

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génies des procédés
Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : **Génies Electrochimiques**

Par

M^{me} : HAKIMI Nesrine

Épouse

MERTANI

THEME

**Elaboration et caractérisation d'un matériau d'électrode composite:
«Polymère complexant- cobalt», Application en électrocatalyse**

Soutenu le : 01/07/2009 devant un jury composé de :

Pr. R. FITAS	Prof. à l'université de sétif	Président
Dr. A. ZOUAOUI	M.C à l'université de sétif	Rapporteur
Pr. T. DOUADI	Prof. à l'université de sétif	Examineur
Dr. E. BENTOUHAMI	Docteur à l'université de sétif	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de croissance et caractérisation de nouveaux semi conducteurs que dirige le professeur Ameer ZEGADI, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas de Sétif. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes remerciements les plus sincères vont au docteur Ahmed ZOUAOUI qui a initié et dirigé la recherche avec beaucoup de patience et une compétence professionnelle remarquable. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir permis de terminer ce mémoire dans de bonnes conditions.

Je suis très honoré par la présence, dans le jury, de Monsieur Rachid FITAS, Professeur à l'Université de Sétif, je le remercie d'avoir accepté et d'en être le président. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens également à remercier les membres du jury, Monsieur Tahar DOUADI, Professeur à l'Université de Sétif et Monsieur Embarek BENTOUHAMI, docteur à l'Université de Sétif d'avoir accepté de participer et de juger ce travail.

Je remercie également à toute l'équipe du laboratoire de croissance et caractérisation de nouveaux semi-conducteurs particulièrement Monsieur H. BENAMRANI et N. BOUDISSA pour leur bon esprit de travail d'équipe,

Mes meilleures salutations sont adressées à tout le personnel administratif, technique. Aussi, je remercie tous mes collègues pour leur soutien moral, et à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

A mes chers parents.

A ma belle famille.

A toute ma famille.

A mon époux.

Table de matière

INTRODUCTION.....	01
 Chapitre I 	
Généralités sur les polymères conducteurs et les électrodes modifiées	
I- Introduction.....	02
II- GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS	
II-1- Historique.....	02
II-2- Type de polymère conducteur	03
II-2-1- Polymère conducteur électronique	03
II-2-1- a- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	03
II-2-1- b- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	03
II-2-2- Polymères conducteurs ioniques	04
II-3- Les catégories de monomères susceptibles d'être électropolymérisés	04
II-3-1- Les dérivés benzéniques substitués	04
II-3-2- Les complexes organométalliques	04
II-3-3- Les dérivés hétéroaromatiques	05
II-4- Le polypyrrole et ses dérivées	06
II-4-1- Intérêt du polypyrrole.....	06
II-4-2- Electropolymérisation du pyrrole et ses dérivées.....	06
II-4-3- Mécanisme d'électropolymérisation en solution organique.....	07
II-4-3- Stabilité électrochimique du polypyrrole.....	09
II-5- Applications des polymères organiques	09
II-5-1- Lutte contre la corrosion.....	09
II-5-2- Applications optoélectroniques.....	10
II-5-3- Conversion Photovoltaïque	10
II-5-4- Batteries rechargeables	11
III-GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION	
III-1- Définition	11
III-2- Caractéristiques principales des métaux de transition	11
III-3- Généralité sur le cobalt	12

III-3-1- Sa découverte	12
III-3-2- Son nom.....	12
III-4- Propriétés du Cobalt.....	12
III-4-1- Propriétés physico-chimique.....	12
III-4-2- Propriétés thermiques et thermodynamiques.....	12
III-4-3- Potentiels de réduction	13
III-5- Comportement du Cobalt.....	14
III-6- Utilisations du cobalt.....	15
IV- ELECTRODES MODIFIEES	
IV-1- Définition et historique	16
IV-2- Techniques de la préparation d'électrodes modifiées	16
IV-2-1- Electrode modifiée formée par dépôt métallique	16
IV-2-2- Electrode modifiées par des films de polymère.....	17
A- Dépôt d'un film de polymère préformé.....	17
B- Polymérisation sous plasma	18
C- Dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode par électropolymérisation d'un monomère.....	18
D- Electrodes modifiées par incorporation des microparticules métalliques dans les films de polymères	18
D-1- Réduction après une étape d'échange d'ions	18
D-2- Réduction électrochimique directe	19
IV-3- Application des électrodes modifiées	19
IV-3-1- Electroanalyse et électrosynthèse	19
IV-3-2- Electrocatalyse Redox.....	19
IV-3-3- Les principaux types de la catalyse électrochimique	21
A- Pour un système homomédiateur	21
B- Pour un système hétéromédiateur.....	21
V- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE SUR ELECTRODES MODIFIEES	
V-1- Généralités	22
V-2- Exemples d'hydrogénation électrocatalytique sur EM	24
V-2- 1-Electrode métallique	24
V-2- 2-Electrode en nickel/nickel de Raney et cuivre/ cuivre de Devarda	24

V-2- 3- Electrode de type Carbone/polymères, métaux nobles	26
V-2- 4-Hydrogénation électrocatalytique sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)- métal noble.....	26

Chapitre II

Description des techniques expérimentales

I- PRODUITS CHIMIQUES	29
I-1- Solvants et électrolytes support.....	29
I-2- Réactifs utilisés	29
II- CELLULES DE MESURE ET ELECTRODES	29
III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	30
III-1- TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	30
III-1-1- Voltampérométrie cyclique	30
1- Définition de la méthode	30
2- Description de la méthode	31
3- Principes de la technique	31
4- Avantages de la voltampérométrie	33
III-1-2- La chronocoulométrie	33
1- Principe de la chronocoulométrie	33
2- Avantages de la chronocoulométrie	35
III-2- TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....	35
III-2-1- Spectroscopie d'impédance	35
1- Définitions et principe.....	35
2- Différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte.....	38
3- Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique.....	42
4- Avantages.....	45

Chapitre III

Etude électrochimique et spectroscopique du matériau composite

I- TECHNIQUE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYMERE COMPLEXANT DES MICROPARTICULES DE METAUX DE TRANSITION.....	46
--	----

II- ELECTROPOLYMERISATION DE L'ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE.....	48
II-1- Effet de la quantité d'électricité sur l'épaisseur du film de polymère.....	51
III- INCORPORATION DU COBALT DANS LE POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE].....	52
III-1- Comportement électrochimique du cobalt sur électrode de carbone vitreux.....	52
III-1-1- Etude en milieu de sodium.....	52
III-1-2- Effet de la quantité de charge passée sur la quantité de cobalt déposé.....	54
III-1-3- Etude en milieu de chlorure de potassium.....	55
III-1-4- Effet de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition du cobalt.....	56
III-2- Comportement électrochimique du cobalt sur électrode de platine.....	59
III-3- Electrodeposition direct du cobalt sur une électrode modifiée par un film de polymère.....	60
III-4- Incorporation du cobalt par complexation et électroréduction dans le film de polymère sur carbone vitreux.....	62
III-4-1- Etude électrochimique sans rinçage de l'électrode.....	63
III-4-2- Etude électrochimique après rinçage de l'électrode.....	64
III-4-2- Etude de la dissolution du cobalt déposé par complexation et électroréduction...	65
III-5- Incorporation du cobalt par complexation et électroréduction dans le film de polymère sur platine.....	66
III-6- Etude comparative de la réduction du cobalt sur différentes électrodes	66
III-7- Etude comparative du cobalt sur une électrode de carbone vitreux et de platine.....	68
IV- EFFET DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA COMPLEXATION DU COBALT.....	69
IV-1- Influence de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque].	69
IV-2- Influence de la durée de trempage.....	70
IV-3- Influence du pH de la solution de complexation.....	71
IV-3- Influence de la concentration du milieu complexant.....	72
V- CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....	74
V-1- Sur une électrode de carbone vitreux.....	74
V-2- Sur une électrode de platine.....	77

V-3- Effet de l'épaisseur du film de polymère et du cobalt sur les propriétés électrique..	78
V-4- Effet du nombre d'incorporation sur les propriétés électrique du matériau.....	80
VI- APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES EN ELECTROCATALYSE....	81
CONCLUSION.....	83
REFERENCES.....	85

INTRODUCTION

L'intérêt particulier du contrôle de la réaction qui se déroule à l'interface électrode – électrolyte est l'amélioration de la réactivité et de la sélectivité d'une réaction électrochimique. La modification de la surface d'électrodes par des films de polymères contenant des particules métalliques est une technique efficace pour élaborer des électrodes modifiées présentant des propriétés électrocatalytiques spécifiques et permettre d'orienter fortement les propriétés électrochimique des réactions qui se déroulent à l'interface de ses électrodes. Au cours de ces dernières décennies, des études ont été effectuées pour la mise au point de nouvelles électrodes modifiées pour des applications en électrocatalyse. C'est dans ce cadre que nous allons apporter notre contribution.

Le but recherché dans notre étude est la préparation et la caractérisation de nouveau matériau d'électrode composite carbone ou platine/poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-cobalt°, basée sur l'incorporation de microparticules de cobalt dans des films de polymère ayant des propriétés complexantes très importantes grâce aux groupements carboxyliques présent dans la structure du polymère.

Le premier chapitre ce mémoire est un rappel bibliographique sur les polymères organiques conducteurs conjugués notamment le polypyrrole et ses dérivés, les propriétés physico-chimiques du cobalt et leurs applications et la préparation des électrodes modifiées par des films de polypyrrole fonctionnalisés et leur divers applications et en particulier en hydrogénation électrocatalytique de composés organiques.

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à la description des différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées telles que la voltampérométrie cyclique, la coulométrie et la spectroscopie d'impédance. Les produits chimiques, les électrodes, la cellule électrochimique et les techniques utilisées sont décrits aussi dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux concernant le dépôt du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur une électrode de carbone vitreux ou de platine par électropolymérisation du monomère puis l'inclusion des microparticules du cobalt par complexation et électroréduction. Enfin, l'étude a été étendue à la caractérisation de ces électrodes modifiées par des techniques d'analyse électrochimiques, spectroscopiques et électronique.

Chapitre I

Généralités sur les polymères conducteurs et les électrodes modifiées

I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons des notions générales sur les polymères organiques conducteurs, les semi-conducteurs, les métaux de transition et les électrodes modifiées leur applications suivie de quelques définitions et notions générales sur les métaux de transition tel que le cuivre. Nous clôturons ce chapitre par une description des techniques d'élaboration des électrodes modifiées et leurs domaines d'applications comme l'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques insaturés.

II - GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

II - 1- Historique

L'une des révolutions de l'industrie du XX^{ème} siècle a été la découverte des matériaux plastiques dit polymères, obtenus par enchaînement d'unité structurellement identiques appelé monomères, Tout en offrant une résistance et une plasticité souvent comparables à celles des métaux.

En 1862, Letheby ^[1, 2] a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine. Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool, et les solvants organiques. Des expériences antérieures, portant sur des études analytiques ont été réalisées par Goppelsroeder ^[3], des oligomères ont été formés par oxydation de l'aniline.

La première synthèse électrochimique d'un film de polymère a été effectuée en 1968 par Dell. Olio et ses collaborateurs ^[4]. Ils ont remarqué, la formation d'un film blanc fragile de polypyrrole sur l'électrode de platine durant l'oxydation anodique du pyrrole, dans l'acide sulfurique dilué.

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

En 1977, Heeger et Mac Diarmid ^[5, 6], ont montré que le dopage d'un polymère par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10.

En 1979 Diaz et ses collaborateurs ^[7], ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole (ppy) ayant une grande conductivité électrique (100 s/cm). Le réactif se polymérise sur l'électrode de platine lors de l'oxydation anodique du monomère dans l'acétonitrile.

II-2- Type de polymères conducteurs

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

II-2-1- Polymère conducteur électronique

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

II-2-1- a- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par les charges des particules introduites ^[8,9].

II-2-1- b- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (figure1).

Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique ^[10].

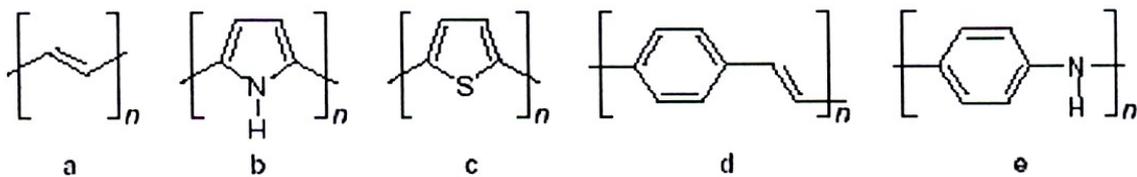


Figure 1: structure conjuguée des PCI, avec (a) : polyacétylène, (b): polypyrrole,

(c): polythiophène, (d): polyphénylène vinylène et (e): polyaniline.

II-2-2- Polymères conducteurs ioniques

Il existe un moyen d'assurer la conduction électrique par des ions nobles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères / sels.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules ^[8].

II -3- Les catégories de monomères susceptibles d'être électropolymérisés

Les trois catégories de monomères susceptibles d'être électropolymérisés sont les dérivés benzéniques substitués, les complexes organo-métalliques (de fer et de ruthénium en particulier) et les dérivés hétéroaromatiques

II -3-1- Les dérivés benzéniques substitués

Leur formule générale est représentée dans la figure 2, ces monomères sont connus depuis de nombreuses années, surtout pour leur excellente stabilité aux conditions environnantes et pour leurs propriétés électrochromes. A titre d'exemple, on peut citer la polyaniline. Elle a un pouvoir protecteur assez faible vis-à-vis de la corrosion de substrats d'acier doux. De plus, les propriétés mécaniques de ce polymère sont faibles (fragilité). En revanche, il est possible d'améliorer ces dernières par formation de copolymères.

Par contre, il semble que les revêtements de polyoxyphénylène permettent une bonne protection contre la corrosion grâce à leur forte adhérence à l'acier doux ^[11.12.13].

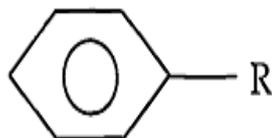


Figure 2 : Formule générale des dérivés benzéniques substitués où R représente le radical caractéristique du dérivé

II -3-2- Les complexes organométalliques

Les complexes organométalliques sont une combinaison d'un métal et de ligands organiques. Ils sont préparés en solution organique à cause de leur insolubilité dans l'eau (figure 3) ^[14].

Les polymères obtenus à partir de ces complexes sont principalement utilisés pour la formation de membranes et ils sont la base de procédures analytiques de détection sélective [14.15.16.17].

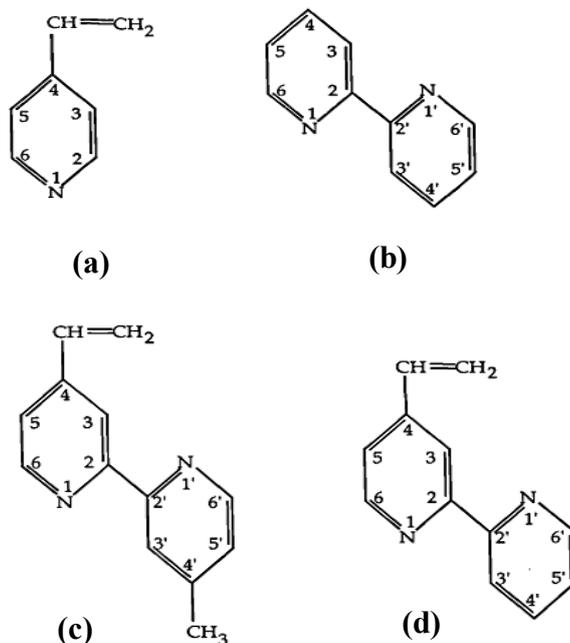


Figure 3 : Formule des complexes organométalliques où (a) : 4-vinylpyridine ; (b) 2,2'-bipyridine ; (c) :4-vinyl-4'méthyl-2,2'-bipyridine et (d) : 4-vinyl-2,2'-bipyridine.

II -3-3- Les dérivés hétéroaromatiques

Parmi les composés hétérocycliques insaturés à cinq atomes, les plus connus sont le furanne, le thiophène et le pyrrole. Ces composés sont des analogues du cyclopentadiène qui a la structure chimique représentée dans la figure 4.

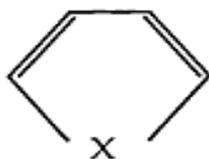


Figure 4 : Structure de cyclopentadiène où $X=CH_2$

Les polymères obtenus sont des semi-conducteurs quand ils sont sous forme oxydée. Ils ont des propriétés électrochromes et peuvent aussi être utilisés comme catalyseurs.

Le thiophène présente l'inconvénient d'être très peu soluble dans l'eau. De plus, l'eau inhibe son processus d'électropolymérisation.

II -4- Le polypyrrole et ses dérivées

II -4- 1- Intérêt du polypyrrole

Les électrodes sélectives aux ions ^[18,19], le dosage de produits chimiques ou de médicaments (relâchement temporisé), la stabilisation par revêtement des substrats photoactifs contre la corrosion, les films antistatiques transparents, ... ne sont que quelques exemples parmi les nombreux usages possibles du polypyrrole ^[18]. Les propriétés électroactives du polypyrrole sont inhérentes à la structure π du polymère ^[20]. Certains dérivés ont aussi une action électrocatalytique sur la réduction du CO₂ ou de NO₃.

Des microélectrodes modifiées au polypyrrole peuvent être utilisées pour la détection des ions Ag⁺ ^[21]. Une électrode modifiée par un dépôt polypyrrolique contenant des complexes mono (bipyridyle) de rhénium permet la réduction électrocatalytique du CO₂. L'électrode a une meilleure stabilité que celle du catalyseur seul (Re(bpy)(CO)₃Cl) ^[22].

II -4- 2- Electropolymérisation du pyrrole et ses dérivées

Les avantages de l'électropolymérisation sont la possibilité de former des films de polymères déposés directement sur une surface métallique et de pouvoir contrôler leur épaisseur par le contrôle du potentiel, du courant et du temps de dépôt. Les films produits sont homogènes et structurés.

L'électropolymérisation du pyrrole et de certains dérivés N-substitués de pyrrole a démontré la facilité de l'approche électrochimique pour fabriquer des polymères conducteurs. Un avantage majeur de ce type d'approche sur les méthodes chimiques classiques est la production en une étape de matériau polymérique sur une surface d'électrode de platine et la possibilité de peler les films de cette électrode. De plus, un large choix de contre-anions, disponibles à partir de divers électrolytes, permet une variation aisée des propriétés des films de polymère. Par exemple, avec différents contre-ions, les polypyrroles peuvent avoir des conductivités électriques qui peuvent varier de cinq ordres de grandeur ^[23,24].

L'intérêt est la possibilité de modifier les propriétés du polymère par modification du pyrrole monomère avec un substituant en position β . De tels substituants, s'ils sont appropriés, peuvent introduire un effet attracteur-répulseur sur les électrons n , effet qui pourrait modifier le caractère électrochimique des films de polypyrrole correspondants. Mais la substitution β des polypyrroles est difficile par synthèse et peu de données sont donc disponibles (sauf pour le poly (3-méthylpyrrole)) ^[23].

II -4- 3- Mécanisme d'électropolymérisation en solution organique

Le mécanisme d'électropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque est basé sur la propriété du monomère qui peut être adsorbé par électropolymérisation à la surface d'une électrode en solution organique. Les films sont obtenus par électropolymérisation anodique d'un monomère dont le potentiel d'oxydation est de l'ordre 1 à 1.2 V/ ECS, en milieu organique ou aqueux du pyrrole et de ses dérivés. Il a été montré que cette polymérisation se fait selon le mécanisme décrit dans le schéma 1 ^[25].

Des études récentes tendent à confirmer le mécanisme proposé par les électrochimistes, il s'agit de la formation de radicaux-cations par oxydation du monomère à l'électrode suivie de leur couplage et leur réaromatisation par déprotonation pour conduire au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère. Ce qui permet l'allongement de la chaîne ^[26]. La délocalisation des électrons π qui accompagne cet allongement de la chaîne a pour conséquence une diminution du potentiel d'ionisation des molécules. Les chaînes en croissance sont donc constamment présentes dans leur état oxydé conducteur.

Des calculs d'orbitales moléculaires ont montré que, pour des raisons de symétrie, le couplage des radicaux-cations est largement plus favorable que l'attaque de molécules neutres ^[27]. L'utilisation de pièges de radicaux permet de vérifier l'absence de radicaux $\bar{0}$ dans le milieu réactionnel, et donc de conclure que la déprotonation est postérieure au couplage ^[28].

Le film de polymère peut être réversiblement cyclé entre un état oxydé (forme conductrice) et un état réduit (forme neutre isolante) ; (schéma 2). Pour maintenir l'électroneutralité, les contre ions de l'électrolyte diffusent dans le film polymérique durant la charge et la décharge ^[25].

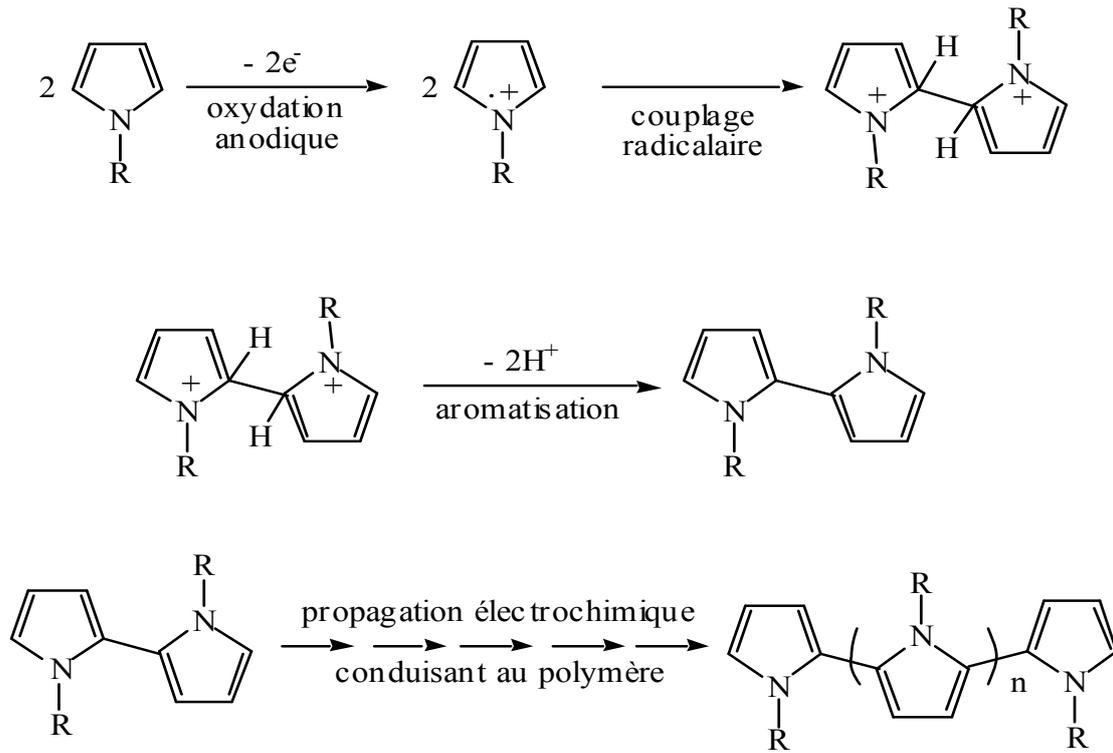


Schéma 1 : Mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole substitué

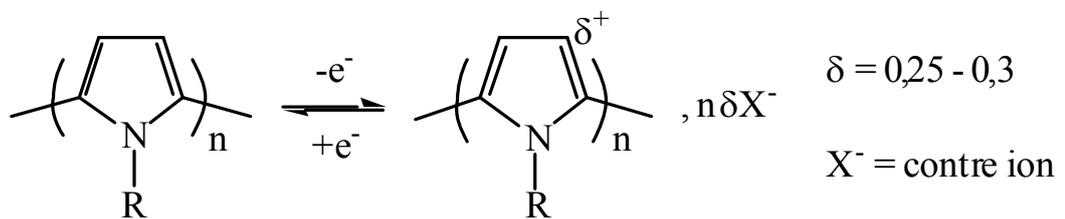
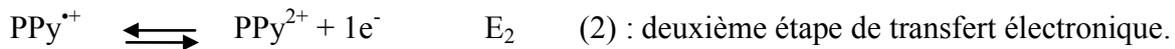
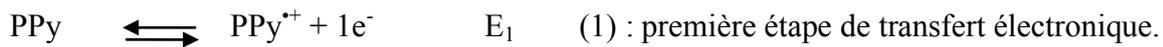


Schéma 2 : Mécanisme redox du polypyrrole substitué

Pour un milieu de référence (acétonitrile avec du perchlorate de lithium dans le cas actuel), les trois espèces ont leurs propres domaines de stabilité sur l'échelle de potentiel régie par les réactions redox 1 et 2. Ceci est illustré au moyen de changement d'absorbance suivant la relaxation du système après que le transfert de charge effectué lors des expériences de chronoabsorptométrie. Les réactions 1 et 2 sont caractérisées par les potentiels standards apparents E_1 et E_2 . Il est à noter, que la cinétique des réactions 1 et 2 n'est pas limitée par la constante de transfert de charge électronique mais par le transfert de masse dans le film (diffusion ionique). La réaction 3 est caractérisée par la constante d'équilibre :

$$K = k_2/k_1 = [\text{PPy}] [\text{PPy}^{2+}] / [\text{PPy}^{*+}]^2 \text{ avec } \log(K) = (E_2 - E_1)nF/RT.$$



II -4- 3- Stabilité électrochimique du polypyrrole

Une corrélation entre la stabilité des polymères conducteurs, tels que le polypyrrole, la polyaniline, et le polythiophène, et leur potentiel d'électrode a été récemment décrit [29]. La stabilité électrochimique du PPy et PTh aux différents potentiels redox dans une solution aqueuse a été analysée. Les réactions reliées à la dégradation de la conductivité dans l'air ont été attribuées à une réaction d'hydrolyse pour le polypyrrole et à une réaction de réduction pour le polythiophène. Cependant, le mécanisme de cette instabilité (dégradation) a été très peu mentionné dans la littérature.

II – 5 - Applications des polymères organiques

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des matériaux qui restent encore appliqués dans différents domaines industriels courants. On peut citer :

II - 5 - 1- Lutte contre la corrosion

La réalisation de surfaces métalliques revêtues de film organique présente un grand intérêt dans de nombreux domaines, en particulier pour la fabrication de prothèses ou dans le cadre de la protection anticorrosion. Ce type d'application nécessite la synthèse d'un matériau composite stable, dont l'interface métal-polymère est suffisamment résistante pour répondre à des sollicitations multiples.

Des travaux sur la protection des métaux contre la corrosion par des polymères ont été effectués comme l'électropolymérisation des phénols sur des substrats tels que le fer, le cuivre ou le zinc en milieu hydro-alcoolique, acide ou basique^[30]. Cependant, le caractère isolant du PPO a conduit à des films relativement poreux et peu épais (épaisseur inférieure à 1 μm), limitant de ce fait l'efficacité de la protection contre la corrosion.

II - 5 – 2- Applications optoélectroniques

Les polymères conjugués (semi-conducteurs), de part leur nature de macromolécule et leurs propriétés optoélectroniques, ont ouvert un vaste champ d'applications novatrices que l'on pourrait regrouper sous le terme « d'électronique plastique ». Ceci laisse présager de l'émergence, dans un futur proche, de technologies révolutionnaires comme par exemple le développement d'écrans totalement flexibles ou de peintures photovoltaïques. Cependant, la mise en œuvre de tels polymères s'avère souvent délicate. En effet, les polymères conjugués sont peu solubles et souvent immiscibles avec d'autres composées organiques. Les propriétés optoélectroniques du matériau dépendent généralement de sa morphologie dont le contrôle à l'échelle nanométrique constitue un verrou technologique à franchir.

L'une des voies prometteuses pour contrôler la morphologie de tels matériaux, est d'utiliser des copolymères à blocs. Ces derniers sont capables, par auto-assemblage, de générer des nano-structures bien adaptées aux fonctions optoélectroniques. L'incompatibilité des deux blocs est à l'origine de cette micro-séparation de phase. En jouant avec la composition on peut ajuster la morphologie. Ces mêmes copolymères peuvent également être utilisés comme compatibilisants afin de mélanger intimement deux homopolymères fortement incompatibles. Les performances de dispositifs photovoltaïques (ou électroluminescents) à base de tels matériaux devraient surpasser celles obtenues sans contrôle de la morphologie (simple mélange des composés organiques actifs) tout en leur conférant des propriétés mécaniques intéressantes (souplesse, cohésion ...).

II - 5 - 3- Conversion Photovoltaïque

Les semi-conducteurs organiques, polymères et petites molécules pi-conjuguées, sont des matériaux qui peuvent présenter des propriétés optiques et électroniques intéressantes pour des applications dans les domaines de la microélectronique ou de la production d'énergie. Ces matériaux présentent en outre l'avantage de pouvoir être déposés sur des substrats flexibles et légers. Depuis la découverte du transfert de charge photo-induit dans les composites à bases de polymères pi-conjugués et de fullerène C₆₀, les recherches visant à

développer de nouveaux matériaux polymères adaptés pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques n'ont cessées de croître. C'est dans ce contexte que de nouveaux copolymères ont été développés, à base notamment de fluorénone et de thiophène, qui présentent des domaines d'absorption optimisés pour collecter les photons dans le domaine visible du spectre solaire. Les niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) de ces systèmes peuvent également être adaptés par le biais de substitution pour permettre une dissociation des excitants efficaces en présence d'accepteurs tels que des dérivés de fullerène C₆₀ (PCBM). En jouant sur la régiorégularité de la chaîne il est possible d'obtenir des macromolécules qui présentent une meilleure organisation, ce qui est favorable à un bon transport des charges à travers la couche active des dispositifs.

II - 5 - 4-Batteries rechargeables

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

III-GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

III-1- Définition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés, ils semblaient qu'ils assument la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïde).

III-2- Caractéristiques principales des métaux de transition

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbital *d* incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitaux *d* se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons (ligands).

Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2S du ligand, avec des orbitaux vides du métal ^[31].

III-3- Généralité sur le cobalt

III-3-1- Sa découverte

Le cobalt a été découvert en 1735 par G. Brandt dans des minéraux de bismuth. En 1780, il a été isolé sous forme métallique par T. O. Bergman. Par ailleurs, des composés de cobalt ont déjà été utilisés dans l'Antiquité par les Egyptiens, par les Grecs et par les Romains pour colorer le verre en bleu. En Perse, on a trouvé un collier garni avec des perles en verre de couleur bleue datant de 2250 avant Jésus-Christ.

III-3-2- Son nom

Il est dérivé du nom attribué aux "esprits de la montagne" dans l'ancienne Allemagne, les Kobolden. La production du métal à partir des minerais de cobalt, dont l'aspect est exactement identique à celui des minerais de cuivre ou d'argent semblait impossible à réaliser sur la base du procédé de production primitif. Les montagnards et les mineurs pensaient que cette impossibilité était due à l'opposition manifestée par les mauvais esprits (de la montagne). Plus tard, le mot s'est altéré en cobalt et a été latinisé en cobaltum.

III-4- Propriétés du Cobalt

III-4- 1- Propriétés physico-chimique

Le cobalt est un métal gris bleu brillant, dur et ductile. Sa surface ne réagit pas au contact de l'air, Il peut réagir avec des acides dilués. Il précède le Rhodium et l'Iridium dans le sou groupe B₇ de la 9^{ème} colonne du tableau périodique des éléments ^[32].

III-4- 2- Propriétés thermiques et thermodynamiques

Les propriétés thermiques et thermodynamiques du cobalt sont représentées dans le tableau 1

Tableau 1 : les différents paramètres thermiques et thermodynamiques ^[33,34].

Point de fusion	1768 K (1495 °C)
Point d'ébullition (sous 1.013 Pa)	2648K (2375 °C) à 3823K (3550 °C)
Température critique	5400K (5127 °C)
Enthalpie de fusion	15.2 KJ/mole
Enthalpie d'évaporation	382.4 KJ/mole
Enthalpie d'atomisation	423.082 KJ/mole
Coefficient de dilatation linéaire à la température ambiante	12.5x10 ⁻⁶ / °C
Coefficient de dilatation linéaire à la température de transformation	14.2x10 ⁻⁶ / °C

III-4- 3- Potentiels de réduction

Tableau 2 : Les différents potentiels des demis- réactions de réductions du Cobalt ^[34].

Demis réactions	E°(V)
$\text{Co}^{3+} + e^{-} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.808
$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Co}_{(s)}$	-0.277
$\text{Co}_3\text{O}_4_{(s)} + 8\text{H}^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+2.110
$\text{Co}_2\text{O}_3_{(s)} + 6\text{H}^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.750
$\text{Co}(\text{OH})_2_{(s)} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Co}_{(s)} + 2\text{OH}^{-}$	-0.730
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^{-} \longrightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	-0.100
$\text{CoO}(\text{OH})_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + e^{-} \longrightarrow \text{Co}(\text{OH})_2_{(s)} + \text{OH}^{-}$	-0.170

III-5- Comportement du Cobalt

Le cobalt est insoluble dans l'eau froide ou chaude. Dans les rivières, lacs, estuaires ou eaux marines, le cobalt est adsorbé en grande quantité par les sédiments. On le retrouve également précipité sous forme de carbonate ou d'hydroxyde, ou bien avec les oxydes des minéraux présents. L'adsorption ou la complexation avec des substances humides est également possible, mais dépend des facteurs environnementaux comme le pH. En effet, le pH du milieu a une influence sur la distribution du cobalt (plus le pH est élevé, plus le cobalt est complexé et en particulier avec des carbonates, aux dépens du cobalt libre). L'adsorption du cobalt par les sédiments augmente aussi avec le pH. Un milieu acide favorise le cobalt sous forme libre ;(schéma 3).

La présence des polluants organiques dans le milieu aquatique modifie également la distribution des espèces du cobalt. Les quantités de cobalt adsorbé sur les sédiments diminuent au profit du cobalt dissous et du cobalt précipité ou co-précipité quand la concentration en matière organique augmente [35].

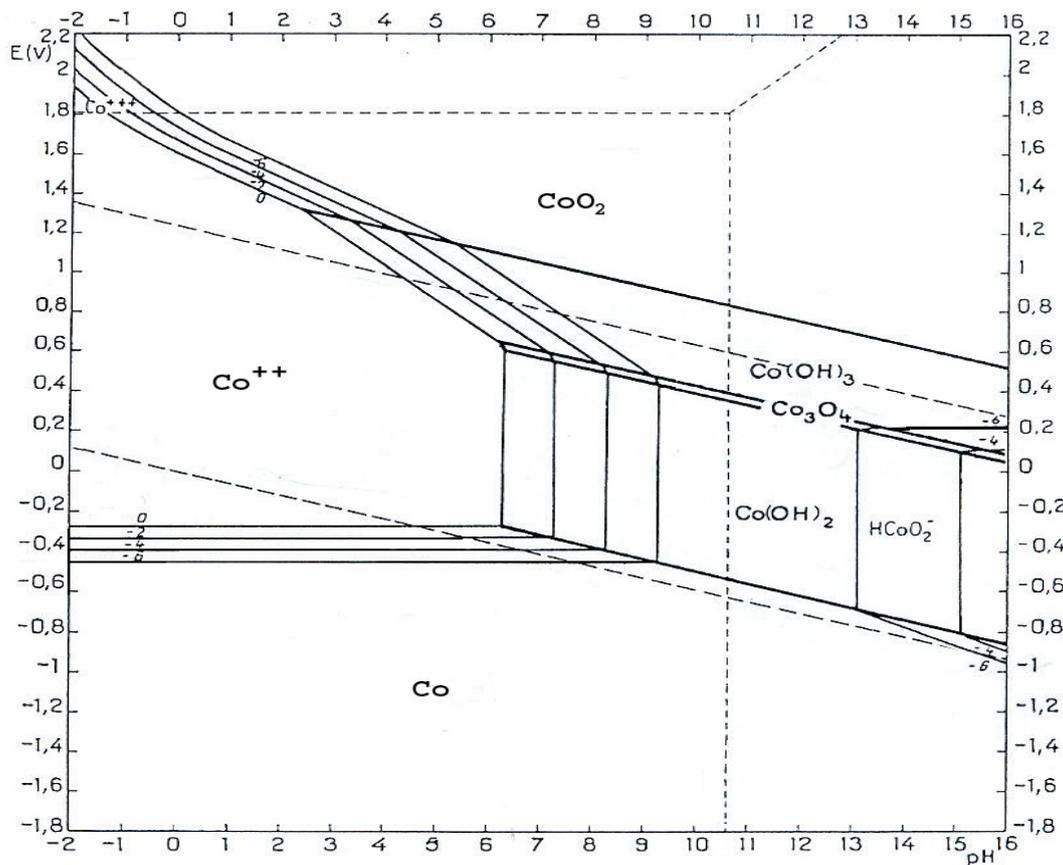


Schéma 3 : Diagramme d'équilibres tension-Ph du système cobalt-eau [36].

Le cobalt est fortement et rapidement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que sur les argiles et la matière organique. La distribution dans les sols est très dépendante de la formation d'oxydes de fer et de manganèse. En moyenne, près de 80 % du cobalt dans les sols serait associé à des oxydes de manganèse. L'adsorption sur les oxydes de manganèse est un phénomène qui se renforce encore avec le temps, surtout si le milieu est oxydant. Les argiles les plus impliquées dans l'adsorption du cobalt sont les montmorillonites et les illites. Ces mêmes argiles peuvent relarguer le cobalt assez facilement.

Plusieurs paramètres influencent la capacité d'adsorption du cobalt par les sols, à savoir la teneur en cobalt, en manganèse, en argile, le pH et le potentiel redox.

Les sols les plus acides sont ceux qui adsorbent le moins le cobalt, tandis que l'adsorption est maximale pour un pH compris entre 6 et 7. Dans des environnements acides et oxydants, le cobalt est sous forme trivalente, souvent associé au fer et relativement mobile. La diminution du potentiel redox peut entraîner un relargage conséquent du cobalt fixé sur les oxydes de fer et de manganèse.

Le cobalt n'est pas volatil, il est émis dans l'atmosphère uniquement sous forme de particules. Ces particules seraient principalement constituées d'oxydes de cobalt. Le transport du cobalt dans l'air dépend de la taille, de la forme, de la densité des particules et des conditions météorologiques. Les particules les plus grossières (diamètre aérodynamique supérieur à 2 μm) se redéposeront dans un rayon de 10 kilomètres autour de leur point d'émission, alors que les particules les plus fines pourront parcourir des distances beaucoup plus importantes (plusieurs centaines de kilomètres) ^[35].

III- 6- Utilisations du cobalt

Il est employé dans la fabrication d'aimants permanents, de métaux réfractaires, de pigments pour le verre et les céramiques, de siccatifs et des pigments dans l'industrie des peintures et des vernis, de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux. Il est également utilisé comme catalyseur en chimie organique.

Le chlorure de cobalt sert à fabriquer des encres sympathiques. Il est employé comme indicateur d'humidité, comme additif alimentaire et comme fertilisant agricole. Il est également utilisé en galvanoplastie, dans les peintures sur verre, en chimie pour absorber l'ammoniac, dans l'industrie pharmaceutique pour la production de vitamine B12 et dans la préparation de catalyseurs ^[35].

IV - ELECTRODES MODIFIEES

IV -1- Définition et historique

L'électrodes modifiées (EM) est réalisée par la modification d'électrodes classiques (métaux nobles, oxydes conducteurs, et semi-conducteurs) par l'immobilisation irréversible d'espèces chimiques à leur surface, dont le but d'améliorer la réactivité et surtout la sélectivité des réactions électrochimiques qui s'effectuent à l'interface électrode – électrolyte, et donc possèdent des propriétés spécifiques chimiques, électrochimiques et catalytiques des espèces adsorbées ou fixées à leur surface.

Les premières recherches sont réalisées par Lane et Hubbard en 1973 ^[37], qui ont démontré la modification du comportement électrochimique d'une électrode de platine (Pt) sur laquelle étaient adsorbés des dérivés éthylénique.

En 1975 ^[38], Miller a démontré la possibilité de réaliser des électrosynthèses sterosélectives en modifiant une électrode de carbone par fixation à sa surface, un groupement actif, à la même époque, Murray ^[39], a développé un nouveau procédé qui consiste à créer par silanisation des liaisons covalentes entre les atomes de surface de l'électrode et l'espèce à fixer.

Depuis la fin des années soixante dix, cette technique de modification est très développée, elle est basée sur le dépôt de multicouches de réactif à la surface de l'électrode. Cette opération est généralement réalisée par l'adsorption de films de polymères à la surface des électrodes, ce qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle ^[40].

IV -2- Techniques de la préparation d'électrodes modifiées

IV -2-1- Electrode modifiée formée par dépôt métallique

Un groupe de chercheurs dont D. Pletcher en 1986 ^[41.42.43], remplaceront le nickel de Raney par une électrode de carbone vitreux sur laquelle ils déposèrent du nickel métallique par voie électrochimique. Il est à signaler que tout au long de la réaction d'hydrogénation, le renouvellement de la couche de nickel qui se déroule en même temps est constant, ainsi que la reproductibilité de la surface active de l'électrode qui se fait par un dépôt uniforme du nickel, ce qui présente un grand avantage pour la réalisation de cette nouvelle électrode.

IV -2-2- Electrode modifiées par des films de polymère

L'immobilisation irréversible d'espèces chimiques à leur surface permet de réaliser des électrodes modifiées. Les supports organiques utilisés dans la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont soit préalablement formés ou formés in-situ par électropolymerisation d'un monomère.

Un grand nombre de méthodes a été utilisé pour la préparation des électrodes modifiées. Les méthodes principales de la modification de la surface de l'électrode classique sont l'adsorption chimique, la formation de liaisons covalentes entre le réactif et les atomes de surface de l'électrode et le dépôt d'un film de polymère ^[44.45]. Cette dernière peut être réalisée soit en déposant sur l'électrode un polymère préalablement synthétisé par voie chimique (polymère préformé), soit en polymérisant un monomère à la surface de l'électrode par électrochimie ou sous plasma.

A- Dépôt d'un film de polymère préformé

Cette technique consiste à modifier la surface de l'électrode par :

- Un film de polymère préalablement synthétisé par voie chimique,
- Trempage de l'électrode dans une solution de polymère,
- Dépôt est séchage d'une goutte de solution de polymère à la surface de l'électrode.

Ce dernier reste fixé par adsorption à la surface de l'électrode s'il n'est pas ou faiblement soluble dans le solvant d'étude.

Cette méthode a été utilisée par exemple pour le dépôt d'un film de poly 4-vinylpyridine (PVP) sur une électrode de graphite. L'électrode modifiée est plongée dans une solution à 0,5% de PVP dans le méthanol. Le film de polymère n'est pas électroactif mais des centres rédox peuvent être introduits par complexation. La coordination des fonctions pyridines du film par le complexe Ru^{III} (EDTA) (H_2O) donne à ce polymère l'électroactivité du complexe Ru^{III} (EDTA) (pyridine).

Le dépôt d'un polymère peut être facilité si une forme oxydée ou réduite du polymère est peu soluble. L'électroprécipitation a été appliquée au dépôt de polyvinylferrocène sur une électrode de platine ^[46]. Si le polyvinylferrocène est soluble dans le dichlorométhane, sa forme oxydée (polyvinylferricinium) est peu soluble dans ce milieu. Lorsqu'on oxyde le polymère, cette forme peu soluble précipite à la surface de l'électrode.

B- Polymérisation sous plasma

Le dépôt d'un film de polymère peut être également obtenu par électoprécipitation, lorsqu'une de ses formes (oxydée ou réduite) est insoluble, comme dans le cas du poly (vinyl-ferrocene) [47]. Elle est cependant souvent trop destructrice et nécessitant un monomère volatil.

C- Dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode par électropolymérisation d'un monomère

Cette technique est actuellement l'une des méthodes les plus développées. L'électropolymérisation consiste à induire électrochimiquement la polymérisation d'un monomère. Le polymère insoluble ainsi formé se déposant à la surface de l'électrode sous forme d'un film de multicouche. Les films ainsi préparés sont soit isolants (passivation de la surface de l'électrode) soit électroactifs. Si le film est électroactif à un potentiel proche du potentiel de polymérisation du monomère, la croissance du polymère à l'électrode se poursuivra et l'épaisseur du film ne sera, a priori, pas limitée.

D- Electrodes modifiées par incorporation des microparticules métalliques dans les films de polymères

Après dépôt d'un film de polymère sur l'électrode de carbone par électropolymérisation, l'incorporation des particules métalliques dans des films polymériques de type poly (pyrrole-alkylammunium) peut s'effectuer selon deux techniques :

D-1- Réduction après une étape d'échange d'ions

Cette méthode consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse par exemple de K_2PdCl_4 pour échanger les anions $(PdCl_4)^{2-}$ avec des contre ions ClO_4^- présents initialement dans le film de polymère. Après lavage à l'eau pour éliminer l'excès, des anions $(PdCl_4)^{2-}$ non retenus dans le film, une réduction électrochimique en milieu aqueux permet de précipiter les particules de palladium sous forme métallique dans le film de polymère.

Le phénomène d'incorporation peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité du catalyseur, il est à noter que cette méthode conduit à une meilleure distribution des particules dans le film polymérique.

D-2- Réduction électrochimique directe

C'est une réduction électrochimique directe de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse comme elle est représenté dans l'exemple précédant (K_2PdCl_4) à potentiel imposé (-0,2 V/ECS) sans passer par l'étape intermédiaire d'échange d'ions pour précipiter le palladium sous forme de particules métalliques dans le film polymérique.

IV-3- Application des électrodes modifiées

L'intérêt d'une électrode modifiée est lié au fait qu'elle acquerre les propriétés chimiques, électrochimiques et optiques des réactifs que l'on dépose à sa surface. De ce fait, les domaines d'application sont multiples ^[48], tels que l'électrosynthèse ^[44], l'électrocatalyse ^[49], et en particulier l'hydrogénation électrocatalytique, que nous illustrons plus en détail dans un paragraphe ultérieur.

IV-3- 1- Electroanalyse et électrosynthèse

Les électrodes modifiées peuvent être utilisées pour l'analyse en solution aqueuse ou en solution organique pour des traces d'ions métalliques ou de composés organiques respectivement. On prend comme exemple le cas d'une électrode modifiée par un film de bipyridine-2,2' contenant un complexant ^[50], qui permet d'extraire une solution aqueuse et doser des dizaines de ppm de Fe(III). Un autre exemple fréquent pour les EM par des films de Nafion, c'est l'utilisation des propriétés d'échange d'ions du polymère. Ils sont aussi applicables pour l'électroanalyse de cations organiques et organométalliques ^[51].

Il est possible de réaliser sur des EM des réactions stéréospécifiques. Cette étude a été démontré par Miller ^[52] qui a pu obtenir une introduction asymétrique de la réaction de cations à l'aide d'électrode de carbone modifiée par le greffage covalent de molécules optiquement actives.

IV-3- 2- Electrocatalyse Redox

Les processus d'oxydation ou de réduction électrochimique par échange électronique direct entre une électrode métallique et un substrat dépendent essentiellement du potentiel de réduction ou d'oxydation de ce substrat. Cependant, cette réaction peut être difficile ou même impossible pour des raisons cinétiques (encombrement stérique, passivation de l'électrode etc..) ou de réduction qui se trouve hors du domaine de stabilité du solvant.

La catalyse électrochimique apporte une solution à ce problème en faisant intervenir dans la réaction un médiateur redox M (catalyseur) qui va jouer le rôle de transporteur d'électrons entre l'électrode et le substrat, il permettra d'accélérer la cinétique, de diminuer le potentiel auquel s'effectue l'oxydation ou la réduction et de faciliter l'adsorption du substrat à la surface de l'électrode ; (Schéma 4).

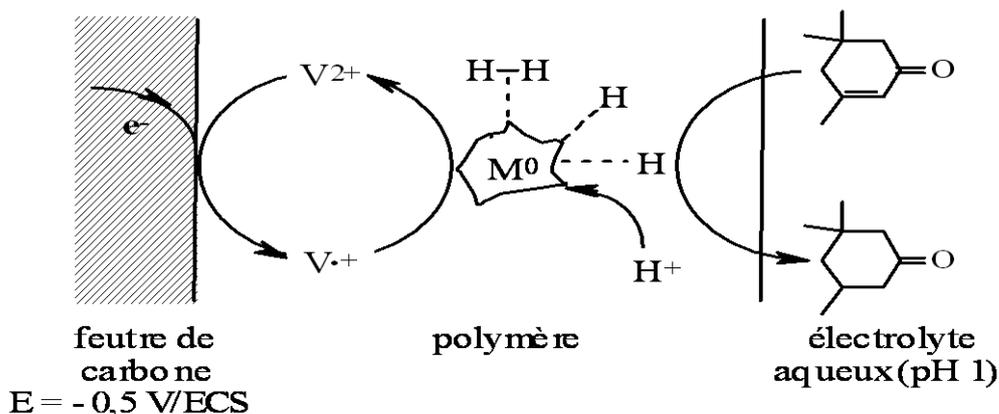


Schéma 4 : Transfert électronique indirect entre une électrode et un substrat par l'intermédiaire d'un médiateur M (exemple d'une réduction)

Le mécanisme de la catalyse est souvent plus complexe. La vitesse d'oxydation et de réduction du substrat par un médiateur conducteur dans un film de polymère dépend essentiellement de quatre facteurs ^[53] :

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

L'immobilisation du médiateur à la surface de l'électrode (l'emploi d'une électrode modifiée, en particulier par un film de polymère redox) présente des avantages par rapport à l'utilisation d'un médiateur dispersé en solution.

- L'utilisation d'une très faible quantité de médiateur puisqu'il est concentré immédiatement au voisinage de l'électrode et il est réparti dans une zone tridimensionnelle.
- L'élimination des problèmes de séparation des produits réactionnels du médiateur à la fin de l'électrolyse.
- Facilité de la réutilisation du catalyseur.

IV-3- 3- Les principaux types de la catalyse électrochimique

Selon le type du mécanisme de la réaction entre le catalyseur électrochimique et le substrat, J. M. Saveant et ses collaborateurs [52], proposent deux types principaux de catalyse en s'appuyant sur le mécanisme qui régit la réaction substrat-catalyseur à savoir :

A- Pour un système homomédiateur

Le processus de la catalyse électrochimique rédox ou système homomédiateur repose sur un simple transfert d'électrons entre le médiateur et le substrat pour la réaction rédox; (Schéma 5).



Schéma 5: système homomédiateur (catalyse électrochimique rédox)

B- Pour un système hétéromédiateur

La réaction rédox est combinée avec une réaction chimique qui se traduira en particulier par une forte interaction ou même associée un échange électronique entre le catalyseur activé électro-chimiquement et le substrat ; (Schéma 6).

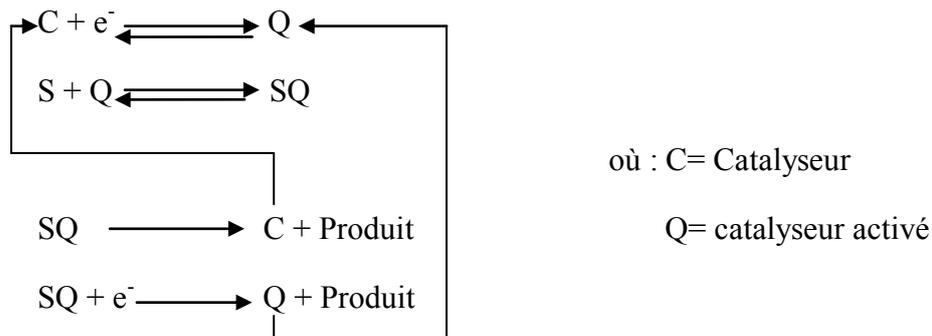


Schéma 6 : système hétéromédiateur (catalyse chimique)

Le processus de catalyse électrochimique rédox est réalisable si les conditions suivantes sont remplies [54] :

- Les formes oxydées et réduites du médiateur doivent être chimiquement stables, et constituer un couple rédox rapide et réversible.
- Les échanges d'électrons d'une part, entre M et l'électrode et d'autre part, entre M et le substrat doivent être rapides.
- Des réactions rédox avec le solvant ou avec une espèce en solution autre que S ne doit pas avoir lieu.

- Les deux espèces rédox S et M doivent être solubles dans l'électrolyte choisi.

V- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE SUR ELECTRODES MODIFIEES

Dans le but d'améliorer la production de l'hydrogène par électroréduction de l'eau ou des protons, des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques ont été mises au point. Cette électroréduction est réalisée sur des électrodes modifiées par des films polymériques dont des microparticules de métaux nobles sont dispersées. Ces films polymériques sont conducteurs tels que le polypyrrole ^[55], le poly(3-méthylthiophène) ^[56], et la polyaniline ^[57], électroinactifs comme le nafion ^[58.59], le poly (4-vinyl-pyridine) ^[60], et le poly (acide vinylacétique) ^[59.61] et les films redox comme le poly (siloxane-viologène) ^[62.63], et le poly (siloxane-cobaltocénium) ^[64].

V-1- Généralités

Les premiers travaux sur l'hydrogénation électrocatalytique remontent au début du siècle ^[65]. Cette technique a été longtemps négligée en raison de la faible activité des cathodes utilisées, constituées souvent de métaux de transition sous forme massive.

Les réactions d'hydrogénation électrocatalytique suivent un mécanisme bien connu (schéma 7) ^[66.67]. Il consiste dans un premier temps à la formation de l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode M par réduction de l'eau ou des protons (réaction 1), appelée étape de Volmer. Dans les étapes suivantes, l'adsorption du substrat S à la surface de l'électrode (réaction 2) et sa réaction avec l'hydrogène adsorbé sont suivies de la désorption du produit d'hydrogénation (réaction 3).

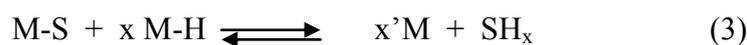


Schéma 7 : Mécanisme de l'hydrogénation électrocatalytique

Ce processus est en compétition avec le dégagement d'hydrogène moléculaire (schéma 8), qui s'effectue selon les réactions de Heyrovski (réaction 4) ou de Tafel (réaction 5). La formation d'hydrogène est d'autant plus importante que le substrat est difficile à hydrogéner.

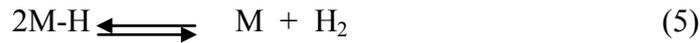


Schéma 8 : Mécanismes de dégagement de l'hydrogène

Les réactions d'hydrogénation électrocatalytique peuvent également être en compétition avec les réactions d'électroréduction-protonation du substrat (schéma 9), qui se produisent lorsque le substrat est facilement réductible ou quand l'électrode présente une forte surtension pour la réduction de l'eau et le dégagement d'hydrogène.

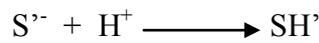


Schéma 9 : Mécanisme d'électroprotonation d'un substrat S

L'hydrogénation électrocatalytique peut être assimilée à l'hydrogénation catalytique classique. Cependant, cette méthode présente des avantages importants :

- utilisation de l'hydrogène généré in situ plutôt que provenant d'une source extérieure; sa production peut donc être contrôlée en ajustant le potentiel ou la densité de courant;
- l'application d'un potentiel convenablement choisi durant l'électrolyse permet de limiter les phénomènes d'empoisonnement du catalyseur.
- élimination des problèmes de transport et du stockage de l'hydrogène.
- contrôle des quantités d'hydrogène à produire sur la cathode, on jouant sur le potentiel ou sur la densité de courant, ce qui permet d'orienter différemment la réduction, de réduire la consommation d'énergie et d'éviter la formation de sous produits.

La mise au point de réactions d'hydrogénation électrocatalytique efficaces a nécessité l'élaboration de matériaux d'électrodes possédant de bonnes propriétés catalytiques. A côté des électrodes du type nickel électrodéposé, ainsi que nickel de Raney en poudre et

immobilisé sur l'électrode, les électrodes modifiées par des films de polymères contenant des microparticules de métaux nobles ont donné de bons résultats en hydrogénation électrocatalytique.

V-2- Exemples d'hydrogénation électrocatalytique sur EM

V-2- 1-Electrode métallique

Parmi les premières cathodes métalliques qui ont été utilisées en hydrogénation électrocatalytique sont des électrodes de platine/platiné ^[68]. Ces électrodes sont efficaces pour l'hydrogénation des fonctions du type double liaison carbone- oxygène et carbone- azote. Les produits d'hydrogénation sont obtenus avec de bons rendements chimiques et électriques ^[69]. Sur de telles électrodes, l'acide cinnamique a pu être hydrogéné de façon efficace alors qu'aucune réaction n'est observée sur une simple plaque de platine.

V-2- 2-Electrode en nickel/nickel de Raney et cuivre/ cuivre de Devarda

Le nickel a été largement utilisé en hydrogénation électrocatalytique en raison de son faible coût, de son activité catalytique et de sa sélectivité intéressante, soit sous la forme de nickel électrodéposé sur divers substrats conducteurs, soit sous la forme de nickel de Raney ^[50.70]. Ces poudres métalliques déposées sur une plaque massive donnent à l'électrode des propriétés particulières, d'une part, sa surface métallique est accrue et d'autre part, elle acquiert des propriétés d'adsorption et de ce fait d'importantes propriétés catalytiques. Par contre, l'utilisation du cuivre en hydrogénation électrocatalytique reste limitée à quelques expériences réalisées avec des électrodes à base de cuivre de Devarda ^[71.72] ou de cuivre polycristallin ^[73].

Lessard et ses collègues ^[74.75] ont développé des cathodes catalytiques plus commodes, ils sont composés des particules de nickel de Raney dispersées dans une matrice de nickel. Un dépôt de nickel sur le cuivre ^[69] et l'acier inoxydable ^[76] a été également employé pour l'électrocatalyse. Les électrodes sont ensuite activées en dissolvant les particules d'alliage par les techniques classiques de préparation du nickel de Raney. De la même façon ont été préparées des cathodes de cuivre de Devarda ^[71].

Les applications de ces cathodes sont nombreuses. Citons, par exemple, l'hydrogénation à température ambiante et à pression atmosphérique de divers composés insaturés comme des cétones, aldéhydes aromatiques, bases de Schiff, oximes, nitriles,

ont été mise au point dans le laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR) à Grenoble ^[50.80.81]. Il a été dans un premier temps montré que l'incorporation de particules de métaux nobles tels que le platine, le palladium et le rhodium dans des films d'un polymère cationique et rédox, le poly(pyrrole-viologène), permet de fabriquer des électrodes modifiées efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique d'un certain nombre de fonctions organiques en milieu hydroorganique (eau-alcool) ^[44.80.81].

Une approche originale a été développée par Wrighton, avec l'utilisation d'un film de poly (silane-viologène), noté poly V^{2+} ^[82.83] ou de poly (silane-cobaltocénium) ^[83]. La réduction des protons est thermodynamiquement possible, à $\text{pH} < 5$, au potentiel de réduction de médiateur rédox contenu dans le film ($V^{2+} \xrightarrow{\text{PdCl}_4^{2-}} V^{*+}$, $E_{1/2} = -0,5 \text{ V/ECS}$), mais la vitesse de cette réduction est négligeable. L'incorporation de particules métalliques (Pd ou Pt) permet d'accélérer le processus. Cette incorporation est facilitée par la nature cationique des sites médiateurs contenus dans le film, par un processus d'échange d'ions, comme le montre le schéma 11 suivant:

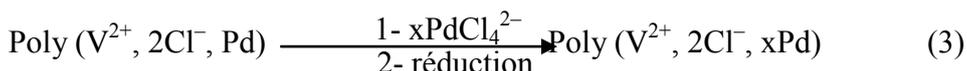
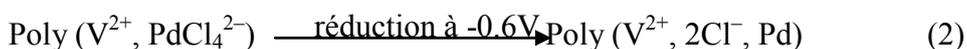
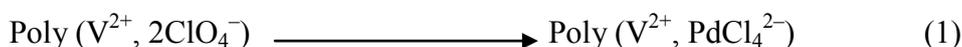


Schéma 11: Incorporation de palladium dans un film de polyviologène ^[44].

V-2- 4-Hydrogénation électrocatalytique sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)- métal noble

Quelques exemples d'hydrogénation électrocatalytique sur ces cathodes en milieu hydroorganique et à pH acide sont regroupés dans le tableau 6, il s'agit de la réduction des triples liaisons et doubles liaisons conjuguées.

Tableau 3: Hydrogénation électrocatalytique sur une électrode^a C/poly(pyrrole-viologène)-métal noble ^[44] :

Entré	Substrat	Quantité en mmol	Métal catal. en μmole	Courant cons/électron molécule	Produit	Rend en %
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	7	Pd (33)	2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	95
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	3	Pd (33)	4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	98
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	10	Pd (42)	2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	65
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	10	Pt (45)	2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	58
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	10	Rh (43)	2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	56
6		15	Pd (33)	2		100

a : en milieu eau/éthanol, pH 1, sur des électrodes de feutre de carbone (20x20x10 mm) modifiées par des films de polypyrrole contenant 2 à 5×10^{-5} mole de viologène et des quantités variées du catalyseur métallique ; courants de 100 et 300 mA obtenus entre - 0,4 et - 0,5 V par rapport à ECS.

Il est à noter que malgré les très faibles quantités de métal utilisées, des doubles et triples liaisons carbone-carbone conjuguées avec un système aromatique ou un groupe carbonyle, ainsi des fonctions nitros et nitriles, sont hydrogénées avec des rendements en produits et en courant souvent élevés.

En revanche, le groupe viologène qui assure le relais des électrons entre le support d'électrode et les sites métalliques inclus dans le film de polymère présente des inconvénients liés à sa sensibilité à l'oxygène et l'impossibilité de travailler à des potentiels inférieurs à - 0.5 V/ECS en milieu acide (pH 1).

Chapitre II

Description des techniques expérimentales

Cette partie est consacrée à la description des produits chimiques, les cellules de mesures et les électrodes et aux techniques électrochimiques et spectroscopiques utilisées pour l'élaboration de notre matériau composite carbone /polymère-cobalt.

I- PRODUITS CHIMIQUES

I-1- Solvants et électrolytes support

Pour le dépôt des films polymériques à la surface de l'électrode en milieu organique, le solvant utilisé est l'acétonitrile (CH_3CN Prolabo) et l'électrolyte support est le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP Prolabo). Pour l'incorporation et l'étude du cobalt en milieu aqueux, le solvant utilisé est l'eau bidistillée et l'électrolyte support est le sulfate de sodium (Na_2SO_4) avec une concentration de 10^{-1} M et chlorure de potassium 10^{-1} M (KCl), ils sont des produits Prolabo.

I-2- Réactifs utilisés

Le monomère utilisé pour le dépôt des films de polymère est l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque synthétisé au laboratoire Electrochimie Organique et de Photochimie Redox, Université Joseph Fourier de Grenoble symbolisé par PAB dont la structure moléculaire est représentée dans la figure 1 avec une concentration de $4 \cdot 10^{-3}$ M. Le métal transition choisi dans notre étude pour la conception du matériau composite est le cobalt sous forme d'un sel de chlorure de cobalt (Prolabo) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

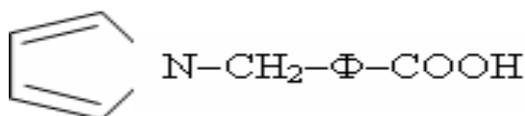


Figure 1: Structures de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque

II- CELLULES DE MESURE ET ELECTRODES

Les études électrochimiques (voltammétrie cyclique et coulométrie) et spectroscopiques d'impédances ont été effectuées dans une cellule à un seul compartiment de volume 10 ml, le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé.

L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (de 3 mm de diamètre) ou un disque de platine (de 2 mm de diamètre). Ces électrodes sont bien nettoyées par un polissage à l'aide d'une pâte diamantée ($1\mu\text{m}$), elles sont ensuite rincées avec de l'eau distillée et séchées avec du papier joseph, avant chaque manipulation.

L'électrode de référence possédant un potentiel spécifique et constant, permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Pour l'étude en milieu organique nous avons utilisé une électrode d'argent (Ag/Ag^+) composée de deux compartiments séparés avec une membrane, le premier compartiment est un fil d'argent trempé dans une solution de nitrate d'argent 10^{-2} M et le deuxième compartiment est une solution d'acetonitrile et de TBAP 10^{-1} M. En milieu aqueux, l'électrode utilisé est l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. leur potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène égale $E_{\text{ECS}} = 241$ mV.

L'électrode Auxiliaire (contre électrode) choisi dans notre étude est un fil de platine inoxydable.

L'appareil utilisé pour l'étude et la caractérisation de notre matériau composite est le Voltalab 40 (PGP 301) piloté par un logiciel de marque Radiometer permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

III-1- TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

III-1-1- Voltampérométrie cyclique

1- Définition de la méthode

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation (réactions d'oxydoréductions) des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

Le but principal de la voltampérométrie est la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique qui se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de courbes appelées voltampérogrammes.

2- Description de la méthode

Dans une expérience de voltammétrie, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, un potentiel est appliqué au système, et le courant faradique de réponse est mesuré (un courant faradique est un courant dû à la réaction d'oxydo-réduction). La réponse au courant sur un intervalle de potentiels (une fenêtre de potentiels) est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite pré-définie. À ce potentiel (parfois indiqué comme potentiel d'inversion), le sens du balayage de potentiel est inversé, et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposée (d'où le terme cyclique). Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse).

Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés.

Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous forme d'une solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure.

Cette méthode utilise une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée).

3- Principes de la technique

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) qui est responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution de la tension a pour expression :

$$E(t) = E_i \pm v_b t \quad (1)$$

Le signe plus dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

E_i est la valeur initiale de la tension d'électrode.

v_b est la vitesse de balayage en tension.

La figure 2 représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

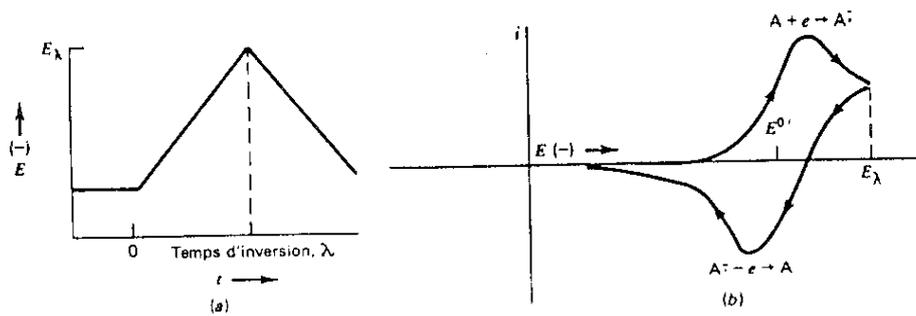


Figure 2 : Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [84].

Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers l'électrode de surface, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

4- Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

III-1-2- La chronocoulométrie

C'est une méthode qui consiste à intégrer le courant de la réaction électrochimique se déroulant à l'interface de l'électrode pour obtenir la charge échangée en fonction du temps.

Cette méthode a été développée par ANSON et ses collaborateurs, elle est largement utilisée à la place de la chronoampérométrie car elle présente des avantages expérimentaux importants ^[85].

1- Principe de la chronocoulométrie

La chronocoulométrie est basée sur la loi de Faraday et sa mise en œuvre si la réaction électrochimique satisfait aux trois conditions suivantes :

- sa stoechiométrie doit être connue ;
- elle doit être une réaction simple ou du moins elle ne doit pas donner lieu à des réactions parallèles de stoechiométrie différente ;
- elle doit s'effectuer dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100% ^[86].

La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_t = Q_e + Q_r \quad (2)$$

où

Q_e : Quantité d'électricité dépensée pour la réaction

Q_r : quantité d'électricité résiduelle.

La quantité de substance électrolysée est déduite de la mesure du nombre de coulombs consommé au cours de l'électrolyse, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel constant par rapport au potentiel de l'électrode de référence. Puisque le potentiel de l'électrode de travail est la variable fondamentale qui régit, dans la plupart des cas, le cours d'un processus électrolytique. Les méthodes à potentiel contrôlé sont les mieux adaptées aux macroélectrolyses ^[85].

La variation du courant instantané i_t obéit alors à une loi, en fonction du temps t , de la forme ^[86] :

$$i_t = i_0 \exp(-at) \quad (3)$$

où

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

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

$$a = k_D (S/V) \quad (4)$$

où

S : surface de l'électrode de travail,

V : volume de la solution,

k_D : constante de diffusion.

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

$$Q_t = \int i_t dt = \int i_0 \exp(-at) dt = (i_0/a) [1 - \exp(-at)] = (i_0 - i_t)/a \quad (5)$$

où

$$t = (i_0 - i_t) / a \quad (6)$$

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

$$\text{Log } i_t = \text{Log } i_0 - at \quad (7)$$

2- Avantages de la chronocoulométrie

- Facilite les réactions d'électrodéposition ;
- Le signal mesuré augmente souvent avec le temps et par suite, les mesures effectuées plus tard sur le courant sont beaucoup plus accessibles expérimentalement, elles conduisent à de meilleurs rapports signal/bruit ;
- L'intégration amène à une diminution d'un bruit aléatoire sur les transitoires de courant et les enregistrements en chronocoulométrie sont plus nets ;
- On peut distinguer, parmi les composantes de $Q(t)$, celles dues à la charge de la double couche, des réactions à l'électrode d'espèces adsorbées et de celles résultantes des réactions électrochimiques d'espèces transportées par diffusion; Très utile pour étudier les mécanismes de réaction à l'électrode ou pour déterminer le nombre n d'électrons échangés quand on ne connaît ni l'aire de l'électrode ni la constante de diffusion. Cependant, du fait de la durée des mesures coulométriques (10 à 60 min), 10 à 100 fois supérieure à celle des mesures voltampérométriques, une réaction chimique suivant la réaction électrochimique peut revêtir une importance considérable en coulométrie ^[85] .

III-2- TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

III-2-1- Spectroscopie d'impédance

1- Définitions et principe

La Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure 3).

Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.



Figure 3 : Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \quad (8)$$

Où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E^0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I^0 (Figure 3). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique, dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (9)$$

$$\text{où} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad (10)$$

avec $j = \sqrt{-1}$,

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1}(Z_j/Z_r) \quad (11)$$

$$\text{où} \quad Z_r = |Z| \cos \varphi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \varphi \quad (12)$$

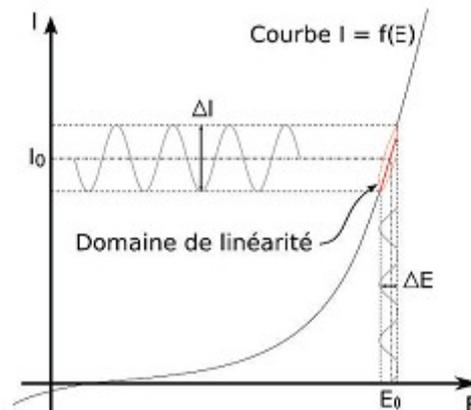


Figure 4 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale ¹⁸⁷.

Comme les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure4). Le tracé de la fonction suivante :

$$\frac{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f}{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}} = f(\Delta E) \quad (13)$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire. La figure 5 présente deux exemples de ce type de courbe pour deux systèmes différents, il s'agit du nickel passif et le fer en milieu sulfurique, à deux fréquences différentes, respectivement 40 et 10 Hz. Au vue du graphique, il est clair qu'un domaine de linéarité peut être défini (partie horizontale), avec une amplitude maximale acceptable (indiquée par le point d'incurvation de la courbe) qui dépend de la fréquence, pour un matériau donné. La figure 6 donne un exemple de domaine de linéarité en fonction de la fréquence et du potentiel de polarisation E_0 (U_1, U_2, U_3) ¹⁸⁷.

Pour que les mesures d'impédance soient acceptables, il est nécessaire de se placer dans la zone non hachurée.

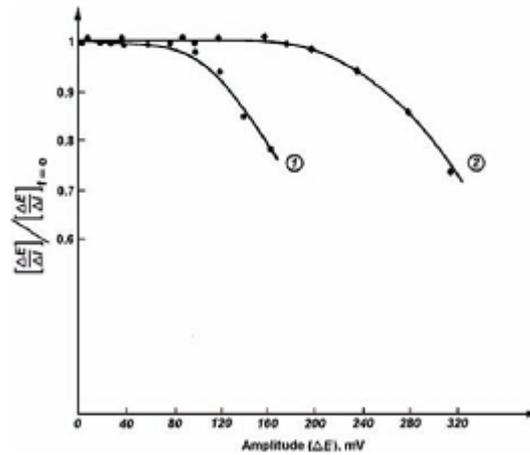


Figure 5 : Tracé de l'équation précédente pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz ¹⁸⁷.

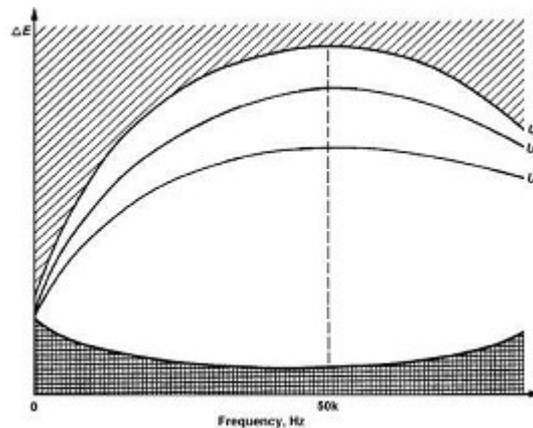


Figure 6 : Tracés de ΔE (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation précédente) en fonction de fréquence et du potentiel de polarisation (courbe U1, U2, U3), pour un système électrochimique donné ¹⁸⁷.

2- Différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (14)$$

Où

Φ représente le potentiel

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discutés par Huang et al. ^[88]. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e ^[89]. L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (15)$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions (figure 7). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$ZC(\omega) = -1/j\omega C \quad \text{avec, } C = \epsilon\epsilon_0/Ae \quad (16)$$

Où

C est la capacité,

ϵ la permittivité relative du diélectrique,

ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide,

A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

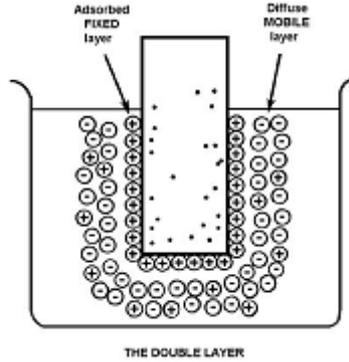
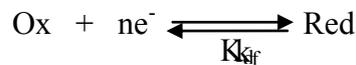


Figure 7 : Représentation schématique de la double couche par Kaufman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) ¹⁹⁰.

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} \quad \text{avec, } R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad (17)$$

Quand le système est à l'équilibre, où

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{An^2F^2}{RT} \left[-\alpha k_f C_{ox} \exp\left(\frac{-\alpha nFV}{RT}\right) - (1 - \alpha)k_b C_{red} \exp\left(\frac{(1-\alpha) nFV}{RT}\right) \right] \quad (18)$$

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I^0 le courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert, k_f et k_b les constantes de réaction, A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions, C_{ox} et C_{red} les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et $V = (E - E^0)$, E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E^0 le potentiel standard du système étudié. Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes.

Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante ^[92] :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (19)$$

$$\sigma = \frac{RT}{A n^2 F^2 \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad (20)$$

C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante ^[87] :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh(\sqrt{j\omega} \frac{\delta n^2}{D})}{(\sqrt{j\omega} \frac{\delta n^2}{D})} \quad (21)$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E_0 donne R_p .

Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence.

3- Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalent simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent, formé de résistances et de capacités et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

On a introduit des éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge du double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_d) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z_f). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution il faut introduire (R_Ω) en série dans le circuit.

On exprime son impédance par les relations suivantes:

$$Z_{Re} = R_\Omega + (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}) / [(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2] \quad (22)$$

$$Z_{Im} = \omega C_d [(R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 / [(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2] + \sigma\omega^{-1/2} (C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 / [(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2] \quad (23)$$

Où:

R: résistance totale.

C_d : capacité de la double couche.

R_Ω : résistance électrolytique.

R_{ct} : résistance de transfert de charge.

σ : paramètre.

ω : la pulsation.

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

a) Limite basse fréquence

Lorsque $\omega \longrightarrow 0$, les expressions (22) et (23) tendent vers des limites finies:

$$Z_{Re} = R_\Omega + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (24)$$

$$Z_{Im} = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d \quad (25)$$

En éliminant ω entre ces deux relations, il vient:

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_\Omega - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad (26)$$

Dans ces conditions, la courbe représentative de $Z_{Im} = f(Z_{Re})$ doit être une droite de pente unité, ainsi qu'il apparaît sur la figure 11, et d'abscisse à l'origine, la quantité réelle $R_\Omega + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$. Les relations (24) et (25) montrent que, dans ces conditions, l'influence de fréquence est due aux seuls termes de l'impédance de Warburg; la corrélation linéaire entre Z_{Re} et Z_{Im} est ainsi une caractéristique d'un processus d'électrode contrôlé par diffusion. Lorsque la fréquence augmente, la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche deviennent importantes, et l'on peut s'attendre à un certain écart par rapport à l'équation (26).

b) Limite haute fréquence :

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

$$Z = R_{\Omega} - j[R_{ct}/(R_{ct}\omega C_d - j)] \quad (27)$$

A pour deux composantes:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + [R_{ct}/(1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2)] \quad (28)$$

$$Z_{Im} = C_d \omega R_{ct}^2 / (1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2) \quad (29)$$

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

$$(Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{ct}/2)^2 + Z_{Im}^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (30)$$

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

L'allure générale de la courbe est facile à saisir intuitivement. La composante imaginaire de l'impédance du circuit représentée sur la figure 8 est due au seul terme en C_d . Sa contribution devient nulle aux fréquences élevées, car le circuit ne présente aucune impédance. Tout le courant est alors un courant de charge, et la seule impédance qu'il rencontre est la résistance ohmique. Lorsque la fréquence diminue, l'impédance de C_d prend une valeur finie significative Z_{Im} . Aux très faibles fréquences, la capacité C_d présente une forte impédance, et par suite, le courant passe surtout dans R_{ct} et R_{Ω} . Dans ces conditions la composante imaginaire de l'impédance diminue à nouveau. De façon générale, c'est dans le domaine des basses fréquences que l'on peut espérer voir apparaître un écart de la courbe, du fait que l'impédance de Warbury devient importante.

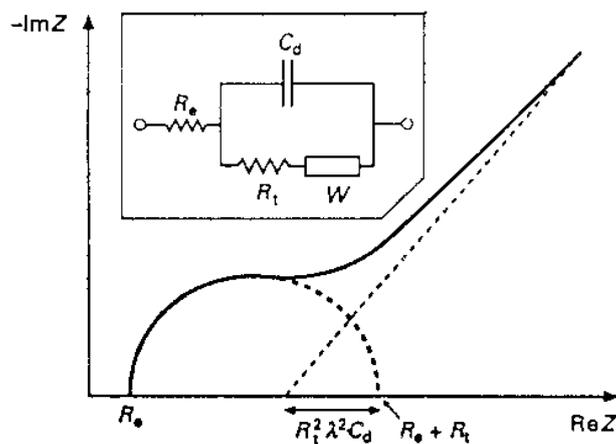


Figure 8: Circuit équivalent de Randles.

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

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

4- Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

- * La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- * L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune caractérisée par ses propres paramètres électriques.

Chapitre III

**Etude électrochimique et spectroscopique du
matériau composite**

L'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base d'une électrode de carbone vitreux et modifiée par un film de polymère et contenant des particules métalliques de cobalt, s'effectue en deux étapes essentielles. Il s'agit du dépôt d'un film de polymère à la surface de l'électrode de carbone par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique suivi de l'incorporation de particules métalliques de cobalt dans le film de polymère par complexation et électroréduction des ions de cobalt.

I-TECHNIQUE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYMERE COMPLEXANT CONTENANT DES MICROS PARTICULES DE METAUX DE TRANSITION

Pour préparer une électrode modifiée par un film polymérique contenant des particules métalliques en cobalt, on suit deux méthodes, l'une est le dépôt direct du cobalt sur une électrode modifiée par le polymère, l'autre est par l'immersion de l'électrode modifiée par le film de polymère dans une solution contient le sel du métal suivi d'une réduction des cations cobalteux. Les deux techniques de déposition du cobalt à la surface de l'électrode modifiée sont représentées dans le schéma 1.

Après le dépôt de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur une électrode de carbone vitreux ou sur une électrode de platine par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé du monomère dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en TBAP comme électrolyte, l'électrode modifiée est soit réduite à potentiel imposé dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 et contenant 10^{-2} M en CoCl_2 , soit elle est immergée dans une solution aqueuse en sel métallique de CoCl_2 10^{-2} M pendant quelques minutes, pour échanger les protons H^+ présent dans le groupement carboxylique du polypyrrole avec les cations métalliques de la solution aqueuse. L'électrode est ensuite soigneusement lavée à l'eau plusieurs fois pour éliminer l'excès de cations métalliques non-associés au polymère, puis plongée dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 . Elle est alors réduite au potentiel contrôlé pendant quelques minutes pour électroprécipiter le métal dans le film polymérique. Ce processus peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité de métal incorporée dans le polymère. La quantité du métal incorporé peut être déterminée à partir de la charge consommée pendant l'électroprécipitation du métal.

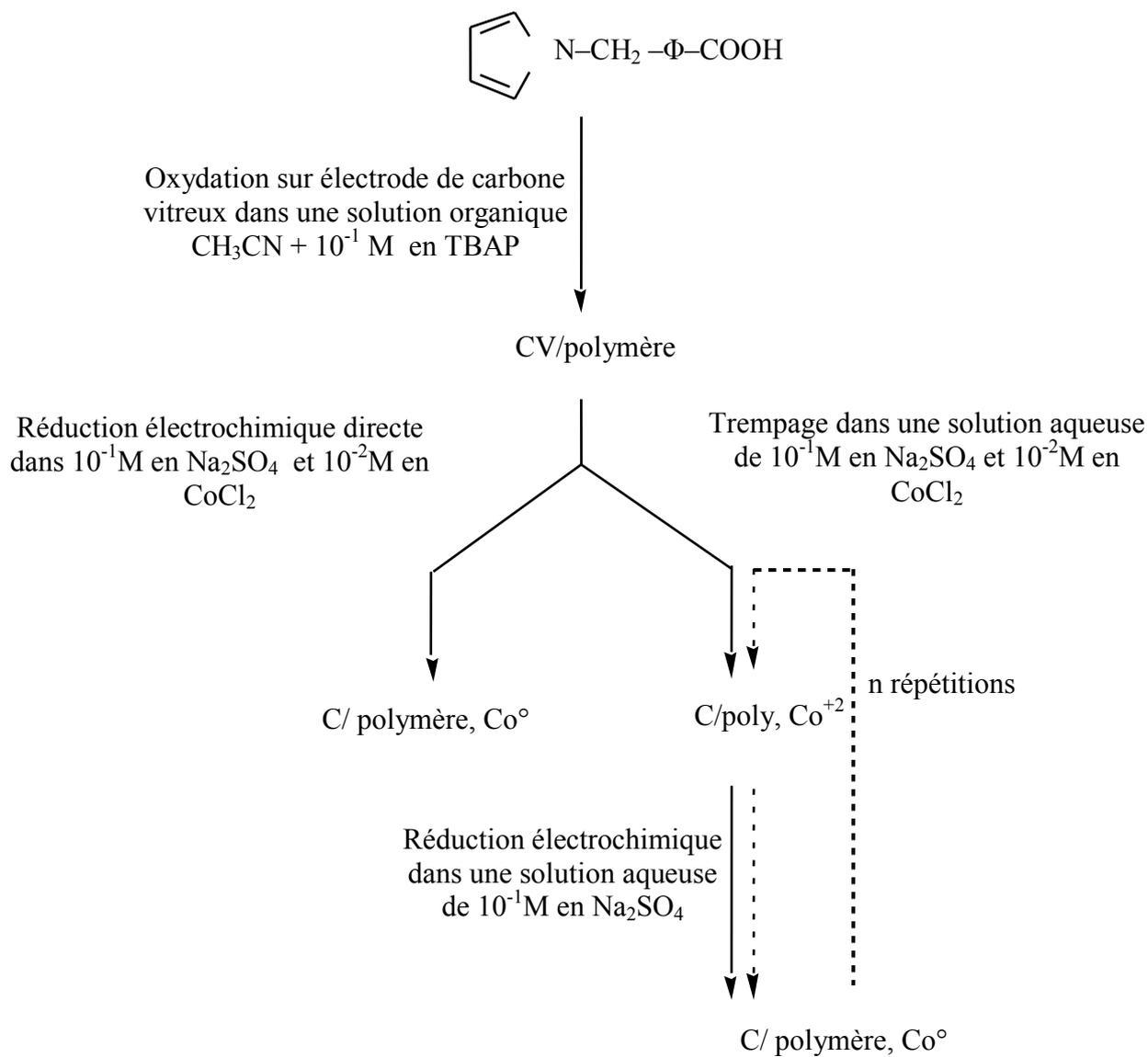


Schéma 1 : techniques de préparations des électrodes de carbone vitreux modifiées par des particules de cobalt.

II- ELECTROPOLYMERISATION DE L'ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOÏQUE

Dans le but de déterminer les conditions opératoires pour le dépôt d'un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] à la surface d'une électrode de carbone vitreux, nous avons étudié le comportement électrochimique du monomère par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile 0,1 M en perchlorate de tetrabutylammonium et contenant $4 \cdot 10^{-3}$ M en acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque, sur une électrode de carbone vitreux ($\Phi=3$ mm), et une électrode de platine ($\Phi=2$ mm) avec une vitesse de balayage 10 mV/s .

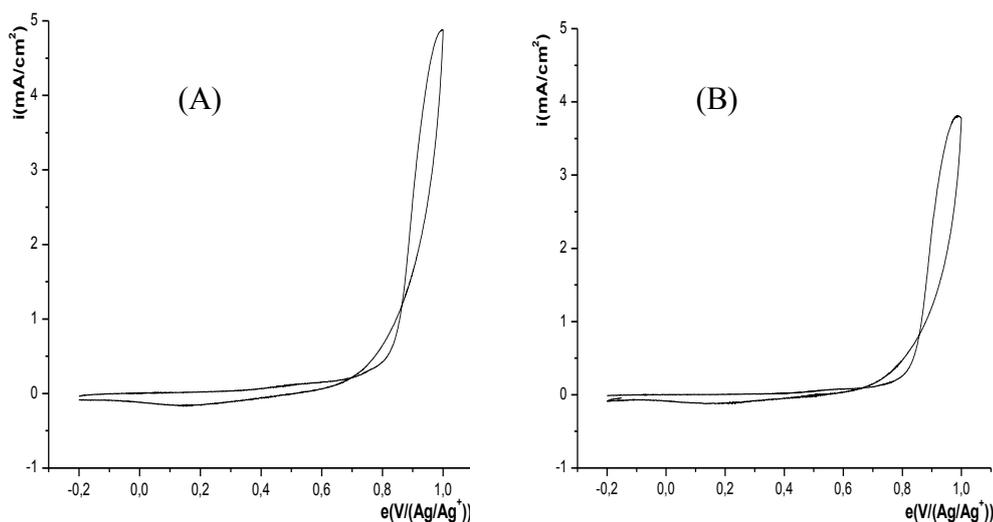


Figure 1: Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile contenant 10^{-1} M de TBAP et $4 \cdot 10^{-3}$ M en acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque, à $v = 10$ mV ; sur une électrode de : (A) carbone vitreux et (B) platine.

La courbe obtenue montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1 V/(Ag/Ag⁺) correspondant à l'oxydation (polymérisation) du monomère et par conséquent à la formation du poly [l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] déposé à la surface de l'électrode. Au retour, on constate une vague de réduction situé à un potentiel, $E_{pc} = 0,18$ V/(Ag/Ag⁺) correspondante à la réduction du film de PPAB déposé sur l'électrode. Le comportement électrochimique du monomère sur la surface de l'électrode ne varie presque pas pour les deux électrodes (en carbone vitreux ou en platine). On peut visualiser clairement dès le premier cycle que l'électrode se couvre totalement par un film de polymère de couleur noir arc-en-ciel.

Un balayage successif dans les mêmes conditions précédentes conduit à la croissance du film de polymère à la surface de l'électrode, lors du balayage anodique, on observe une vague d'oxydation vers 0,5 V/(Ag/Ag⁺) et une vague de réduction au voisinage de 0,4 V/(Ag/Ag⁺) pour l'électrode de carbone vitreux et de platine. L'intensité des deux pics anodiques et cathodiques pour les deux électrodes augmente avec le développement du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], l'augmentation des pics se stabilise après plusieurs cycles (figure 2).

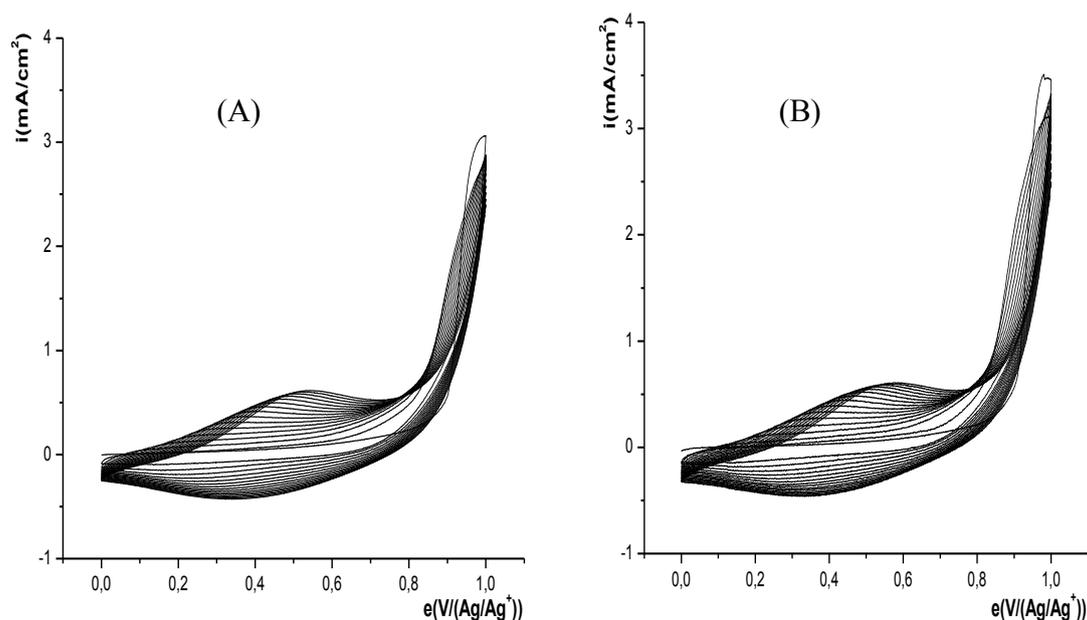


Figure 2: électropolymérisation du monomère par des balayages répétitifs dans acétonitrile 10^{-1} M en TBAP et 4.10^{-3} M en monomère à $v = 10$ mV/s, sur une électrode de : (A) carbone vitreux et (B) platine.

L'électropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque peut être également réalisé par oxydation à potentiel contrôlé (de 0.85 à 0.95 V/(Ag/Ag⁺)), les voltampérométries des électrodes modifiées sont obtenus dans une solution de CH₃CN 0,1M en électrolyte support entre une gamme de potentiel de 0 à 0.75 V/(Ag/Ag⁺) avec une vitesse de balayage de $v = 10$ mV/s.

La figure 3 montre la présence de deux pics anodique à 0.20 et 0.59 V/(Ag/Ag⁺) qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère et un pic large cathodique à 0.27 V/(Ag/Ag⁺) correspondant à la réduction du polymère (le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]) formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux.

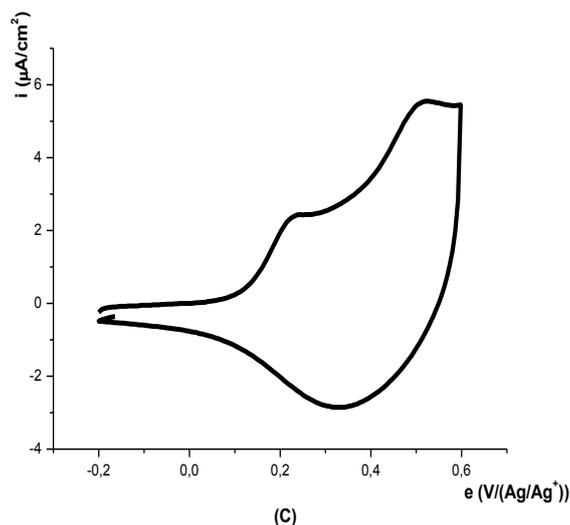


Figure 3: Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée après un dépôt d'un film de polymère à potentiel imposé $E = 0,9 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ à $v = 10 \text{ mV/s}$ sur une électrode de carbone vitreux.

L'épaisseur du film de polymère peut être déterminée à partir de l'intégration de charge Q sous le pic anodique ou le pic cathodique, et se caractérise par une grandeur Γ qui est la concentration apparente en site carboxylique par unité de surface, en considérant que le polypyrrole s'oxyde à raison d'un électron pour trois cycles pyrrole ($n=0.3$). Elle est calculée par la formule suivante:

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

Où

F : le nombre de faraday ;

A : la surface de l'électrode.

La comparaison entre l'épaisseur d'un film du polymère électrodéposé sur une électrode de carbone vitreux et sur une électrode de platine, après le passage de même charge, montre que cette dernière est plus importante sur l'électrode de carbone que sur le platine. En effet, l'intégration du pic anodique conduit à une épaisseur de $\Gamma = 2,305 \times 10^{-8}$ mole pour l'électrode de carbone vitreux et de $\Gamma = 0,617 \times 10^{-8}$ mole pour l'électrode de platine.

II-1- Effet de la quantité d'électricité sur l'épaisseur du film de polymère

La figure 4 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs aux électrodes en carbone vitreux modifiées par poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] déposé à potentiel contrôlé de 0,9 V/(Ag/Ag⁺), obtenus à partir d'une solution de CH₃CN et TBAP 10⁻¹ M comme électrolyte support et le monomère de concentration 4.10⁻³ M après passage d'une charge de (a) 2 mC, (b) 6 mc et (c) 10 mC.

L'analyse du film est réalisée dans une solution ne contenant pas le monomère. Lors du balayage aller de potentiel, une vague d'oxydation réversible est s'observé, caractéristique d'un film de polypyrrole déposé à la surface de l'électrode.

L'intensité de la vague réversible augmente avec la quantité d'électricité consommée pour former le film. On remarque que pour les quantités de charges passées (a) 2mC, (b) 6mC et (c) 10mC, on a respectivement $\Gamma = 0,958.10^{-8}$ mole, $\Gamma = 1,575 \times 10^{-8}$ mole et $\Gamma = 2,299 \times 10^{-8}$ mole d'épaisseurs de film. Donc, l'épaisseur du film de polymère électrodéposé à la surface d'électrode de carbone vitreux croit avec l'amplification de la charge passée.

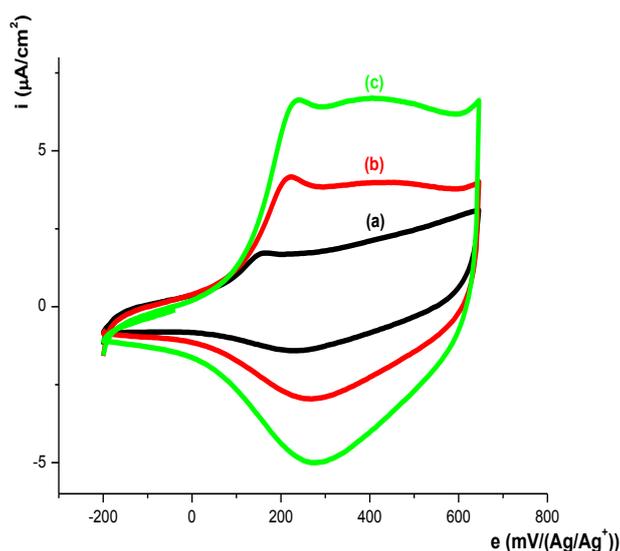


Figure 4: Voltampérogrammes cycliques relatifs au film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], obtenus sur une électrode de carbone vitreux, après passage : (a) 2 mC, (b) 6 mC, (c) 10 mC, dans un électrolyte acétonitrile et 10⁻¹ M en TBAP avec une vitesse de balayage $v=10$ mV/s.

III- INCORPORATION DU COBALT DANS LE POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE]

III-1 Comportement électrochimique du cobalt sur une électrode de carbone vitreux

Dans le but de déterminer les meilleures conditions d'incorporation du cobalt dans les films de polymère nous avons d'abord étudié le comportement électrochimique du cobalt sur une électrode de carbone vitreux nue.

Cette étude a été effectuée dans deux électrolytes différents à savoir, le sulfate de sodium et le chlorure de potassium.

III-1-1-Etude en milieu sulfate de sodium

Les courbes de voltampérométrie cyclique d'une solution aqueuse contenant 10^{-1} M en Na_2SO_4 comme électrolyte support et 10^{-2} M en chlorure de cobalt (CoCl_2) entre une gamme de potentiel de 0 à -1.2 V/ECS et avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sont représentées dans la figure 5.

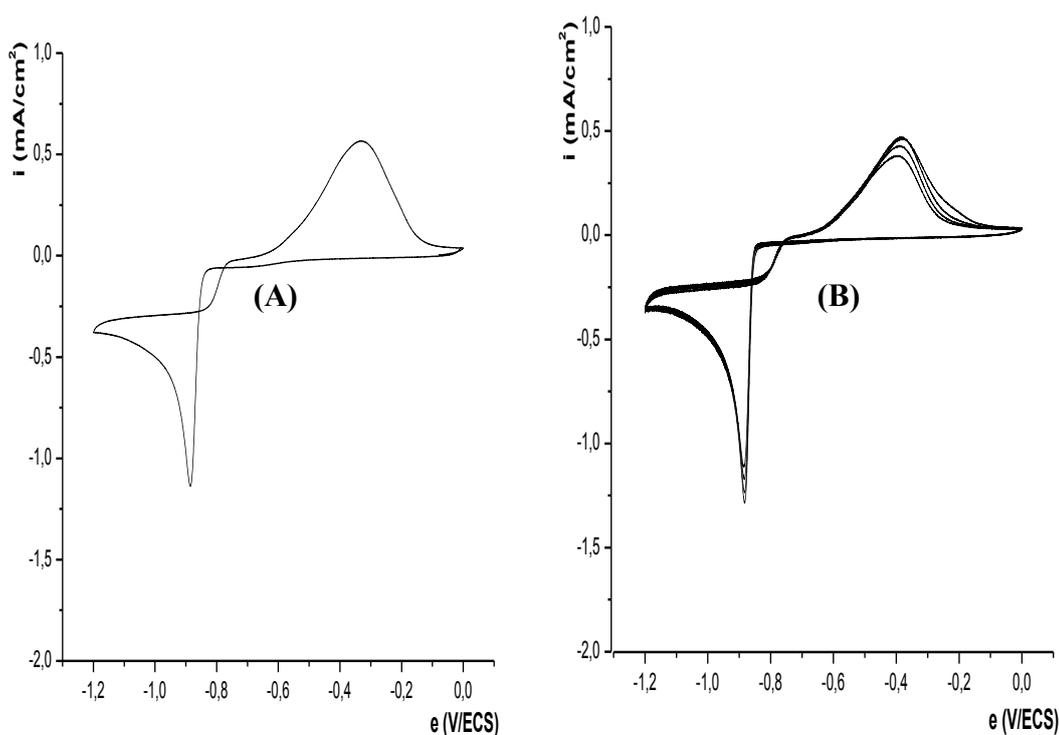


Figure 5 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt sur électrode de carbone vitreux dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M et 10^{-2} M en CoCl_2 à $v=10$ mV/s, (A): un seul cycle, (B): balayages répétitifs.

La figure 5-A montre lors du balayage cathodique l'apparition d'un pic de réduction du cobalt à un potentiel $E_{pc} = -0.88$ V/ECS. Au balayage retour, un pic d'oxydation vers -0.33 V/ECS est observé, il est attribué à la dissolution du cobalt déposé au cours de sa réduction. Le balayage successif montre que l'intensité des courants des pics reste pratiquement constant même après quelques cycles (figure 5 B). Ce qui indique que le cobalt est entraîné de se réduire et de s'oxyder avec les mêmes proportions sur l'électrode.

L'électrodéposition du cobalt sur une électrode de carbone vitreux peut être effectuée par réduction à potentiel imposé. Pour se faire, une électrode de carbone a été trempée dans une solution de chlorure de cobalt 10^{-2} M et 10^{-1} M en sulfate de sodium puis réduite à potentiel imposé $E=1$ V/ECS pendant trois (03) minutes. Elle est ensuite étudiée par voltampérométrie cyclique dans une solution exempte de cobalt.

La courbe de voltampérométrie cyclique tracée entre -0.8 V et 0 V/ECS à une vitesse de balayage de 10 mV/s se caractérise par un pic d'oxydation intense au voisinage de $-0,4$ V attribué à la dissolution du cobalt déposé. La dissolution du cobalt est totale lors du premier balayage puisque le second cycle ne présente aucun pic (figure 6).

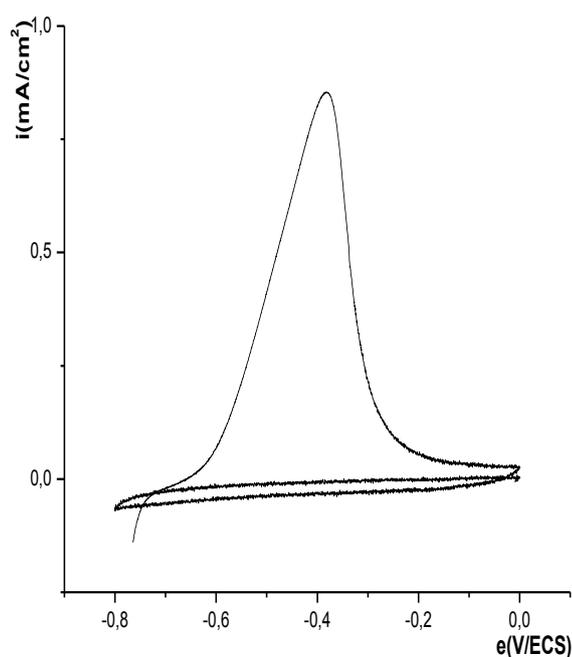


Figure 6 : Courbes d'oxydation du cobalt sur électrode de carbone vitreux dans une solution H_2O/Na_2SO_4 10^{-1} M exempte de $CoCl_2$, à $v=10$ mV/s, après réduction du cobalt à potentiel imposé -1 V/ECS dans une solution 10^{-2} M en $CoCl_2$.

III-1-2- Effet de la quantité de charge passée sur la quantité de cobalt déposé

Pour évaluer la quantité du cobalt déposé sur une électrode nue de carbone vitreux en fonction de la charge passée en réduction, une étude dans une solution aqueuse de 10^{-2} M en CoCl_2 et 10^{-1} M en Na_2SO_4 a été effectuée par coulométrie de différentes quantités de charges allant de 5 à 25 mC à un potentiel imposé de -1.1 V, pour déposer le cobalt à la surface de l'électrode.

On remarque que l'intensité des pics évolue avec l'augmentation de la quantité de charge passée en réduction, ce qui confirme que la quantité du cobalt déposé à la surface de l'électrode augmente avec la quantité d'électricité. Ceci est en parfait accord avec les lois de Faraday. Le deuxième cycle, montre que la dissolution du cobalt est totale au cours du premier cycle (figure 7).

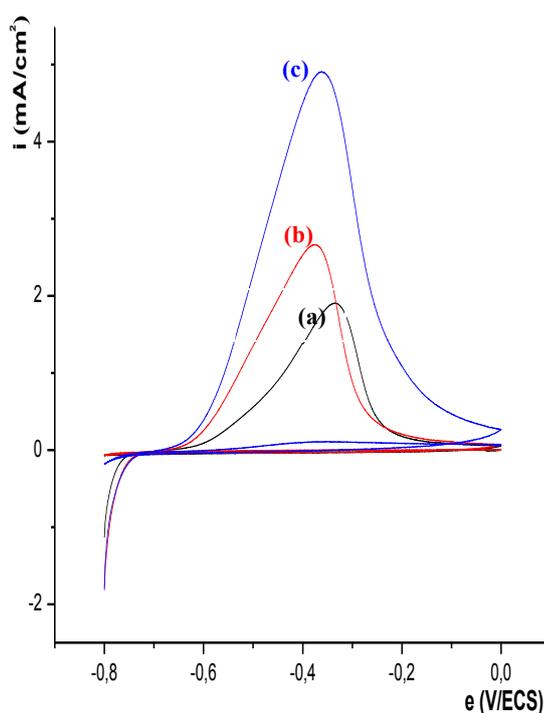


Figure 7 : Courbes de dissolution anodique du cobalt déposé à -1 V/ECS sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v=10$ mV/s; après passage des charges pour le dépôt du cobalt. (a): 5 mC; (b): 10 mC; (c): 25 mC.

III-1-3-Etude en milieu chlorure de potassium

L'étude électrochimique du cobalt par voltampérométrie cyclique en milieu chlorure de potassium montre un léger déplacement du pic de réduction des ions de cobalt vers les potentiels les plus négatifs. Il apparaît vers -0,98 V/ECS (figure 8 A), alors que dans le cas du sulfate de sodium le pic de réduction apparaît à -0,88 V/ECS. Le balayage successif dans les mêmes conditions montre une diminution de l'intensité de courant et un déplacement cathodique des pics d'oxydations probablement dues à la modification de l'état de surface de l'électrode.

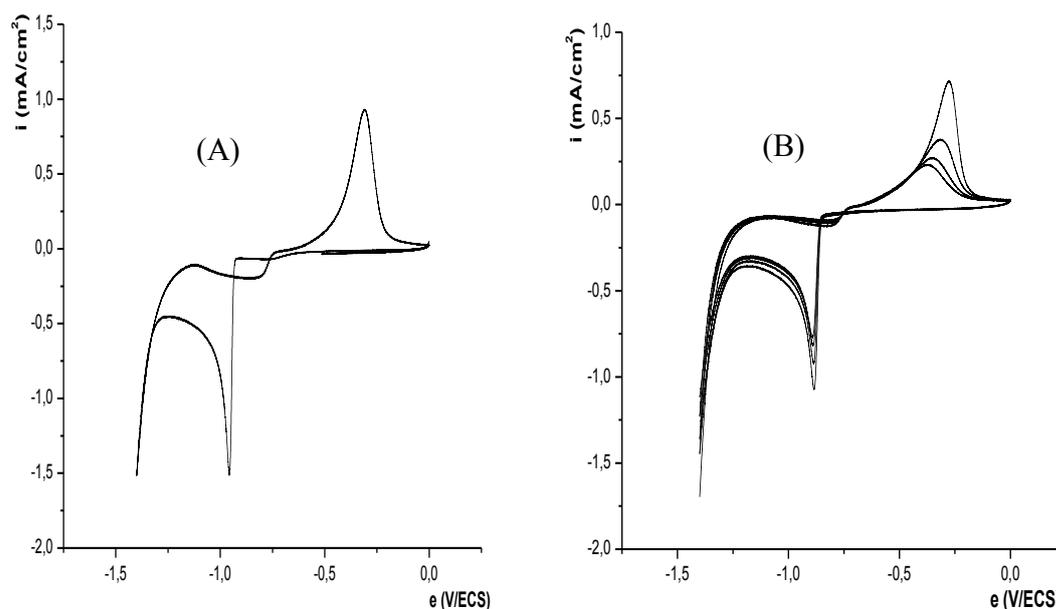


Figure 8 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt sur électrode de carbone vitreux dans une solution H_2O/KCl $10^{-1}M$ et $10^{-2}M$ en $CoCl_2$ à $v=10$ mV/s, (A): un seul cycle, (B) : balayages répétitifs.

Dans le but de bien comprendre le comportement du cobalt sur électrode de carbone vitreux, nous avons effectué un dépôt de cobalt par chronocoulométrie à potentiel imposé de -1 à -1,20 V/ECS. La dissolution électrochimique du cobalt a été étudiée par voltampérométrie cyclique entre -0,8 et 0 V/ECS dans une solution eau bi-distillée et électrolyte support. La figure 8 montre un pic anodique attribué à l'oxydation du cobalt électrodéposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux.

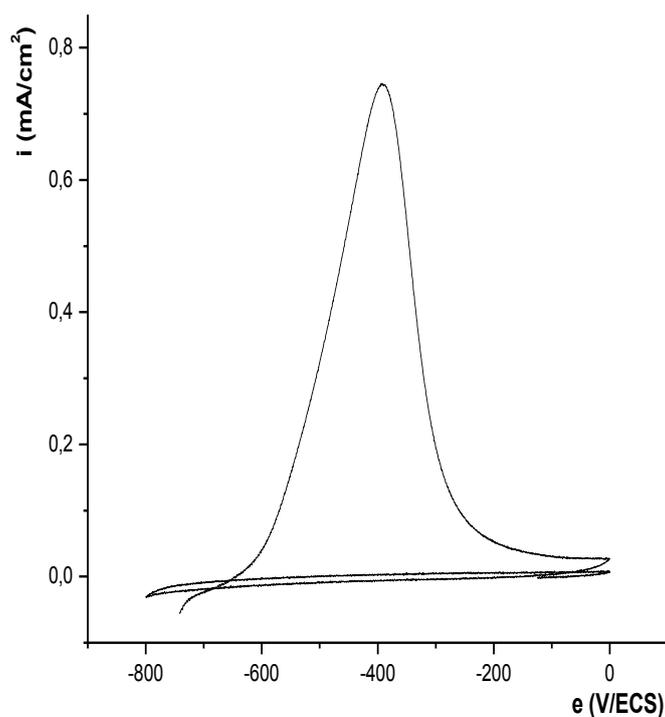


Figure 9 : Courbes de dissolution du cobalt sur électrode de carbone vitreux dans une solution $H_2O/KCl 10^{-1}M$ exempte de $CoCl_2$, à $v=10 mV/s$, après réduction du cobalt à potentiel imposé à $-1,1V/ECS$ dans une solution $10^{-2}M$ en $CoCl_2$.

III-1-4- Effet de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition du cobalt

L'étude a été effectuée à différentes vitesses de balayage : (a) 5 mV/s, (b) 10 mV/s, (c) 25 mV/s, (d) 50 mV/s, (e) 100 mV/s et (f) 500 mV/s dans une solution aqueuse de $10^{-1} M$ de KCl et de $10^{-2}M$ $CoCl_2$ sur la même électrode de carbone vitreux, une étude voltampérométrique a été effectuée entre une gamme de potentiel de 0 à $-1.1 V/ECS$. L'enregistrement anodique représenté dans la figure 10 montre bien que le potentiel d'oxydation ne change pas quelque soit la vitesse de balayage.

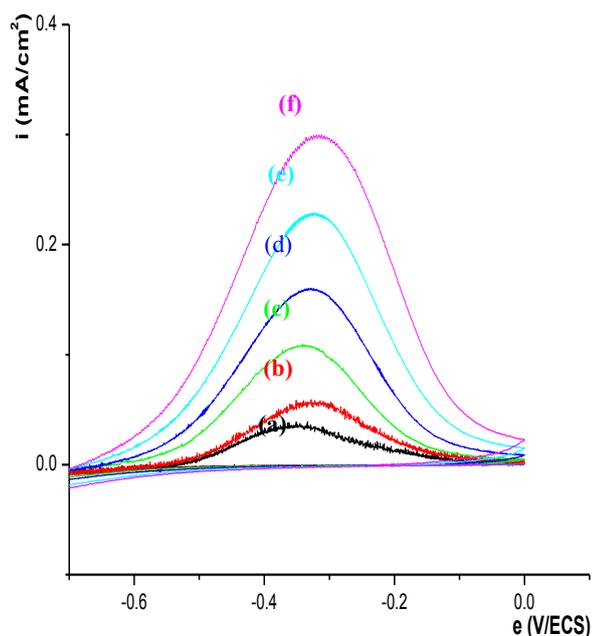


Figure 10 : Courbes d'oxydation du cobalt sur électrode de carbone vitreux dans une solution H_2O/KCl $10^{-1}M$ et $10^{-2}M$ en $CoCl_2$ à différentes vitesse de balayage, (a) 5 mV/s, (b) 10 mV/s, (c) 25 mV/s, (d) 50 mV/s, (e) 100 mV/s, (f) 500 mV/s.

Pour déterminer la cinétique du processus réactionnel qui s'effectue à l'interface : électrode de carbone vitreux et la solution aqueuse (KCl $10^{-1}M$ et $10^{-2}M$ en $CoCl_2$), nous avons tracé la courbe de l'intensité de courant anodique en fonction de la racine de la vitesse de balayage permettant de connaître la nature de l'étape limitante. On remarque que la courbe de la figure 11 est une droite qui passe par l'origine, ce qui signifie que le régime de la réaction est purement diffusionnel et sans complication cinétique.

Dans la figure 12 est présentée la variation du potentiel en fonction de $\text{Log}v^{1/2}$, on peut déduire de la courbe obtenue la cinétique du processus à l'électrode. On remarque que le potentiel de la réaction d'oxydation du cobalt ne varie pas avec $\text{Log}v^{1/2}$. Le tracé est une droite de pente nulle, impliquant un système rapide.

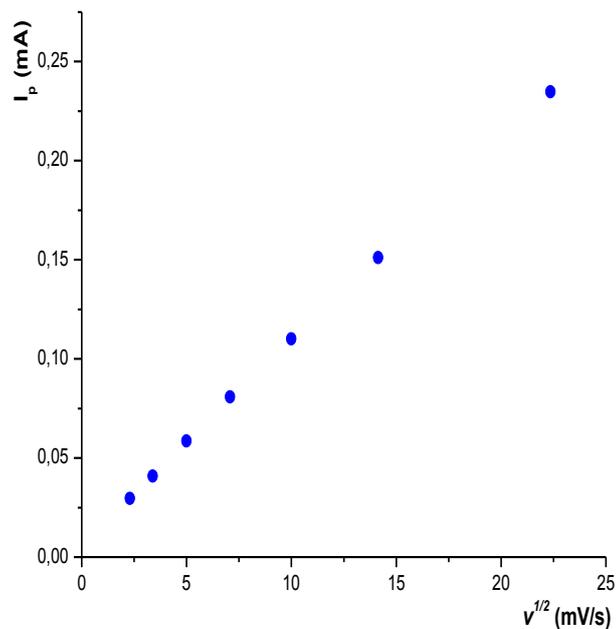


Figure 11 : Courbe représentant la variation de l'intensité de courant anodique (I_{pa}) en fonction de la racine de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

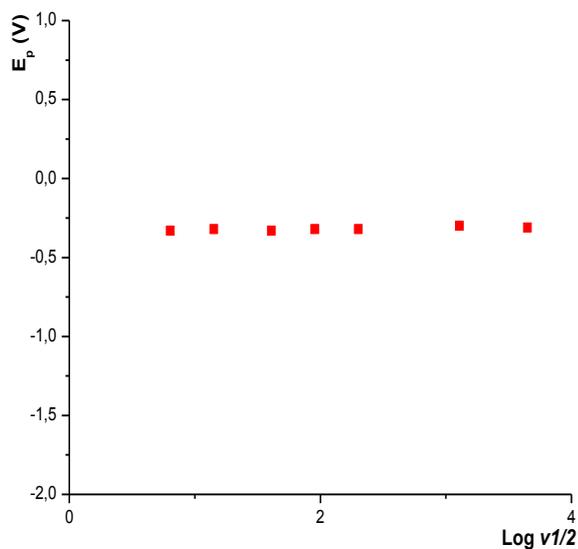


Figure 12 : Courbe représentant la variation du potentiel anodique (E_{pa}) en fonction de $\text{Log } v^{1/2}$.

III-2- Comportement électrochimique du cobalt sur une électrode de platine

Le comportement électrochimique du cobalt a été aussi étudié sur une électrode de platine en milieu sulfate de sodium 10^{-1} M. Le voltampérogramme présenté dans la figure 13 montre l'apparition d'un pic au voisinage $-0,92$ V/ECS correspondant à la réduction du cobalt et un pic vers $-0,40$ V/ECS correspondant à sa dissolution (figure 13 A). Ce résultat est similaire à celui obtenu sur une électrode de carbone vitreux.

La figure 13B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques relatifs à la solution de cobalt. Nous remarquons une diminution et un léger déplacement du pic de réduction avec le nombre de cycle. Ce phénomène est probablement dû à la modification de l'état de surface de notre électrode.

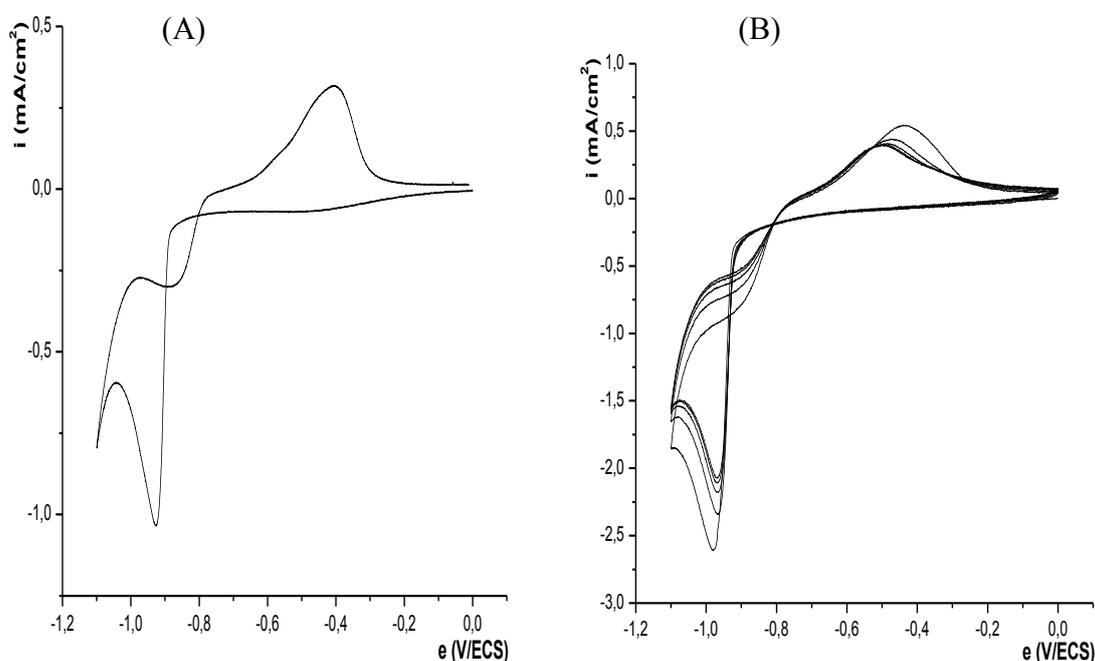


Figure 13 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt sur électrode de platine dans une solution H_2O/Na_2SO_4 10^{-1} M et 10^{-2} M en $CoCl_2$ à $v=10$ mV/s, (A): un seul cycle, (B) : balayages répétitifs.

Le dépôt de cobalt sur une électrode de platine peut être obtenu à potentiel imposé, la figure 14 illustre la courbe de dissolution du cobalt dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 exempte du cobalt après réduction à $-1,05$ V/ECS dans une solution de $CoCl_2$ 10^{-2} M pendant trois minutes.

La courbe voltampérométrique d'oxydation tracée entre -0.8 et 0 V/ECS, montre un pic intense vers -0.52 V/ECS correspondant à la dissolution du cobalt déposé par réduction à potentiel imposé, le deuxième cycle montre la dissolution totale du cobalt réduit à la surface de l'électrode de platine.

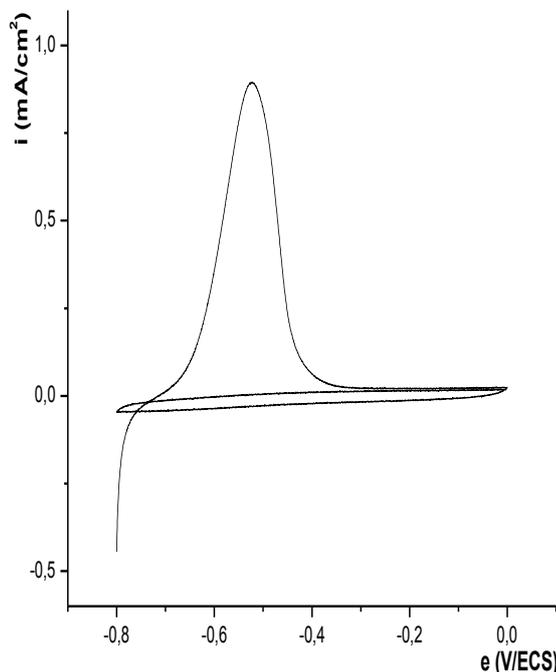


Figure 14 : Courbes de dissolution anodique du cobalt déposé à -1V/ECS sur électrode de platine dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v=10$ mV/s.

III-3- Electrodeposition direct du cobalt sur une électrode modifiée par un film de polymère

Le comportement électrochimique du cobalt sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] d'épaisseur $\Gamma = 1.70 \times 10^{-8}$ mole, dans une solution 10^{-1} M en Na_2SO_4 et 10^{-2} M en CoCl_2 , a été étudié par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une électrode de carbone vitreux ($\Phi=3$ mm).

La courbe de voltampérométrie cyclique obtenue présente un pic de réduction du cobalt intense vers -1.08 V/ECS et une vague d'oxydation vers -0.43 V/ECS correspondant à la dissolution du cobalt déposé. L'enregistrement successif montre la diminution remarquable de l'intensité de courant des deux pics et un déplacement des potentiels, probablement due au changement de l'état de surface de l'électrode modifiée (figure 15 B).

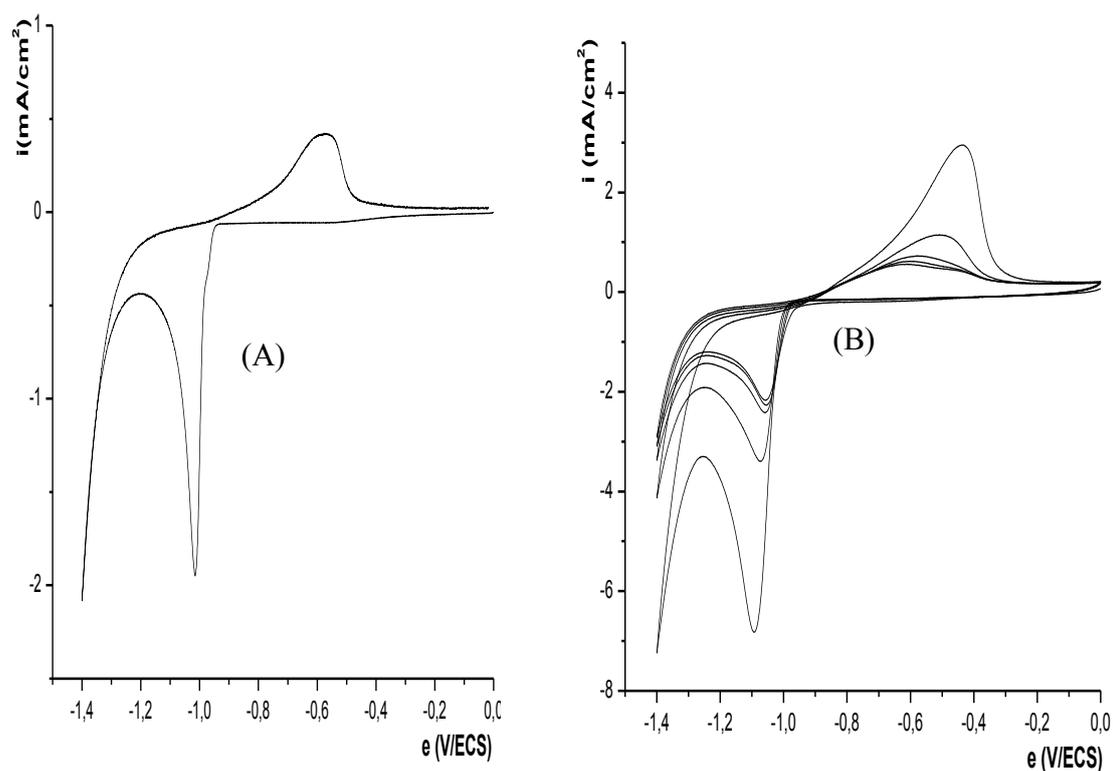


Figure 15 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] dans une solution aqueuse de $10^{-1} M$ en Na_2SO_4 et $10^{-2} M$ en $CoCl_2$ à $v=10 mV/s$, (A): un seul cycle, (B) : balayages répétitifs.

Dans la figure 16 est représenté le voltampérogramme cyclique obtenu sur une électrode de carbone vitreux ($\Phi = 3 mm$), à $v = 10 mV/s$ après électrodéposition du cobalt sur une électrode modifiée par un film de PPAB à potentiel imposé $-1.1 V/ECS$. On remarque la présence d'un pic anodique à $-0.4 V/ECS$ due à l'électrodéposition directe du cobalt par chronocoulométrie

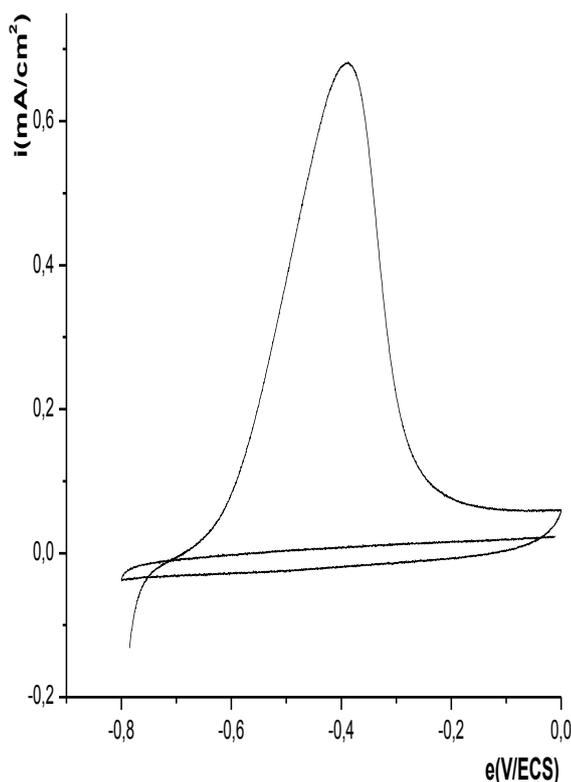


Figure 16 : Courbe de dissolution anodique du cobalt déposé à $-1.2V/ECS$ sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] dans une solution aqueuse $10^{-1} M$ en Na_2SO_4 à $v=10mV/s$.

III-4- Incorporation du cobalt par complexation et électroréduction dans le film de polymère sur carbone vitreux

Dans le but d'étudier la complexation du cobalt dans un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], nous avons d'abord déposé un film de polymère d'épaisseur $\Gamma = 1,74 \times 10^{-8}$ mole à la surface d'une électrode de carbone vitreux puis trempée cette électrode modifiée dans une solution de $CoCl_2$ $10^{-2} M$ pendant quelques minutes pour permettre la complexation du cobalt par le film de polymère contenant les sites complexants d'acide carboxylique.

III-4-1- Etude électrochimique sans rinçage de l'électrode

Après complexation, l'électrode modifiée a été étudiée par voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse exempte des cations du cobalt pour décomposer les complexes formés dans les films polymériques et ainsi y précipiter du cobalt.

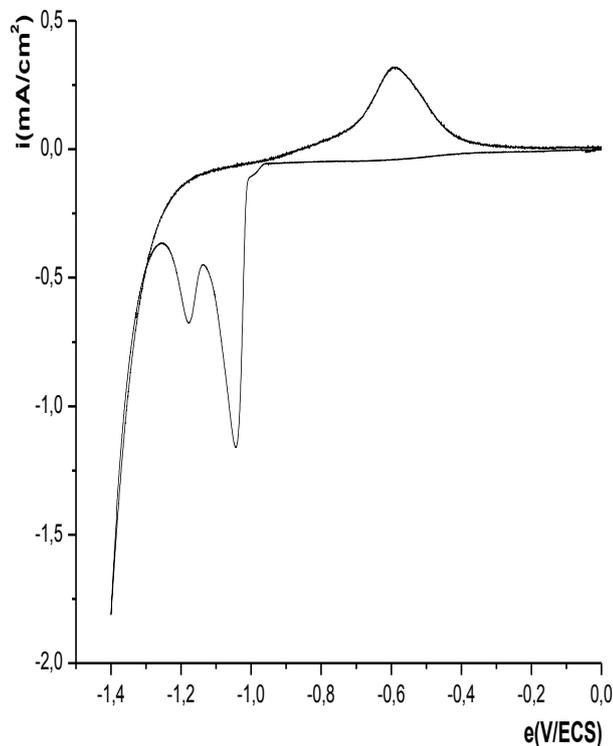


Figure 17 : Courbes de voltampérométrie cyclique du cobalt sans rinçage sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse $10^{-1}M$ en Na_2SO_4 et $10^{-2} M$ en $CoCl_2$ à $v=10 mV/s$ après immersion pendant quelques minutes dans une solution contenant des cations de cobalt.

D'après la courbe obtenue représentée dans la figure 17, on remarque l'apparition de deux pics de réduction du cobalt. Le premier pic observé vers -1,04 V/ECS est attribué à la réduction des ions de cobalt libre, non associé au polymère. En revanche, le second pic observé à -1,18 V/ECS est attribué à la réduction du cobalt complexé par le film de polymère contenant les groupements d'acide carboxyliques. Par contre, au balayage retour on n'observe qu'un seul pic d'oxydation correspondant à la dissolution du cobalt déposé par réduction.

III-4-2- Etude électrochimique après rinçage de l'électrode

Après rinçage abondamment à l'eau bi-distillée pour l'élimination de l'excès de cation du cobalt non associés au polymère, une voltampérométrie cyclique a été effectuée dans la solution précédente dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et -1.4 V/ECS (figure 18).

Lors du balayage cathodique, on remarque l'apparition d'un pic très intense du cobalt observé vers $E_{pc} = -1.17$ V/ECS, attribué à la réduction des ions de cobalt complexé par le film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]. La présence du cobalt libre est presque négligeable, puisque son pic de réduction est très faible, contrairement au cas où l'électrode n'est pas lavée (figure 18). Le balayage retour correspondant à d'oxydation du métal complexé et réduit par voltampérométrie cyclique au balayage aller.

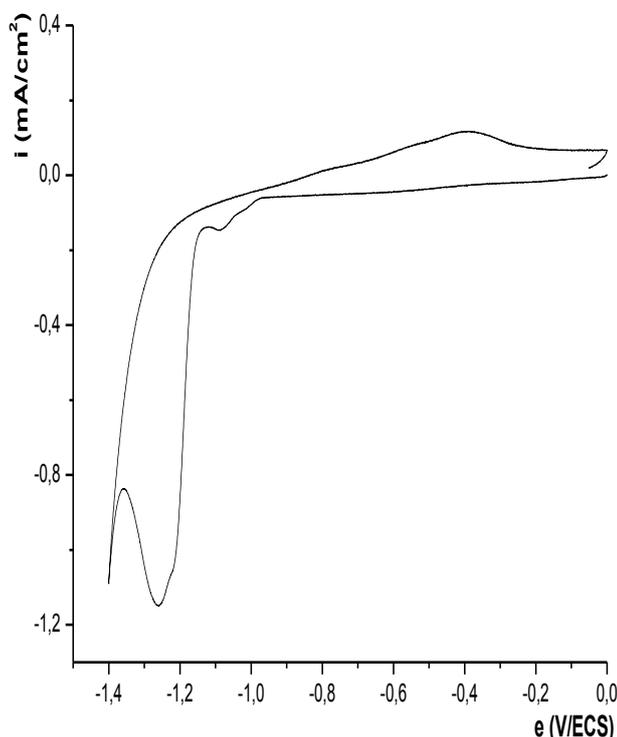


Figure 18 : Courbes de voltampérométrie cyclique du cobalt avec rinçage sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 et 10^{-2} M en $CoCl_2$ à $v=10$ mV/s après immersion pendant quelques minutes dans une solution contenant des cations de cobalt.

III-4-3- Etude de la dissolution du cobalt déposé par complexation et électroréduction

Dans le but de confirmer la complexation du cobalt par les sites carboxyliques du film de polymère, nous avons préparé une électrode modifiée par un film de polymère d'épaisseur $\Gamma = 2,24 \times 10^{-8}$ mole puis trempée dans une solution de chlorure de cobalt 10^{-2} M pendant quelques minutes. L'électrode modifiée est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau, puis réduite à potentiel imposé de -1,3 V/ECS dans une solution exempte de monomère. Une dissolution du cobalt incorporé par complexation et électroréduction a été effectuée par balayage entre -0.8 et 0 V/ECS, dans une solution aqueuse de sulfate de sodium.

La courbe obtenue se caractérise par un pic d'oxydation intense attribuée à la dissolution du cobalt. La dissolution du cobalt est totale puisque le deuxième cycle ne présente aucun pic d'oxydation (figure 19). Ce résultat montre clairement l'incorporation du cobalt dans le film de polymère par complexation et réduction électrochimique

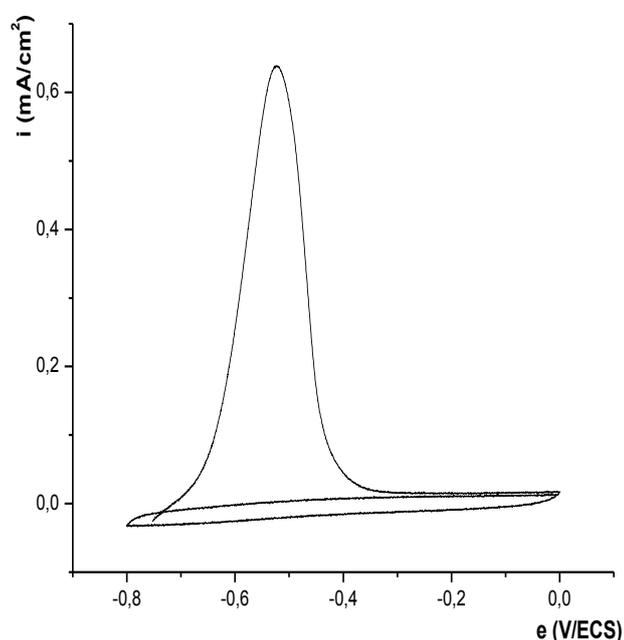


Figure 19: Courbes de dissolution anodique du cobalt sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polypyrrole d'épaisseur $\Gamma = 1,24 \times 10^{-8}$ mole dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v=10$ mV/s. après trempage pendant quelque minutes et réduction à potentiel imposé de -1.25 V/ECS

III-5- Incorporation du cobalt par complexation et électroréduction dans le film de polymère sur électrode de platine

Une étude d'incorporation du cobalt dans le film de polymère a été effectuée dans les mêmes conditions que sur l'électrode de carbone vitreux. La courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée est représentée dans la figure 20. La courbe obtenue est similaire à celle obtenue sur l'électrode de carbone vitreux. Néanmoins, un léger déplacement du potentiel de réduction du cobalt et l'absence total du pic de réduction du cobalt libre a été observé.

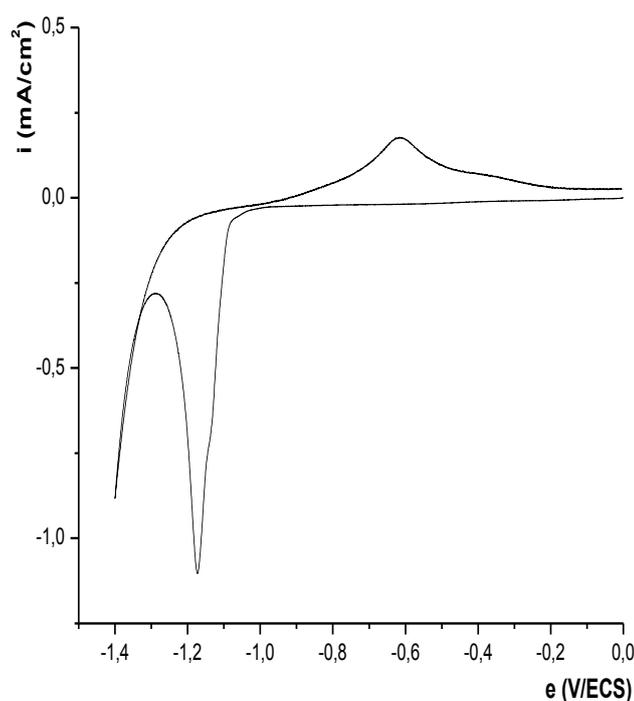


Figure 20 : Courbes de voltampérométrie cyclique du cobalt après rinçage sur une électrode de platine modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 et 10^{-2} M en CoCl_2 à $v=10$ mV/s après immersion pendant quelques minutes dans une solution contenant des cations de cobalt.

III-6- Etude comparative de la réduction du cobalt sur différentes électrodes

La figure 21 représente les pics de réductions du cobalt sur les différents types d'électrode : (a) en carbone vitreux nu, (b) en carbone vitreux modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] d'épaisseur $\Gamma = 1,70 \times 10^{-8}$ mole, les deux électrodes sont réduites directement dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ et 10^{-2} M en CoCl_2 et (c) en carbone

vitreuse modifiée par un film de polymère d'épaisseur $\Gamma = 1,74 \times 10^{-8}$ mole puis trempé pendant quelques minutes dans une solution 10^{-2} M de cobalt et réduite dans une solution aqueuse exempte de cobalt. Par comparaison avec la courbe du cobalt sur l'électrode nue (sans polymère) où le potentiel de réduction est à $-0,88$ V/ECS et la courbe de l'EM par un film polymérique qui est à $-1,08$ V/ECS, on constate un déplacement du potentiel de réduction du cobalt vers les potentiels les plus négatifs ($-1,25$ V/ECS). Une interaction entre le polymère et de cobalt doit être responsable de l'évolution du voltampérogramme (c) en raison de la complexation des ions du cobalt par le film de polymère. Ce résultat confirme sans ambiguïté la complexation du cobalt par le film de polymère, puisque la réduction du complexe (polymère-cobalt) est plus difficile que celle des ions du cobalt libre. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature [41].

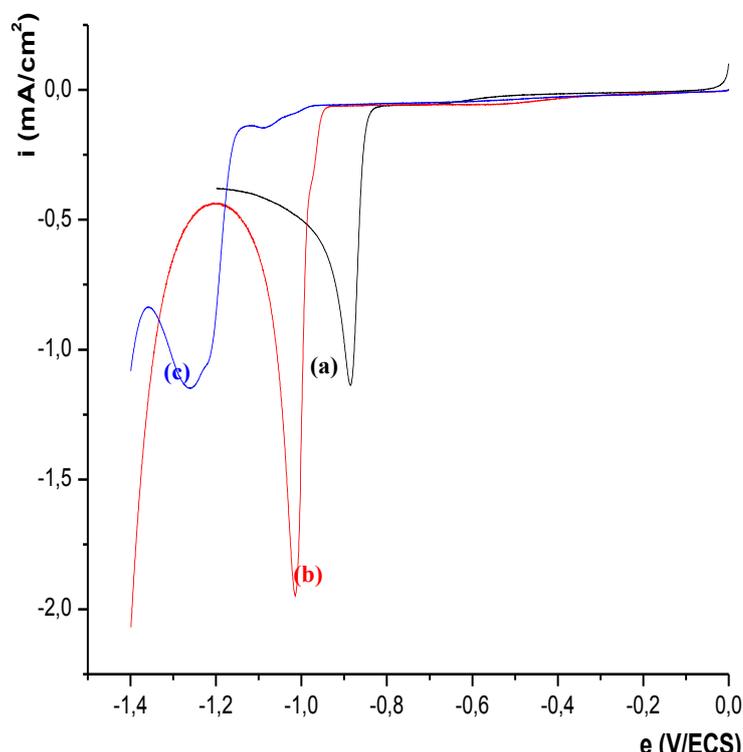


Figure 21: Courbes de voltampérométrie cyclique de la réduction du cobalt sur une électrode de carbone vitreuse à $v=10$ mV/s : (a) : sur électrode nue dans une solution de cobalt ; (b) : sur électrode modifiée par le film de polymère dans une solution de cobalt ; (c) : Après complexation du cobalt et étude dans une solution exempte de cobalt.

IV- EFFET DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA COMPLEXATION DU COBALT

IV-1- Influence de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]

La figure 23 représente les voltampérogrammes cycliques anodiques correspondant à la dissolution du cobalt incorporé dans le film poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], obtenu respectivement après passage d'une charge: 2 mC ($\Gamma = 0,86 \times 10^{-8}$ mole) (a), 6 mC ($\Gamma = 1,73 \times 10^{-8}$ mole) (b) et 10 mC ($\Gamma = 2,52 \times 10^{-8}$ mole) (c).

Ces électrodes modifiées ont été ensuite plongées pendant 30 minutes dans une solution de CoCl_2 10^{-2} M pour permettre l'incorporation du cobalt dans le film par complexation, puis réduites à -1.26 V/ECS dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M exempte de cobalt pour décomposer les complexes formés dans les films de polymère et ainsi y précipiter du cobalt.

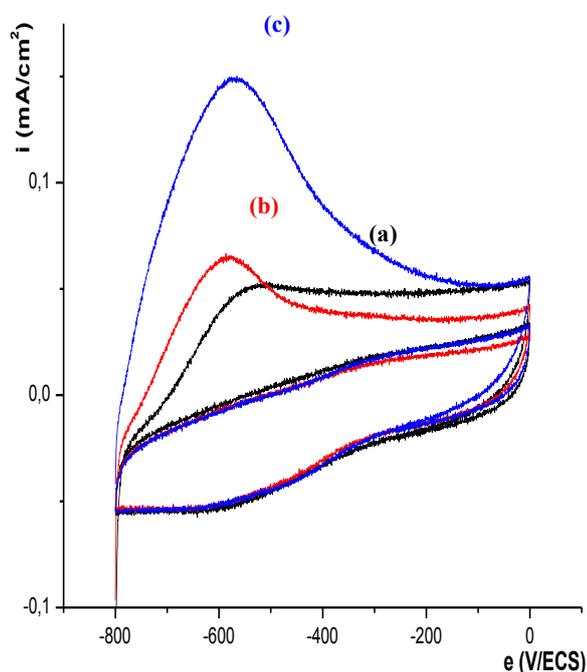


Figure 23 : courbes de dissolution anodique du cobalt déposé à -1.3 V/ECS sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v=10$ mV/s; après immersion des électrodes modifiées par un film de polymère pendant 30 minutes dans CoCl_2 à différentes charge de courant: 2 mC ($\Gamma = 0,86 \times 10^{-8}$ mole) (a), 6 mC ($\Gamma = 1,73 \times 10^{-8}$ mole) (b) et 10 mC ($\Gamma = 2,52 \times 10^{-8}$ mole) (c).

L'intégration du courant sous les pics d'oxydation anodique permet de déterminer la quantité de cobalt incorporé dans le film de polymère. On remarque que la l'intensité du pic d'oxydation est plus importante dans le cas des films plus épais (obtenus en utilisant les fortes charges). La quantité de cobalt incorporée est par conséquent plus importante. Aussi, un déplacement de potentiel du pic d'oxydation vers des valeurs plus positives est remarqué due à la modification de l'état de surface de l'électrode.

IV-2- Influence de la durée de trempage

Une électrode de carbone vitreux modifiée par le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoïque] d'épaisseur $\Gamma = 1,40 \times 10^{-8}$ mole a été plongée dans une solution aqueuse de CoCl_2 10^{-2} M (pH 5.27) pendant différentes durée de trempage, puis réduite à $-1,25$ V/ECS dans une solution aqueuse de sulfate de sodium pour déposer le cobalt dans le film de polymère.

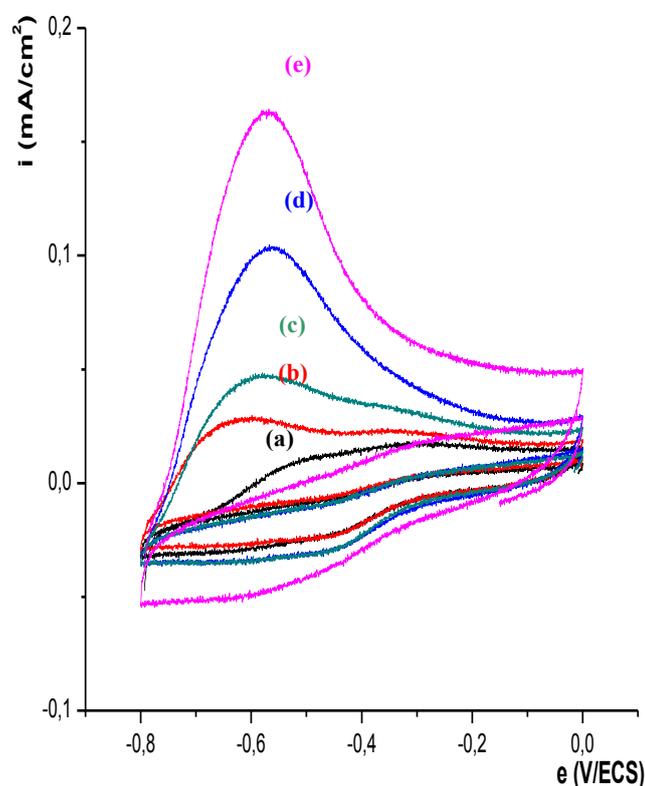


Figure 24 : courbes de dissolution anodique du cobalt déposé à -1.2 V/ECS sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v=10$ mV/s; après immersion des électrodes modifiées par un film de polymère d'épaisseur $\Gamma = 1,40 \times 10^{-8}$ mole dans CoCl_2 à différentes durées: (a) : 5 min; (b) : 15 min ; (c): 30 min ; (d) : 60 min et (e): 24 heure.

Les voltampérogrammes de dissolution anodique du cobalt incorporé dans le film de polymère montrent bien que les pics de la dissolution du cobalt croissent avec l'augmentation de la durée du trempage de l'électrode dans la solution de complexation (Figure 24).

L'intégration de la charge anodique permet de mesurer la quantité du cobalt incorporé. On remarque que la quantité de cobalt incorporée durant 15 minutes de trempage est égale à $0,65 \times 10^{-7}$ mole, durant 30 minutes de trempage égale à $1,36 \times 10^{-7}$ mole et après une heure de trempage, la quantité incorporée est de $2,57 \times 10^{-7}$ mole. La meilleure quantité de cobalt incorporée a été après une journée de trempage qui signifie que la réaction de complexation du cobalt est lente. Donc on déduit que l'augmentation du temps de trempage, permet une diffusion et une incorporation plus efficace des cations de cobalt dans des films de polymère.

IV-3-Influence du pH de la solution de complexation

Afin de voir l'influence du pH de la solution de complexation (CoCl_2) sur la quantité du cobalt incorporé dans le film de polymère, une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère de l'épaisseur $\Gamma = 1,66 \times 10^{-8}$ mole a été immergée dans une solution 10^{-2} M en CoCl_2 à différents pH, (a) 2.45, (b) 3.42 (c) 4.06, (d) 5.25, (e) 7.08 et (f) 7.85, pour complexer les cations de cobalt par les groupements carboxyliques présents dans le film de polymère, puis rincée avec l'eau distillée pour éliminer les ions en excès du cobalt non retenus par le film de polymère. L'électrode est ensuite réduite à potentiel imposé de $-1,25$ V/ECS dans une solution aqueuse contenant seulement l'électrolyte support pour faire réduire les cations du cobalt complexé Co^{2+} à l'état initial Co^0 , une dissolution du cobalt a été effectuée par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage 10 mV/s ; (figure 25).

L'intégration des pics obtenus par dissolution anodique permet d'évaluer la quantité du cobalt incorporé dans le film de polymère déposé par rapport aux différents pH du milieu complexant utilisés. On constate que les pics de dissolution du cobalt augmentent avec le pH, mais si le pH atteint la valeur 8, on remarque une diminution de la quantité de cobalt incorporé dans les films de PPAB, ceci est dû à la formation des hydroxydes du cobalt qui fait diminuer la concentration des cations de cobalt dans la solution. On peut déduire aussi qu'on peut faire une dissolution totale du cobalt incorporé dans le film de polymère par immersion de l'électrode pendant quelque minute dans une solution d'acide sulfurique.

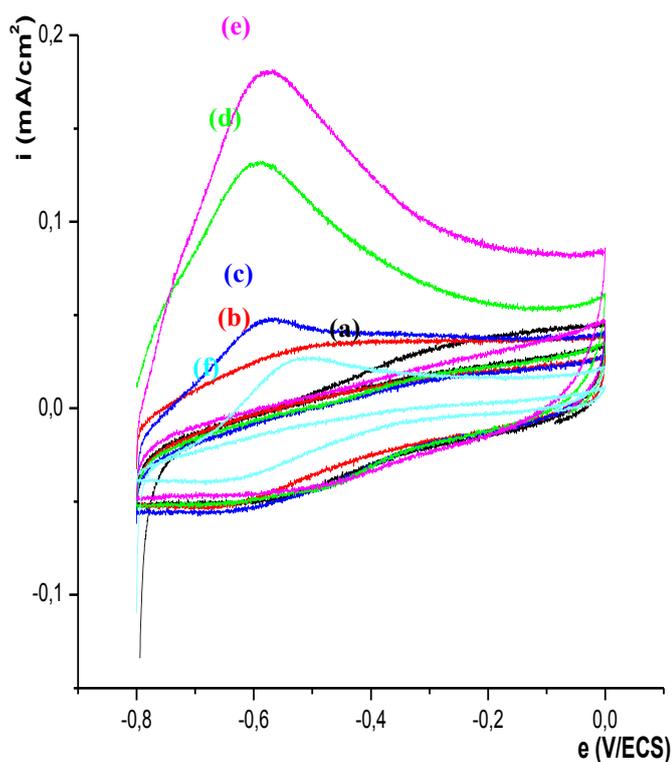


Figure 25: courbes de dissolution anodique du cobalt déposé à -1.3 V/ECS sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v=10$ mV/s; après immersion des électrodes modifiées par un film polymérique d'épaisseur $\Gamma = 1,66 \times 10^{-8}$ mole pendant 30 minutes dans CoCl_2 à différentes pH: (a) 2.45, (b) 3.42 (c) 4.06, (d) 5.25, (e) 7.08 et (f) 7.85.

IV-4- Influence de la concentration du milieu complexant

Une électrode de carbone vitreux modifiée par un dépôt de 6 mC d'un film de polymère a été émergée dans des solutions de cobalt de diverses concentrations de 10^{-3} M à 5×10^{-1} M pendant 30 minutes pour complexer les cations du cobalt dans le film polymérique, puis réduite à potentiel imposé $-1,3$ V/ECS dans Na_2SO_4 10^{-1} M pour précipiter le métal dans le film de polymère.

Pour estimer la quantité du cobalt incorporée, nous avons effectué une voltampérométrie cyclique à faible vitesse de balayage dans la zone anodique pour permettre la dissolution cobalt incorporé. L'intégration des pics obtenus permet d'évaluer la quantité du cobalt dispersé dans le film polymérique. Les courbes obtenues montrent clairement que cette dernière augmente avec la concentration de la solution de complexation

(figure 26). Pour des concentrations de 10^{-3} M (a), 10^{-2} M (b), 10^{-1} M (c) et 5×10^{-1} M (d), on a des quantités du cobalt incorporé égales à 0.59×10^{-7} mole, 1.38×10^{-7} mole, 2.15×10^{-7} mole et 3.87×10^{-7} mole respectivement. On déduit d'après cette figure une proportionnalité entre la quantité de cobalt inséré et la concentration de la solution CoCl_2 de trempage. La quantité maximale a été obtenue pour une concentration de 5×10^{-1} M. cette figure montre également que malgré la faible concentration 10^{-3} M de la solution de complexation, le film de polymère possède des propriétés complexantes vis-à-vis des ions de cobalt.

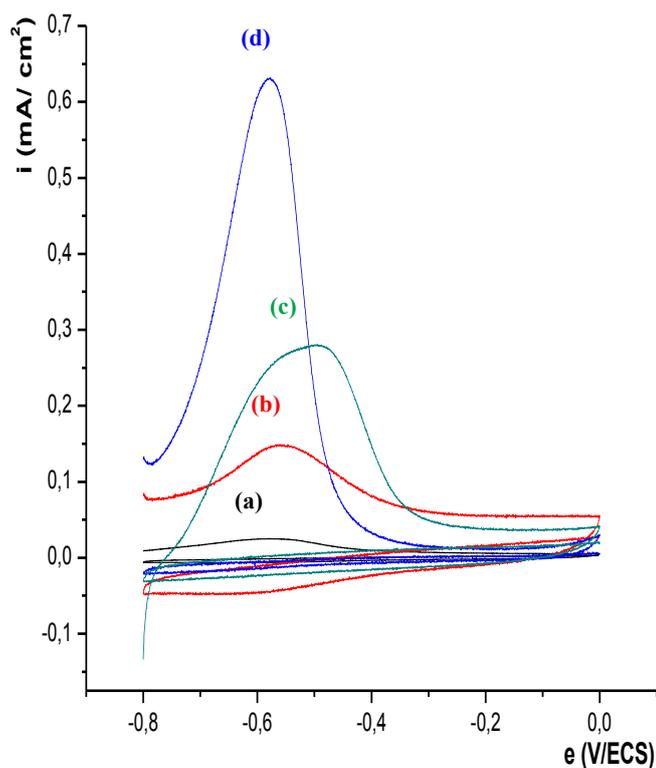


Figure 26 : Courbes de dissolution anodique du cobalt déposé à -1.3 V/ECS sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v=10$ mV/s ; après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans CoCl_2 à différentes concentrations: (a) 10^{-3} M ; (b) 10^{-2} M ; (c) 10^{-1} M et (d) 5×10^{-1} M.

V- CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

V-1- Sur une électrode de carbone vitreux

Afin de voir des informations sur les propriétés électriques de notre matériau composite carbone/polymère-cobalt, nous avons fait appel à la technique spectroscopique d'impédance. La gamme de fréquence d'étude est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. Le potentiel d'étude choisi est le potentiel à l'abondant.

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M pour les différentes électrodes.

- (a) électrode de carbone vitreux nue,
- (b) électrode modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque],
- (c) électrode modifiée par du cobalt déposé par voie électrochimique directe à un potentiel imposé à -1V/ECS,
- (d) électrode modifiée par un film de polymère et contenant du cobalt déposé par voie électrochimique directe,
- (e) électrode modifiée par un film de polymère et contenant du cobalt complexé par trempage de 30 minutes dans une solution de chlorure de cobalt 10^{-1} M,
- (f) électrode modifiée par un film de polymère et contenant du cobalt déposé par complexation et électroréduction à -1,3 V/ECS,
- (g) électrode modifiée après oxydation par un balayage anodique entre - 0,8 et 0 V/ECS.

On remarque que les diagrammes d'impédance de toutes ces électrodes se caractérisent par la présence de deux parties. La première partie constituant les hautes fréquences est représentée par un arc correspondant à un transfert de charge, la seconde obtenue à des basses fréquences est caractérisée par une droite correspondante à un régime diffusionnel. Après le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode, le spectre d'impédance obtenu se caractérise par la présence de deux arcs aux hautes fréquences caractéristiques d'un transfert de charge.

La conductivité électrique de l'électrode modifiée (figure 27 b) est nettement inférieure à celle de l'électrode de carbone vitreux nue (figure 27 a). En effet la conductivité du polymère, considéré comme semi-conducteur, est inférieure par rapport au carbone vitreux.

Les spectres d'impédance de l'électrode modifiée par le dépôt direct du cobalt sur le carbone vitreux ou modifiée par le polymère sont presque similaires (figure 27 c et d). Ceci est probablement dû à l'épaisseur du film qui est fin, conduisant ainsi aux mêmes propriétés électriques du matériau.

L'incorporation du cobalt dans le film de polymère par complexation et électroréduction (figure 27 f) conduit à des propriétés électriques meilleures par rapport à l'électrode modifiée par le film de polymère (figure 27 b), après complexation (sans réduction) (figure 27 e) et après redissolution du cobalt (figure 27 g). L'amélioration de ces propriétés électriques est due à la présence de particules de cobalt dans le film de polymère.

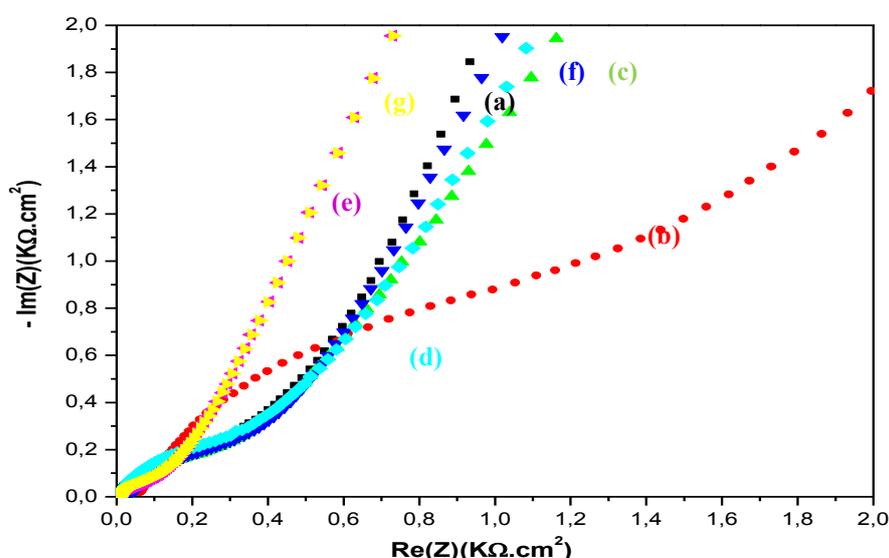


Figure 27: Diagrammes d'impédances sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz relatifs à une électrode, (a) électrode non couverte de carbone vitreux, (b) recouvert par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] à 0,85 V/Ag/Ag⁺, (c) électrode recouvert par une couche de cobalt à un potentiel imposé à -1 V/ECS, (d) le même film de polymère précédant plus un dépôt de cobalt à -1.1 V/ECS, (e) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis trempée dans une solution 10⁻¹ M de CoCl₂ pendant 30 minutes, (f) après réduction du cobalt à -1.3 V/ECS et (g) après oxydation par un balayage anodique de 0,8 à 0 V/ECS.

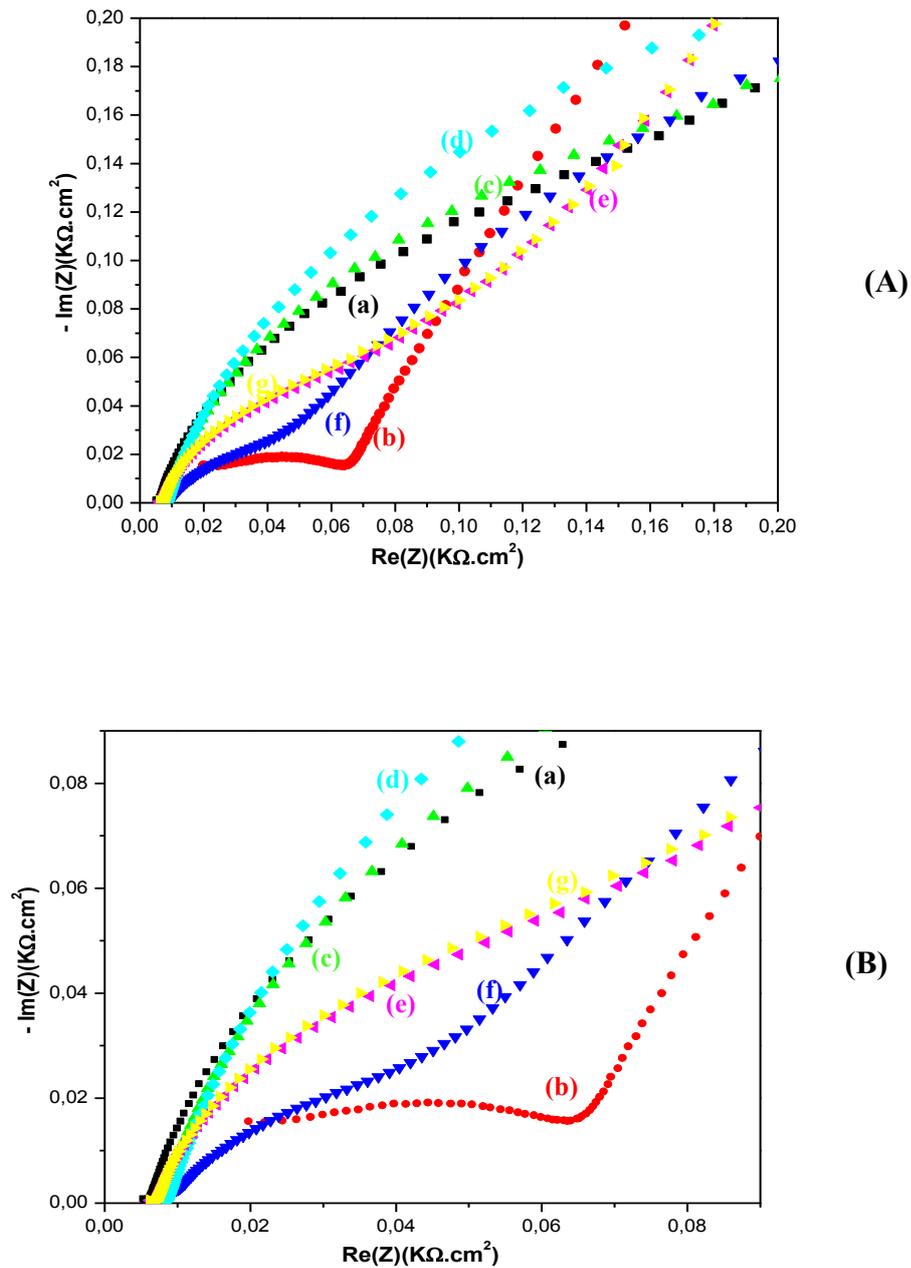


Figure 27 A et B : figure 27 après agrandissement.

La comparaison des spectres d'impédance des électrodes modifiées par dépôt direct du cobalt (figure 27 c et d) avec celui de l'électrode modifiée par complexation et électroréduction du cobalt montre clairement que la façon de déposer le cobalt a une grande importance sur les propriétés électriques du matériau composite. L'amplification des spectres d'impédances permet de mieux distinguer l'allure des spectres (figure 27 B et C)

V-2- Sur une électrode de platine

Dans la figure 28 sont représentés les diagrammes d'impédance sur une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 10 mHz. Le potentiel d'étude choisi est le potentiel à l'abondant.

L'étude d'impédance a été effectuée sur une électrode de platine dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M pour les différentes électrodes :

- (a) électrode de platine nue,
- (b) électrode modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque],
- (c) électrode modifiée par du cobalt déposé par voie électrochimique directe à un potentiel imposé à -1.2 V/ECS,
- (d) électrode modifiée par un film de polymère et contenant du cobalt déposé par complexation et électroréduction à -1.3 V/ECS.

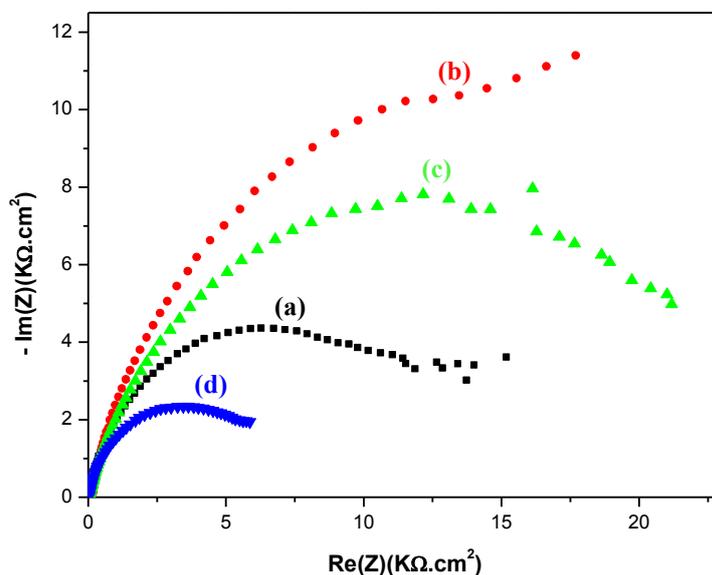


Figure 28: Diagrammes d'impédances sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz relatifs à une électrode, (a) électrode de platine nue, (b) après dépôt d'un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] à 0,87V/Ag/Ag⁺, (c) électrode recouverte par une couche de cobalt à un potentiel imposé à -1 V/ECS, (d) électrode modifiée par un film de polymère et contenant du cobalt déposé par complexation et électroréduction à -1.3 V/ECS.

Les diagrammes d'impédances obtenus (figure 28) sont caractérisés par un arc de cercle sur toute la gamme de fréquence. L'extrapolation de ces arcs donne des demi-cercles caractéristiques d'un processus de transfert de charge.

On constate qu'après dépôt d'un film de polymère à la surface de l'électrode de platine une nette augmentation de la résistance du matériau (figure 28 a et b). Notons aussi que cette résistance diminue après dépôt directe du cobalt sur le platine (figure 28 c). En revanche, l'incorporation du cobalt dans le film de polymère permet de diminuer sensiblement la résistance du matériau et par conséquent d'augmenter sa conductivité électrique. Enfin, ces résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus sur l'électrode de carbone.

V-3- Effet de l'épaisseur du film de polymère et du cobalt sur les propriétés électriques

La figure 29 représente une série de trois diagrammes d'impédance relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenus après passage de (A) 2mC ($\Gamma = 0,71 \times 10^{-8}$ mole), (B) 6 mC ($\Gamma = 1,72 \times 10^{-8}$ mole) et (C) 10 mC ($\Gamma = 2,01 \times 10^{-8}$ mole). Les courbes correspondantes sont respectivement (a) électrode nu, (b) après dépôt d'un film de polymère, (c) après trempage de l'électrode modifiée dans une solution de CoCl_2 de concentration 10^{-1} M pendant 30 minutes, (d) après réduction du cobalt et (e) après oxydation par un balayage anodique de 0,8 à 0V/ECS. Dans tout les cas l'électrode est en contact avec une solution aqueuse de 10^{-1} M de Na_2SO_4 .

La comparaison des trois séries de courbes montre clairement que l'épaisseur du film a un effet important sur les propriétés électrique du matériau. La conductivité du matériau diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film (figure 29 b), le système devient bloquant pour un film plus épais ($\Gamma = 2,01 \times 10^{-8}$ mole). Ce qui est en accord avec la littérature. En revanche, l'incorporation du cobalt dans le film de polymère fait améliorer sa conductivité. Cette dernière augmente avec l'épaisseur du film en raison de l'augmentation de la quantité du cobalt incorporée par complexation et électroréduction dans le film de polymère sous forme de particules métalliques (figure 29 d).

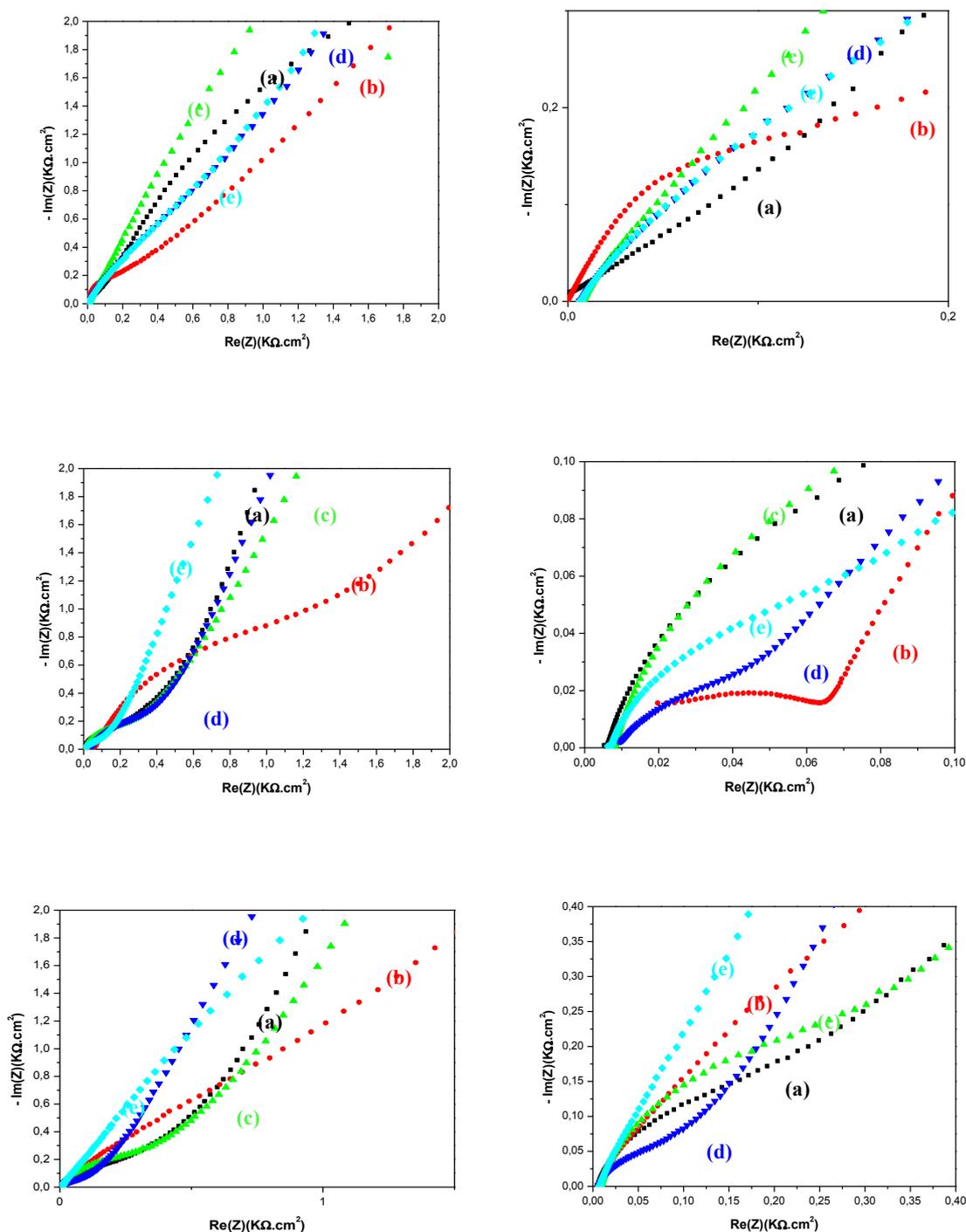


Figure 29: Diagrammes d'impédances relatifs à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque] obtenus après passage de (A) 2 mC, (B) 6 mC et (C) 10 mC, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz : (a) électrode nu, (b) film de polymère seul, (c) du film après trempage dans une solution de CoCl_2 10^{-1} M pendant 30 min, (d) après réduction du cobalt à -1.3V/ECS et (e) après oxydation par un balayage anodique de 0,8 à 0V/ECS.

V-4- Effet du nombre d'incorporation sur les propriétés électriques du matériau

La variation de la valeur imaginaire en fonction de la partie réelle pour les différentes électrodes est représentée dans la figure 30. Les électrodes étudiées sont comme suit :

- (a) électrode de carbone vitreux nu,
- (b) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère,
- (c) après premier trempage de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution 10^{-2} M de CoCl_2 et réduction électrochimique (première incorporation),
- (d) deuxième incorporation,
- (e) troisième incorporation,
- (f) quatrième incorporation.

Les courbes sont caractérisées dans la partie des hautes fréquences par un arc de cercle et vers les basses fréquences par une droite correspondant respectivement à un processus de transfert suivi d'une diffusion. Cependant, le diamètre des diagrammes obtenus après incorporation de particule de cobalt diminue avec le nombre d'incorporation du cobalt dans le fil de polymère. La boucle devient moins capacitive, ceci s'explique par la quantité de cobalt incorporée qui fait élever la conductivité du matériau composite.

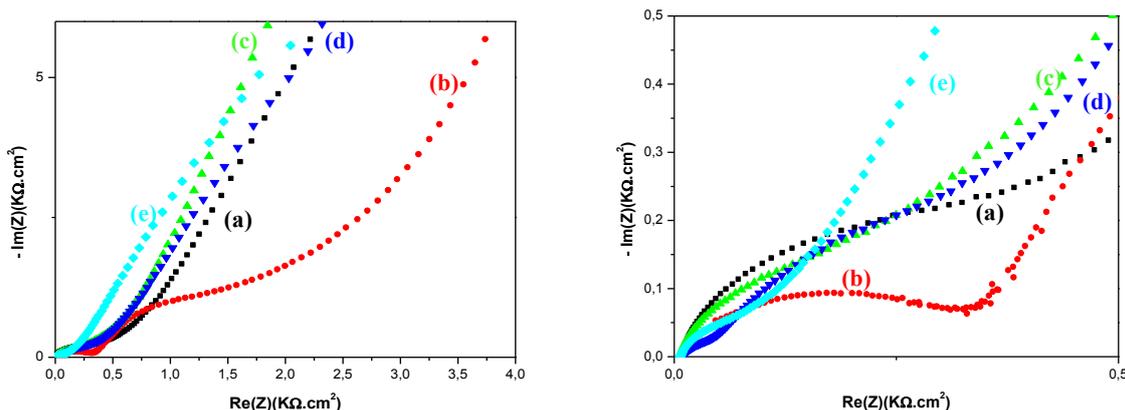


Figure 30: Diagrammes de Nyquist relatifs au film de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 6 mC d'épaisseur $\Gamma = 1,62 \cdot 10^{-8}$ mole, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz: (a) électrode non couverte, (b) film de polymère seul obtenu à 0,95 V/(Ag/Ag⁺), du film trempée dans une solution de 10^{-2} M de CoCl_2 de pH 6,7 pendant 30 minutes et réduit à potentiel imposé à $-1,3$ V/ECS: (c) première réduction, (d) deuxième réduction, (e) troisième réduction et (f) quatrième réduction.

VI- APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES EN ELECTROCATALYSE

Les réactions d'hydrogénation électrocatalytique nécessitent un apport en hydrogène moléculaire. De ce fait, nous avons entrepris une étude par voltampérométrie cyclique pour la réduction de l'eau sur différentes électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] et contenant des particules de cobalt, afin de tester l'activité électrocatalytique de ces électrodes modifiées.

La réduction électrochimique de l'eau a été étudiée par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux en solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 et à pH 7,45. Le balayage dans la région cathodique montre une augmentation de l'intensité de courant à partir (-1.6 V/ECS) correspondant à la surtension du dégagement de l'hydrogène ; (figure 31-a).

La modification de la surface de l'électrode de carbone vitreux par le dépôt d'un film de polymère après passage des quantités de charge 10 mC, montre un déplacement remarquable de la surtension de dégagement de l'hydrogène vers les valeurs des potentiels plus négatifs, (figure 31-b).

La complexation du film de polymère par les cations de cobalt après 30 minutes d'immersion dans une solution aqueuse de 10^{-2} M en CoCl_2 et 10^{-1} M en Na_2SO_4 , suivi d'une électroréduction a permis de préparer une électrode composite carbone/polymère-Cobalt présentant une activité catalytique élevée vis-à-vis de la réduction de l'eau ; (figure 31-c).

Il est important de signaler que le transport des électrons au potentiel de réduction de l'eau à l'interface de l'électrode s'effectue par l'intermédiaire des sites métalliques du cobalt dispersé dans le film de polymère.

Après la deuxième incorporation, la quantité de cobalt est plus importante par rapport à une seule incorporation. Ceci se traduit par une meilleure activité électrocatalytique. En effet, un léger déplacement du potentiel vers les valeurs positives a été observé. On constate donc que le nombre de cycles d'incorporation du cobalt fait augmenter sensiblement cette activité catalytique.

L'étude de la réduction de l'eau sur ces électrodes modifiées montre clairement la bonne activité électrocatalytique de ces dernières après incorporation de microparticules métalliques de cobalt dans le film de polymère. Cette activité électrocatalytique augmente avec la quantité de cobalt déposé.

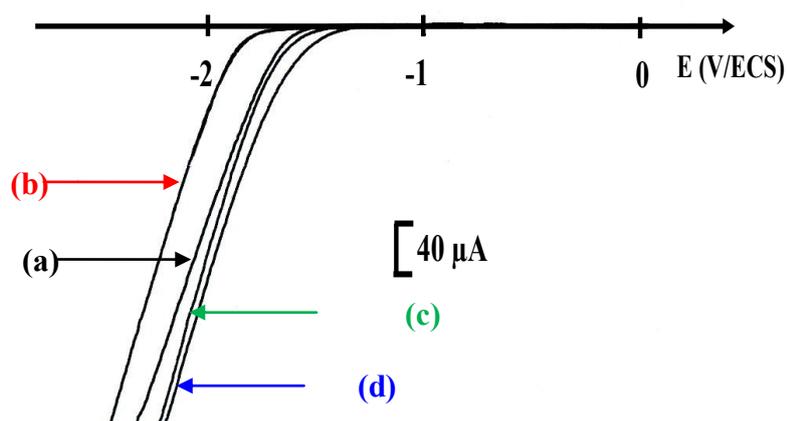


Figure 31 : Courbes de voltampérométrie cyclique de la réduction de l'eau dans une solution 10^{-1} M en Na_2SO_4 , sur une électrode modifiée par un dépôt d'un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]. (a) : Sur une électrode de carbone vitreux nue ; (b) : Sur une électrode modifiée par poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]; (c) : Après incorporation des microparticules de cobalt ; (d) : Après une deuxième incorporation.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de réaliser et caractériser des électrodes modifiées par des films de polymère organique conducteur contenant des microparticules de métal de transition ayant des propriétés électrocatalytiques importantes.

Le dépôt des films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] à la surface de l'électrode de carbone vitreux est réalisé par l'oxydation électrochimique du monomère en milieu d'acétonitrile. L'épaisseur du film peut être contrôlée par chronocoulométrie à potentiel imposé.

L'inclusion du cobalt dans les films de PPAB est obtenue après trempage de l'électrode modifiée dans la solution aqueuse contenant les ions cobalteux (présent en solution sous forme de chlorure de cobalt) pour complexer les cations métalliques par le film polymérique grâce au groupement carboxylique porté par le film de polymère, et puis une électroréduction du complexe formé pour précipiter les particules du cobalt dans le film de polymère. La complexation et l'électrodéposition du cobalt dans les films de polymère est repérée par la présence de pics réduction et d'oxydation propre au métal incorporé, elle est aussi confirmée par la présence d'un pic de dissolution du cobalt au cours de l'étude de l'oxydation de l'EM par voltampérométrie cyclique.

Plusieurs paramètres influent sur la quantité de cobalt incorporé tel que le pH du milieu complexant, l'épaisseur de film et la durée de trempage, Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des concentrations en cobalt de l'ordre 10^{-1} M, avec une durée de trempage 60 minutes et un pH légèrement basique. La caractérisation du processus a été étudiée par des méthodes électrochimiques et spectroscopie d'impédance.

Les diagrammes de Nyquist correspondants à ces électrodes modifiées montrent un arc de cercle suivi d'une droite, qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un régime diffusionnel. L'étude montre aussi que l'allure des diagrammes d'impédance dépend des conditions d'incorporation du métal. Il est à noter que l'incorporation des particules de cobalt dans le film de polymère fait améliorer les propriétés électriques du matériau composite.

L'application du matériau composite comme cathode pour la réduction de l'eau a montré que ce dernier présente une activité électrocatalytique importante.

L'extension de cette étude devra à notre sens s'orienter vers la préparation d'électrodes modifiées à grande surface et à leurs applications en électrocatalyse, protection contre la corrosion, photocorrosion et surtout pour l'environnement.

REFERENCES

- [1] J.Heinze ; *Topics in current chemistry* ; 152 (1990) 1.
- [2] H.Lethey ; *J. Chem. Soc* ; 15 (1962) 161.
- [3] F. Goppelsroeder ; *Comp. Rend* ; 82 : 331 (1976) 1392.
- [4] A. Dall. Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi et C. R. Hebd ; *Seances. Acad. Sci* ; 267(1968) 433.
- [5] H. Shirahawa,. Louis EJ. Mac. Diarmid, CK. Chiang et A.F. Heeger ; *J. Chem. Spc. Chem. Commun* ; (1977) 578.
- [6] C. K. Chiang, A. F. Heeger, Y. W. Park, H. Shirakawa, E. J. Louis et A.G. Mac. Diarmid ; *J. Chem. Phys* ; 69, 5098.
- [7] A. F. Diaz, K.K. Nanazawa et G. P. Gardini ; *J. Chem .Soc. Chem. Commun* ; (1979) 635.
- [8] S. Etienne et L. David ; *Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris, (2002).*
- [9] H.H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plumer et P. Decroly . *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques, presser poly techniques et universitaires romandes, Lausanne, (2001).*
- [10] O. Stephan, J. C. Vial, T. Ouisse et S. Panzo ; *Physico-chimie des polymères semi-conducteurs : Application en dispositifs organiques électroluminescents, [http://www.Isp. Ujf-grenoble. Fr/vie-scientifique/LSPLOOL](http://www.Isp.Ujf-grenoble.Fr/vie-scientifique/LSPLOOL).*
- [11] A.A. Syed et M.K. Dinesan, *Polyaniline, A novel polymeric material*, *talania* 38(8) (1991) 815-837.
- [12] K. Hyodo, M. Omae et Y. Kagami, *Effect of molecular weight on the ion selective electrochemical polymerization of aniline*, *Electrochim. Acta*, 36(2) (1991) 357-360.
- [13] P. HERRASTI et P. OCON, *Electrochemical synthesis and charactetization of poly(m-toluidine)*, *j. Appl. Elecrttochem*, 20(1990) 640-644.
- [14] G. Troch-nagels, R. Winand, A. Weymeersch, L. Renard ; *Electrochim*, 22 (1992) 756-764.

- [15] P. Denisevich, H.D. Abruna, C.R. Leidner, T.J. Meyer et R.W. Murray, *Electropolymerization of vinylpyridine and vinylbipyridine complexes of iron and ruthenium: Homopolymers, Copolymers, Reactive polymers, Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2153-2161.
- [16] J.M. Calvert, R.H. Schmehl, B.P. Sullivan, J.S. Facci, T.J. Meyer et R.W. Murray, *Synthetic and mechanistic investigations of the reductive electrochemical polymerization of vinyl-containing complexes of Iron(II), Ruthenium(II) and Osmium(II), Inorg. chem.*, 22 (1983) 2151-2162.
- [17] I. De Gregori, F. Bedioui et J. Devynck, *Electrooxidative and electroreductive polymerization of 5-amino-1,10-phenanthroline ligand, Iron and Cobalt complexes in acetonitrile media, Electroanal. chem.*, 238 (1987) 197-214.
- [18] H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger et G. Menges, *Encyclopedia of polymer science et engineering vol 13, New York.*, ed. 2 (1989) 42-55.
- [19] M.D. Imisides et G.G. Wallace., *Deposition and electrochemical stripping of mercury ions of polypyrrole based modified electrodes, J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 181-191.
- [20] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan et W.Y. Lee ; *Electrochemistry of conducting polypyrrole films ; J. Electroanal. Chem.*, 129 (1981) 115-132.
- [21] R. John et G.G. Wallace ; *The use of microelectrodes as substrates for chemically modified sensors, J. Electroanal. Chem.*, 283 (1990) 87-98.
- [22] S. Cosnier, A. Deronzier et J. -C. Moutet ; *Electrochemical coating of a platinum electrode by a polypyrrole film containing the fac-Re(2.2'-bipyridine)(CO)₃Cl system, J. Electroanal. Chem.*, 207 (1986) 315-321.
- [23] R.J. Waltman, J. Bargon et A.F. Diaz ; *Electrochemical studies of some conducting polythiophene films ; J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1459-1463.
- [24] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, J.I. Castillo et J.A. Logan ; *Electrosynthesis and study of conducting polymeric films.*, (1981) 149-153.
- [25] J. Heinze; *Topics in current chemistry ; Editeur E. Steckhan, Springer verlage, Berlin.*, 152(1990) 1.
- [26] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz ; *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, (1983) 149-101.

- [27] M. Takakubo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, (1989) 258-303.
- [28] T. Shichiri, M. Toriumi, K. Tanaka, T. Yamabe, J. Yamauchi, Y. Deguchi, *Synth. Met.*, (1989) 33-389.
- [29] Y. Li et R. Qian ; *Synthetic Metals*; 53 (1993) 149-154.
- [30] M.C. Pham, P. Mourcel, P.-C. Lacaze, J.-E. Dubois ; *Evaluation des propriétés anti-corrosives des films de poly(oxyde de phényle) obtenus par lectropolymérisation de phénols sur acier ; Bull. Soc. Chim.*, (1985) 1169.
- [31] L. Troost; *Elementaire de chimie*; Paris.
- [32] W. Betteridge ; *Cobalt and its alloys.*, (1982).
- [33] Louis Harbraken ; *Technique de l'ingénieur, Propriétés de cobalt et de ses alliages*, M 505, 04.
- [34] E. Generalic, *Copyright © 1998-2003 cobalt. Tableau périodique des éléments.htm*.
- [35] G. Gay, N. Houeix, G. Lacroix, J.P. Lefevre, H. Magaud, V. Migne, A. Morin et S. Tissot ; *Ineris-DRC-02-25590-02 DF55, Doc Version N°1-3.*, (2004).
- [36] M. Bourbaix ; *Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C.*, ed. G. Villars ; Paris., (1963).
- [37] R.F. Lane et A.T. Hubbard ; *J. Phys Chem.*, 77(1973) 1411.
- [38] B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv et L.L. Miller ; *J. Amer.Chem.Soc.*, 97(1975) 3549.
- [39] R. Moses, L. Wier et R.W. Murray ; *Anal. Chem.*, 47(1975) 1882.
- [40] M. Kaneko et D. Wohrle ; *Adv. Polym. Sci.*, 84 (1988) 141.
- [41] A. Zouaoui ; *Thèse de magister, Université de setif*, (1991).
- [42] L. Troost ; *Elementaire de chimie*, Paris.
- [43] F. Reverchon ; *Techniques d'ingénieur, Genie chimique des matériaux usines*, Paris., J5.
- [44] L. Coche ; *These, Université Joseph Fourier, Grenoble.*, (1987).
- [45] A. Deronzier et J. Moutet ; *ACC. Chem ; Rev.*, 22(1989) 249.
- [46] A. Merz, A. J. Bard, *J. Am ; Chem. Soc.*, 100, (1978) 3222.
- [47] A. Merz et A.J.Bard ; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3222.
- [48] M.J. Lain et D. Pletcher ; *Electrochemical. Acta.*, 32(1987) 109.

- [49] G. Bellot, S. Desjarsins et J. Lessard ; *Tetrahedrom, Lett.*, 25 (1984) 5347.
- [50] J- C. Moutet, *Org. Prep. Proc. Int.*, 24, (1992) 309.
- [51] J. M. Chapuzet, A. Lasia, J. Lessard, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis, Wiley-VCH*, New York., (1998) 155-196.
- [52] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 87 (1978) 39.
- [53] J. Leddy, A.J. Berd et J.M. Saveant ; *J. Electroanal. Chem.*, 187 (1985) 205.
- [54] E. Steckham ; *Angew. Chem. Int. Engl.*, 25 (1986) 683.
- [55] C.S.C. Bose et K. Rojeshwar ; *J. Electroanal. Chem.*, 333(1992) 235.
- [56] G. TOURILLON et F. GARNIER ; *J. Electroanal. Chem* ; 88 (1984) 5281.
- [57] A. Leone, W. Marino et B.R. Scharifkr ; *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 438.
- [58] K. Itaya, H. Takahashi et I. Uchida ; *J. Electroanal. Chem* ; 208 (1986) 373.
- [59] W.H. Kao et T. Kuwana ; *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 473.
- [60] D.E. Bartak, B. Kazee, K. Shimazu et T. Kuwana ; *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2756.
- [61] D. Weissahaur et T. Kuwana ; *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 473.
- [62] R.N. Dominey, N.S. Lewis, J.A. Bruce, D.C. Bookbinder et N.S. Wrighton ; *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 467.
- [63] D.J. Harrisson et M.S. Wrighton ; *J. Physl. Chem.*, 88 (1984) 3932.
- [64] R.A. Simon, T.E. Lallouk, K.A. Daube et M.S. Wrighton ; *Inorg. Chem.*, 24(1985) 3119.
- [65] J. Heinze, K. Hinkelmann, M. Dietrich et J. Mortensen ; *Dechema Monographie*;102 (1986) 209.
- [66] B. Nessark, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VII*; (1994).
- [67] C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, M. Nechtschein et C. Odin ; *J. Electroanal. Chem.*, 305 (1991) 153-162.
- [68] S. Ono et T. Hayashi ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 26 (1953) 11.
- [69] A. Bryan et J. Grimshaw ; *Electrochim. Acta.*, 42 (1997) 13.

- [70] J. M. Chapuzet, A. Lasia et J. Lessard, dans *Electrocatalysis*, Editeurs J. Lipkowski et P. N. Ross, Wiley-VCH, New York (1998), p. 155.
- [71] G. Belot, S. Desjardins et J. Lessard, *Tetrahedron. Lett.*, 25 (1984) 5347.
- [72] A. Cyr, P. Huot, G. Belot et J. Lessard, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 147.
- [73] A. Cyr, P. Huot, J. F. Marcoux, G. Belot, E. Laviron et J. Lessard, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 439.
- [74] G. Belot, S. Desjardins et J. Lessard ; *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 5347.
- [75] B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martel et J. Lessard ; *Can. J. Chem.*, 73 (1995) 846.
- [76] P. Dabo, B. Mahdavi, H. Ménard et J. Lessard ; *Electrochim. Acta.*, 42 (1997) 1457.
- [77] T. Chiba, M. Okimoto, H. Nagai et Y. Takata ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 719.
- [78] T. Osa, T. Matsue, A. Yokozawa, T. Yamada et M. Fujihira ; *Denki Kagaku*, 53 (1985) 104.
- [79] M. Fujihira, A. Yokozawa, H. Kinoshita et T. Osa ; *Chem. Lett.*, (1982) 1089.
- [80] L. Coche et J.-C. Moutet ; *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6887.
- [81] L. Coche, B. Ehui, D. Limosin et J.-C. Moutet ; *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 5905.
- [82] D. J. Harrisson, M. S. Wrighton ; *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3932.
- [83] R. A. Simon, T. E. Mallouk, K. A. Daube, M. S. Wrighton ; *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3119.
- [84] D. Devilliers et É. Mahé ; *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques.*, Janvier (2003).
- [85] AJBard et LRFaulkner ; *Electrochimie : Pricipes, Methodes et Applications*, Paris., (1983).
- [86] R. Molina ; *Technique de l'ingénieur*, P2. 185.
- [87] C. Gabrielli ; *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Rapport technique 004/8.*, Solartron, (1998).

-
- [88] V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère et B. Tribollet ; *The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode. J. Electrochem. Soc.*, 154(2) (2007) 81-88.
- [89] J. Newman ; *Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. J. Electrochem. Soc.*, 117(2) (1970) 198-203.
- [90] S. Amokrane et J. P. Badiali ; *Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analysis of the capacitance of the metal–solution interface.*, 22 (1992) 1-91.

Résumé

Ce travail consiste à l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes composites par la complexation et l'électroréduction du cobalt dans un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque]. Le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode de carbone vitreux est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique.

L'incorporation des particules du cobalt dans le film de polymère est réalisée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de chlorure du cobalt pour complexer les cations cobalteux, suivi d'une électroréduction dans une solution aqueuse pour précipiter le cobalt sous forme des particules métallique dans le film de polymère.

Mots-clés: électrodes modifiées, polypyrrole fonctionnalisées, cobalt.

Abstract

The central topic of this work is the preparation of new composites electrodes materials by the complexation and the electroreduction of cobalt in poly [acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque] film. The depot of polymer film at carbone vitreux electrode surface is realized by electrochemically oxidation of monomer in organic solution.

The incorporation of cobalt particles in polymer film is realized by immersion of modified electrode in cobalt solution, then the reduction electrochemically in aqueous solution to dispersed metallic particles in the polymer film.

Key-word: modified electrodes, poly pyrrole functionalized, Cobalt.

ملخص

هذا العمل خصص لتحضير نوع جديد من الالكتروودات المركبة وذلك بتكوين معقدات بين أيونات الكوبالت و المبلمر بيروول حمض البنزويك ثم إرجاعها . ترسيب المبلمر على سطح الألكترود الكربون تم بالأكسدة الكهروكيميائية للمنمير في محلول عضوي.

إدخال ذرات الكوبالت في فيلم المبلمر تم بوضع الالكتروود المحولة في محلول الكوبالت لتكوين معقد مع فيلم المبلمر ثم إرجاعها كهر وكيميائي في محلول مائي لترسيب الكوبالت على شكل ذرات داخل فيلم المبلمر.

كلمات مفتاحية: الالكتروودات المركبة ، مبلمرات، الكوبالت.