i_0 \cdot 10^3$ (mA.cm ⁻²) Eeq=1,23V	-123,04	-12,03	-15,69	-19,48	-5,77	-26,47	-3,15	-0,145
b (mV/dec)	-107	-87,5	-97,22	-112,26	-94,55	-103,7	-73,08	-105,9

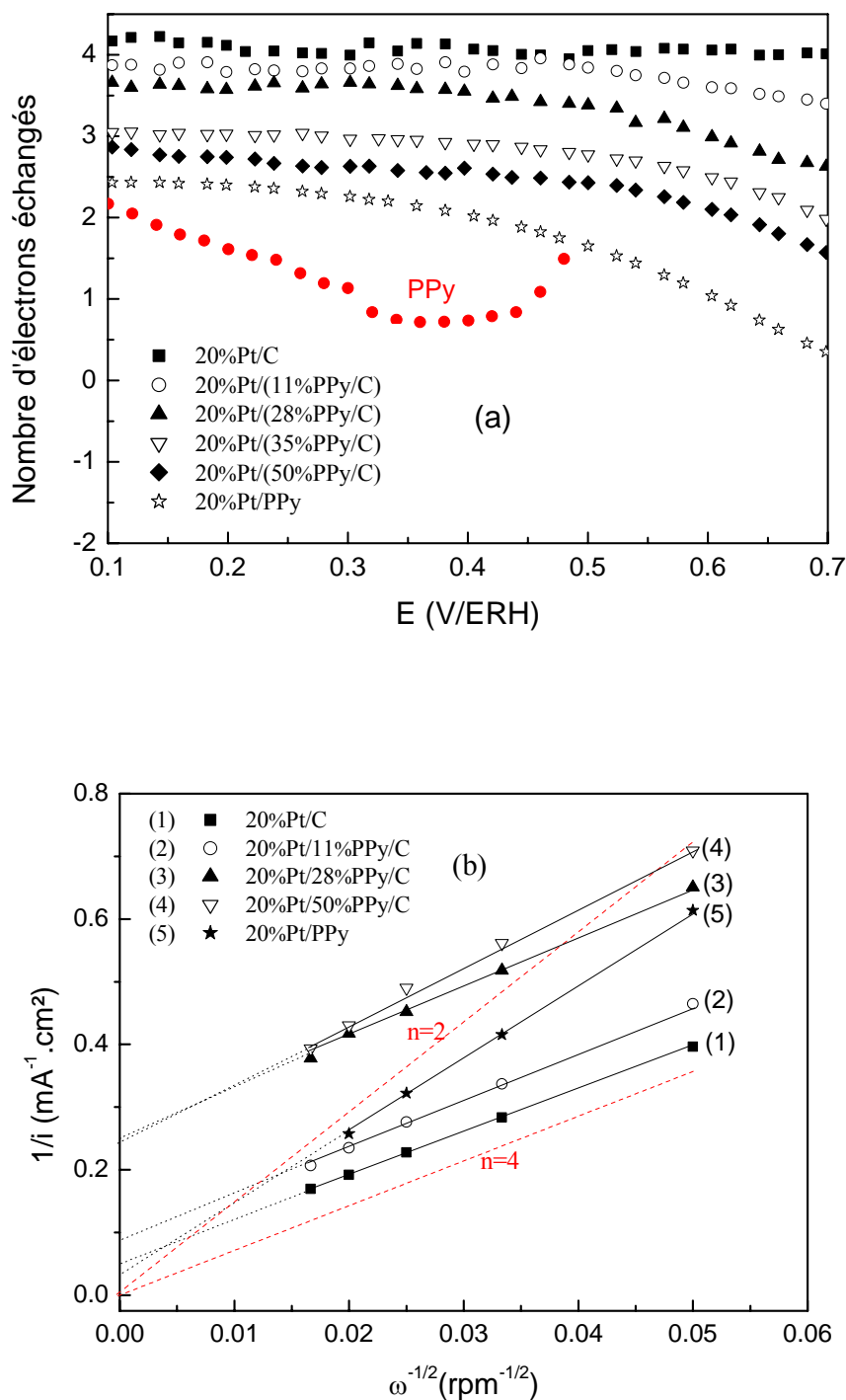


Figure 106 : (a) : Variation du nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction de l'oxygène, en fonction du potentiel pour les composés 20%Pt/C, 20%Pt/PPy/C et 20%Pt/PPy. (b) : Tracés des pentes Koutecky-Levich pour les composés 20%Pt/C, 20%Pt/PPy/C et 20%Pt/PPy à 0,10 V/ERH. Les droites en traits discontinus se rapportent à une pente de 2 et 4 électrons.

Il ressort de ces résultats que l'activité catalytique de ces catalyseurs vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, diminue avec l'augmentation de la charge du polypyrrole dans le composite, en tenant compte que la quantité de catalyseur déposé sur la surface de l'électrode en carbone vitreux est la même (figure 105) . En effet, les courants limites pour les composites contenant une charge en PPy supérieur à 28% en masse est de 50% inférieure aux densités de courant enregistrées sur le système Pt/C à la même vitesse de rotation. Ce résultat est en parfait accord avec les données de la réaction de CO-stripping réalisée sur ces mêmes matériaux. Dans le but de mieux comprendre le processus de la réaction de réduction d'oxygène et l'influence électrocatalytique du polypyrrole, une analyse des résultats de l'électrode à disque tournant (EDT) a été faite. A partir de la figure 106-a on peut émettre deux observations importantes. la première est que, à un potentiel fixe, le nombre d'électrons échangés diminue avec l'augmentation de la charge du polypyrrole dans le composite. En effet le nombre d'électrons n passe d'une valeur de quatre ($n = 4$) pour une charge nulle en PPy (Pt/C) à une valeur de deux ($n=2$) pour une charge maximale en polypyrrole (Pt/PPy). Dans ce cas, nous nous rapprochons plus du cas de figure d'une électrode en polymère seul sans présence de platine. La réaction de réduction d'oxygène est indirecte et passe par l'oxydation du peroxyde d'hydrogène.

Le second effet observé est que la variation du nombre d'électrons échangés est moins stable lorsque la composition en PPy est importante, et plus en absence du platine. Ceci est d'autant plus remarqué aux fortes surtensions, au domaine du transport de matière. Si le carbone est stable vis-à-vis de l'oxygène, il n'en est pas de même pour les matériaux à base de polymère qui s'oxydent irréversiblement de façon plus ou moins rapide en présence de l'oxygène. Cette oxydation diminue les propriétés électrocatalytiques des catalyseurs Pt/PPy.

La comparaison des tracés des pentes Koutecky-Levich (K-L) des différents systèmes (figure 106-b) montre une légère différence. Les pentes K-L théoriques pour $n = 4$ (production de l'eau), et $n = 2$ (formation du peroxyde d'hydrogène) sont également calculées à partir de l'équation de Koutecky Levich, dans ce cas les valeurs de la pente de ces droites sont respectivement de 7,76 et 15,53 mA.cm².rpm^{-1/2}. En se basant sur ce résultat supplémentaire, il apparaît que la présence des chaînes de polymère joue un rôle majeur dans cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine supporté. Tant que le polypyrrole est fortement présent dans le composite, les droites K-L montrent que la production du peroxyde est plus favorisée. Les différentes études sur les électrodes à base de polymères conducteurs, dans les milieux saturés en oxygène, indiquent l'existence d'une activité électrocatalytique à travers la réaction de réduction d'oxygène. Des observations similaires ont été faites sur des électrodes de polyaniline chargée en platine à 11 µg.cm⁻², mises au point par voie électrochimique [38].

IV.2. Electrode tournante à disque et anneau (ETDA)

La figure 107 présente la variation des densités de courant de réduction de l'oxygène sur le disque en carbone vitreux et la variation des densités de courant d'oxydation du H_2O_2 sur l'anneau, formé suite à la réduction de l'oxygène (figure 107-a) ou la variation des fractions de H_2O_2 produit (figure 107-b).

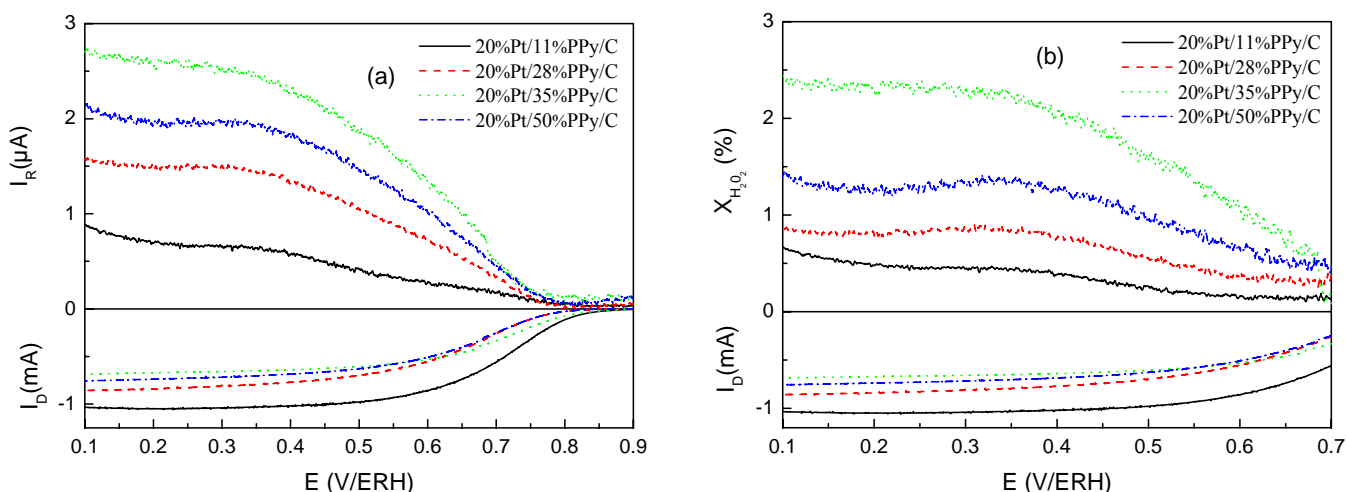


Figure 107 : Réaction de réduction de l'oxygène sur 20%Pt/composite (PPy/C) déposé sur EDTA à 2500 tpm (a) : Courbes de réduction de O_2 sur le disque à $v=2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et oxydation de H_2O_2 sur l'anneau à $E=1,2\text{ V/ERH}$, (b) Courbes de réduction de O_2 sur le disque et variation du taux de production de H_2O_2 sur l'anneau en fonction du potentiel.

A la vue des résultats obtenus, la quantité du peroxyde d'hydrogène formée augmente avec l'augmentation de la charge du PPy dans le composite. Ceci rejoint les résultats obtenus sur l'électrode tournante à disque.

V. Réduction de l'oxygène sur PPy

Il apparaît que la matrice polymère conducteur dans laquelle est inséré le platine joue un rôle primordial autant sur le mécanisme régissant le type de réaction réduction (deux ou quatre électrons) que sur l'activité électrocatalytique et la densité de courant de réduction.

Une étude de la réduction de l'oxygène moléculaire a été suivie sur le polypyrrole sans présence de platine. La figure 108 présente la variation des densités de courant de réduction de l'oxygène sur le polypyrrole déposé sur le disque en carbone vitreux et la variation des densités de courant d'oxydation du H_2O_2 sur l'anneau, formé suite à la réduction de l'oxygène. Disque et anneau tournants à 2500 tpm.

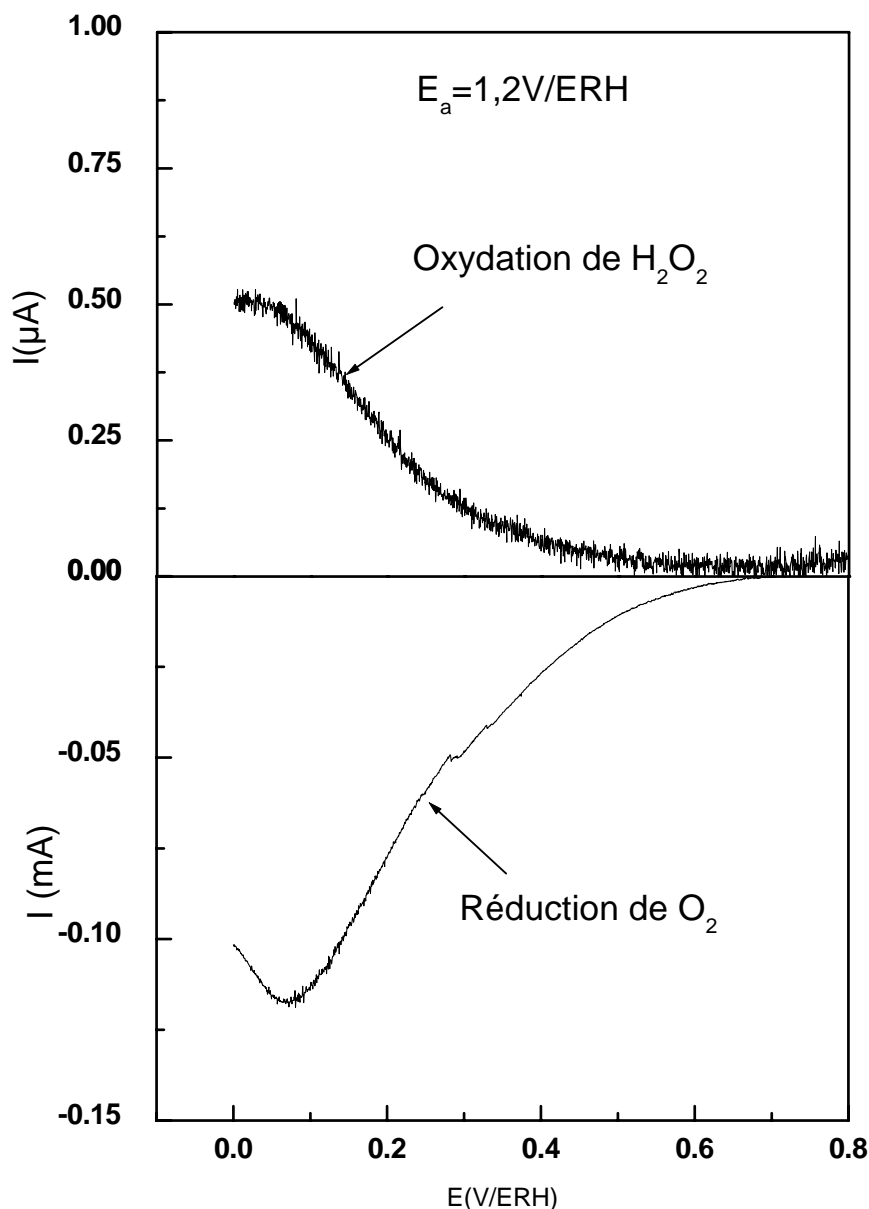


Figure 108 : Etude disque-anneau pour la réduction de l'oxygène en H_2SO_4 0.5M sur GC/PPy et oxydation de H_2O_2 sur l'anneau (disque=GC et anneau=Pt) $E_a=1,2\text{V}$, $v = 2\text{mV/s}$, $\omega = 2500\text{rpm}$.

Le disque subit une variation négative du potentiel entre 0,8 et 0 V/ERH, tandis que l'anneau est maintenu à un potentiel de 1,2 V/ERH afin de permettre l'oxydation du peroxyde d'hydrogène formé. Le début de la courbe d'oxydation de H_2O_2 se situe au même niveau que le début de la courbe de réduction de l'oxygène par l'électrode PPy sur l'axe des potentiels, ce qui indique que le peroxyde d'hydrogène est formé dès le début de la réduction. Par contre, la courbe d'oxydation s'infléchit entre 0,2 et 0,1 V et se stabilise entre 0,1 et 0 V/ERH. Ceci indique que la formation du peroxyde d'hydrogène est stoppée ou ralentie dans cette gamme de potentiel, et que le courant d'oxydation est dû au peroxyde d'hydrogène contenu dans la solution.

La réaction de réduction de l'oxygène, dans le milieu acide, sur le polypyrrole se déroule selon la réaction incluant une réduction à $2e^-$:



D'après les valeurs de courant de disque et d'anneau, nous pouvons calculer la fraction molaire du peroxyde d'hydrogène formé au cours de la réaction. Ce pourcentage est calculé par la relation :

$$\%X_{H_2O_2} = \frac{2 * I_R / N}{I_D + I_R / N}$$

où :

I_R : courant traversant l'anneau; I_D : courant circulant à travers le disque; N : coefficient d'efficacité de l'électrode, $N=21\%$ (voir chapitre 2).

La variation de $X_{H_2O_2}$ (%), en fonction du potentiel est présentée dans la figure 109.

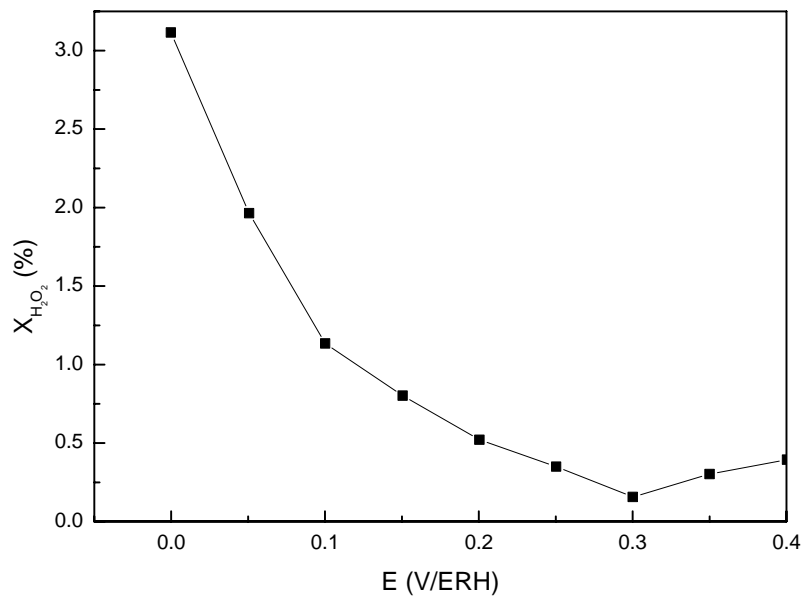


Figure 109 : Pourcentage de H_2O_2 formé à la surface de l'électrode PPy/GC à 2500 tpm.

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de mettre en évidence le rôle que joue le polypyrrole en tant que support des nanoparticules de platine synthétisées par voie carbonyle, mais aussi la complexité des réactions d'électrooxydation du monoxyde de carbone et de réduction de l'oxygène moléculaires sur ces matériaux Pt/PPy qui est différents de celui de Pt/C.

Il a été observé au début que les polymères polypyrrole et polyaniline offrent un bon support d'imprégnation du platine nanostructuré à une charge de 20% en masse. En effet les clichés de la microscopie électronique à Transmission montre une bonne dispersion de ces particules sur le polypyrrole (PPy), sur le polypyrrole synthétisé en présence des surfactants (PPy-DBSNa et PPy-TTAB) même si ce dernier tensioactif cationique s'est révélé qu'il n'est pas tout à fait inséré dans la chaîne du polymère comme dans le cas des anions sulfonates.

Une caractérisation physico-chimique des ces polymères a permis de cerner leur propriétés, leur groupements fonctionnels, leur nature amorphe et leur stabilité thermique.

Par ailleurs, une caractérisation électrochimique a permis de connaître leur limitation suite à leur propriété d'oxydation irréversible à des potentiels positifs.

La caractérisation électrochimique du platine supporté sur ces supports à base de polymère a montré une grande modification de celui-ci comparativement au platine massif ou au platine déposé sur le Vulcan. En effet dans le cas du 20%Pt/PPy, les régions caractéristiques d'hydrogène n'est plus distincte. Nous avons conclu que les transferts de charge se déroulant dans le polymère, insertion et expulsion des anions sulfates, prédominant par rapport aux réactions d'adsorption et d'oxydation d'hydrogène sur ce composé. Ce phénomène est mieux illustré sur les matériaux Pt/composites (PPy/C) lorsqu'on fait varier la charge du polypyrrole de 0 à 100%.

La réaction d'oxydation du CO engendre un décalage du début d'oxydation vers des potentiels négatifs de 100 mV par rapport au platine massif ou au platine supporté sur le Vulcan. La surface spécifique du platine accessible sur 20%Pt/PPy par exemple est inférieure de moitié à celle de 20%Pt/C. Le platine se trouve noyé et surtout influencé par le système conjugué du polypyrrole.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier a permis aussi de mettre en évidence le décalage du potentiel d'oxydation du CO sur le Pt/PPy vers une valeur négative. Sur le 20%Pt/PPy, la diminution des bandes de CO_L débute à 250 mV/ERH, l'apparition du pic de CO₂ apparaît déjà à 250mV/ERH. Alors que la diminution de l'intensité des bandes relatives au CO_L sur 20%Pt/C débute à partir de 600mV/ERH. A ce même potentiel nous enregistrons l'apparition du pic de CO₂ formé suite à l'oxydation du CO_L.

Nous avons remarqué aussi que la diminution du nombre d'onde qui coïncide avec la libération de la surface du CO, débute à partir de 0,5 V/ERH sur Pt/PPy et 0,6 V/ERH sur Pt/C. Les essais effectués sur le polypyrrole seul sans présence de platine, avec la même technique et dans les mêmes conditions expérimentales ont montré la présence d'une bande à 1640 cm^{-1} correspondant à la liaison O-H de l'eau adsorbée. Le polypyrrole adsorbe bien les molécules d'eau. A partir de là nous avons proposé un mécanisme d'oxydation du monoxyde de carbone sur les composés Pt/PPy, qui stipule que le polymère se charge de dissocier la molécule d'eau adsorbée.

L'étude de la réactivité catalytique de ces catalyseurs à travers la réaction de réduction d'oxygène a permis d'aboutir à un ensemble de résultats cohérents et en conformité avec les données de la littérature, à savoir que la présence du polypyrrole favorise une réduction à deux électrons qui produit le peroxyde d'hydrogène. Les différents essais effectués sur les composites à différentes charges en polypyrrole modifiés par le platine ont montré une diminution des densités des courant en fonction de la charge du PPy. Les calculs issus de l'équation de Koutecky-Levich ont montré que le nombre d'électrons échangés dans cette réaction diminue avec l'augmentation de la charge du polymère. Ceci a été également vérifié par les essais sur l'électrode tournante à disque et anneau sur laquelle la production du peroxyde d'hydrogène est directement proportionnelle à la quantité du polypyrrole présente dans le composite.

L'ensemble des résultats obtenus sur ce type de matériaux, synthétisés de façon originale, sont intéressants et ouvrent la porte vers plusieurs applications notamment dans les piles à combustible pour l'avantage qu'ils présentent vis-à-vis de leur tolérance à la molécule CO. Mais néanmoins des études supplémentaires et approfondies semblent nécessaires afin de mieux cerner les différents mécanismes discutés plus haut.

Pour cela nous proposons comme perspectives de travail des essais, par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier, sur les différents composites à différentes charges en polypyrrole, en présence et en absence du platine. Procéder, par cette même technique qui permet de suivre *in situ* la présence d'intermédiaires réactionnels au voisinage de l'électrode, à l'adsorption et à l'oxydation d'un combustible tel que le méthanol pour voir s'il s'oxyde sur le polypyrrole.

Aussi il serait intéressant de mettre en route la réaction de réduction d'oxygène sur ces matériaux en présence du méthanol pour connaître l'influence du polypyrrole sur l'effet crossover. Ces essais enchaîneront sur une étude en pile à combustible.

Enfin un autre type de catalyseur peut être intéressant à mettre au point et à tester, c'est celui des bimétalliques (Pt-Ru) ou trimétalliques (Pt-Ru-Mo) imprégnés sur une matrice de polypyrrole. Un effet positif sur les potentiels de début d'oxydation est tout à fait possible.

1. A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, *Fuel Cells*, 2, **2002**, 109.
2. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, 495, **2001**, 134.
3. N. Alonso-Vante, "Handbook of fuel cells", Ed.s W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger, vol. 2, part 5, **2003**, 534-543.
4. B. Beden, C. Lamy, J.-M. Léger dans « Modern Aspects of Electrochemistry », Ed. par J. O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, Plenum Press, New York, vol. 22, **1992**, 97.
5. W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 408, **1996**, 141.
6. S. Mokrane, L. Makhloufi, N. Alonso-Vante, *J. Solid State Electrochem.*, 12, **2008**, 569-574.
7. W. R. Grove, *Phil. Mag. S.3*, 14, **1839**, 127.
8. W. R. Grove, *Phil. Mag. S.3*, 15, **1839**, 287.
9. W.R. Grove, *Phil. Mag. S.3*, 21, **1842**, 417.
10. G. Garcia, J.A. Silva-Chong, O. Guillen-Villafuerte, J.L. Rodriguez, E.R. Gonzalez, E. Pastor, *Catalysis Today* 116, **2006**, 415.
11. S. Park, S. A. Wasileski, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 9719.
12. F. Maillard, E. R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 599, **2007**, 221.
13. S.A. Bilmes, N.R. De Tacconi, A.J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.*, 164, **1984**, 129.
14. J. Sobkowski, A. Czerwinski, *J. Phys. Chem.*, 89, **1985**, 265.
15. K. Kunimatsu, W.G. Golden, H. Seki, M.R. Philpott, *Langmuir*, 1, **1985**, 245.
16. K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J. Gordon II, M.R. Philpott, *Langmuir*, 2, **1986**, 464.
17. N. Collas, B. Beden, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 186, **1985**, 287.
18. Y. Ikezawa, H. Saito, H. Fujisawa, S. Tsuji, G. Toda, *J. Electroanal. Chem.*, 240, **1988**, 281.
19. H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 617.
20. H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, 39, **1994**, 1825.
21. A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J. -M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 444, **1998**, 41.
22. B. Beden, C. Lamy, N.R. De Tacconi, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 35, **1990**, 691.
23. S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, 461, **1999**, 14.
24. T. Yajima, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 2654.
25. Q. Lu, B. Yang, L. Zhuang, J. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 1715.
26. B. Beden, J.-M. Léger, C. Lamy, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Eds. J.O'M. Bockris, R.E. White, B.E. Conway, Plenum Press, New York, vol. 22, **1992**, 97.
27. M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 2823.
28. X. Wang, P. J. Sebastian, M. A. Smit, H. Yang, S. A. Gamboa, *J. Power Sources*, 124, **2003**, 278.
29. E. J. Rudd, D. W. Gibbons, *J. Power Sources*, 47, **1994**, 329.
30. P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, "Piles à combustible", *Techniques de l'ingénieur*, D5, **2000**, D3-340.

31. J. P. Hoare, "oxygen", in *Standard Potentials in Aqueous Solution*, A. J. Bard, R. Parson, J. Jordan (eds.), New York and Basel, **1985**, 49.
32. N. M. Marković, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, **45**, **2002**, 117.
33. H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, **1976**, 195.
34. R. C. M. Jakobs, L. J. J. Janssen, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, **30**, **1985**, 1085.
35. F. Van Den Brink, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **175**, **1984**, 279.
36. J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, **1980**, 1506.
37. F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta*, **47**, **2002**, 3431.
38. C. Coutanceau, M. J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, **46**, **2000**, 579.
39. S. Dong, Q. Qiu, *J. Electroanal. Chem.*, **314**, **1991**, 223.
40. H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B*, **108**, **2004**, 1938.
41. M. Bonnemay, C. Bernard, G. Magner, M. Savy, *Electrochim. Acta*, **16**, **1971**, 537.
42. R. W. Zurilla, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, **1978**, 1103.
43. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, **1967**, 1107.
44. J. C. Huang, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, **1979**, 736.
45. D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, Lj. M. Vracar, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, **32**, **1987**, 129.
46. L. Pauling, *Nature*, **203**, **1964**, 182.
47. J. S. Giffith, *Proc. Roy. Soc. A*, **235**, **1956**, 23.
48. E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, **1981**, 160C.
49. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, **1967**, 466.
50. N. M. Marković, P. N. Ross, *Electrochim. Acta*, **45**, **2000**, 4101.
51. N. Marković, H. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, **1997**, 1591.
52. O. El Mouahid, C. Coutanceau, E.M. Belgsir, P. Crouigneau, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **426**, **1997**, 117.
53. S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, **577**, **2005**, 223.
54. A. Lewera, J. Inukai, W.P. Zhoua, D. Cao, H.T. Duonga, N. Alonso-Vante, A. Wieckowski, *Electrochim. Acta*, **52**, **2007**, 5759.
55. N. Alonso-Vante, S. Cattarin, M. Musiani, *J. Electroanal. Chem.*, **481**, **2000**, 200.
56. H. Yang, C. Coutanceau, J.-M. Léger, N. Alonso-Vante, C.Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **576**, **2005**, 305.
57. F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso, *App. Catalysis A : General*, **148**, **1996**, 63.
58. R. Gomez, V. Bertin, T. Lopez, I. Schifter, G. Ferrat, *J. Mol. Catalysis. A : Chemical*, **109**, **1996**, 55.
59. H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jouben, B. Korall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, **1991**, 1312.

60. T. J. Schmidt, Z. Jusys, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, U. Endruschat, H. Bönemann, *J. Electroanal. Chem.*, 501, **2001**, 132.
61. J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, J. L. G. Fierro, J. Sales, N. Homs, *J. Mol. Catalysis. A : Chemical*, 118, **1997**, 101.
62. G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, **1976**, 7225.
63. K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Enyo, *J. Electrochem. Soc.*, 138, **1991**, 1958.
64. M. Götz, H. Wendt, *Electrochim. Acta*, 43, **1998**, 3637.
65. H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.*, 520, **1996**, 143.
66. H. Bönemann, W. Brijoux, in *Active Metals - Preparation, Characterization, Applications*, A. Fürstner, Ed., VCH, Weinheim, Chap. 9, **1995**, 339-377.
67. M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, in *Active Metals - Preparation, Characterization, Applications*, A. Fürstner, Ed., VCH, Weinheim, Chap.7, **1995**, 279-297.
68. S. Eriksson, U. Nylen, S. Rojas and M. Boutonnet, *Appl. Catal. A: General*, 265, **2004**, 207.
69. O.P. Yadav, A. Palmqvist, N. Cruise and K. Holmberg, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 221, **2003**, 131.
70. X. Zhang, K.-Y. Tsang and K.-Y. Chan, *J. Electroanal. Chem.*, 571, **2004**, 1.
71. L. Xiong and A. Manthiram, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 2323.
72. H. H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Holmberg, D.O. Shah, *J. Colloid and Interface Science*, 241, **2001**, 104.
73. N. Alonso-Vante, *J. Chem. Phys.*, 93, **1996**, 702.
74. O. Solorza-Feria, K. Ellmer, M. Giersig, N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta*, 39, **1994**, 1647.
75. R. W. Reeve, P.A. Christensen, A. Hamnett, S.A. Haydock, S.C. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 3463.
76. V. Le Rhun, N. Alonso-Vante, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 3, 2000, 333.
77. N. Alonso-Vante, In *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, A. Wieckowski, E. R. Savinova, C.G. Vayen, Eds. Marcel & Dekker: New York, 931, **2003**.
78. H. Hammache, « Modification par cémentation électrochimique d'électrodes de polypyrrole électropolymérisé sur un substrat de fer, en milieu d'acide oxalique : Etude des comportements catalytiques et de corrosion en milieu acide. », *Thèse de Doctorat*, Université de Sétif, **2006**.
79. R. Aitout, « Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (polyorthométhoxyaniline (POMA) et polypyrrole (PPy)) », *Thèse de Doctorat*, Université de Béjaia, **2006**.
80. A. Lima, « Catalyseurs plurimétalliques pour l'électro-oxydation du méthanol dans une pile à combustible », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2000**.
81. H. Laborde, « Etude des propriétés électrocatalytiques de métaux dispersés au sein d'un polymère conducteur : Application à l'oxydation du méthanol en milieu acide », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **1992**.
82. C. Lamy, J.-M. Léger, F. Garnier, dans *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol. 3, **1997**, 472-496.

83. C. Coutanceau, « Etude de la réduction électrocatalytique de l'oxygène sur des électrodes modifiées par insertion de macrocycles de métaux de transition au sein d'un polymère conducteur », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **1994**.
84. H. Shirakawa, E.J. Louis, A. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **578**, **1977**.
85. R. Kaner, A. MacDiarmid, *Pour la science*, Avril 1988.
86. S. Curran, A. Stark-Hauser, S. Roth, dans *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol. 2, **1997**, 1-59.
87. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Electronic Properties of polymers and Related Compounds, Solid State Sciences*, **63**, Février 23-Mars 1, **1985**.
88. A. Angeli, *Gazz. Chimica Italia.*, **1916**, 279
89. P. Pratesi, *Gazz. Chimica Italia*, **67**, **1937**, 188.
90. L.-X. Wang, X.-G. Li, Y.-L. Yang, *Reactive and Functional Polymers*, **47**, **2001**, 125.
91. S.J. Hawkins, N.M. Ratcliffe, *J. Mat. Chem.*, **10**, **2000**, D155.
92. S. Machida, S. Miyata, *Polym. Prep. Japan*, **36**, **1987**, 1886.
93. S. Machida, S. Miyata, T. Techagumpuch, *Synt. Met.*, **31**, **1989**, 1886.
94. Y. Kudoh, *Synt. Met.*, **79**, **1996**, 17.
95. Y. Kudoh, A. Akami, Y. Matsuya, *Synt. Met.*, **98**, **1998**, 191.
96. S. Rapi, V. Bochi, G.P. Gardini, *Synt. Met.*, **24**, **1988**, 217.
97. Z. Qi, M.C. Lefebvre, P.G. Pickup, *J. Electroanal. Chem*, **459**, **1998**, 9.
98. M. Omastova, M. Trchova, J. Kovarova, J. Stejskal, *Synt. Met.*, **138**, **2003**, 447.
99. H. Nguyen Thi Le, “ Elaboration de films de polypyrrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion”, *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, **2002**.
100. M. Schirmeisen, F. Beck, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, **1989**, 401.
101. A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, **147**, **1996**, 339.
102. A. Michalska, K. Maksymiuk, A. Hulanicki, *J. Electroanal. Chem.*, **392**, **1995**, 63.
103. P. Gros, H. Durliat, M. Comtat, *Electrochim. Acta*, **46**, **2000**, 643.
104. M. Zhou, J. Heinze, *Electrochim. Acta*, **44**, **1999**, 1733.
105. A.F. Diaz, J. I. Castillo, J.A. Logan, W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **129**, **1981**, 115.
106. P.G. Pickup, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1984, 2294.
107. J.F. Oudardr, R.D. Allendoerfer, R.A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **241**, **1988**, 231.
108. G.B. Street dans « *Handbook of Conducting Polymers* », T.A. Skotheim ed., M. Dekker Inc., New-York et Basel, **1986**, 265.
109. D.C. Trivedi, dans « *Handbook of Conductive and Polymers*, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol.2, **1997**, 505-572.
110. T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, *Mat. Chem. Phys.*, **90**, **2005**, 367.
111. M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synt. Met.*, **21**, **1987**, 21.

112. Y. Cao, A. Andreatta, A.J. Heeger, P. Smith, *Polymer*, 30, **1989**, 2305.
113. S.P. Armes, J.F. Miller, B. Vincent, *J. Colloid and Interface Science*, 118, **1987**, 410.
114. J. Stejskal, *Pure and Applied Chemistry*, 74, **2002**, 857.
115. S.M. Park, dans *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, Ed. Nalwa, Wiley, Ibaraky, Japan, vol. 3, **1997**, 429-469.
116. M. Omastova, P. Pionteck, S. Kosina, *Eur. Poly. J.*, 32, **1996**, 681.
117. M. Omastova, J. Pavlinec, P. Pionteck, F. Simon, *Poly. Int.*, 43, **1997**, 109.
118. M. Omastova, S. Kosina, P. Pionteck, A. Janke, J. Pavlinec, *Synt. Met.*, 81, **1996**, 81.
119. J.B. Kim, S.T. Kim, *Polym. Bull.*, 37, **1996**, 321.
120. M. Ouyang, C.M. Chan, *Polymer*, 39, **1998**, 1857.
121. H.H. Li, C.Q. Shi, W. Ye, C. Li, Y.Q. Liang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, **1997**, 2149.
122. H.H. Kuhn, A.D. Child, W.C. Kimbrell, *Synt. Met.*, 71, **1995**, 2139.
123. H.H. Kuhn, *Text. Chem. Color*, 29, **1997**, 17.
124. M.R. Karim, C. J. Lee, A.M.S. Chowdhury, N. Nahar, M.S. Lee, *Materials Letters*, 61, **2007**, 1688.
125. V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 2499.
126. R. Bashyam et P. Zelanay, *Nature*, 443, **2006**, 63.
127. R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, 130, **1983**, 2126.
128. M. Hepel, M. Yi-Chen, U. Stimming, *Proceeding of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell System*, Ed. By O. Savogado, P.R. Robrege and T.N. Veziroglu, Montréal, **1995**, 629.
129. M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 124.
130. D. Oukil, « Préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un fil de PPy/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique. », *Thèse de Doctorat*, Université de Béjaïa, **2007**.
131. L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, *Electrochem. Communications*, 2, **2000**, 552.
132. S. Mokrane, L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, *J. Solid State Electrochem.* 5, **2001**, 339.
133. H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Synt. Met.*, 123, **2001**, 515.
134. H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Corrosion Science*, 45, **2003**, 2031.
135. R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, *Thin Solid Films*, 515, **2006**, 1992.
136. D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123, **2007**, 1083.
137. H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 24, **1994**, 219.
138. W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 204, **1996**, 153.
139. M.J. Croissant, W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 43, **1998**, 2447.
140. M. Hasik, A. Drelinkewicz, M. Choczynski, S. Quillard, A. Pron, *Synt. Met.*, 84, **1997**, 93.
141. A. Drelinkewicz, M. Hasik, M. Choczynski, *Materials Research Bulletin*, 33, **1998**, 739.

142. W.S. Huang, K.G. Neoh, C.W. Shih, D.S. Lim, E.T. Kang, H.S. Han, K.L. Tan, *Synt. Met.*, **96**, **1998**, 117.
143. E. Gautron, A. Garron, E. Bost, F. Epron, *Catalysis Communications*, **4**, **2003**, 435.
144. B. Yang, Q. Lu, Y. Wang, L. Zhuang, J. Lu, P. Liu, *Chem. Mater.* **2003**, 3552.
145. R. Aitout, A. Belgaid, L. Makhloufi, B. Saidani, *Reactive and Functional Polymers*, **66**, **2006**, 373.
146. A. Malinauskas, *Synt. Met.*, **107**, **1999**, 75, 83.
147. M. Gholamian, A.Q. Contractor, *J. Electroanal. Chem.*, **289**, **1990**, 69.
148. G.T. Burnstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams, *Catalysis Today*, **38**, **1997**, 425.
149. J.F. Le Page, *Catalyse de contact*, edition TechNip, Paris, **1978**, 257.
150. V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Catal.*, **154**, **1995**, 98
151. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, principes, méthodes et applications*, (Ed. masson, Paris), **1983**, chapitre 6.
152. B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, (Ed. Masson), **1993**, 124.
153. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*, (Ed. Marcel Dekker Inc., New York) 2nd Ed., **1996**, 55.
154. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton electrochemistry group, Ellis Horwood, **1985**.
155. K-L. Hsueh, E. R. Gonzalez, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **28**, **1983**, 691.
156. M. J. Croissant, T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, **43**, **1998**, 2447.
157. T. J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R. J. Behm, *Electrochem. Soc.*, **146**, **1999**, 1296.
158. J. O'M. Bokris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 2, Plenum Press, New York, **1970**.
159. S. Baranton, « Catalyseurs alternatifs pour cathodes de micropiles à combustion directe de méthanol », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2004**.
160. F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, **1994**, 863.
161. S. Rousseau, « Développement de catalyseurs plurimétalliques multifonctionnels pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol dans une pile à oxydation directe (DEFC) », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2004**.
162. D.S. Corrigan, L.-W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **59**, **1987**, 2252.
163. B. Beden, *Spectra 2000*, **13**, **1984**, 19.
164. B. Beden, C. Lamy, in : "*Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*", R.J. Gale (Ed.), Plenum Press, New York, **1988**, chapitre 5.
165. A. Bewick, S. Pons, in : "*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*", R.J.H. Clark, R.E. Hester (Eds.), Wiley Heyden, London, **1985**, pp. 1-63.
166. K. Ashley, S. Pons, *Chem. Rev.*, **88**, **1988**, 673.
167. A. Bewick, K. Kunitatsu, B. Pons, J.W. Pons, J.W. Russell, *J. Electroanal. Chem.*, **160**, **1984**, 47.

168. M. El M. Chbihi, D. Takky, F. Hahn, H. Huser, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 463, **1999**, 63.
169. M. Omastova, M. Trchova, J. Kovarova, J. Stejskal, *Synt. Met.* 138, **2003**, 447.
170. I. Dodouche, « Préparation et caractérisation de nouveaux catalyseurs métalliques supportés sur polymères pour l'élimination de polluants en milieu aqueux », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2006**.
171. D.C.Trivedi, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley Inc., New York, 2, **1997**, 505.
172. M. Omastova, M. Lazar, S. Kosina, *polym. Int.*, 34, **1994**, 151.
173. Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synt. Met.*, 24, **1988**, 329.
174. H. R. Virdee et R. E. Hester, *Croatica Chemica Acta*, 61, **1988**, 357.
175. N. Drolet, « Etude de la complexation ionique du polyaniline avec des tensioactifs et des mésogènes fonctionnalisés », *Thèse de Doctorat Canada*, **2001**.
176. M.-K. Song, Y.-T. Kim, B.-S. Kim, J. Kim, K. Char, H.-W. Rhee, *Synt. Met.* 141, **2004**, 315.
177. K. Cheah, M. Forsyth, V.-T. Truong, *Synt. Met.* 94, **1998**, 215.
178. K.J. Wynne, G.B. Street, *Macromolecules*, 18, **1985**, 2361.
179. J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 24, **1991**, 779.
180. A. J. Milton, A. J., A.P. Monkman, *Synt. Met.*, 55-57, **1993**, 3571
181. T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161, **1984**, 419.
182. J.P. Zheng, *Electrochem. and solid-state letters*, 2, **1999**, 359.
183. G.X. Dong, J.S. Li, R.F. Zhuang, *Chem. J. Chin. Univ.*, 17, **1996**, 794.
184. O.Yu. Posudievsky, Ya.I. Kurys, V.D. Pokhodenko, *Synth. Met.*, 144, **2004**, 107.
185. C. Coutanceau, A. Elhourch, P. Crouigneau, J.M. Leger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 40, **1995**, 2739
186. B.A. Retamal, M.E. Vaschetto, J.H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* 431, **1997**, 1.
187. S.J. Dong, M.J. Liu, *Electrochim. Acta*, 39, **1994**, 947.
188. E.K.W. Lai, P.D. Beattie, S. Holdcroft, *Synth. Met.*, 84, **1997**, 87.
189. V. Barsukov, S. Chivikov, *Electrochim. Acta*, 41, **1996**, 1773.
190. V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, S.V. Chivikov, P.A. Antonenko, *Electrochem. Power Eng.*, (1-2), **2001**, 24.
191. V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 1675.
192. V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, S.V. Chivikov, I.V. Barsukov, T.I. Motronyuk, *Electrochim. Acta*, 46, **2001**, 4083.
193. A-C. Boucher, « Recherche de catalyseurs peu sensibles à la présence de monoxyde de carbone pour piles à combustible PEMFC alimenté en gaz de reformage », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, **2002**.
194. H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 1938.
195. H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 11024.

196. J.C. Calabrese, L.F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, **1976**, 2614.
197. E. Favry, “ Synthèse et caractérisation d'électrocatalyseurs bimétalliques nanostructurés en vue de leurs utilisations dans les piles à combustible en présence des polluants atmosphériques”, Thèse de Doctorat, *Université de Poitiers*, **2006**.
198. A. Beck, A. Horvayh, A. Sarkany, Gucci, *Current Applied Physics*, 6, **2006**, 200.
199. K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Enyo, *J. Electrochem. Soc.*, 138, **1991**, 1958.
200. G. Wegner, M. Monkenbusch, G. Wers, R. Weizenhofer, G. Lieser, W. Wernet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, **1985**, 85.
201. A. Borodzinski, M. Bonarowska, *Langmuir*, 13, **1997**, 5613
202. J. Zhao, P. Wang, W. Chen, R. Liu, X. Li, Q. Nie, *J. Power Source*, 160, **2006**, 563 .
203. V.S. Bagotzky, Y.B. Vassilyev, *Electrochim. Acta*, 12, **1967**, 1323.
204. T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. Van Veen, *Electrochim. Acta*, 40, **1995**, 545.
205. A. Pozio, M. D. Francesco, A. Cemmi, L. Giorgi, *J. Power Sources*, 105, **2002**, 13.
206. T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 2354.
207. R.N. Singh, B. Lal, M. Malviya, *Electrochim. Acta*, 49, **2004**, 4605.
208. Y.-K. Zhou, B.-L. He, W.-J. Zhou, J. Hang, X.-H. Li, B. Wu, H.-L. Li, *Electrochim. Acta*, 49, **2004**, 257.
209. S. Park, Y. Tong, A. Wieckowski, M. J. Weaver, *Electrochem. Commun.*, 3, **2001**, 509.
210. S. Park, Y. Tong, A. Wieckowski, M. J. Weaver, *Langmuir*, 18, **2002**, 3233.
211. B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, *J. Electrochem. Soc.*, 150, **1983**, 505.
212. K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, *Surf. Sci.*, 158, **1985**, 596.
213. M.R. Anderson, D. Blackwood, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, 256, **1988**, 387.
214. D.K. Lambert , *Solid State Commun.*, 51, **1984**, 297.
215. F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 599, **2007**, 221.
216. T.E. Shubina, M.T.M. Koper, *Electrochim. Acta*, 47, **2002**, 3621.
217. P. Liu, A. Logadottir, J.K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, 48, **2003**, 3731.

La dispersion des particules est avantageuse car elle contribue à une meilleure utilisation du matériau catalytique et permet une diminution de la masse du matériau. Ce travail concerne la modification des polymères conducteurs par des nanoparticules synthétisés par voie carbonyle, qui est une voie originale permettant d'obtenir des particules de platine ou alliages nanodivisées. Ces polymères modifiés sont, en premier lieu caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (DRX, MET, ...) et électrochimiques. Ensuite ils sont sièges de plusieurs réactions clés telles que l'oxydation du CO qui est considéré comme le premier responsable de l'empoisonnement des catalyseurs à base de platine pour piles à combustibles ainsi que la réduction de l'oxygène moléculaire. Les résultats obtenus montrent que le support polypyrrole ne reste pas inactif par rapport à ces deux réactions.

The dispersion of the particles is advantageous because it contributes to a better use of catalytic material and allows a reduction in the mass of material. This work relates to the modification of conducting polymers, synthesized by chemical polymerization method, with nanoparticles produced by the carbonyl chemical route. These modified polymers, are initially characterized by various physicochemical (DRX, TEM,...) and electrochemical methods. Then they are seats of several key reactions such as the oxidation of the CO which poisons catalysts for fuel cells as well as the reduction of molecular oxygen. It was observed that the the nature of matrix to support platinum nanoparticles strongly influences their electrochemical activity. The variation of the PPy/C ratio in composite materials determines the so-called substrate effect for electrocatalysis.

العمل المقدم في إطار هذه الدراسة تتمثل بتثبيت بصفة متجانسة جزيئات جد صغيرة (nanoparticules) من البلاتين في طبقة من البوليبيرول (PPy). هذه الجزيئات من البلاتين ذو قطر لا يتعدى 3 نانومتر قد تم اصطناعها بالطريقة الكربونيلية.

مختلف الأجسام قد تم تمييزها و دراستها بوسائل فيزياءوكيميائية (DRX ,MET...) ثم بالطرق الالكتروكيميائية.

أخيرا هذه الحوافز الكهروكيميائية قد استعملت كمقر لبعض التفاعلات الكيميائية مثل أكسدة أحادي أكسيد الكربون و إرجاع الأكسجين.