

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

Par

HAKIMI Nesrine

Epouse MERTANI

THÈME

Matériau d'électrode composite ITO/poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-cobalt⁰ : Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques

Soutenue le 28/09/2019 devant le Jury:			
FITAS Rachid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
MEROUCHE Abdallah	Professeur	Univ. Med. Boudiaf M'sila	Examineur
HABELHAMES Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
OUSLIMANI Nassira	M. C. A.	Univ. M'hamad Bougara Boumerdes	Examineur
MOKRANI Cheikh	M. C. A.	Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah de m'avoir donné la volonté et le courage qui m'ont permis de réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire croissance et caractérisation de nouveaux semi-conducteurs, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas de Sétif, que dirige le Professeur Ahmed ZOUAOUI. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire et m'ayant permis de travailler dans de très bonnes conditions. Et initié et dirigé la recherche avec beaucoup de patience et une compétence professionnelle remarquable. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'ayant 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 Ferhat Abbas Sétif 1, 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 Abdallah MEROUCHE, Professeur à l'Université Med. Boudiaf M'sila, Monsieur Farid HABELHAMES, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, Madame Nassira OUSLIMANI maître de conférences A à l'Université M'hamad Bougara Bumerdes et Monsieur Cheikh MOKRANI maître de conférences A à l'Université Med. Boudiaf M'sila d'avoir accepté de participer et de juger ce travail.

Tous mes remerciements vont aussi à Monsieur Ameer ZEGADI, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 pour l'aide précieuse qui m'a apporté durant la réalisation du présent travail.

Mes meilleures salutations sont adressées à toute l'équipe du laboratoire croissance et caractérisation de nouveaux semi-conducteurs et en particulier Monsieur Yacine HADDAD pour son bon esprit de travail d'équipe.

Par ailleurs, Je veux exprimer mes remerciements 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.

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I

GENERALITEES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

I. INTRODUCTION	3
II. LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS, LE POLYPYRROLE ET SES DERIVEES	3
II.1 Historique	4
II.2 Type de polymères conducteurs	4
II.3 Le polypyrrole	6
II.3.1 Synthèse du polypyrrole (PPy)	6
II.3.1.1 Synthèse chimique	6
II.3.1.2 Synthèse électrochimique	6
II.3.1.2.a Mécanisme d'électropolymérisation en solution organique	7
II.3.1.2.b Mécanisme redox du polypyrrole substitué	9
II.3.2 Stabilité électrochimique du polypyrrole	10
II.3.3 Solubilité du polypyrrole	10
II.4 Polypyrroles substitués	10
II.5 Polypyrroles contenant des sites complexants	12
II.6 Applications des polymères organiques	13
II.6.1 Lutte contre la corrosion	13
II.6.2 Optoélectroniques	14
II.6.3 Conversion Photovoltaïque	14
II.6.4 Batteries rechargeables	15
III. LES METAUX DE TRANSITION	15
III.1 Définition	15
III.2 Caractéristiques principales des métaux de transition	15

III.3	Comportement du Cobalt.....	16
III.4	Utilisations du cobalt.....	18
III.4.1	Batteries d'accumulateurs électriques.....	18
III.4.2	Aimants permanents.....	18
III.4.3	Électronique.....	19
III.4.3.1	Semi-conducteurs, circuits intégrés (« puces ») et cartes électroniques.....	19
III.4.3.2	Enregistrement magnétique.....	19
III.4.4	Plaquage et dépôt en couches minces.....	20
III.4.5	Autres usages.....	20
IV.	MATERIAUX COMPOSITES (POLYMERES-PARTICULES METALLIQUES).....	21
IV.1	Introduction.....	21
IV.2	Dispersion de microparticules dans des films de polymères électrogénérés.....	21
V.	MATERIAUX COMPOSITES COBALT-POLYMERES.....	25
	REFERENCES.....	30

Chapitre II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.	SOLVANTS ET REACTIFS, APPAREILLAGE, INSTRUMENTATION.....	40
I.1	Electrochimie.....	40
I.1.1	Solvants, électrolytes et réactifs.....	40
I.1.1.1	Solvants.....	40
I.1.1.2	Electrolytes supports.....	40
I.1.1.3	Réactifs.....	40
I.2	Appareillage et instrumentation.....	41
II.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	42
II.1	Techniques électrochimiques.....	42
II.1.1	La voltampérométrie cyclique.....	42

II.1.1.1	Principe de la méthode	42
II.1.1.2	Epaisseur d'une couche de polymère déposée sur électrode.....	43
II.1.2	La chronocoulométrie.....	44
II.1.2.1	Principe de la chronocoulométrie	45
II.1.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	46
II.1.3.1	Calcul de l'impédance faradique	49
II.1.3.2	Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance	49
II.2	Caractérisation morphologique et structurale.....	49
II.2.1	Microscope électronique à balayage (MEB)	49
II.2.2	La spectrométrie de fluorescence des rayons X	50
II.2.3	Microscopie à force atomique (AFM)	50
II.2.4	Diffraction des rayons X (XRD)	52
II.2.5	Spectroscopie UV-visible	53
II.3	Caractérisation magnétique	54
II.3.1	Cycles d'hystérésis.....	54
II.3.2	Matériaux magnétiques doux.....	54
II.3.3	Matériaux magnétiques durs.....	55
	REFERENCES	56

Chapitre III

MATERIAUX COMPOSITES ITO/POLYPYRROLE ACIDE BENZOIQUE-COBALT

I.	TECHNIQUE DE PREPARATION DU MATERIAUX COMPOSITE	58
II.	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COBALT SUR L'ELECTRODE D'ITO NU.....	60
III.	ELECTROPOLYMERISAIONT DE L'ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE	63
IV.	INCORPORATION DU COBALT DANS LE POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE]	66

IV.1	Electrodéposition direct du cobalt sur une électrode modifiée par un film de polymère.....	66
IV.2	Etude électrochimique de l'insertion du cobalt dans le film de polymère par complexation et électroréduction.....	69
IV.2.1	Etude électrochimique sans rinçage de l'électrode modifiée	69
IV.2.2	Etude électrochimique après rinçage de l'électrode	70
IV.3	Etude électrochimique comparative de la réduction du cobalt sur différentes électrodes	71
IV.4	Influence de nombre d'incorporation sur la quantité de cobalt incorporée	73
V.	CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE	76
V.1	Spectroscopie d'impédance	76
V.2	Spectroscopie UV-visible	80
V.3	Microscopie électronique à balayage	82
V.4	Fluorescence des rayons X	85
V.5	Microscopie à force atomique	86
V.6	Diffraction des rayons X.....	88
VI.	ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DU MATERIAU COMPOSITE.....	90
VI.1	Comportement du matériau composite.....	90
VI.2	Effet de nombre d'insertion sur les propriétés magnétique.....	92
	REFERENCES	94
	CONCLUSION GENERALE	95

INTRODUCTION GENERALE

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet de contrôler et d'orienter la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode de travail, en immobilisant irréversiblement à sa surface une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, complexant, catalyseur, photosensibilisateur, ...). Une électrode ainsi modifiée présente les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule organique ou inorganique simple, assemblage moléculaire, polymère, matériau hybride organique-inorganique, composite, etc...), ce qui explique le grand intérêt qui est porté aux électrodes modifiées pour des applications dans des domaines tels que l'électronique moléculaire, l'analyse, le stockage de l'énergie et la catalyse.

C'est dans ce contexte qu'ont été réalisés des travaux consacrés à des matériaux d'électrodes à propriétés spécifiques, obtenus par la dispersion de micro ou nanoparticules métalliques dans des films de polymères. La principale raison pour le développement de ces matériaux composites est leur excellente activité électrocatalytique qui dépasse celle des matériaux massifs, la dispersion d'un matériau sous forme de particules de petite taille dans une matrice polymérique permettant d'augmenter de façon considérable sa surface active tout en tout en utilisant une faible quantité du métal. De plus, l'inclusion de particules métalliques dans une matrice polymérique permet de stabiliser les agrégats métalliques.

Notre projet de recherche proposé concerne les études fondamentales dans le domaine de l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites nanostructurés, plus précisément de films de polymères électrogénérés à propriétés complexantes, ainsi que de matériaux polymères contenant une dispersion de micro particules de cobalt à propriétés catalytiques et magnétiques. Les applications seront développées dans le domaine de l'électromagnétisme.

Le premier chapitre de ce mémoire, est essentiellement des généralités sur les polymères conducteurs et en particulier le polypyrrole et ses dérivés, les métaux de transition (le cobalt), les matériaux composites polypyrrole fonctionnalisés contenant des particules de cobalt et leur application en dans le domaine de stockage des données (magnétisme).

Le deuxième chapitre est une description des instruments utilisés, des techniques expérimentales électrochimiques (la voltammétrie cyclique, la coulométrie et la spectroscopie d'impédance), Les techniques d'analyses de surface (la microscopie électronique à balayage et à force atomique, la diffraction et la fluorescence des rayons X), la spectroscopie ultraviolette et la technique de la magnétométrie à échantillon vibrant.

Dans le chapitre III, sont présentés les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'incorporation de particules du cobalt dans le film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur un substrat d'ITO par les techniques électrochimiques. L'élaboration du composite et sa caractérisation par les différentes techniques d'analyse et le test d'application en électromagnétisme sont présentés à la fin du chapitre.

Dans ce chapitre, nous présentons des notions générales sur les polymères organiques conducteurs, les semi-conducteurs, les métaux de transition en particulier le cobalt et les matériaux composites suivi de leurs applications. Nous clôturons ce chapitre par une description des techniques d'élaboration des matériaux composites à base de polypyrroles substitués-cobalt et leurs domaines d'applications.

I- INTRODUCTION

Le développement et la mise au point de nouveaux matériaux d'électrode pour des applications en électrocatalyse, en électroanalyse et en photoélectrochimie ont connu un essor considérable[1].

Lane et Hubard[2] ont été les premiers à avoir montré l'influence de la modification de la surface d'une électrode de platine par adsorption de dérivés éthyléniques sur la cinétique de réactions électrochimiques. A la même époque, un procédé permettant de fixer une monocouche de réactif sur la surface d'une électrode par formation des liaisons covalentes entre les oxydes de surface et le réactif a été développé [3].

Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été consacrés à la préparation d'électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules de métaux à propriétés catalytiques, la dispersion d'un métal dans une matrice polymérique permettant d'augmenter la surface active du catalyseur et de stabiliser les agrégats métalliques [4, 5].

II- LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS, LE POLYPYRROLE ET SES DERIVEES

Les polymères conjugués conducteurs ont émergé comme classe fortement prometteuse des matériaux pour des applications diverses. Leurs propriétés physiques et chimiques les rendent particulièrement attrayants.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont le polyacétylène, le polypyrrole, les polythiophène le polyaniline. Ils pourraient avoir des applications très intéressantes dans le domaine des composants électriques et électroniques (aéronautique, astronautique), puisqu'ils sont très légers [6], ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtements pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, dispositifs électrochromes [7, 8],

matériaux enduisant antistatiques et anti-corrosifs, sondes et batteries [9]. Ces polymères sont obtenus par électrosynthèse, par voie chimique ou oxydative suivant les applications.

II.1 Historique

La découverte des matériaux plastiques dit polymères l'une des révolutions de l'industrie du XXème siècle, ils sont obtenus par enchaînement d'unité structurellement identiques appelé monomères, Tout en offrant une résistance et une plasticité souvent comparables à celles des métaux.

La première synthèse électrochimique d'un film de polymère a été effectuée en 1968 par Dell. Olio et ses collaborateurs [10]. 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 [11, 12], 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 [13], 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

Il existe deux principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [14], les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs ioniques.

Comme le déplacement des électrons dans une partie plus ou moins, le polymère conducteur électronique peut être intrinsèque ou extrinsèque. Dans le cas des polymères intrinsèques (schéma 1), le squelette est constitué d'une succession de liaison simple et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés où ils peuvent être oxydés ou

réduits, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique. Par contre, les polymères extrinsèques sont constitués d'une matrice de polymère 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 [15, 16].

Le deuxième type de polymères conducteurs est les polymères conducteurs ioniques. Ils assurent la conduction électrique par des ions nobles, ce sont généralement des complexes sous forme 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 solvatisation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [15].

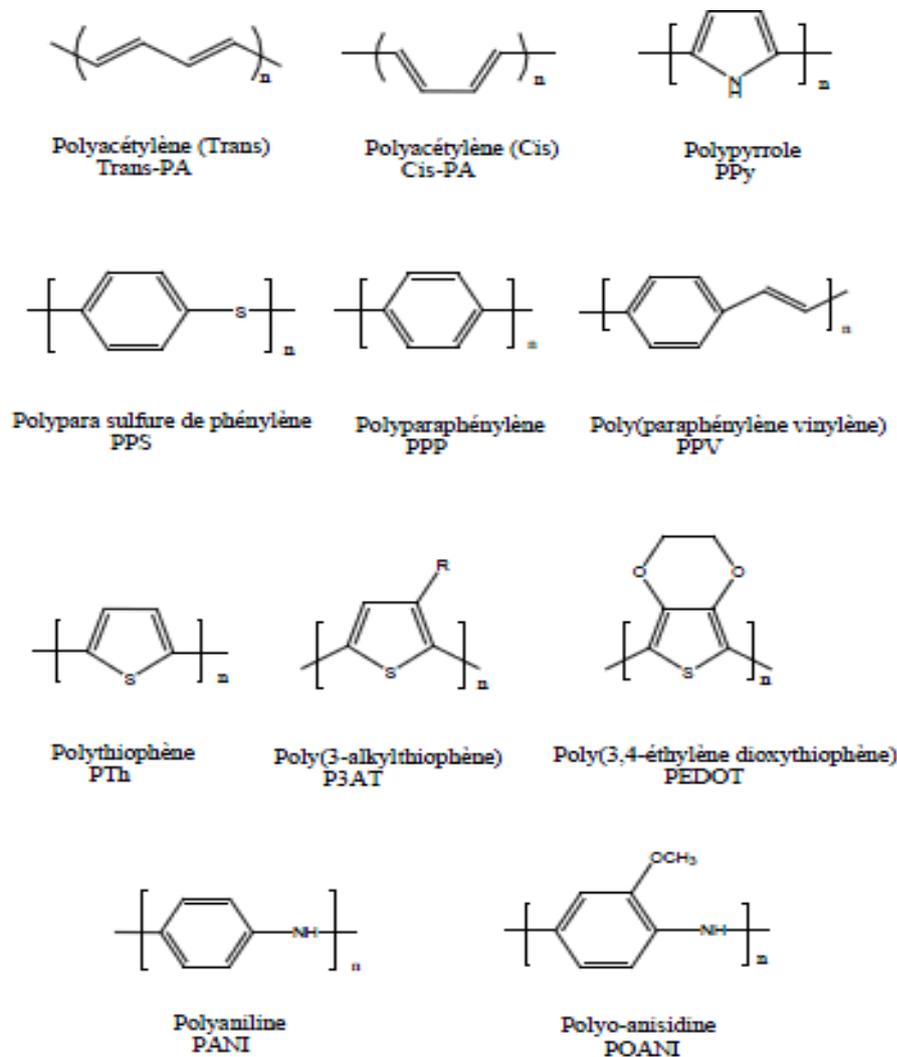


Schéma 1 : Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés.

II.3 Le polypyrrole

Le polypyrrole est un des polymères conducteurs, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre.

II.3.1 Synthèse du polypyrrole (PPy)

II.3.1.1 Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [17]. Elles consistent à polymériser le pyrrole en solution dans différents solvants : eau, benzène, éthanol [18, 19], méthanol [20], acide sulfonique [21] en y ajoutant un agent oxydant comme le trichlorure de fer [18, 20, 22], le persulfate d'ammonium [21, 23], ou l'eau oxygénée [24].

En milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion (schéma 2).

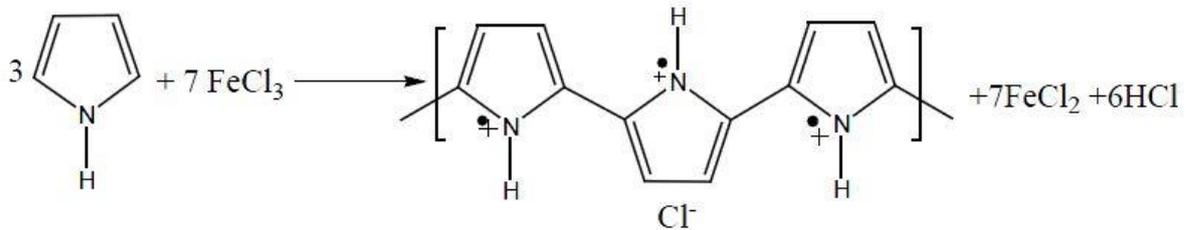


Schéma 2 : synthèse chimique du polypyrrole.

II.3.1.2 Synthèse électrochimique

La polymérisation électrochimique du pyrrole conduit à la formation des films de polymères déposés directement sur une surface métallique. Cette méthode offre plusieurs avantages [25, 26] :

- Contrôle facile de l'épaisseur du film par le contrôle du courant et du temps de dépôt ;
- Dépôts de films homogènes stables et adhérents et structurés à la surface de l'électrode ;
- Production en une étape de matériau polymérique sur une surface d'électrode et la possibilité de peler les films de cette électrode ;

- Large choix de contre-anions, disponibles à partir de divers électrolytes, permettant 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 ;
- 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)).

Plusieurs méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour l'électrodéposition du polymère, il s'agit de la méthode galvanostatique (à courant constant) et de la méthode potentiostatique (potentiel contrôlée) ou encore par la méthode potentiodynamique (voltammétrie cyclique).

II-3-1-2-a Mécanisme d'électropolymérisation en solution organique

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et ses collaborateurs [13], fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère. La réaction débute par un transfert électronique suivi par une succession de réactions chimiques et de transfert électroniques [27].

L'électropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque est basée 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 1.3 V/ ECS, en milieu organique ou aqueux du pyrrole et de ses dérivés.

A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de deux protons ($-2H^+$), il conduit au dimère. Ce dernier s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme. Après de multiples interactions, un film de polypyrrole est obtenu [28]. La longueur de l'oligomère formé augmente, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne et se dépose alors sur la surface de l'électrode (schéma3) [29].

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 [30]. L'utilisation de pièges de radicaux permet de vérifier l'absence de radicaux 6 dans le milieu réactionnel, et donc de conclure que la déprotonation est postérieure au couplage [31].

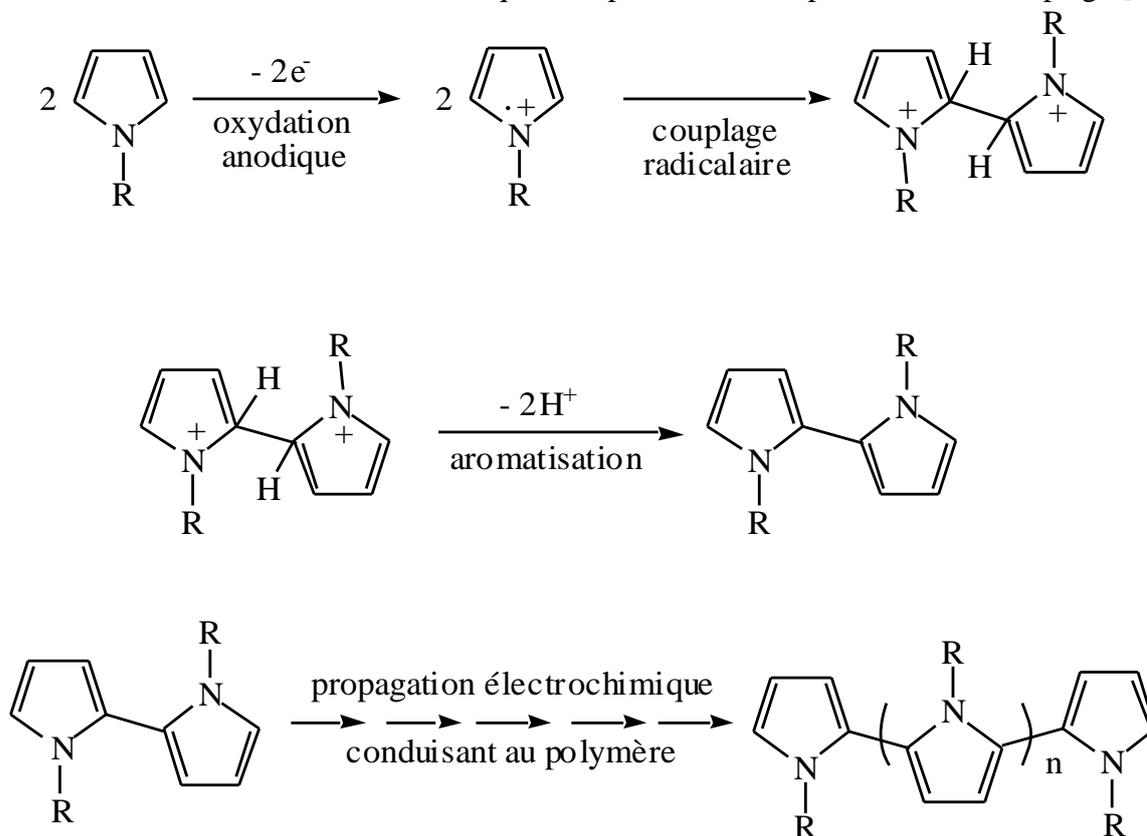
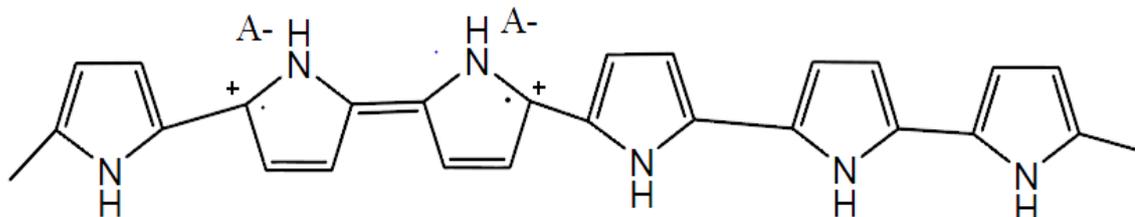


Schéma 3 : Mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole substitué.

Le polymère formé sous forme oxydée est stabilisé par le contre ion A^- de l'électrolyte. la structure finale est présentée dans le schéma 4.



A^- : représente l'anion de l'électrolyte.

Schéma 4 : structure du polymère formé.

Le film de polymère peut être réversiblement cyclé entre un état oxydé (forme conductrice) et un état réduit (forme neutre isolante) ; (schéma 5). Pour maintenir l'électroneutralité, les contre ions de l'électrolyte diffusent dans le film polymérique durant la charge et la décharge [29].

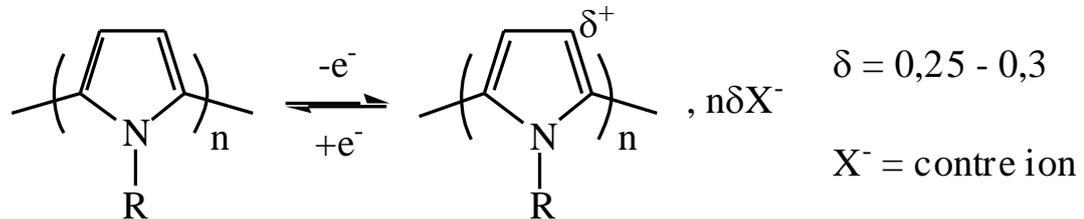


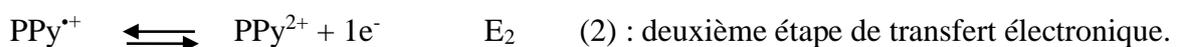
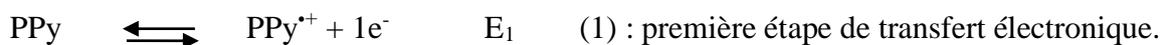
Schéma 5 : Mécanisme redox du polypyrrole substitué.

La réaction de polymérisation et les propriétés du polymère (conductivité, résistance mécanique) dépendent de la nature et de la concentration de l'électrolyte, de la température et de la densité de courant électrique.

Habituellement, l'électrolyte permettant l'électropolymérisation du pyrrole est le perchlorate de lithium (LiClO_4) ou le tosylate ou le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBAP) ou de tétraéthylammonium (TEAP).

Pour un milieu de référence (acétonitrile et 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 :

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



II.3.2 Stabilité électrochimique du polypyrrole

Une corrélation entre la stabilité du polypyrrole et son potentiel d'électrode a été récemment décrit [32]. La stabilité électrochimique du PPy 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. Cependant, le mécanisme de cette instabilité (dégradation) a été très peu mentionné dans la littérature.

II.3.3 Solubilité du polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique [33, 34], la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuels [35]. Toutefois, des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir [36].

II.4 Polypyrroles substitués

Depuis la première modification d'une électrode par un film de polypyrrole obtenu par électropolymérisation du pyrrole [13], un grand nombre d'exemples de films de polypyrroles substitués par des fonctions organiques, organométalliques et des complexes métalliques, ont été obtenues par oxydation de pyrroles substitués en position 1 ou 3 par de tels groupes fonctionnels [37-39].

Il est important de noter que, bien que la substitution du pyrrole induise une importante diminution de la conductivité du film par rapport à celle du polypyrrole non substitué [40], la conductivité résiduelle reste suffisante pour permettre l'électropolymérisation du monomère au potentiel d'oxydation du pyrrole, indépendamment de la valeur du potentiel redox de l'espèce fonctionnalisant le polymère. Citons par exemple le cas d'un polypyrrole-viologène représenté dans la figure 1 [41].

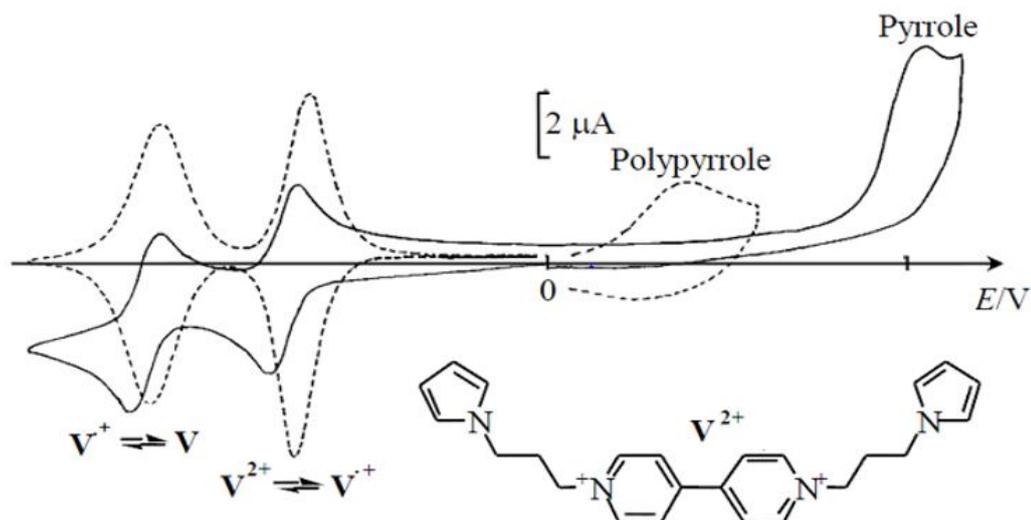


Figure 1: Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur une électrode de Pt (diam. 1 mm) dans CH_3CN 0,1 M en TBAP, $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$; (A) solution de pyrrole-viologène (V^{2+}) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$; (B - - -) EM obtenue par électrolyse à 0,85 V du monomère[41].

Une deuxième approche pour la fonctionnalisation du polypyrrole consiste à utiliser ses propriétés d'échangeur d'anions dans son état oxydé. Des espèces électroactives anioniques peuvent être incorporées dans le film comme contre ions pendant l'électropolymérisation (l'espèce active étant l'anion de l'électrolyte support), ou après son électropolymérisation par une procédure d'échange d'anions. Cette technique de fonctionnalisation a permis, par exemple, l'incorporation d'ions ferri ou ferrocyanure [42-44], de porphyrines anioniques de cobalt, de fer ou de manganèse[45, 46], de complexes ou sels anioniques du cobalt[47] et du platine[48] dans des films de polypyrrole. Cependant, ces électrodes modifiées présentent une stabilité inférieure à celle des électrodes modifiées dans lesquelles les sites électroactifs sont immobilisés par des liaisons covalentes. En effet, l'incorporation des anions est réversible car ils peuvent s'échanger avec ceux de l'électrolyte, conduisant à une fuite partielle des espèces immobilisées hors du film. De plus, le taux d'incorporation est faible dans la mesure où la capacité d'échange d'anions du polypyrrole est restreinte à environ une charge négative pour trois motifs pyrrole [49, 50]. Enfin, cette propriété d'échange d'anions disparaît lorsque le film est sous sa forme réduite [44, 45].

La fonctionnalisation du pyrrole par des substituants ioniques permet d'améliorer fortement les propriétés d'échange d'ions du polypyrrole, qui peut être rendu soit anionique comme dans le cas de films de poly(3-méthylpyrrol-4-acide carboxylique)[51] et de poly(4-(pyrrol-1-yl)méthyl benzoïque) [52], soit cationique comme dans le cas des films de

poly(pyrrol-alkylammonium ou pyridinium) [53, 54]. De plus, les propriétés d'échange d'ions de ces films de polypyrroles fonctionnalisés sont permanentes, quel que soit le potentiel appliqué à l'électrode.

Enfin, la synthèse de polypyrroles fonctionnalisés peut être simplement réalisée par incorporation d'espèces actives au cours de la formation du polymère, par électropolymérisation du pyrrole dans un électrolyte contenant un composé en solution ou en suspension. Cette technique a en particulier été développée pour élaborer des électrodes modifiées par électropolymérisation du pyrrole dans un milieu contenant un catalyseur sous forme de poudre ou de colloïde.

Des composites contenant des particules de divers métaux et oxydes métalliques ont été synthétisés par cette technique. A titre d'exemple, des particules de platine [55, 56], ainsi que de divers oxydes comme WO_3 [57], SiO_2 , CeO_2 , MnO_2 et ZnO [58] ont été incorporées dans des films de polypyrrole. Bien que très simple, cette technique permet d'immobiliser et de répartir de façon relativement homogène des particules dans une matrice polymérique. Cependant la quantité de catalyseur immobilisé est très difficile à déterminer et à contrôler.

Cette approche a aussi permis de synthétiser des "biofilms" pour réaliser biocapteurs, grâce à la modification d'électrodes par des enzymes et autres espèces biologiques par électropolymérisation du pyrrole dans une solution de ces biomolécules, comme l'on démontré Foulds et Lowe depuis 1986 [59].

II.5 Polypyrroles contenant des sites complexants

Une méthode simple et directe pour obtenir des films de polypyrrole fonctionnalisés par des complexes métalliques liés de façon covalente à la matrice polymérique est l'électropolymérisation d'un ligand libre substitué par le pyrrole, suivie de la complexation du film polymérique de ligand par un cation métallique. La littérature contient quelques exemples de ce procédé. Il s'agit en particulier de la polymérisation de ligands du type 2,2'bipyridine substitués par le pyrrole. Les films de ligands ainsi obtenus ont été appliqués à l'élaboration de films de complexes polypyridiniques du nickel [60], du manganèse, du rhodium et de l'iridium[61]. On peut également citer la complexation de cations de métaux de transition comme Cu^{2+} dans un polypyrrole-carbodithioate [62], Cu^{2+} [63] et Pb^{2+} [64] dans des films de polypyrrole-acide malonique, ainsi que Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} dans des films de polypyrrole fonctionnalisés par des complexants du type EDTA [65-67].

Une autre technique pour la préparation de films complexants consiste à incorporer des ligands anioniques dans le polypyrrole au cours de sa synthèse par électropolymérisation. De cette façon ont été préparés des films dopés par les ligands bathophénanthroline [68], dihydroxyanthraquinone sulfonate [69] ou calcichrome [70], qui ont été ensuite appliqués à la détection de cations métalliques. Cependant cette technique de préparation est moins performante que la polymérisation de pyrroles fonctionnalisés, dans la mesure où la concentration en sites complexants dans le polymère est plus faible et difficile à contrôler. D'autre part, elle nécessite l'utilisation d'une grande quantité de ligand, qui est utilisé comme électrolyte support au cours de l'électrosynthèse du polypyrrole dans des films de polypyrrole.

II.6 Applications des polymers organiques

Les domaines d'applications des polymères conducteurs et en particulier le polypyrrole sont extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes. Parmi ces domaines on peut citer le textiles conducteurs, les haut-parleurs transparents, la microlithographie, les accumulateurs électrochimiques, les détecteur d'ions, les capteurs bioélectrochimiques et aussi dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements) [71].

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des matériaux qui restent encore appliqués dans différents domaines industriels courants. A titre d'exemple, on peut citer :

II.6.1 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 effectuées comme l'électropolymérisation des phénols sur des substrats tels que le fer, le cuivre ou le zinc en milieu hydro-alcoolique, acide ou basique [72]. Cependant, le caractère isolant du poly[oxyde de phénylène] (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.6.2 Optoélectroniques

Les polymères conjugués (semi-conducteurs), à cause de 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 composés 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 comptabilisant 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.6.3 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.

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 régularité 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.6.4 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- 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 2*S* du ligand, avec des orbitaux vides du métal [73].

III.3 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. Dans le schéma est présenté le diagramme de Pourbaix tension-pH du système cobalt-eau.

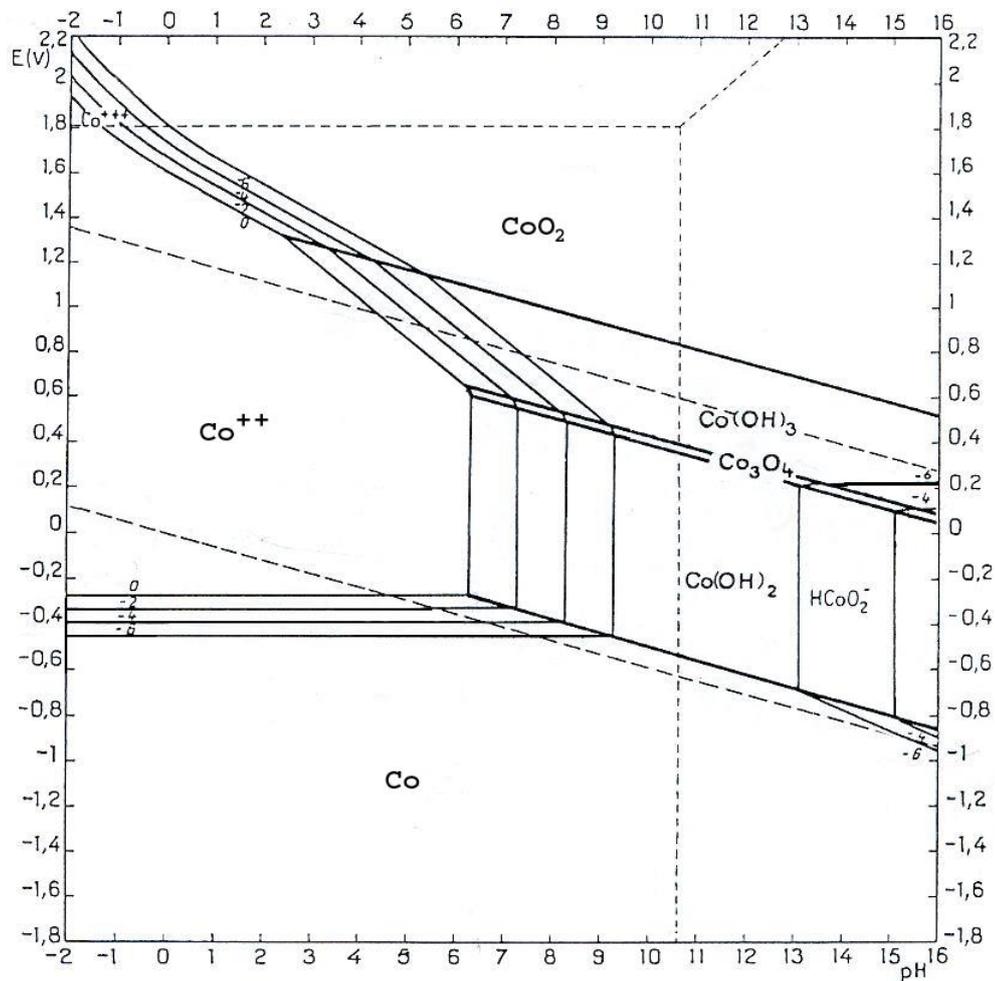


Schéma 6 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système cobalt-eau [74].

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.

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.

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).

III.4 Utilisations du cobalt

III.4.1 Batteries d'accumulateurs électriques

Le principal secteur de consommation du cobalt est désormais celui des batteries rechargeables. La consommation mondiale de cobalt dans le secteur des batteries était estimée en 2012 à 28 kt à 30 kt de Co contenu.

Les batteries au lithium sont aussi appelées à se développer pour le stockage de l'électricité produite par les énergies renouvelables intermittentes, éolienne et photovoltaïque.

La part du secteur des batteries dans la demande mondiale en cobalt est devenue majoritaire. Elle est passée progressivement de 10 % en 2001 à 38 % en 2012 (Roskill, 2007 ; CDI ; Darton Commodities, 2013) [75].

Le cobalt est employé dans les cathodes des batteries nickel-cadmium (Ni-Cd), des batteries nickel-hydrures de métal (NiMH) et lithium-ion (Li-ion). Dans ces dernières, le matériau de la cathode peut contenir 60 % en masse de cobalt sous différentes formes chimiques[76], la principale étant encore l'oxyde mixte de lithium et de cobalt, ou cobaltate de lithium, LiCoO_2 .

Le contenu moyen de cobalt varie selon les types de batteries : Ni-Cd : 0,1 à 0,6 kg Co par kWh ; Ni-MH: 0,6 kg Co par kWh ; Li-(Co)-ion: 1 kg Co par kWh.

III.4.2 Aimants permanents

Dès 1917, du cobalt a été ajouté à l'acier des aimants permanents pour en améliorer les performances [75].

Le cobalt est, avec le fer et le nickel, l'un des métaux ferromagnétiques. C'est lui qui a la plus haute température de Curie (au-delà de laquelle il perd ses propriétés magnétiques), de 1 121 °C (contre 770 °C pour le fer et 368 °C pour le nickel). Un alliage 65 % Fe - 35 % Co a une température de Curie de 900-950 °C.

À partir des années 1940, des alliages AlNiCo ont été développés pour les aimants permanents. Ils contiennent 35 à 62 % Fe, 7 à 12 % Al, 13 à 207 % Ni, 2 à 35 % Co, et certains contiennent aussi quelques pourcents de Cu, Ti ou Nb[75].

Les aimants SmCo, de formule Co_5Sm , encore plus performants, ont été développés à partir des années 1970. Ils sont désormais de plus en plus concurrencés par les aimants Fer-Néodyme-Bore ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), développés à partir des années 1980 [75].

Les nouveaux aimants ont permis de fortes réductions de tailles des équipements nécessitant de tels aimants, comme en particulier les moteurs électriques synchrones, mais aussi les haut-parleurs et écouteurs de téléphones, etc.

Ils sont donc appelés à se développer considérablement à court et moyen termes avec les nouvelles réglementations européennes qui vont exiger de plus hauts rendements des moteurs électriques (électroménager, cycles, robots, automobile, etc.).

III.4.3 Électronique

En plus de ses usages pour les batteries (cf. III-4-1-) et pour les aimants permanents (cf. III-4-2-) qui peuvent équiper des appareils électriques et électroniques, le cobalt a des applications dans les composants électroniques et les supports d'enregistrement magnétiques.

III.4.3.1 Semi-conducteurs, circuits intégrés (« puces ») et cartes électroniques

Un peu de cobalt peut être utilisé dans les circuits intégrés, de l'or peut être associé à un peu de cobalt pour en améliorer la résistance à l'usure ; pour la confection de certains semi-conducteurs utilisant de l'or ou du platine ; pour les parties métalliques des cartes et supports, en alliage avec d'autres métaux (fer, nickel) pour en ajuster les coefficients de dilatation thermique, etc.

III.4.3.2 Enregistrement magnétique

Les bandes magnétiques encore très utilisées jusqu'à il y a une dizaine d'années pour les enregistrements audio et vidéo, ou encore les bandes d'enregistrement de données informatiques ou les disquettes, utilisaient un dépôt d'oxyde de fer (ferrite) dopé au cobalt. Ces technologies ont pratiquement disparu au profit de nouvelles technologies d'enregistrement, sauf pour certaines sauvegardes informatiques.

Dans les disques durs (et, jusqu'à il y a quelques années, les disquettes), les données sont aussi stockées par une couche magnétique. La densité de données enregistrables n'a cessé de croître, depuis 0,04 ko/cm² en 1956 jusqu' à 2 Go/cm² aujourd'hui [75].

La couche magnétique est obtenue par pulvérisation sous vide de cobalt-nickel ou de cobalt-chrome sur substrats d'aluminium ou de céramiques (figure 2), avec désormais des intercouches de quelques atomes d'épaisseur de platine ou de ruthénium [77]. Mais les quantités globales de cobalt utilisées sont faibles.

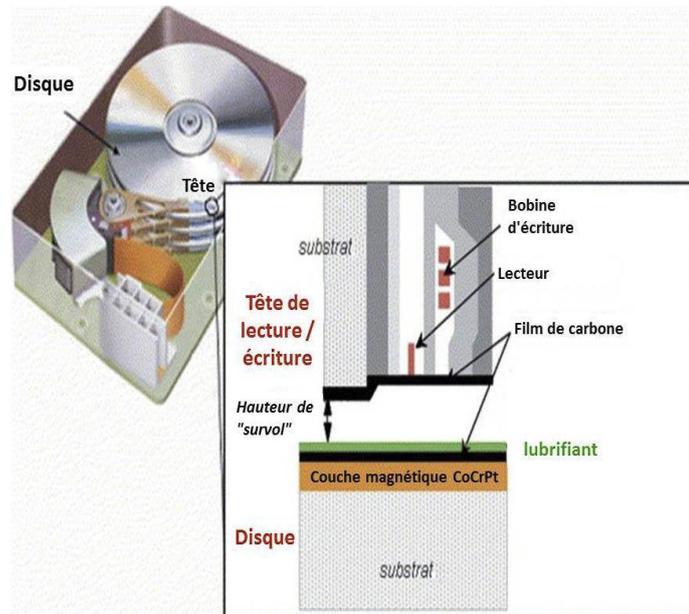


Figure 2 : Schéma simplifié d'un disque dur.

III.4.4 Plaquage et dépôt en couches minces

On peut utiliser du chlorure ou du sulfate de cobalt pour déposer (électrodéposition) une mince couche de cobalt sur des aciers ou autres métaux pour en améliorer les résistances à la corrosion, à l'usure, à la chaleur, pour en adapter les propriétés magnétiques ou pour en diminuer la friction.

III.4.5 Autres usages

Il est employé dans la fabrication 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.

IV- MATERIAUX COMPOSITES (POLYMERE-PARTICULES METALLIQUES)

IV.1 Introduction

L'apparition de matériaux composites a révolutionné le monde d'une manière comparable à celle introduite au siècle dernier par le développement de la métallurgie. Ainsi, de nouveaux mots sont apparus : matériaux nanocomposites, matériaux microcomposites et matériaux hybrides. Un matériau composite est constitué de plusieurs composants ayant des caractéristiques différentes d'un seul élément.

L'incorporation de nanoparticules et de microparticules au sein d'un film de polymère, élaborés par des méthodes électrochimiques, permet de modifier, d'une manière radicale, leurs propriétés telles que les propriétés optiques, et électriques, et par conséquent leur champ d'application.

Les propriétés électroniques de ces matériaux peuvent être modulées aisément, notamment en termes de matériaux et de la taille des particules, ainsi que la nature chimique des molécules organiques (oglio- ou polymères). On peut alors s'attendre à un grand nombre de combinaisons possédant des propriétés intéressantes.

IV.2 Dispersion de microparticules dans des films de polymères électrogénérés

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la synthèse électrochimique de composites par dispersion de micro et nanoparticules dans des films de polymères électrogénérés, en particulier des polymères conducteurs, a permis de développer des matériaux d'électrodes très intéressants pour des applications en catalyse [78-82]. Cependant, il faut remarquer que la grande majorité de ces synthèses électrochimiques ont concerné les matériaux composites contenant des métaux nobles comme catalyseurs. En effet, les exemples d'électrodéposition dans des polymères de particules de métaux de transition comme le cuivre [83-88] ou le nickel [89-92] sont relativement rares, malgré l'intérêt que présentent ces métaux, en particulier pour l'électrosynthèse [93], beaucoup plus abondants et économiques que les métaux nobles.

Au cours des recherches menées en collaboration entre les groupes de l'Université de Grenoble et de celle de Sétif, il a été démontré qu'il est possible de synthétiser de façon efficace des composites polymère-cuivre [94] et nickel [95] par électroréduction de complexes anioniques cuivre- oxalate et nickel-oxalate sur des électrodes modifiées par des films cationiques de polypyrrole-alkylammonium. Ces matériaux ont été utilisés avec succès en électrocatalyse de réduction de substrats organiques en milieu aqueux.

Plus récemment une nouvelle approche a été décrite pour l'électrosynthèse de films de poly(pyrrole-acide malonique) [63], poly(pyrrole-acide benzoïque) et poly(pyrrole-acide succinique) à partir de leurs monomères (schéma 7) [96], matériaux d'électrodes qui présentent d'importantes propriétés de complexation vis-à-vis de divers cations de métaux de transition [63, 64].

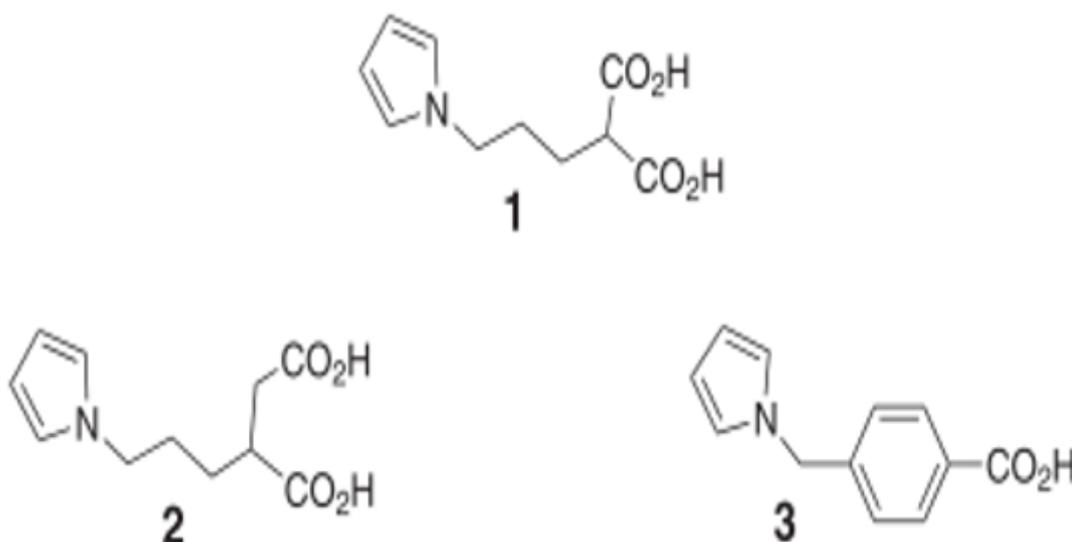


Schéma 7 : structures du pyrrole substitués, (1) : pyrrole-acide malonique, (2) : pyrrole-acide succinique et (3) : pyrrole-acide benzoïque.

Les particules métalliques peuvent être dispersées dans les films de polymère, suite à l'accumulation dans ces films de cations métalliques par complexation, suivie de l'électroréduction des cations complexés [63, 64]. Cette approche permet a priori d'obtenir une dispersion homogène de particules métalliques dans la matrice polymère. De plus un polymère complexant peut jouer le rôle de stabilisant vis à vis des particules métalliques et prévenir leur agrégation en clusters de plus grande taille. Il est à noter que ces matériaux d'électrodes sont efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique des cétones[96].

Le tableau 1 représente un exemple d'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly (pyrrole-acide benzoïque) contenant des particules de nickel.

Tableau 1 : Hydrogénation de la cyclohexanone sur les cathodes CV/ poly(pyrrole-acide benzoïque) – Ni(0)[96].

Entrée	Cathode	Produit	Rendement chimique (%)			
			1F	2F	3F	4F
1	C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni 1ère électrolyse	cyclohexanol	29	29	29	29
2	C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni 1ère électrolyse	cyclohexanol	6,8	6,8	6,8	
3	C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni 2ème électrolyse	cyclohexanol	2	2	2	

Citons aussi la synthèse et la préparation des films nanocomposites à base du poly[pyrrole-alkylammonium] et d'oxyde de ruthénium (figure3) ou de métaux de transition pour des application en électrocatalyse [97].

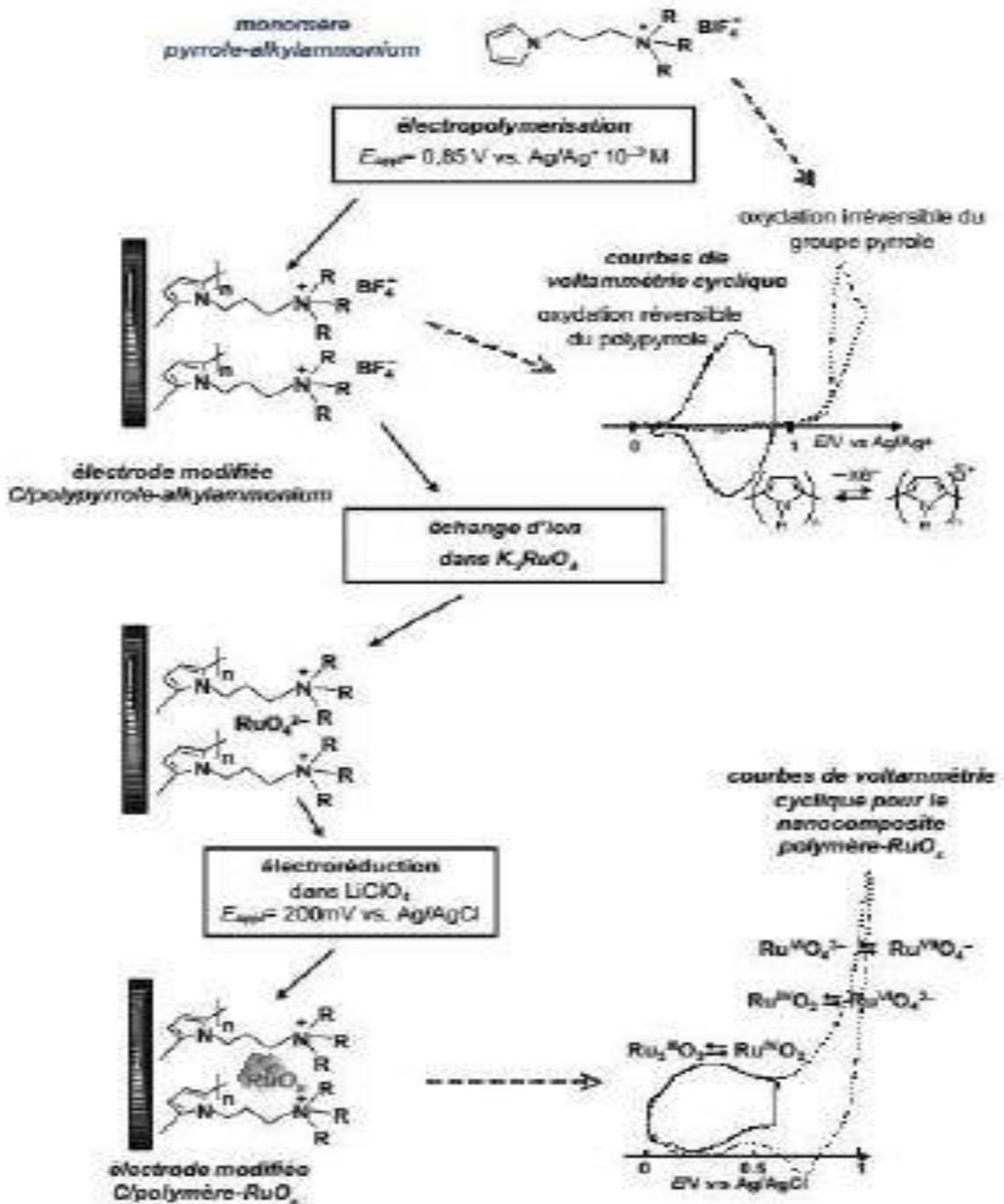


Figure3 : Représentation schématique de la synthèse et de l'activité rédox des EM par des films de PPy-oxyde de ruthénium [97].

V- MATERIAUX COMPOSITES COBALT-POLYMERES

Le développement et la mise au point de matériaux d'électrode composite de cobalt pour de multiples applications et en particulier en magnétisme et en électrocatalyse ont connu un essor considérable [1]. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'élaboration de composites, soit par dépôt de particules de cobalt ou d'un film de polymère contenant les particules sur une électrode métallique comme le carbone vitreux, le platine, l'or ou un substrat de verre comme l'ITO.

La synthèse chimique du complexe cobalt phthalocyanine suivi de son dépôt sur un substrat d'ITO conduit à des films ayant des propriétés électriques et optiques intéressantes pour la détection des perchlorates (figure 5). Le dépôt du cobalt est effectué par évaporation (spin-coating) sous vide du complexe cobalt phthalocyanine dissout dans le tétrahydrofurane (THF) [98]. La structure du composite est représentée dans la figure 4.

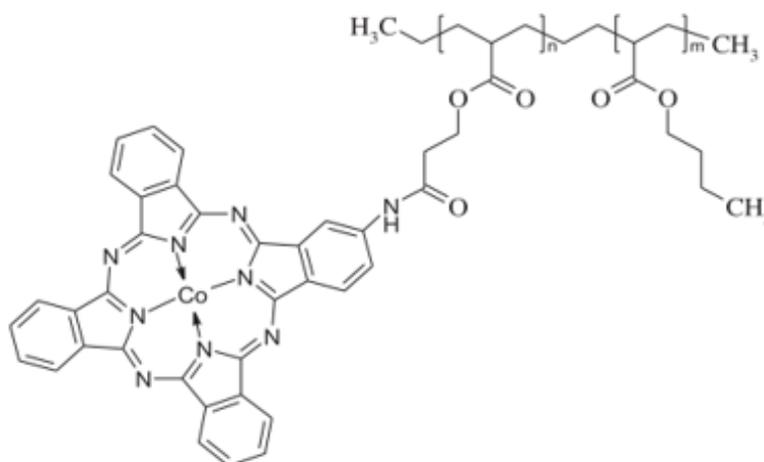


Figure 4 : la structure de l'acide carboxylique d'acrylate de phthalocyanine de cobalt-C-monoamido-butyle (Co(II) Pc-AP)[98].

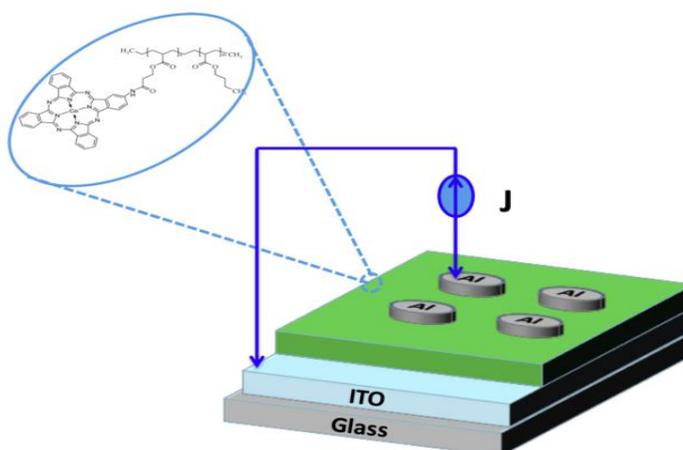


Figure 5 : la structure du composite[98].

On peut noter aussi la synthèse du complexe cobalt bipyridine (figure 6) par dissolution de chlorure de cobalt dans une solution méthanolique de 2,2'-bipyridine et la fabrication d'une cellule solaire à partir de ce complexe et du substrat FTO a conduit un matériau composite efficace pour les cellules solaires sensibilisées au colorant [99].

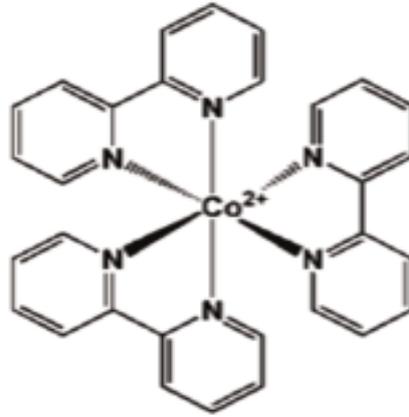


Figure 6 : la structure cobalt bipyridine ($[Co(bpy)_3]^{+2}$)[99].

Des films minces de polypyrrole et de nanoparticules de cobalt déposés sur un substrat de verre modifié par l'or ont été élaborés par électropolymérisation du pyrrole en milieu acétonitrile suivi de la réduction électrochimique des cations de cobalt à partir d'une solution de sulfate de cobalt en milieu acide borique à pH 4, à potentiel compris entre -1 et -2V. Les propriétés magnétiques du matériau composite ont été étudiées pour les différents potentiels de dépôt de cobalt (-1,2, -1,5 et -2 V) (figure 7) et pour des épaisseurs différentes de polymère (figure 8).

Des mesures magnétiques ont montré que pour tous les échantillons, leur axe facile est parallèle au plan du film. La quantité de cobalt déposée fait augmenter le moment magnétique. Ce dernier augmente avec la diminution de l'épaisseur du film PPy et augmente avec la densité de charge [100].

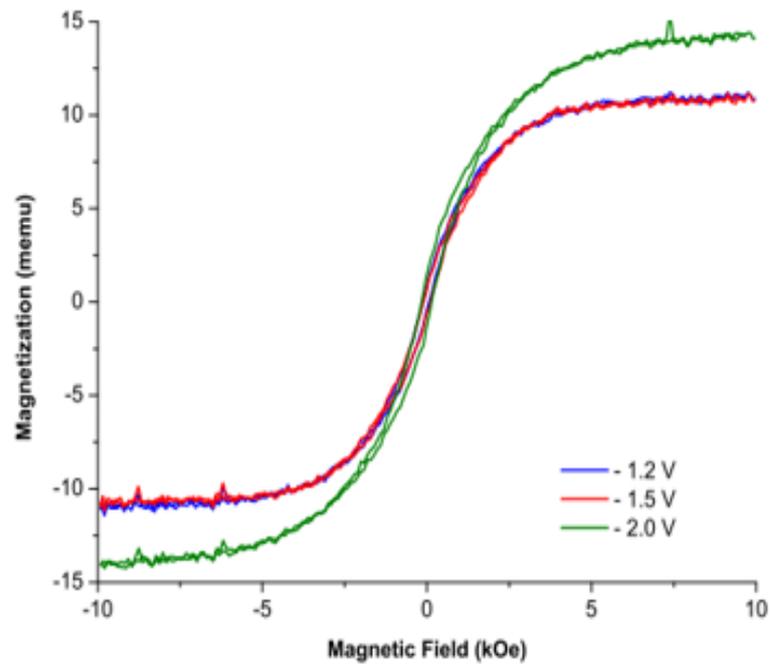


Figure 7 : Courbes H-M de $1,250 \text{ mC/cm}^2$ du cobalt sur 50 nm de PPy à différents potentiels cathodiques -1.2, -1.5 et -2.0 V[100].

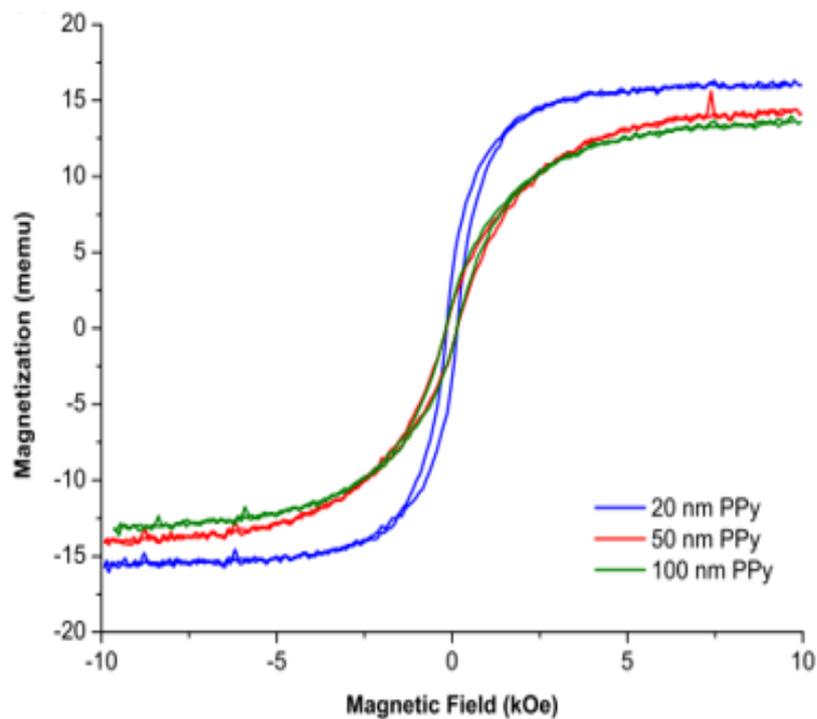


Figure 8 : Courbes H-M de 1.250 mC/cm^2 du cobalt sur 50 nm de PPy à différentes épaisseurs du film de PPy 20nm, 50nm et 100nm[100].

Une autre méthode de synthèse de composite a été décrite dans la littérature [101]. Il s'agit de la synthèse d'abord des nanoparticules de cobalt (NPs) par la méthode chimique de décomposition du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans de l'éther phénylique [102] suivi de l'ajout de l'acide mercaptoacétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$) jusqu'à l'observation de l'agglomération des NPs de Cobalt progressivement et leur précipitation dans la solution. Après mélange des NPs et du monomère pyrrole, une électropolymérisation en milieu acide sulfurique (pH 3) a été effectuée sur un substrat de silicium revêtu de platine. Le procédé d'élaboration du composite est montré dans la figure 9.

Le matériau composite ainsi élaboré présente des propriétés magnétiques intéressantes pour des applications en blindage électromagnétique et stockage de données.

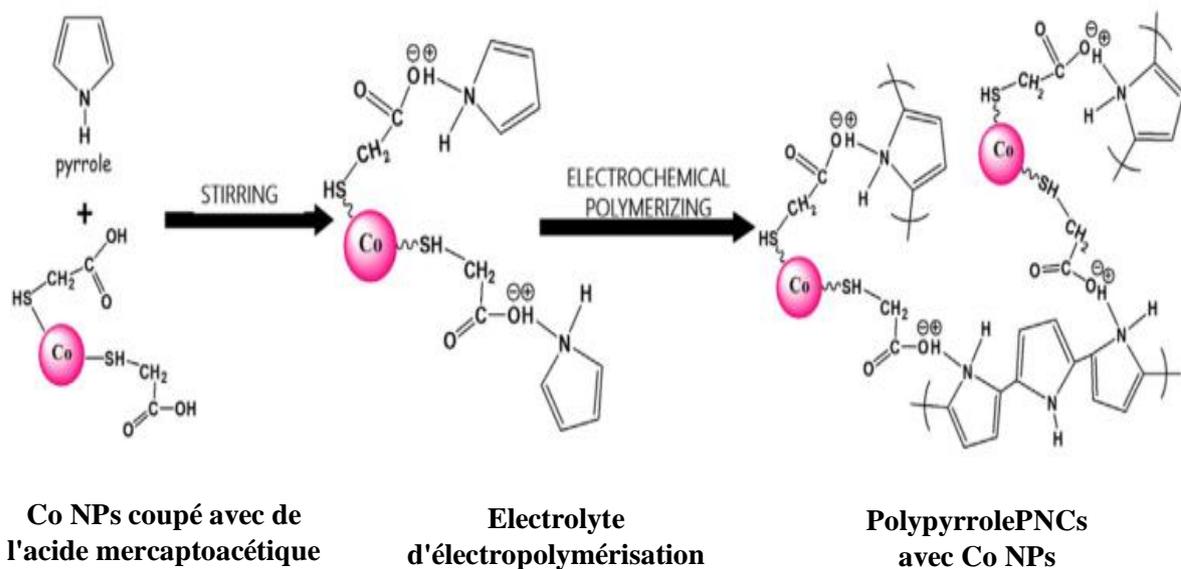


Figure 9 : procédé d'électropolymérisation de PPY / Co PNCs [101].

On note aussi la synthèse du matériau composite polypyrrole/cobalt déposé par voie électrochimique sur une électrode de carbone vitreux [103]. Après dépôt du polymère par oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux, le cobalt est incorporé par réduction électrochimique du complexe formé dans la solution contenant du sulfate de cobalt, du dodécylsulfate de sodium et de l'acide borique. La présence du surfactant dodécylsulfate de sodium dans la solution permet la complexation des cations cobalt. Après réduction du complexe formé, les particules de cobalt se précipitent dans le film de polymère. Le matériau ainsi obtenu présente des propriétés magnétiques (figure 10).

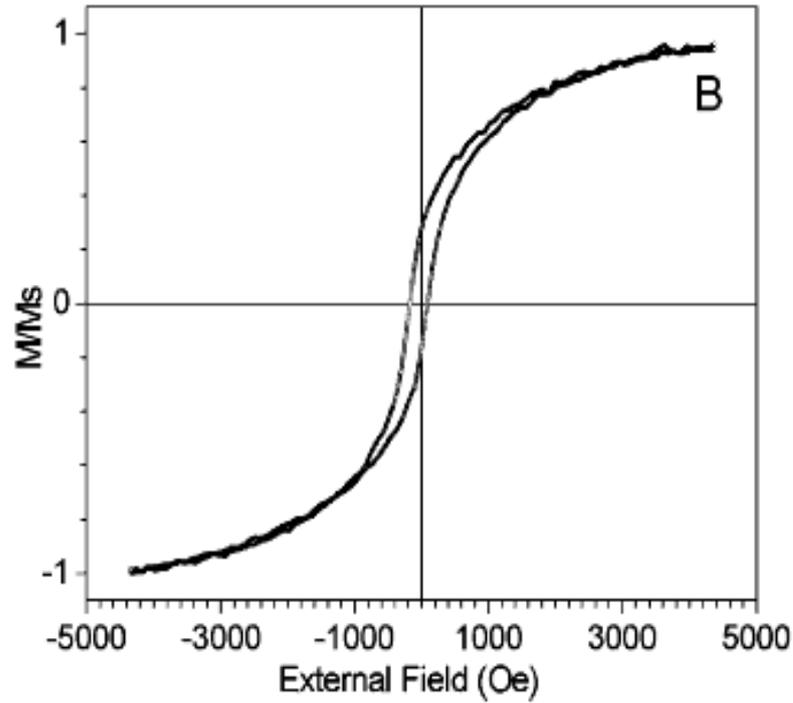


Figure 10 : Courbes H-M d'un film de PPy/DS/Co [103].

C'est dans la continuité de ces travaux que nous avons apporté notre contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux composites, par incorporation des particules de cobalt dans un film de polypyrrole fonctionnalisé par des groupements complexant carboxylique (acide benzoïque). Ces nouveaux matériaux présentent des propriétés magnétiques importantes pour des applications en stockage d'énergie.

VI- REFERENCES

- [1] Merz, A., *Chemically modified electrodes*, in *Electrochemistry IV*. 1990, Springer. p. 49-90.
- [2] Lane, R.F. and A.T. Hubbard, *Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents*. The Journal of Physical Chemistry, 1973. **77**(11): p. 1401-1410.
- [3] Moses, P., L. Wier, and R. Murray, *Chemically modified tin oxide electrode*. Analytical Chemistry, 1975. **47**(12): p. 1882-1886.
- [4] Murray, R.W., *Chemically modified electrodes*. Electroanalytical Chemistry, Vol. 13, 1984. **191**.
- [5] Kaneko, M. and D. Wöhrle, *Polymer-coated electrodes: new materials for science and industry*, in *Electronic Applications*. 1988, Springer. p. 141-228.
- [6] Huber, T., D. Edwards, and P. Saville, *Investigations into the polyaniline and polypyrrole families of conducting polymers for application as radar absorbing materials*. 2003: Defence Research & Development Canada, Defence R & D Canada-Atlantic.
- [7] LAFORGUE, A., *Thèse de doctorat de l'université paris xii-val de marne*, 2001, Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris).
- [8] Nalwa, H.S., *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. 1997: Wiley.
- [9] Can, M., et al., *Chemical synthesis of thiophene-pyrrole copolymer*. Acta Chimica Slovenica, 2003. **50**(4): p. 741-750.
- [10] Dall'Olio, A., G. Dascola, and V. Varacca, *Electron paramagnetic resonance and conductivity of electrocatalytic oxypyrrole (pyrrole polymer) black*. CR Acad Sci Ser Ilc Chim, 1968: p. 267-433.
- [11] Shirakawa, H., et al., *Mac Diarmid, CK Chiang, CR Fincher, jr., YW Park, and AJ Heeger*. Electrical conductivity in doped polyacetylene," Phys. Rev. Lett, 1977. **39**: p. 1098-1101.
- [12] Chiang, C.K., et al., *Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene*. The Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(11): p. 5098-5104.

- [13] Diaz, A.F., K.K. Kanazawa, and G.P. Gardini, *Electrochemical polymerization of pyrrole*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1979(14): p. 635-636.
- [14] Wise, D.L., et al., *Synthesis and Properties of Poly(jphenylene vinylene) s and Related Poly (arylene vinylene) s*, in *Photonic Polymer Systems*. 1998, CRC Press. p. 77-118.
- [15] Etienne, S. and L. David, *Introduction à la physique des polymères-2e éd.* 2012: Dunod.
- [16] Kausch, H.-H., et al., *Traité des matériaux 14. Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [17] Tanaka, K., et al., *Theoretical study of polymerization of pyrrole*. Synthetic Metals, 1989. **30**(3): p. 271-281.
- [18] Lei, J., Z. Cai, and C.R. Martin, *Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer*. Synthetic Metals, 1992. **46**(1): p. 53-69.
- [19] Kwon, C.-W., *Nouveaux matériaux d'électrodes hybrides ou nanocristallins pour batteries au lithium*, 2002, Bordeaux 1.
- [20] Machida, S., S. Miyata, and A. Techagumpuch, *Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole*. Synthetic Metals, 1989. **31**(3): p. 311-318.
- [21] Shen, Y. and M. Wan, *In situ doping polymerization of pyrrole with sulfonic acid as a dopant*. Synthetic Metals, 1998. **96**(2): p. 127-132.
- [22] Toshima, N. and O. Ihata, *Catalytic synthesis of conductive polypyrrole using iron (III) catalyst and molecular oxygen*. Synthetic Metals, 1996. **79**(2): p. 165-172.
- [23] Khulbe, K., R. Mann, and C. Khulbe, *Polymerization of pyrrole by potassium persulfate*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1982. **20**(4): p. 1089-1095.
- [24] Bocchi, V., et al., *On pyrrole oxidation with hydrogen peroxide*. Tetrahedron, 1970. **26**(17): p. 4073-4082.
- [25] Waltman, R.J., J. Bargon, and A. Diaz, *Electrochemical studies of some conducting polythiophene films*. The Journal of Physical Chemistry, 1983. **87**(8): p. 1459-1463.

- [26] Diaz, A., et al., *Electrosynthesis and Study of Conducting Polymeric Films*, in *Conductive Polymers*. 1981, Springer. p. 149-153.
- [27] Sadki, S., et al., *The mechanisms of pyrrole electropolymerization*. Chemical Society Reviews, 2000. **29**(5): p. 283-293.
- [28] Genies, E., G. Bidan, and A. Diaz, *Spectroelectrochemical study of polypyrrole films*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1983. **149**(1-2): p. 101-113.
- [29] Heinze, J., *Electronically conducting polymers*, in *Electrochemistry IV*. 1990, Springer. p. 1-47.
- [30] Takakubo, M., *Molecular orbital study of the initial processes in the electrochemical polymerizations of pyrrole, thiophene and furan*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **258**(2): p. 303-311.
- [31] Shichiri, T., et al., *ESR study for the oxidation of pyrrole in the presence of a spin trap*. Synthetic Metals, 1989. **33**(3): p. 389-397.
- [32] Li, Y. and R. Qian, *Stability of conducting polymers from the electrochemical point of view*. Synthetic Metals, 1993. **53**(2): p. 149-154.
- [33] Kim, I.W., J.Y. Lee, and H. Lee, *Solution-cast polypyrrole film: the electrical and thermal properties*. Synthetic Metals, 1996. **78**(2): p. 177-180.
- [34] Kim, C.Y., J.Y. Lee, and D.Y. Kim, *Soluble, electroconductive polypyrrole and method for preparing the same*, 1998, Google Patents.
- [35] Lee, G., et al., *Synthesis and characterization of soluble polypyrrole with improved electrical conductivity*. Journal of applied polymer science, 2002. **84**(14): p. 2583-2590.
- [36] Oh, E. and K. Jang, *Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents*. Synthetic Metals, 2001. **119**(1-3): p. 109-110.
- [37] Deronzier, A. and J.C. Moutet, *Functionalized polypyrroles. New molecular materials for electrocatalysis and related applications*. Accounts of Chemical Research, 1989. **22**(7): p. 249-255.

- [38] Deronzier, A. and J. Moutet, *Functionalized polypyrroles as versatile molecular materials for electrode modification*. A review. *Current Topics Electrochem*, 1994. **3**: p. 159-200.
- [39] Deronzier, A. and J.-C. Moutet, *Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications*. *Coordination Chemistry Reviews*, 1996. **147**: p. 339-371.
- [40] Eaves, J.G., H.S. Munro, and D. Parker, *Anodic electrodeposition of thin films of polypyrrole functionalized with metal bipyridyl redox centers*. *Inorganic Chemistry*, 1987. **26**(5): p. 644-650.
- [41] Coche, L. and J.-C. Moutet, *Catalysis of 1, 2-dibromo-1, 2-diphenylethane reduction on platinum and carbon felt electrodes coated by polypyrrole films containing 4, 4'-bipyridinium groups: Effects of film thickness, film composition and comparison with homogeneous catalysis*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987. **224**(1-2): p. 111-122.
- [42] Zinger, B. and L.L. Miller, *Timed release of chemicals from polypyrrole films*. *Journal of the American Chemical Society*, 1984. **106**(22): p. 6861-6863.
- [43] Miller, L.L., B. Zinger, and Q.X. Zhou, *Electrically controlled release of hexacyanoferrate (4-) from polypyrrole*. *Journal of the American Chemical Society*, 1987. **109**(8): p. 2267-2272.
- [44] Noufi, R., D. Tench, and L.F. Warren, *Protection of semiconductor photoanodes with photoelectrochemically generated polypyrrole films*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981. **128**(12): p. 2596-2599.
- [45] Bedioui, F., et al., *Metalloporphyrin-polypyrrole film electrode: characterization and catalytic application*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1986. **207**(1-2): p. 87-99.
- [46] Ikeda, O., et al., *Spectroelectrochemical study of oxygen reduction at metalloporphyrin-doped polypyrrole film electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985. **191**(1): p. 157-174.
- [47] Ikeda, O., K. Okabayashi, and H. Tamura, *Electrocatalytic reduction of oxygen on cobalt-doped polypyrrole films*. *Chemistry Letters*, 1983. **12**(12): p. 1821-1824.
- [48] Holdcroft, S. and B.L. Funt, *Preparation and electrocatalytic properties of conducting films of polypyrrole containing platinum microparticulates*. *Journal of*

- Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1988. **240**(1-2): p. 89-103.
- [49] Kanazawa, K.K., et al., *Polypyrrole: an electrochemically synthesized conducting organic polymer*. Synthetic Metals, 1980. **1**(3): p. 329-336.
- [50] Chandler, G. and D. Pletcher, *The electrochemistry of conducting polymers*. Specialist periodical reports, electrochemistry, 1985. **10**: p. 117-150.
- [51] Pickup, P.G., *Poly-(3-methylpyrrole-4-carboxylic acid): an electronically conducting ion-exchange polymer*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987. **225**(1-2): p. 273-280.
- [52] Stéphan, O., et al., *Ion binding by poly [4-(pyrrol-1-ylmethyl) benzoic acid] thin films*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995. **91**(8): p. 1241-1246.
- [53] Cosnier, S., et al., *Alkylammonium and pyridinium group-containing polypyrroles, a new class of electronically conducting anion-exchange polymers*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **271**(1-2): p. 69-81.
- [54] Keita, B., et al., *Surface functionalization with oxometallates entrapped in polymeric matrices: Part 2. Substituted pyrrole-based ion-exchange polymers*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1990. **279**(1-2): p. 187-203.
- [55] Vork, F., L. Janssen, and E. Barendrecht, *Oxidation of hydrogen at platinum-polypyrrole electrodes*. Electrochimica Acta, 1986. **31**(12): p. 1569-1575.
- [56] Bose, C. and K. Rajeshwar, *Efficient electrocatalyst assemblies for proton and oxygen reduction: the electrosynthesis and characterization of polypyrrole films containing nanodispersed platinum particles*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **333**(1-2): p. 235-256.
- [57] Beck, F. and M. Dahlhaus, *Anodic formation of polypyrrole/tungsten trioxide composites*. Journal of applied electrochemistry, 1993. **23**(8): p. 781-789.
- [58] Yoneyama, H., Y. Shoji and K. Kawai. Chem. Lett, 1989. **1067**.
- [59] Foulds, N.C. and C.R. Lowe, *Enzyme entrapment in electrically conducting polymers. Immobilisation of glucose oxidase in polypyrrole and its application in amperometric*

- glucose sensors*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1986. **82**(4): p. 1259-1264.
- [60] Labbe, E., F. Bedioui, and J. Devynck, *New stable modified electrodes coated by electroactive films of polypyrrole nickel (II)-bipyridine complex*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **274**(1-2): p. 271-279.
- [61] Dunand-Sauthier, M.-N.C., et al., *Electrosynthesis and co-ordination chemistry of polymer films coated on electrode surfaces from pyrrole polypyridyls*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1996(12): p. 2503-2509.
- [62] O'riordan, D. and G. Wallace, *Poly (pyrrole-N-carbodithioate) electrode for electroanalysis*. Analytical Chemistry, 1986. **58**(1): p. 128-131.
- [63] Moutet, J.-C. and A. Zouaoui, *Poly [(3-pyrrol-1-ylpropyl) malonic acid]: synthesis, ion-exchange properties and complexation of copper cations*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(26-27): p. 4035-4041.
- [64] Heitzmann, M., et al., *Voltammetric Sensing of Trace Metals at a Poly (pyrrole-malonic acid) Film Modified Carbon Electrode*. Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 2005. **17**(21): p. 1970-1976.
- [65] Heitzmann, M., et al., *Complexation of poly (pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(9): p. 3082-3087.
- [66] Buica, G.O., et al., *Voltammetric Sensing of Mercury and Copper Cations at Poly (EDTA-like) Film Modified Electrode*. Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 2009. **21**(1): p. 77-86.
- [67] Rahman, M.A., M.-S. Won, and Y.-B. Shim, *Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(5): p. 1123-1129.
- [68] Shiu, K.-K., S.-K. Pang, and H.-K. Cheung, *Electroanalysis of metal species at polypyrrole-modified electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **367**(1-2): p. 115-122.

- [69] Shiu, K.-K. and O.-Y. Chan, *Electroanalysis of copper species at polypyrrole-modified electrodes bearing alizarin red S ligands*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995. **388**(1-2): p. 45-51.
- [70] Migdalski, J., T. Blaz, and A. Lewenstam, *Electrochemical deposition and properties of polypyrrole films doped with calcion ligands*. Analytica chimica acta, 1999. **395**(1-2): p. 65-75.
- [71] Fayad, E., *Caractérisations optiques, morphologiques et électriques d'oligoanilines: application pour les capteurs*, 2002, Université de Nantes.
- [72] Pham, M.-C., et al., *Evaluation of Anti-Corrosive Properties of Poly(Phenylene Oxide) Films Obtained by Electropolymerization Onto Mild Steel*. Bull. Soc. Chim. Fr. I, 1985(6): p. 1169-1173.
- [73] Troost, L.J., *Traité élémentaire de chimie*. 1897: Masson.
- [74] corrosion, C.b.d.é.d.l., J.A. FRANKLIN, and M.J.N. POURBAIX, *Atlas D'équilibres Electrochimiques. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. By Marcel Pourbaix. Translated... by James A. Franklin, Etc.* 1966: Oxford; Cebelcor: Brussels.
- [75] A.-S. Audion, C.H., J.-F. Labbé, *Panorama 2013 du marché du cobalt*. CDI ; Darton Commodities, 2014(BRGM/RP-63626-FR).
- [76] Schmidt, T., M. Buchert, and L. Schebek, *Investigation of the primary production routes of nickel and cobalt products used for Li-ion batteries*. Resources, Conservation and Recycling, 2016. **112**: p. 107-122.
- [77] Sechovsky, V. and L. Havela, *Chapter 1 Magnetism of ternary intermetallic compounds of uranium*, in *Handbook of Magnetic Materials*. 1998, Elsevier. p. 1-289.
- [78] Shenhar, R., T.B. Norsten, and V.M. Rotello, *Polymer-mediated nanoparticle assembly: structural control and applications*. Advanced Materials, 2005. **17**(6): p. 657-669.
- [79] Sih, B.C. and M.O. Wolf, *Metal nanoparticle—conjugated polymer nanocomposites*. Chemical communications, 2005(27): p. 3375-3384.

- [80] Hepel, M., *The electrocatalytic oxidation of methanol at finely dispersed platinum nanoparticles in polypyrrole films*. Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(1): p. 124-134.
- [81] Gangopadhyay, R. and A. De, *Conducting polymer nanocomposites: a brief overview*. Chemistry of materials, 2000. **12**(3): p. 608-622.
- [82] Malinauskas, A., *Electrocatalysis at conducting polymers*. Synthetic Metals, 1999. **107**(2): p. 75-83.
- [83] Tourillon, G., et al., *Electrochemical inclusion of metallic clusters in organic conducting polymers An in situ dispersive x-ray absorption study*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984. **178**(2): p. 357-366.
- [84] Lee, J.Y. and T.C. Tan, *Cyclic voltammetry of electrodeposition of metal on electrosynthesized polypyrrole film*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(5): p. 1402-1408.
- [85] Nichols, R., D. Schröer, and H. Meyer, *An in situ scanning probe microscopy study of copper electrodeposition on conductive polypyrrole*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(10): p. 1479-1485.
- [86] Abrantes, L. and J. Correia, *Photoelectrochemical studies of polymer films: poly (3-methylthiophene) and poly (3-methylthiophene)/Cu systems*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(11-12): p. 1747-1755.
- [87] Guascito, M., et al., *Conducting polymer electrodes modified by metallic species for electrocatalytic purposes—spectroscopic and microscopic characterization*. Materials chemistry and physics, 1996. **44**(1): p. 17-24.
- [88] Cioffi, N., et al., *Electrosynthesis and analytical characterisation of polypyrrole thin films modified with copper nanoparticles* Electronic supplementary information (ESI) available: experimental and Poisson distributions of the distances between 1st, 2nd and 3rd neighbouring crystals. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b0/b009857o>. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(5): p. 1434-1440.
- [89] Abrantes, L. and J. Correia, *Poly (3-methylthiophene) incorporating electrolessly deposited Ni-P particles*. Surface and Coatings Technology, 1998. **107**(2-3): p. 142-148.

- [90] Abrantes, L. and J. Correia, *Polypyrrole incorporating electroless nickel*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(25-26): p. 4179-4185.
- [91] Navarro-Flores, E. and S. Omanovic, *Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. **242**(1-2): p. 182-194.
- [92] Haseko, Y., et al., *Reversal pulsing electrodeposition of Ni/polypyrrole composite film*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(18): p. 3652-3657.
- [93] Moutet, J.-C., *Electrocatalytic hydrogenation on hydrogen-active electrodes. A review*. *Organic preparations and procedures international*, 1992. **24**(3): p. 309-325.
- [94] Zouaoui, A., et al., *Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999. **474**(2): p. 113-122.
- [95] Zouaoui, A., et al., *Electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones at nickel microparticles dispersed into poly (pyrrole-alkylammonium) films*. *Electrochimica Acta*, 2000. **46**(1): p. 49-58.
- [96] Melki, T., et al., *Electrosynthesis and catalytic activity of polymer-nickel particles composite electrode materials*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009. **20**(8): p. 1523-1534.
- [97] Zambrano, J.F.R., *Développement d'un procédé d'élimination de l'Arsenic en milieu aqueux, associant électrocatalyse et filtration*, 2012, Université de Grenoble.
- [98] Braik, M., et al., *Investigation of structural, optical and electrical properties of a new cobalt phthalocyanine thin films with potential applications in perchlorate sensor*. *Synthetic Metals*, 2015. **209**: p. 135-142.
- [99] Liu, Y., et al., *Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye-sensitized solar cells: a combined impedance spectroscopy and near-IR transmittance study*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(38): p. 18847-18855.
- [100] Hacıismailoglu, M., et al., *Electrodeposition and Characterization of Co Particles on Ultrathin Polypyrrole Films*. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014. **27**(11): p. 2599-2606.

- [101] Gao, M., et al., *Electropolymerization and multifunctional properties of novel polypyrrole films embedded with Co nanoparticles*. *Electrochimica Acta*, 2017. **228**: p. 522-527.
- [102] Yang, H., et al., *Self-assembly and magnetic properties of cobalt nanoparticles*. *Applied physics letters*, 2003. **82**(26): p. 4729-4731.
- [103] Watanabe, N., et al., *Electronic, structural, and magnetic properties of cobalt aggregates embedded in polypyrrole*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(13): p. 4013-4017.

I- SOLVANTS ET REACTIFS, APPAREILLAGE, INSTRUMENTATION

I.1 Electrochimie

I.1.1 Solvants, électrolytes et réactifs

I.1.1.1 Solvants

Le solvant utilisé en milieu organique est l'acétonitrile (CH_3CN), produit Rathburn de qualité HPLC (grade S, $[\text{H}_2\text{O}] \leq 100$ ppm). En milieu aqueux, l'eau utilisée est l'eau distillée.

I.1.1.2 Electrolytes supports

Le perchlorate de lithium LiClO_4 est un produit G. F. Smith Chemical Co. Le sulfate de sodium, le chlorure de potassium et l'acide chlorhydrique sont des produits Prolabo ou Fluka pour analyse.

I.1.1.3 Réactifs

Le monomère 4 - (pyrrol-1-yl) méthyl) benzoïque a été préparé au département de chimie moléculaire, Université Joseph Fourier de Grenoble, France [1]. 10g d'acide aminométhyl-4 benzoïque, 8,6 ml de diméthoxy-tetrahydrofurane et 30 ml d'acide acétique glaciale sont mélangés et portés à reflux sous agitation pendant 20 minutes. Après refroidissement à la température ordinaire, 100 ml de CH_2Cl_2 sont additionnés afin de dissoudre le précipité formé. L'addition d'une large quantité d'eau (1:1) conduit à la précipitation du composé qui est ensuite purifié par dissolution dans une solution aqueuse saturée en Na_2CO_3 , suivi de sa précipitation par addition d'acide acétique jusqu'à pH 4, le solide filtré et lavé abondamment à l'eau puis séché sous vide pendant 2 jours (rendement 86%). Sa structure est représentée dans la figure 1. Le chlorure de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est un produit commercial Prolabo.

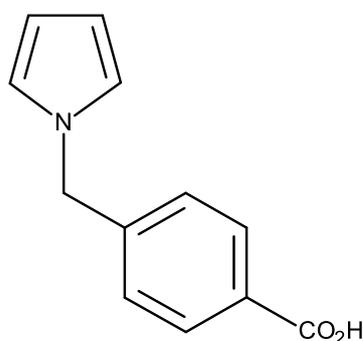


Figure 1 : Structures de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque

I.2 Appareillage et instrumentation

L'appareillage d'électrochimie est constitué d'un potentiostat/galvanostat de marque BioLogicSP300, piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel EC-Lab.

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 pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique, de spectroscopie d'impédance et pour la préparation des échantillons pour analyse.

-L'électrode de travail est une plaque d'oxyde d'indium-étain (ou *oxyde d'indium dopé à l'étain* ou ITO, pour l'appellation anglaise : *Indium tin oxide*) est un mélange d'oxyde d'indium(III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (IV) (SnO_2). Ce composé est incolore et transparent en couches minces, la surface utilisée est en moyenne 0.5 cm^2 , avant chaque manipulation l'électrode d'ITO est nettoyé avec l'acétone pendant 5 minutes en ultrason et puis avec de l'eau. Pour les études préliminaires effectuées dans le cadre du mémoire du Magister, l'électrode utilisée est soit une électrode à disque de platine ou de carbone vitreux (diamètre 5 mm), polies avec une préparation diamantée 1 μm (Mecaprex Presi PM).

L'électrode de référence utilisée en milieu organique et en milieu aqueux est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) (Tacussel C10) munie d'un pont électrolytique.

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

II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.1 Techniques électrochimiques

II.1.1 La voltampérométrie cyclique

II.1.1.1 Principe de la méthode

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [2]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltammétrie cyclique" (appellation standard. La voltammétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-

retour, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm vt \quad (1)$$

Où v : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs.

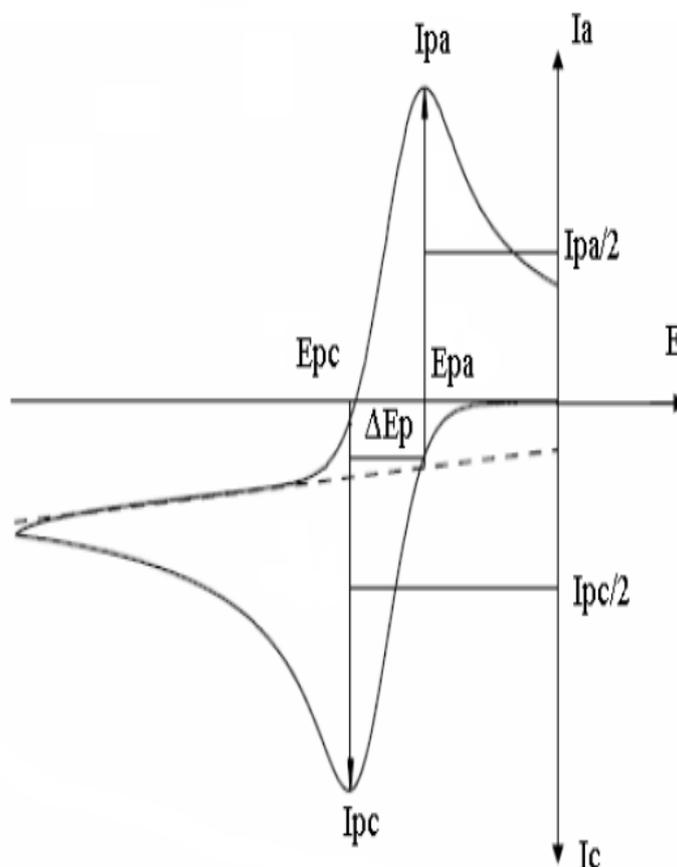


Figure 2 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

La figure 2 représente l'allure générale d'un voltampérogramme $I=f(E)$. Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont : I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique, E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique, $E_{pc/2}$, $E_{pa/2}$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique, ΔE_p ; différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} .

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation.

II.1.1.2 Epaisseur d'une couche de polymère déposée sur électrode

La figure 3 montre la courbe de voltammétrie cyclique caractéristique d'un système redox fixé sous forme de monocouche à la surface de l'électrode. Le voltammogramme présente un pic cathodique au potentiel E_{pc} et un pic anodique E_{pa} . Dans le cas d'une monocouche d'une espèce redox $\Delta E_p=0$ si le système est rapide ($E_p=E_o$), ΔE_p est indépendant de la vitesse de balayage et le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage.

$\Gamma = Q/nFA$, cette grandeur calculée à l'aide de l'intégration du pic cathodique représente dans ce cas, la quantité totale de Ox ou de Red fixée à l'électrode. Γ est indépendante de la vitesse de balayage, elle représente l'épaisseur de la couche évaluée en moles par unité de surface.

Où : Q : charge comprise sous le pic de réduction ;

n : nombre des électrons impliqués dans le processus électronique ;

F : nombre de faraday ;

A : surface de l'électrode.

Dans le cas d'une électrode modifiée par fixation de multicouches, les processus électrochimiques sont plus complexes, plusieurs paramètres interviennent, en particulier :

- Transfert d'électrons entre les sites redox ;
- L'épaisseur du film ;

La diffusion du solvant et des contre-ions dans le polymère

Pour les échantillons analysés par microscopie électronique à balayage, L'épaisseur des films a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique (KLA Tencor D-500).

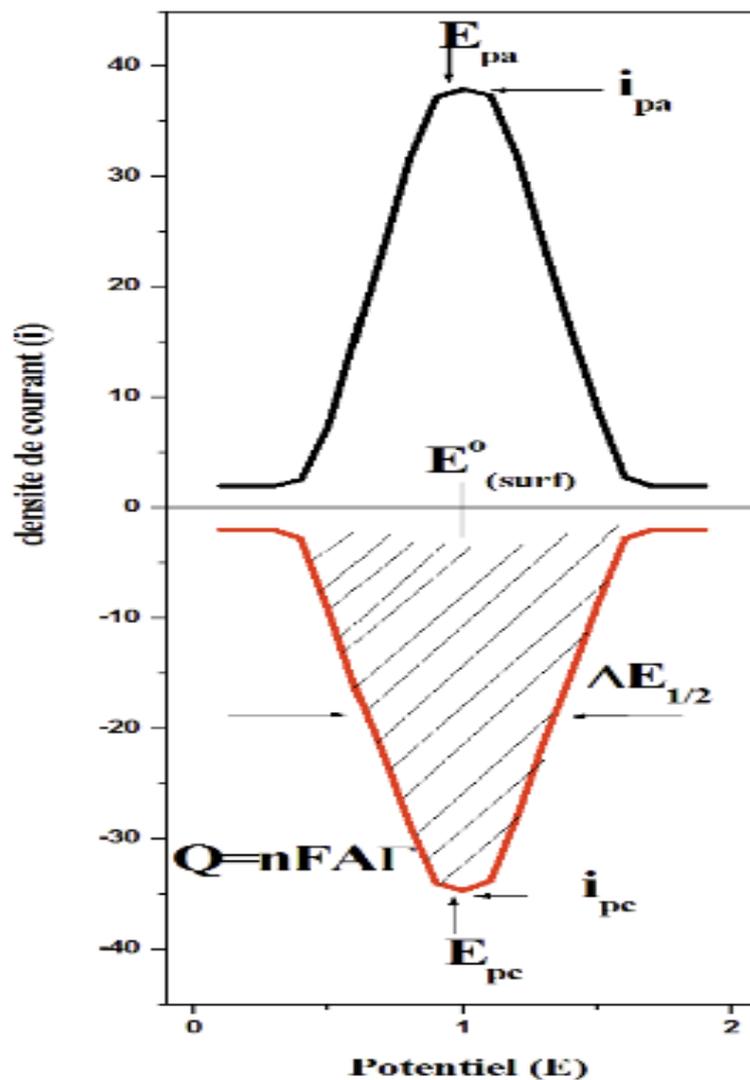


Figure 3 : Voltammétrie cyclique pour la réaction rédox $Ox+né \rightleftharpoons Red$ avec, Ox et Red fixés à la surface de l'électrode sous forme de monocouches. E^o_{surf} : Potentiel standard du couple Ox / Red fixé à l'électrode.

II.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 [3].

II.1.2.1 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 stœchiométrie doit être connue ;
- Elle doit être une réaction simple ou du moins elle ne doit pas donner lieu à des réactions parallèles de stœchiométrie 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% [4].

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 [3]. La variation du courant instantané i_t obéit alors à une loi, en fonction du temps t , de la forme [4]:

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

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 :

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

Où : $t = i_0 - aQ_t$

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 $\log i_t$ en fonction de t , puisque :

$$\text{Log} i_t = \text{log} i_0 - at \quad (6)$$

II.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode d'impédance d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancémétriques a été introduite en 1960 par Sluyters [5]. Elle est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces « circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode.

Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne. La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale [6, 7]. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad (7)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (8)$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (9)$$

Z étant le module et j le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire.

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (10)$$

Son module s'écrit alors :

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (11)$$

Et son angle de déphasage :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (12)$$

D'où il découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique IF et un courant capacitif IC dû à la variation de charges interfaciales.

Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destiné à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence [7].

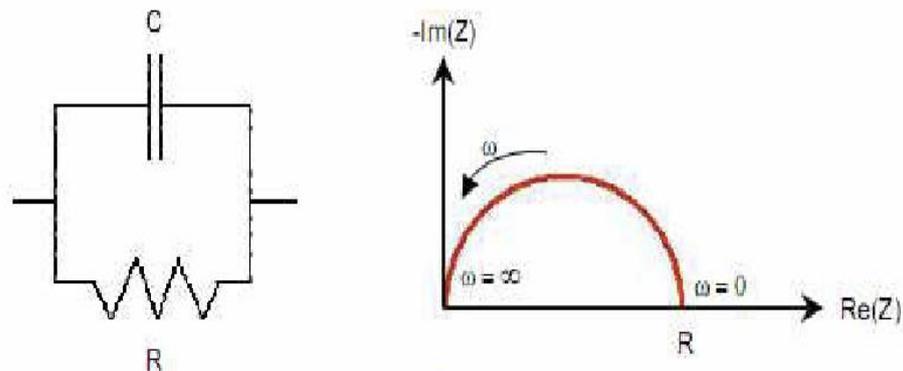


Figure 4 : Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.

Dans l'approche par réseau électrique équivalent (figure 4). L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance.

Des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus fins.

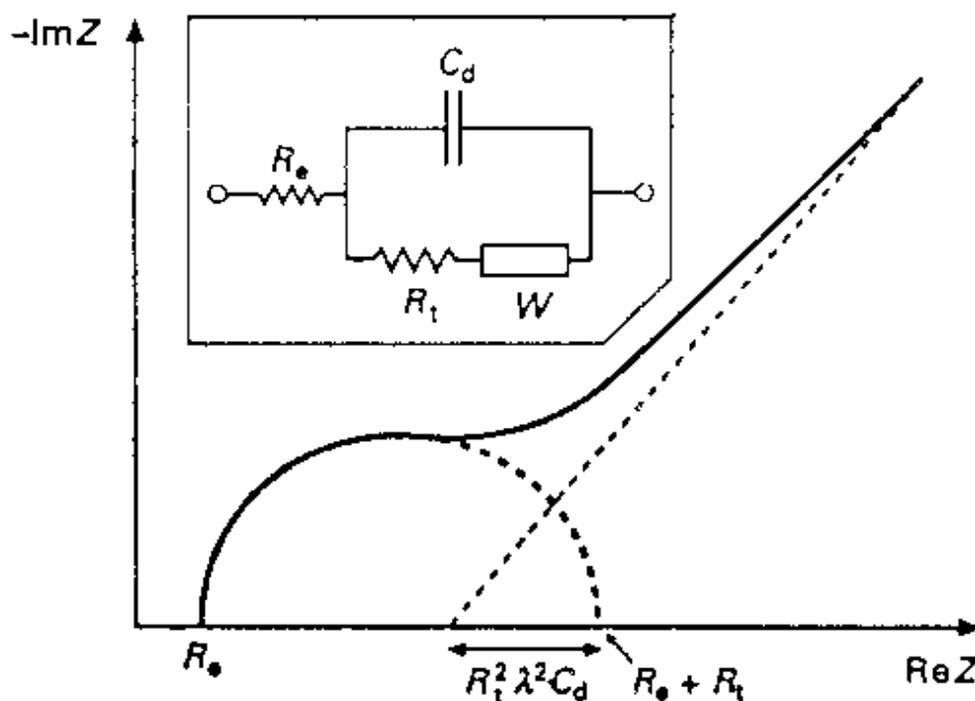


Figure 5 : Circuit équivalent de Randles.

La composante imaginaire de l'impédance du circuit représentée sur la figure 5 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 Warburg devient importante.

II.1.3.1 Calcul de l'impédance faradique

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

II.1.3.2 Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [8].

II.2 Caractérisation morphologique et structurale

II.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

II.2.2 La spectrométrie de fluorescence des rayons X

La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une technique analytique permettant d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires. L'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X.

Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes supérieures comblent les couches internes insaturés, il s'agit de la phase d'émission (faisceau de rayon X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur (SSD "Silicon Drift Dettector" ou diode Si-pin) qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante. Lorsque les photons sont traités séquentiellement, il s'agit d'une analyse dispersive en énergie. La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive.

II.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de la microscopie à force atomique trouve ses racines dans le travail de Tabor et ses collaborateurs [9-11]. Les interactions instantanées entre les dipôles électrostatiques des atomes et des molécules sont à l'origine des forces de Van der Waals. En effet, les fluctuations de densité électronique se manifestent généralement par la création de dipôles instantanés aboutissant à l'existence de ces forces. La détection des forces interatomiques peut s'effectuer dans deux modes différents : un mode attractif correspondant à des distances relativement grandes (de quelques nanomètres à quelques dixièmes de nanomètres) et un mode répulsif dans le cas où les distances sont inférieures à la distance d'équilibre. Des mesures de forces d'interaction entre surfaces[12] ou entre une sphère et une surface[13] ont été réalisées bien avant l'invention du microscope à force atomique. Ce dernier a permis d'augmenter la précision sur ces mesures tout en ayant un caractère local conduisant à une étude microscopique à très haute résolution.

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface de l'objet par un atome unique et détecter l'effet de l'interaction de cet atome avec la surface en termes de force. Ceci est, pour l'instant, impossible à réaliser expérimentalement du fait de la difficulté de manipuler un atome isolé.

La figure 6 décrit le fonctionnement d'un AFM commercial. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Le microlevier est placé au voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif). Le balayage, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, consiste à déplacer l'objet et non la sonde. Ceci est dû au fait que la position du microlevier doit être fixe par rapport au détecteur.

Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur, quant à lui, est une photodiode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du microlevier) ou à deux quadrants (détection des déplacements transversaux seulement). Un troisième mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode résonnant[14]. Ce dernier mode consiste à faire vibrer dans un plan vertical, l'ensemble pointe et microlevier, avec une faible amplitude en régime répulsif et une grande amplitude en régime attractif.

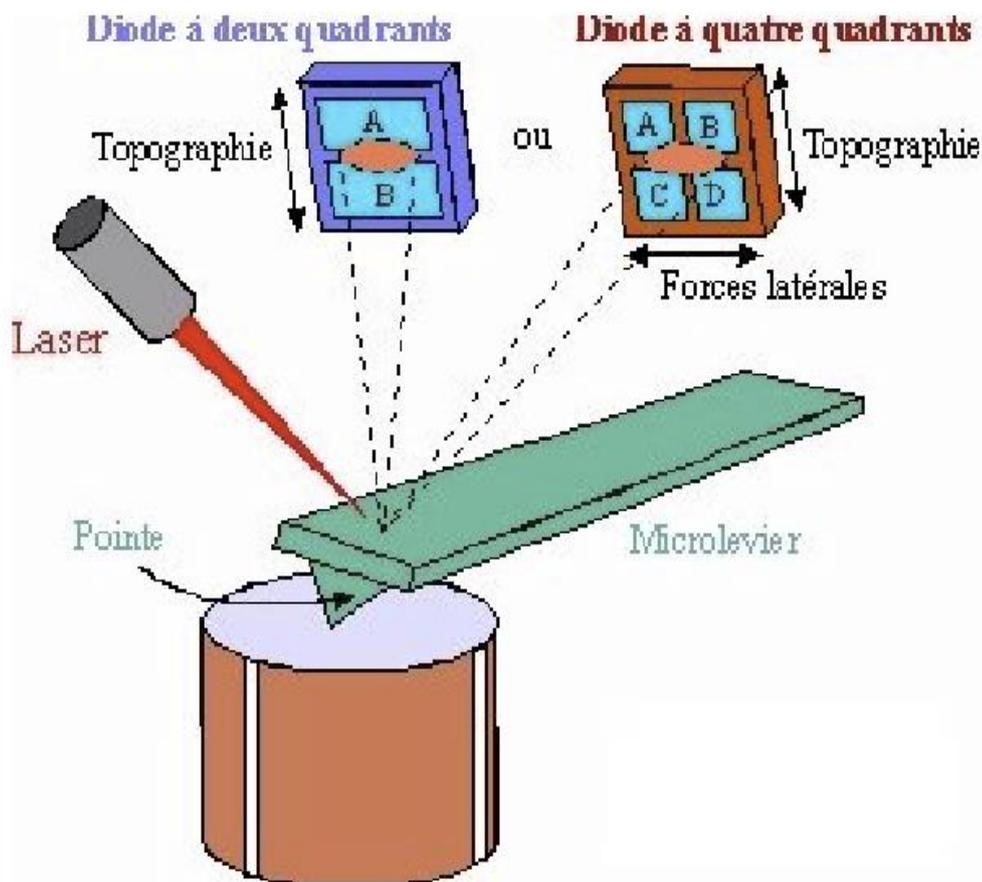


Figure 6 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).

II.2.4 Diffraction des rayons X (XRD)

L'étude de la caractérisation structurale des films minces exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X. Cette technique non destructive et très puissante, permet de déterminer la structure cristalline, la qualité cristalline du matériau, maille de réseau et la distance entre plans atomiques

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n.\lambda \quad (13)$$

Où : λ : la longueur d'onde du rayonnement incident,

θ : est l'angle d'incidence,

d : la distance des plans,

n : un nombre entier.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré (2 Thêta) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure cristalline analysée. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui émet un rayonnement vers un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur.

II.2.5 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées où h est la constante de Planck ($h = 6,6310 \cdot 10^{-34} \text{Js}$) [15].

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmise, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-K.L.C) \quad (14)$$

Où : I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0) ;

I_0 : intensité de la lumière incidente ;

C : concentration molaire de la solution en mol/dm^3 ;

K : coefficient molaire d'absorption ;

L : épaisseur.

A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques de l'intensité d'absorption :

$$\text{La transmission : } T = I_0/I \text{ (exprimée en pourcentage) ;} \quad (15)$$

$$\text{L'absorbance: } A = \log(I_0/I) = K.L.C. \quad (16)$$

II.3 Caractérisation magnétique

II.3.1 Cycles d'hystérésis

Les mesures magnétiques ont été effectuées avec un magnétomètre à force de gradient alternatif (AGFM) à température ambiante. Les boucles d'hystérésis des revêtements poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] -Cobalt ont été obtenues en utilisant un champ magnétique perpendiculaire au plan des films. Lorsque l'on a magnétisé un échantillon jusqu'à la saturation et que l'on fait décroître l'excitation H , on constate que B décroît également mais en suivant une courbe différente qui se situe au-dessus de la courbe de première aimantation. Ceci est le fait d'un retard à la désaimantation. On dit qu'il y a hystérésis.

Lorsque H est ramené à 0, il subsiste un champ magnétique B_r appelé champ rémanent (du latin *remanere*, rester).

Pour annuler ce champ rémanent, il est nécessaire d'inverser le courant dans le solénoïde, c'est-à-dire d'imposer à H une valeur négative. Le champ magnétique s'annule alors pour une valeur de l'excitation H_c appelée excitation coercitive. Ce sont en général des matériaux doux mécaniquement. Ces matériaux ont des cycles très étroits : l'excitation coercitive ne dépasse pas 100 A.m et possèdent une grande perméabilité.

II.3.2 Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir facilement être annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques, transformateurs), car ce phénomène d'hystérésis est responsable de pertes d'énergie.

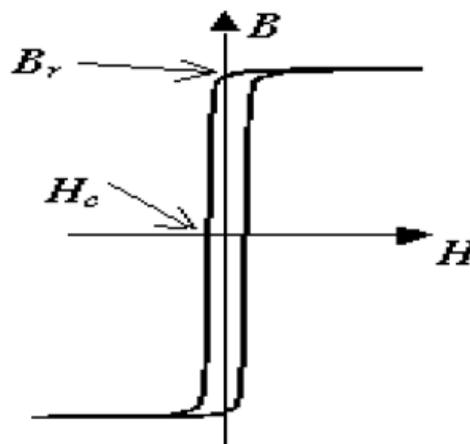


Figure 7 : Représentation schématique d'un cycle d'hystérésis pour un matériau doux.

II.3.3 Matériaux magnétiques durs

Contrairement aux matériaux précédents, les cycles sont extrêmement larges: plusieurs centaines de kA.m^{-1} . Il est impossible de les dessiner dans un même repère que les précédents.

Certains de ces matériaux à base de terres rares, ne se désaimantent pas, même lorsqu'on annule le champ magnétique interne (l'excitation vaut alors H_{cB}). Pour annuler (en fait inverser) l'aimantation, il est nécessaire de fournir une excitation magnétique que l'on appelle H_{cM} : excitation de désaimantation irréversible. L'application de ces matériaux est la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance.

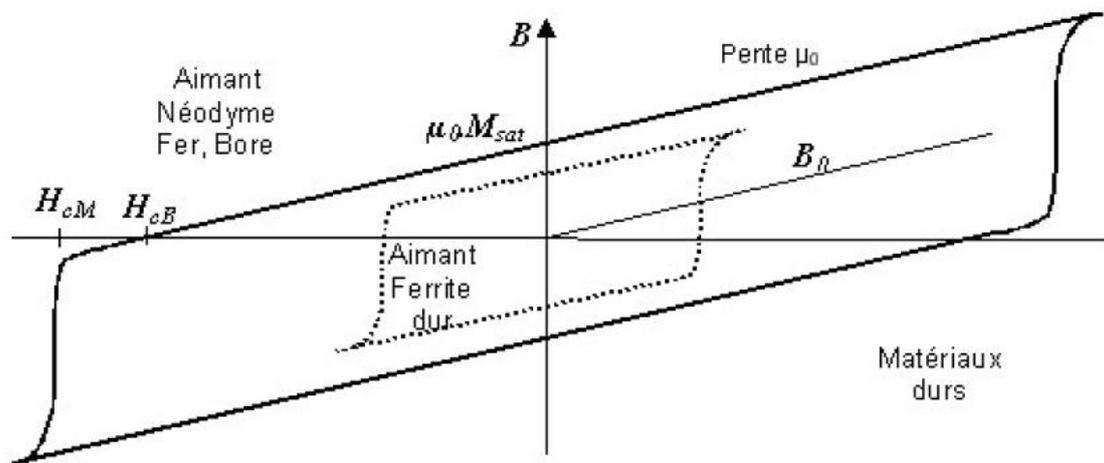


Figure 8 : Représentation schématique d'un cycle d'hystérésis pour un matériau dur.

III- REFERENCES

- [1] Deronzier, A. and M.-J. Marques, *Electrodes modified by a Ni-dibenzotetraaza [14] annulene complex via reductive electropolymerization of an α -dibromobenzyl derivative or oxidative electropolymerization of a dipyrrole derivative*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1989. **265**(1-2): p. 341-353.
- [2] Gorrec, B.L., *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale*, ed. Masson. 2005, paris.
- [3] Bard, A.J., L.R. Faulkner, and J.L. Brisset, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. 1983: Masson.
- [4] Molina, R., *Technique de l'ingénieur*. **P2**: p. 185.
- [5] Sluyters, J.H., *On the impedance of galvanic cells: I. Theory*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1960. **79**(10): p. 1092-1100.
- [6] Martin, F., et al., *Impedance studies of the passive film on aluminium*. Vol. 47. 2005. 3187-3201.
- [7] Öijerholm, J., J. Pan, and C. Leygraf, *In-situ measurements by impedance spectroscopy of highly resistive α -alumina*. Corrosion science, 2006. **48**(1): p. 243-257.
- [8] Din-Stirbu, E.L., *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, 2005, Lyon, INSA.
- [9] Tabor, D. and R.H.S. Winterton, *The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1969. **312**(1511): p. 435-450.
- [10] Israelachvili, J.N. and G.E. Adams, *Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1978. **74**: p. 975-1001.
- [11] Israelachvili, J. and D. Tabor, *Van der Waals forces: theory and experiment*, in *Progress in surface and membrane science*. 1973, Elsevier. p. 1-55.

- [12] Israelachvili, J.N. and D. Tabor, *The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1972. **331**(1584): p. 19-38.
- [13] Tonck, A., J. Georges, and J. Loubet, *Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces*. Journal of colloid and interface science, 1988. **126**(1): p. 150-163.
- [14] Zhong, Q., et al., *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*. Surface Science Letters, 1993. **290**(1-2): p. L688-L692.
- [15] Ehrenbeck, C. and K. Jüttner, *Development of an anion/cation permeable free-standing membrane based on electrochemical switching of polypyrrole*. Electrochimica acta, 1996. **41**(4): p. 511-518.

L'objectif de notre projet de thèse est la préparation et la caractérisation d'un matériau composite pour des applications éventuelles en électrocatalyse et en magnétisme. Il est à noter qu'une étude préliminaire a été déjà effectuée sur une électrode de carbone vitreux et de platine lors de la préparation de mon Magister. Il s'agit donc d'une continuité de notre axe de recherche en utilisant une électrode à base d'un substrat semi-conducteur d'ITO au lieu d'une électrode métallique classique.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'élaboration d'un matériau à base d'un substrat semi-conducteur ITO modifié par un film de polypyrrole-acide benzoïque déposé par oxydation électrochimique du monomère pyrrole en milieu acétonitrile, suivi d'un dépôt de cobalt sous forme de microparticules métalliques sur ce film de polymère par réduction électrochimique des ions de cobalt ou par complexation de ces ions par le groupement carboxylique COOH présent dans le polymère suivi d'une réduction pour précipiter le cobalt à l'état atomique. Dans le paragraphe suivant est présenté les deux techniques de préparation du matériau composite.

I-TECHNIQUE DE PREPARATION DU MATERIAUX COMPOSITE

La préparation du matériau composite du type polymère métal peut effectuer selon deux méthodes principales. La première est basée sur le dépôt direct du cobalt à partir d'une solution de sulfate de cobalt sur une électrode d'ITO modifiée par le film de polymère. La deuxième méthode consiste à une immersion de l'électrode modifiée par le film de polymère dans une solution de sulfate de cobalt 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, platine ou substrat d'ITO par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé du monomère 4×10^{-3} M dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 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 CoSO_4 (voie A), soit elle est immergée dans une solution aqueuse en sel métallique de CoSO_4 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 (voie B). 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.

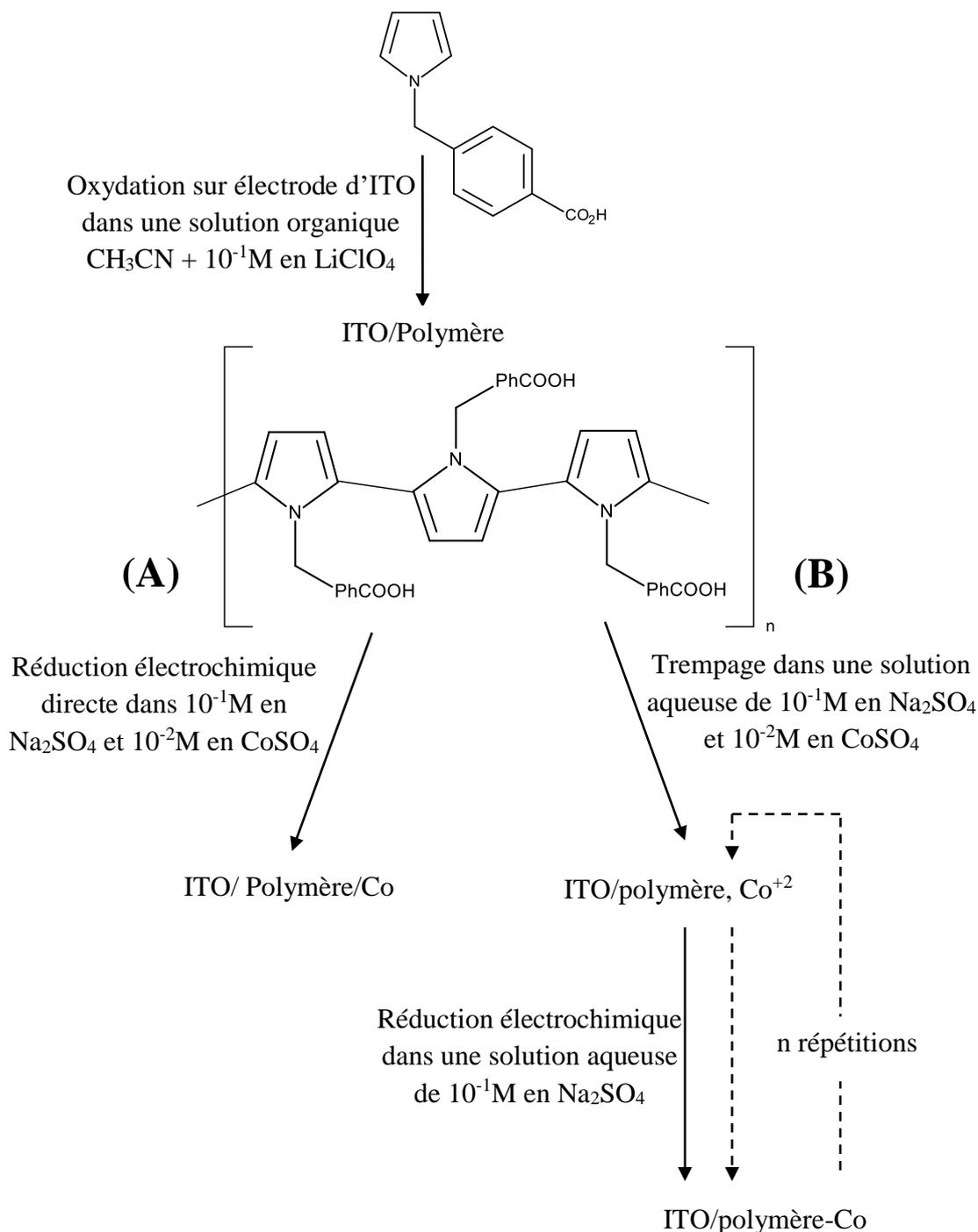


Schéma 1 : techniques de préparations des électrodes d'ITO modifiées par des particules de cobalt. Voie A : dépôt direct, Voie B : complexation-réduction

II- ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COBALT SUR L'ELECTRODE D'ITO NU

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 d'ITO nue.

La courbes de voltampérométrie cyclique obtenu dans une solution aqueuse contenant 10^{-1} M en Na_2SO_4 comme électrolyte support et 10^{-2} M en sulfate de cobalt (CoSO_4) entre une gamme de potentiel de 0 à -1.1 V/ECS et avec une vitesse de balayage de 0.02 V/s est représentée dans la figure 1.

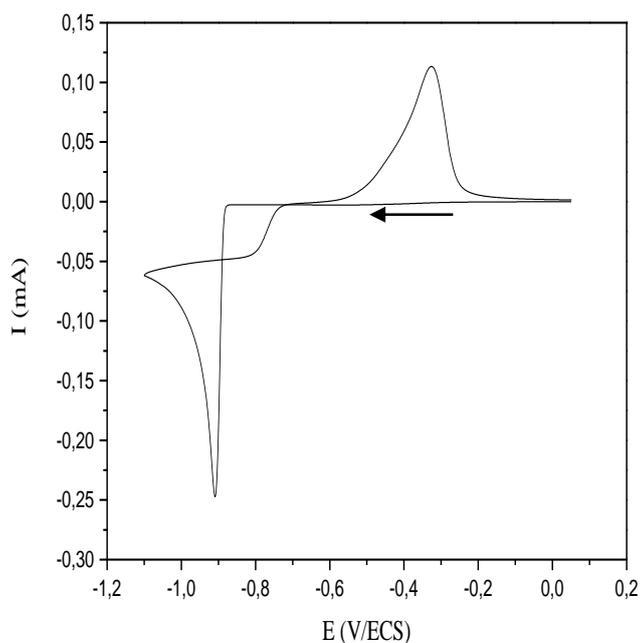


Figure 1 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt sur électrode d'ITO dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M et 10^{-2} M en CoSO_4 à $v = 0.02$ V/s.

La figure 1 montre lors du balayage cathodique l'apparition d'un pic de réduction intense à un potentiel $E_{pc} = -0.9$ V/ECS attribué à la réduction des ions de cobalt en cobalt métallique. 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. L'intensité des pics sont très proche ce qui indique que la quantité réduite est proche à celle oxydé. Le croisement observé vers -0.9 V est attribué à la nucléation du cobalt.

Il est important de noter que ce voltammogramme est similaire à celui obtenu sur une électrode de carbone vitreux. Les pics de réduction et d'oxydation du cobalt sont apparus au même potentiel sur les deux électrodes (ITO et carbone vitreux) (magister).

La figure 2 représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques relatifs à la solution de cobalt. Nous remarquons une diminution de l'intensités des pics de réduction et d'oxydation avec un déplacement vers les valeurs positives du potentiel de réduction et vers les valeurs négatives du potentiel d'oxydation après le premier cycle, qui se stabilise après le quatrième cycle. Ce phénomène est probablement dû à la modification de l'état de surface de notre électrode par le cobalt.

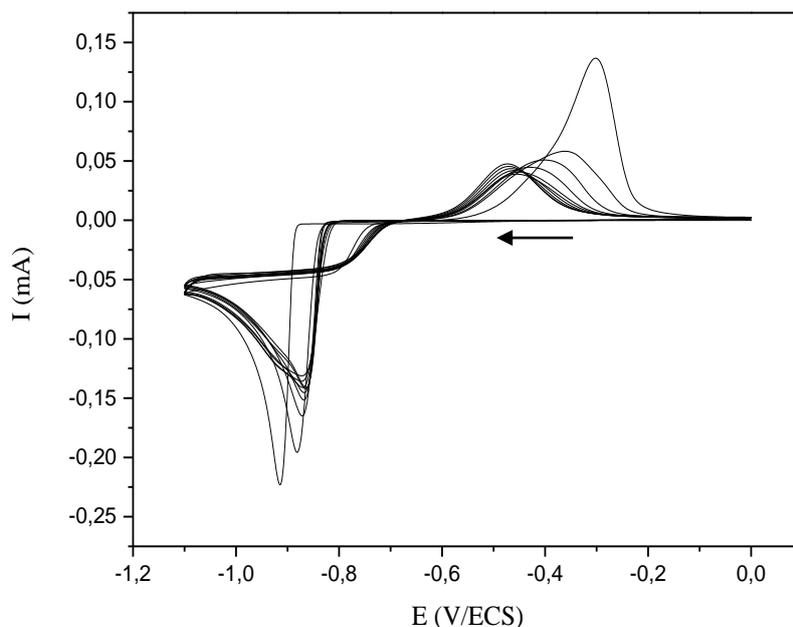


Figure 2 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt par balayages répétitifs sur électrode d'ITO dans une solution H_2O/Na_2SO_4 10^{-1} M et 10^{-2} M en $CoSO_4$ à $v = 0.02$ V/s.

L'électrodéposition du cobalt sur une électrode d'ITO peut être effectuée par réduction à potentiel imposé. Pour se faire, une électrode d'ITO a été trempée dans une solution aqueuse 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 du cobalt.

La courbe de voltampérométrie cyclique tracée entre - 0.8 V et 0 V/ECS à une vitesse de balayage de 0.01 V/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 3). Ce résultat confirme bien la possibilité de déposer du cobalt à la surface de l'électrode d'ITO.

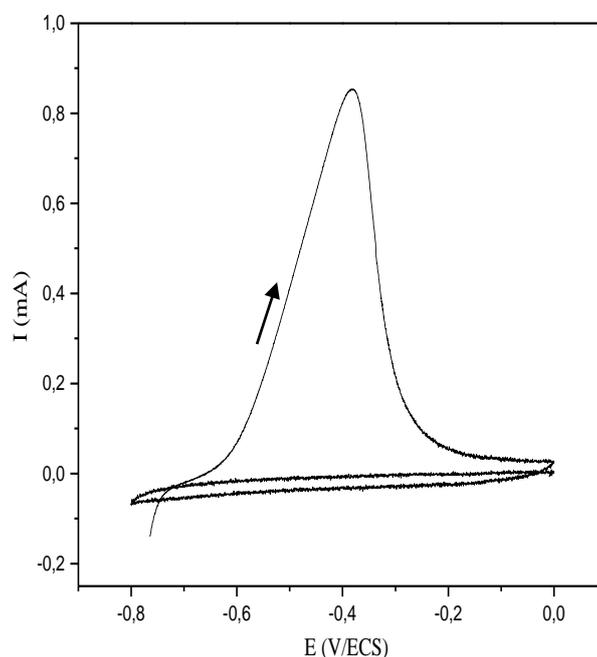


Figure 3 : Courbes d'oxydation du cobalt sur électrode d'ITO dans une solution H_2O/Na_2SO_4 $10^{-1}M$ exempte de Co^{2+} , à $v = 0.01$ V/s, après réduction du cobalt à potentiel imposé -1V/ECS dans une solution $10^{-2}M$ en $CoSO_4$.

III- ELECTROPOLYMERISATION DE L'ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE

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 d'ITO, nous avons étudié le comportement électrochimique du monomère par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en perchlorate de lithium et contenant $4 \cdot 10^{-3}$ M en acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque, sur une électrode d'ITO avec une vitesse de balayage 0.02V/s.

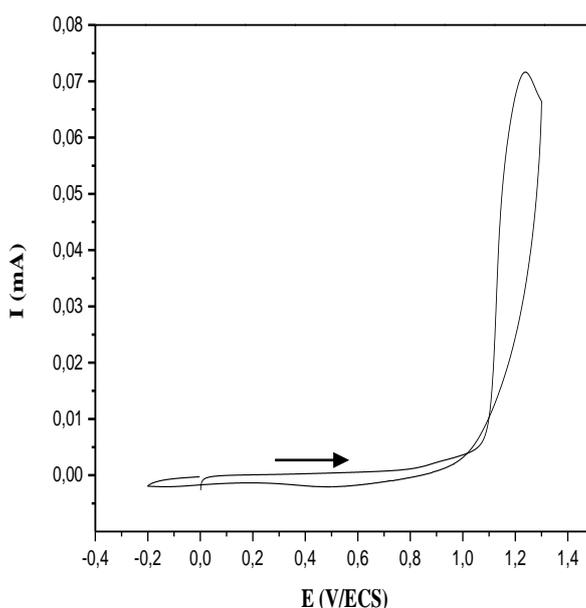


Figure 4 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode d'ITO dans une solution d'acétonitrile contenant 10^{-1} M de LiClO_4 et 4×10^{-3} M en acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque, à $v = 0.02$ V/s.

La courbe obtenue montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1.24 V/(ECS) 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 située à un potentiel, $E_{pc} = 0.5$ V/(ECS) correspondante à la réduction du film de PPAB déposé sur l'électrode. 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 (figure 4).

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, on observe une vague d'oxydation vers 0,8 V/(ECS) et une vague de réduction au voisinage de 0,6 V/(ECS). L'intensité des deux pics anodiques et cathodiques 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 5).

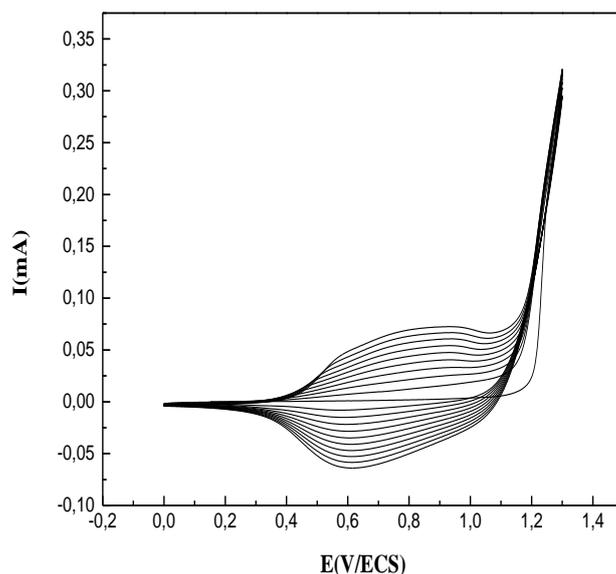


Figure 5: Electropolymérisation du monomère par des balayages répétitifs dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 et 4×10^{-3} M en monomère à $v = 0.02$ V/s. sur une électrode d'ITO

L'oxydation à potentiel contrôlé (1,1 V/ECS) du monomère acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque permet également de déposer un film de polymère à la surface de l'électrode. En augmentant la charge passée pour l'électropolymérisation, la quantité de polymère déposé augmente. L'épaisseur du film est caractérisée par une grandeur Γ qui est la concentration apparente en sites ammonium par unité de surface. Cette grandeur est calculée en utilisant la formule $\Gamma = Q/\delta FA$, à l'aide de l'intégration de la charge Q sous le pic anodique ou le pic cathodique et en considérant que le polypyrrole s'oxyde à raison d'un électron pour trois cycles pyrrole ($\delta = 0,3$) [1] ; A est la surface de l'électrode et F le nombre de Faraday.

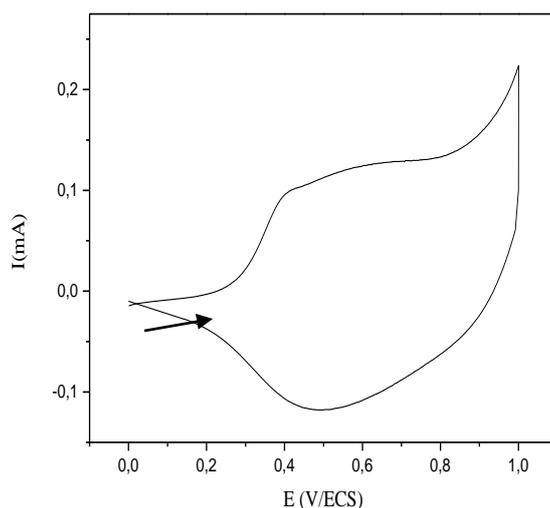


Figure 6: Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée après un dépôt d'un film de polymère à potentiel imposé $E = 1.1 \text{ V/(ECS)}$ à $v = 0.01 \text{ V/s}$ sur une électrode d'ITO.

A titre d'exemple, la courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode modifiée par un film de polymère (charge passée pour l'électropolymérisation de 5 mC), transférée dans un électrolyte exempt de monomère, présente une vague d'oxydation réversible ($E_{1/2} = 0,5 \text{ V/ECS}$) (figure 6) caractéristique d'un dépôt irréversible d'un film de polypyrrole fonctionnalisé à sa surface. La charge mesurée par intégration du courant sous le pic anodique est évaluée à 0,35 mC soit ($\Gamma = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mole/cm}^2$) correspondant à un rendement de polymérisation de 40,38%. La réaction d'oxydo-réduction est représentée dans le schéma 2.

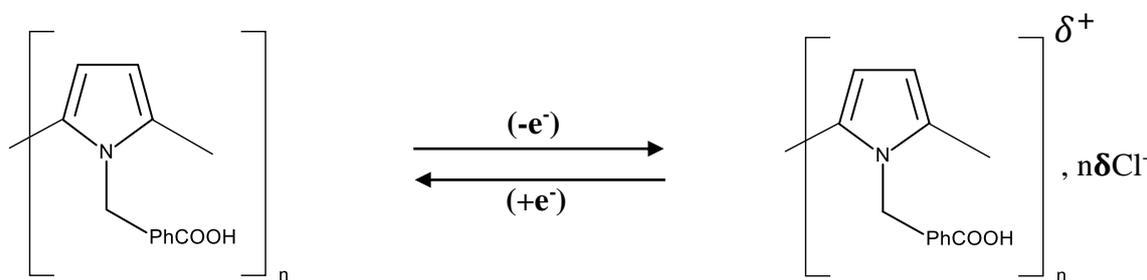


Schéma 2 : Mécanisme redox du poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque].

Une étude comparative électrochimique du monomère sur une électrode de carbone vitreux, dans les mêmes conditions opératoires, a montré que les voltamogrammes obtenus sont similaires, avec un léger déplacement du potentiel d'oxydation du monomère.

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

IV-1- Electrodeposition direct du cobalt sur une électrode modifiée par un film de polymère

Le comportement électrochimique du cobalt sur une électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] d'épaisseur $\Gamma = 1.70 \times 10^{-8}$ mole/cm², dans une solution 10⁻¹ M en Na₂SO₄ et 10⁻² M en CoSO₄, a été étudié par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

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 au cours de la réduction (figure 7). On constate aussi le début de la réaction de réduction de l'eau en l'hydrogène à un potentiel de -1,2 V avec un courant très élevés. Ceci est probablement dû à la formation du cobalt au cours de la réduction qui joue le rôle de catalyseur pour la réduction de l'eau.

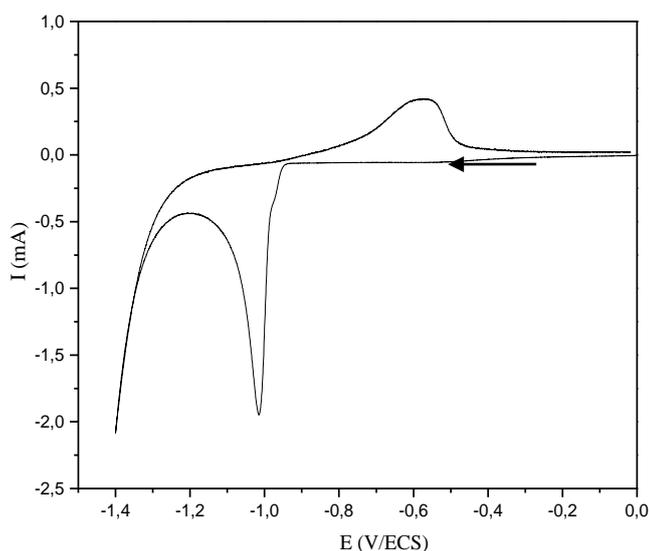


Figure 7 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt sur électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] dans une solution aqueuse de 10⁻¹ M en Na₂SO₄ et 10⁻² M en CoSO₄ à $v=0.02$ V/s.

La comparaison de notre résultat avec celui du dépôt du cobalt en milieu acide borique sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polypyrrole (figure 8) montre un comportement similaire[2]. La surtension de dégagement de l'hydrogène est plus significative dans le cas de notre méthode d'insertion. En effet, L'allure de la courbe est plus abrupte et plus intense.

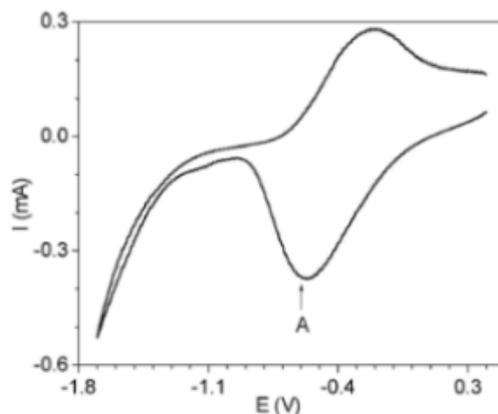


Figure 8 : Courbe de voltammétrie cyclique d'un film PPy/DS déposé sur une électrode de carbone vitreux immergé dans 0,01 M de CoSO_4 et 0,3M de H_3BO_3 , avec une vitesse de balayage de 0.02 V/s [2].

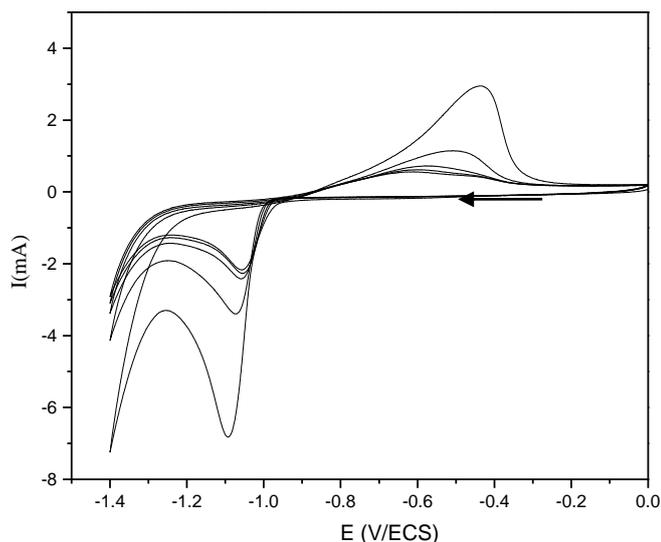


Figure 9 : Courbes d'oxydo-réduction du cobalt par balayages répétitifs sur électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M et 10^{-2} M en CoSO_4 à $v = 0.02$ V/s.

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 par le cobalt (figure 9).

Dans la figure 10 est représenté le voltampérogramme cyclique obtenu sur une électrode d'ITO, à $v = 0.01$ V/s après électrodéposition du cobalt à potentiel imposé -1.1 V/ECS sur une électrode modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]. On remarque la présence d'un pic anodique à -0.4 V/ECS caractéristique de l'oxydation du cobalt déposé par chronocoulométrie. Le deuxième cycle ne présente que l'activité électrochimique du solvant et de l'électrolyte ce qui montre que la totalité du cobalt est oxydé au cours du premier cycle.

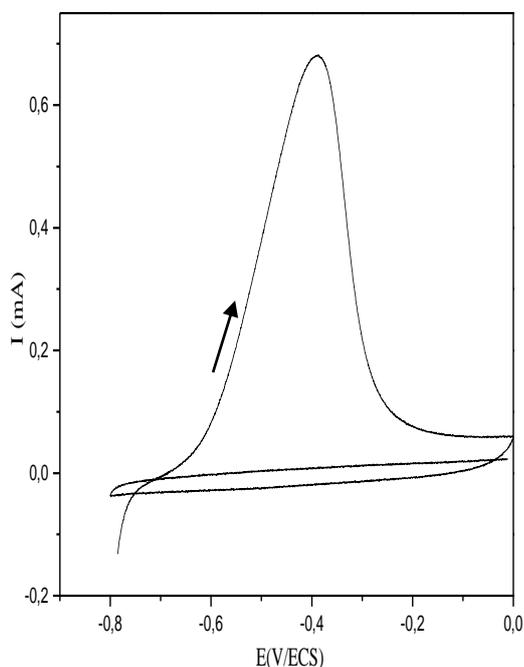


Figure 10 : Courbe de dissolution anodique du cobalt déposé à -1.1 V/ECS sur électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v = 0,01$ V/s.

IV-2 Etude électrochimique de l'insertion du cobalt dans le film de polymère par complexation et électroréduction

Dans le but d'étudier l'insertion du cobalt dans un film de poly [acide 4-(pyrrol- 1-yl méthyl) benzoïque] par complexation des cations de cobalt par le groupement carboxylique COOH présent dans la structure du polymère, nous avons d'abord déposé un film de polymère à potentiel imposé de 1,1 V/ECS en milieu acétonitrile d'épaisseur $\Gamma = 2.10 \times 10^{-8}$ mole/cm² à la surface d'une électrode d'ITO puis trempée cette électrode modifiée dans une solution aqueuse de sulfate de cobalt 10⁻² M pendant quelques minutes pour permettre la complexation du cobalt par le film de polymère contenant les sites complexant d'acide carboxylique puis étudié par voltammétrie cyclique.

IV-2-1- Etude électrochimique sans rinçage de l'électrode modifiée

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 sous forme métallique (figure 11).

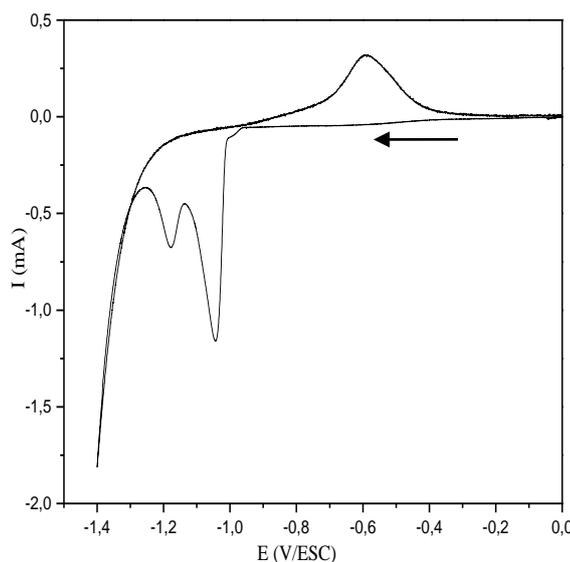


Figure 11: Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode d'ITO modifiée par un film de polymère contenant du cobalt, dans une solution aqueuse 10⁻¹ M en Na₂SO₄, après immersion de l'électrode modifiée ITO/polymère pendant 20 minutes dans une solution de sulfate de cobalt 10⁻² M, à $v=0.1$ V/s.

D'après la courbe obtenue représentée dans la figure 11, on remarque l'apparition de deux pics de réduction du cobalt. Le premier pic intense observé vers -1,04 V/ECS est attribué à la réduction des ions de cobalt libre, non associé au polymère. Cependant, le second pic moins intense 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. Le complexe polymère-cobalt se réduisant à un potentiel plus négatif que celui des ions Co^{2+} libres.

Le même type de comportement a déjà été observé dans le cas d'un complexe cuivre-histidine [3] et le complexe cuivre oxalate [4]. Notons aussi la réduction de l'eau conduisant au dégagement de l'hydrogène qui débute à partir de -1,25 V. Cette surtension de dégagement de l'hydrogène importante (courant de réduction très élevé, $I=2$ mA à -1,4 V/ECS) est dû essentiellement à la présence du cobalt déposé sous forme métallique en jouant le rôle du catalyseur dans cette réaction.

Au balayage retour on n'observe qu'un seul pic d'oxydation au voisinage de -0,6 V correspondant à la dissolution du cobalt déposé par réduction des cations de cobalt.

IV-2-2- Etude électrochimique après rinçage de l'électrode

Une électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol- 1-yl méthyl) benzoïque] a été trempée dans la solution aqueuse de cobalt pendant 20 minutes. Après rinçage abondamment de l'électrode modifiée à l'eau distillée pour l'élimination l'excès des cations du cobalt non associés au polymère poly [acide 4-(pyrrol- 1-yl méthyl) benzoïque], une voltampérométrie cyclique a été effectuée dans la solution aqueuse exempte de cobalt dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et -1.4 V/ECS (figure 12).

Lors du balayage cathodique, on remarque l'apparition d'un seul pic intense du cobalt observé vers -1.24 V/ECS, attribué à la réduction des ions de cobalt complexé par le film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]. Contrairement au cas où l'électrode n'est pas lavée (figure 11), L'absence du pic du cobalt libre est remarquable. En effet, le rinçage plusieurs fois de l'électrode permet l'élimination totale des cations du cobalt libre, Bien que la quantité du cobalt inséré est très faible, on observe la réduction de l'eau à partir de -1,3 V.

Au balayage retour, on constate une vague d'oxydation au voisinage de -0,6 V, d'intensité très faible par rapport à celle obtenue par réduction du cobalt sans rinçage. Il est probable que le cobalt déposé est bien retenu par le film de polymère ce qui rend sa dissolution plus difficile.

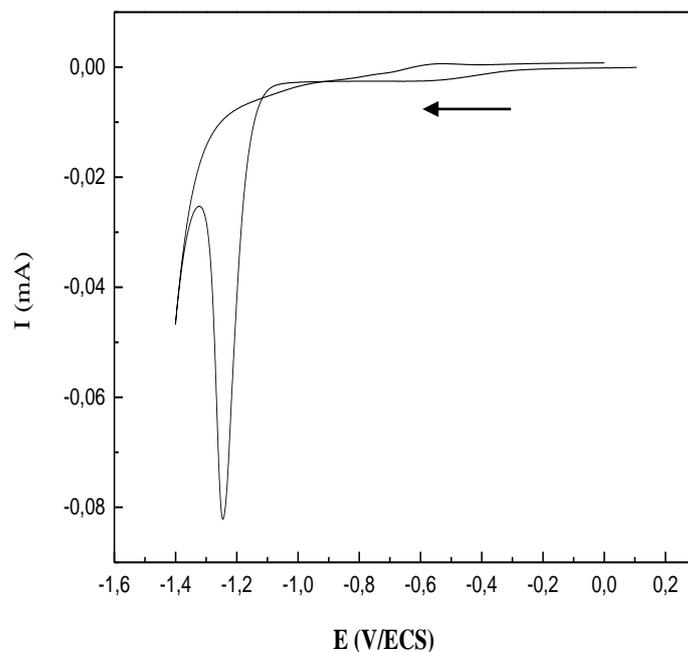


Figure 12 : Courbe de voltampérométrie cyclique du cobalt avec rinçage sur électrode d'ITO modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 et 10^{-2} M en CoSO_4 à $v=0.1\text{V/s}$ après immersion pendant quelque minute dans une solution contenant des cations de cobalt.

IV-3- Etude électrochimique comparative de la réduction du cobalt sur différentes électrodes

Afin de voir le comportement électrochimique du cobalt sur les différentes électrodes, nous avons effectué une étude par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 .

La figure 12 représente les courbes de voltammétrie cyclique de la réduction du cobalt sur les différentes électrodes : ITO nu (courbe a), ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] d'épaisseur $\Gamma = 1,90 \times 10^{-8}$ mole/cm² (courbe b). Les deux électrodes sont réduites directement dans une solution contenant 10^{-2} M en CoSO_4 et sur ITO modifiée par un film de polymère d'épaisseur $\Gamma = 2,1 \times 10^{-8}$ mole/cm² puis trempé pendant quelque minute dans une solution 10^{-2} M de cobalt puis réduite dans une solution aqueuse exempte du cobalt (courbe c).

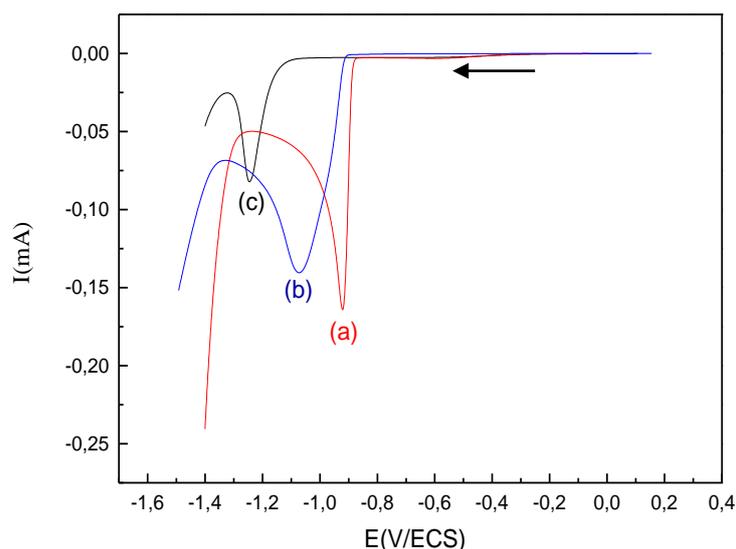


Figure 13 : Courbes de voltampérométrie cyclique de la réduction du cobalt, (a) : ITO dans une solution aqueuse de 10^{-1} M de Na_2SO_4 de 10^{-2} M de CoSO_4 , (b) : ITO /poly dans la même solution du cobalt, (c) : ITO /poly Après complexation du cobalt et étude dans une solution exempte de cobalt à $v = 0.1$ V/s.

Les courbes obtenues montrent clairement un déplacement du potentiel de réduction du cobalt selon l'électrode et le milieu. Le pic de réduction du cobalt sur l'électrode ITO nue (sans polymère) est au voisinage de -0.92 V/ECS. Il est attribué à la réduction des ions de cobalt libres (courbe a). Après dépôt d'un film de polymère sur l'électrode, on constate un léger déplacement du pic de réduction des ions libres de cobalt vers les valeurs plus négatives, il est obtenu vers -1.08 V/ECS (courbe b). Ceci est dû à la modification de la surface de l'électrode par le film de polymère. En revanche, le pic de réduction observé à -1.25 V/ECS correspond à la réduction du cobalt complexé par le groupement carboxylique présent dans le film de polymère. 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 (figure 13).

Il est important de noter que malgré la très faible quantité de cobalt inséré dans le film de polymère par complexation ne dépassant pas 10^{-8} moles, on constate une réponse électrochimique qui se traduit par la présence du pic de réduction avec une intensité de courant de l'ordre $0,8$ mA. Ce qui confirme l'insertion du cobalt.

IV-4- influence de nombre d'incorporation sur la quantité de cobalt incorporée

Afin de voir l'influence du nombre d'incorporation sur la quantité du cobalt inséré dans le film de polymère, une électrode d'ITO modifiée par un film poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] d'épaisseur 2 μm a été immergée plusieurs fois dans une solution de CoSO_4 de 10^{-2} M pendant 20 minutes pour complexer les cations du cobalt dans le film polymérique. Après chaque trempage l'électrode est rincée avec de l'eau distillée pour éliminer les ions en excès du cobalt non retenus par 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 cathodique pour permettre la réduction du cobalt incorporé (figure 14). L'intégration des pics obtenus par réduction cathodique permet d'évaluer la quantité du cobalt complexé par le film de polymère.

La courbe (a) correspond à une seule immersion, la courbe (b) à deux immersions et la courbe (c) à trois immersions.

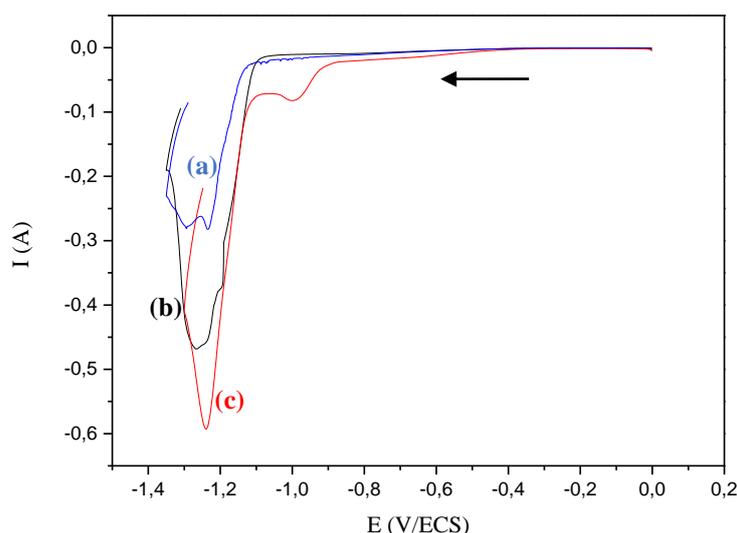


Figure 14 : Courbes de voltampérométrie cyclique de la réduction du cobalt dans une solution exempte du cobalt d'une électrode d'ITO modifié par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] puis trempé pendant 20 min dans une solution de 10^{-2} M de CoSO_4 (a) : une seule incorporation (b) : deux incorporations et (c) : trois incorporations à $v = 0.02\text{V/s}$.

Les courbes obtenues montrent clairement que l'intensité du pic de réduction du cobalt augmente avec le nombre d'incorporation. En effet, l'intensité du courant du pic passe de -0,3 mA à -0,6 mA respectivement pour une incorporation à trois incorporations. Ce résultat confirme que la quantité du cobalt incorporé augmente avec le nombre d'insertion.

Dans le schéma 3 est présenté l'organigramme de la technique de préparation du matériau composite poly[pyrrole-acide benzoïque]-cobalt sur le substrat ITO.

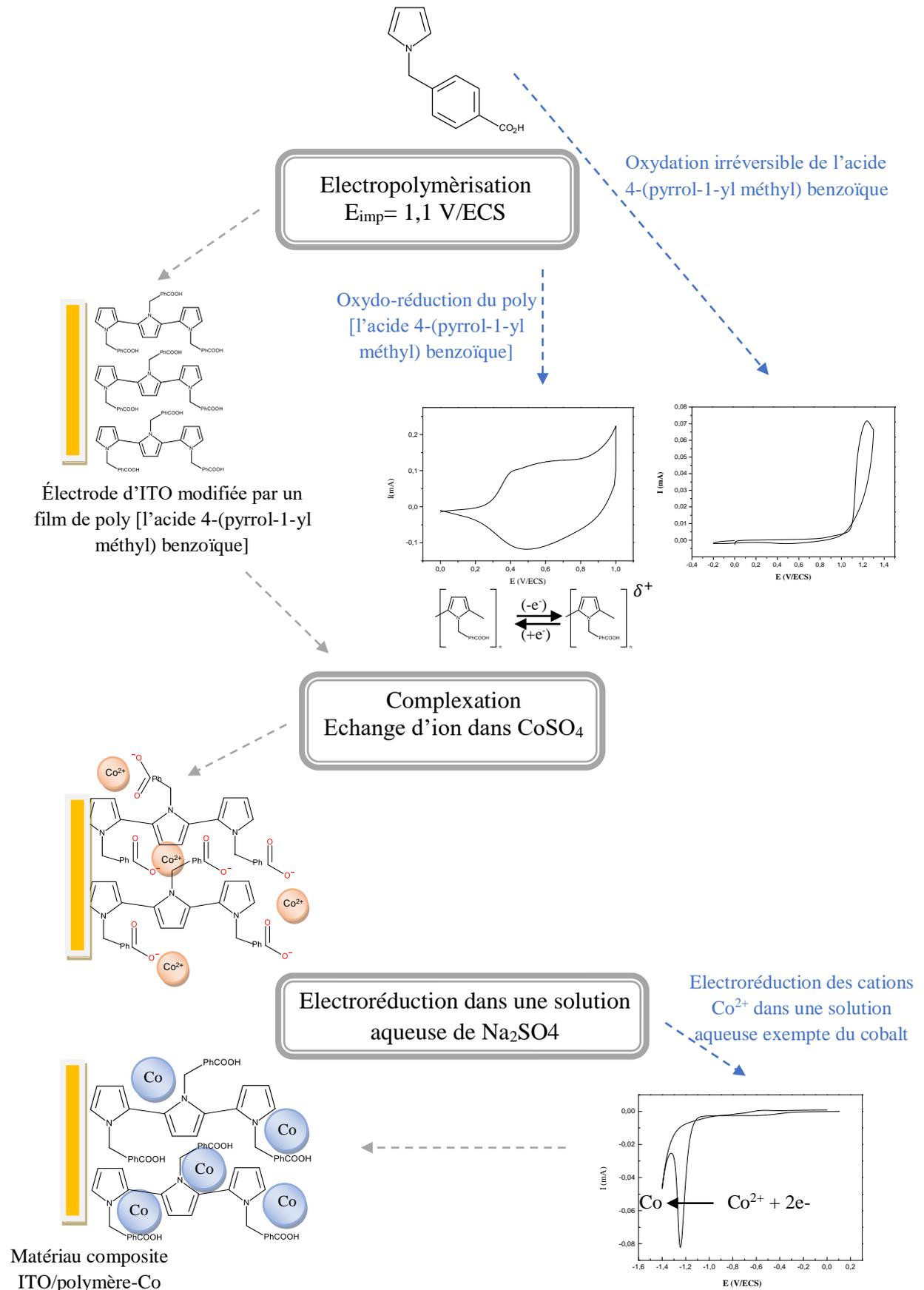


Schéma 3 : Organigramme de la technique de préparation du matériau composite.

V- CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE

V-1- Spectroscopie d'impédance

Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique du matériau avant et après insertion du cobalt a été réalisée au potentiel à circuit ouvert dans la gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 10mHz. Les diagrammes de Nyquist obtenus sont représentés dans la figure 15. Le diagramme correspondant au substrat ITO tracé à E_{oc} à 0.106 V est une droite caractéristique du processus de diffusion d'un semi-conducteur (courbe a). Après dépôt du film de polymère, le potentiel à circuit ouvert est presque inchangé ($E_{oc} = 0.105$ V), un arc de cercle est apparu dans la zone des hautes fréquences attribué au phénomène de transfert de charge suivi d'une droite du au phénomène de diffusion.

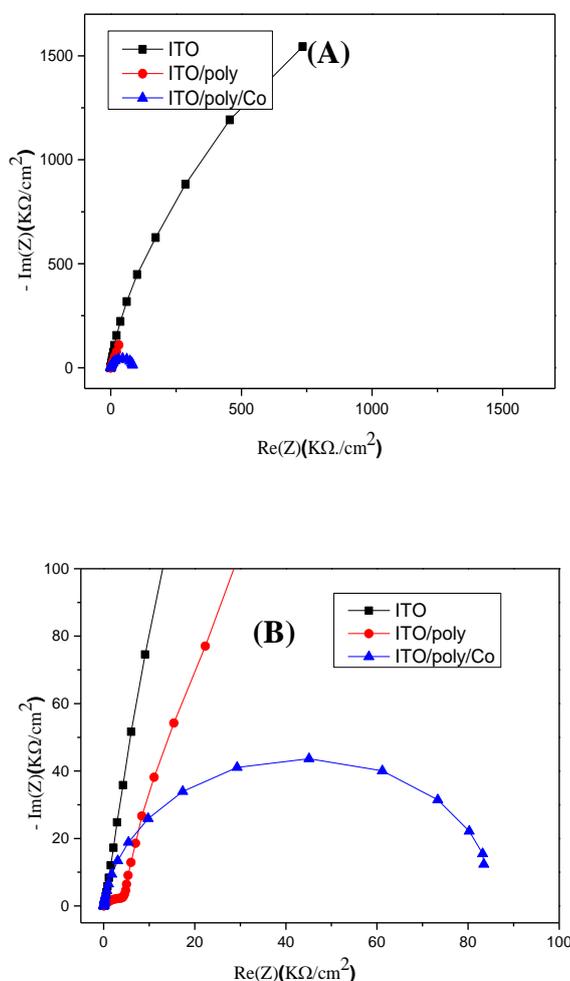


Figure 15 : Diagrammes d'impédance dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 pour les électrodes : (a) ITO, (b) ITO/poly et (c) ITO/poly,Co (A), après agrandissement (B).

En revanche, après insertion du cobalt par complexation et électroréduction dans le film de polymère, le potentiel à circuit ouvert est de l'ordre de 0.269 V, ce qui confirme la modification de la surface du matériau, la courbe obtenue est uniquement un arc de cercle caractéristique d'un processus de transfert de charge. Ce comportement totalement différent confirme sans ambiguïté la modification des propriétés électriques du matériau due à la présence des microparticules de cobalt. Le circuit électrique équivalent est montré dans le schéma 4. Ces résultats sont en accord avec la littérature [5, 6].

D'après la littérature, le circuit équivalent du substrat ITO et d'ITO modifié par le film de polymère proposé est présenté dans le schéma 4. Il est constitué de la résistance de la solution (R_{Ω}), capacité parallèle (C_{dl}), la résistance de transfert de charge (R_{dt}) et symbolise l'impédance de diffusion restreinte (Z_d).

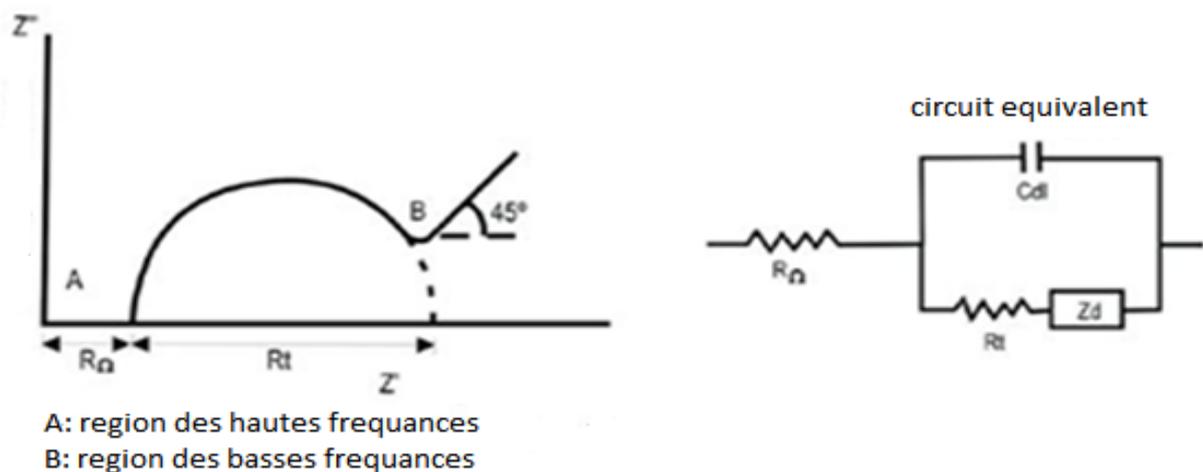


Schéma 4 : circuit électrique équivalent de l'échantillon ITO et ITO/Polymère.

Dans la figure 16 est présenté les digrammes de Nyquist et Bode pour chaque échantillon. On constate que l'allure des digrammes de Bode obtenus est différente selon l'échantillon analysé. Ce qui confirme la modification de la surface du matériau et par conséquent des propriétés électriques différentes.

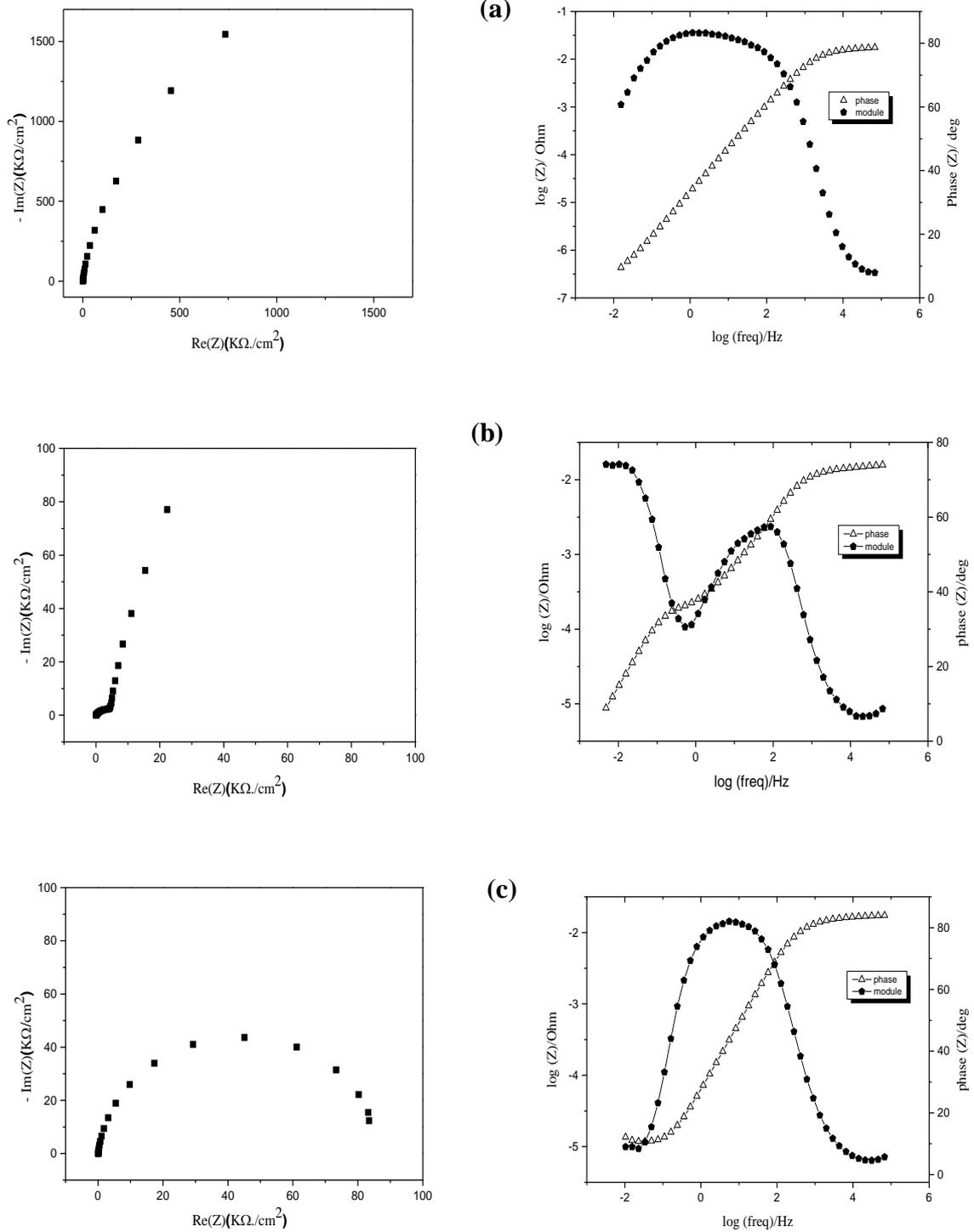


Figure 16 : Diagrammes d'impédance Nyquist et Bode enregistrés dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 (a) ITO, (b) ITO/poly et (c) ITO/poly ,Co.

Pour voir l'influence de la quantité du cobalt incorporée sur les propriétés électriques du matériau composite ITO/polymère-cobalt, nous avons préparé trois échantillons avec une, deux et trois incorporations successives de cobalt et analysé par spectroscopie d'impédance. D'après les diagrammes d'impédance obtenus, on constate que les propriétés électriques du matériau composite sont nettement améliorées après la deuxième et troisième insertion du cobalt (figure 17). A titre d'exemple, la résistance de transfert de charge passe de $34 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$ à $109 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$ respectivement après une incorporation et trois incorporations (tableau 1).

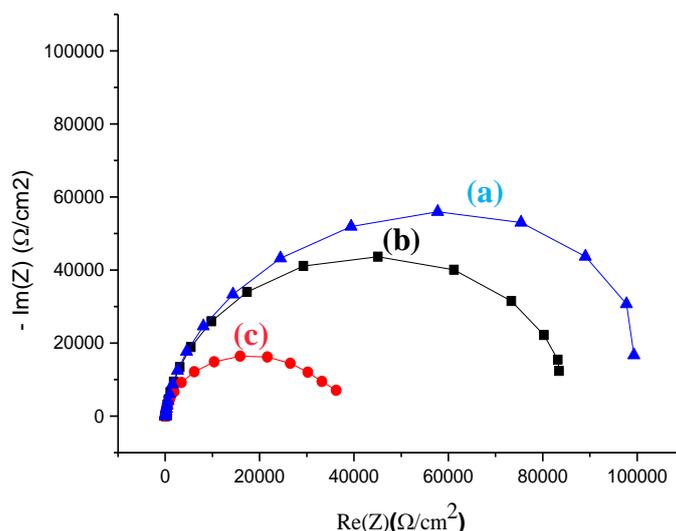


Figure 17 : Diagrammes d'impédance enregistrés dans une solution aqueuse 10-1 M en Na_2SO_4 d'un matériau composite ITO/Poly, Co après : (a) une incorporation, (b) deux incorporation set (c) trois incorporations.

Le circuit électrique équivalent qui correspond aux données mesurées par la spectroscopie d'impédance des courbes (figure17) est présenté dans le schéma 5. Les paramètres présentés sont la résistance de la solution (R_s), capacité parallèle (C_p) et la résistance de transfert de charge (R_p).

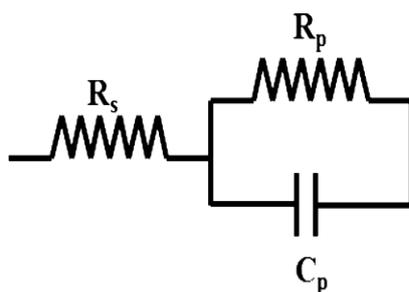


Schéma 5 : circuit électrique équivalent de l'échantillon ITO/Poly, Co.

Le tableau 1 présente les valeurs ajustées de R_s , R_p et C_p calculées à partir de la relation suivante.

$$Z(f) = R_s + \frac{R_p}{1 + 2 \cdot J \cdot \pi \cdot f \cdot R_p \cdot C_p}$$

Où : $f_c = \frac{1}{2 \cdot R_p \cdot C_p}$

Tableau 1 : représentation des valeurs ajustées de R_s , R_p et C_p des courbes représentées dans la figure 17.

	Courbe a	Courbe b	Courbe c
R_s (KΩ/cm²)	0.351	0.111	0.173
R_p (KΩ/cm²)	109.23	83.61	34.00
C_p (F)	12.52 10 ⁻⁶	10.67 10 ⁻⁶	14.95 10 ⁻⁶

V-2- Spectroscopie UV-visible

En vue de compléter les études par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance, nous avons étudié par spectroscopie d'absorption UV-visible des échantillons préparés par dépôt de cobalt dans un film de polymère.

Les spectres d'absorption UV-visible des films polymère-cobalt et ses dérivés sont généralement caractérisés par une bande large et intense avec un maximum d'absorption qui varie avec la longueur de la chaîne du polymère. Cette dernière est reliée avec la structure du monomère et sa méthode de sa synthèse.

La figure 19 représente les spectres UV-visible des échantillons préparés. Le spectre (a) correspond à un film de polymère déposé sur de l'ITO. Les spectres (b) et (c) correspondent respectivement au cobalt déposé par voie directe et par complexation-réduction dans le film de polymère.

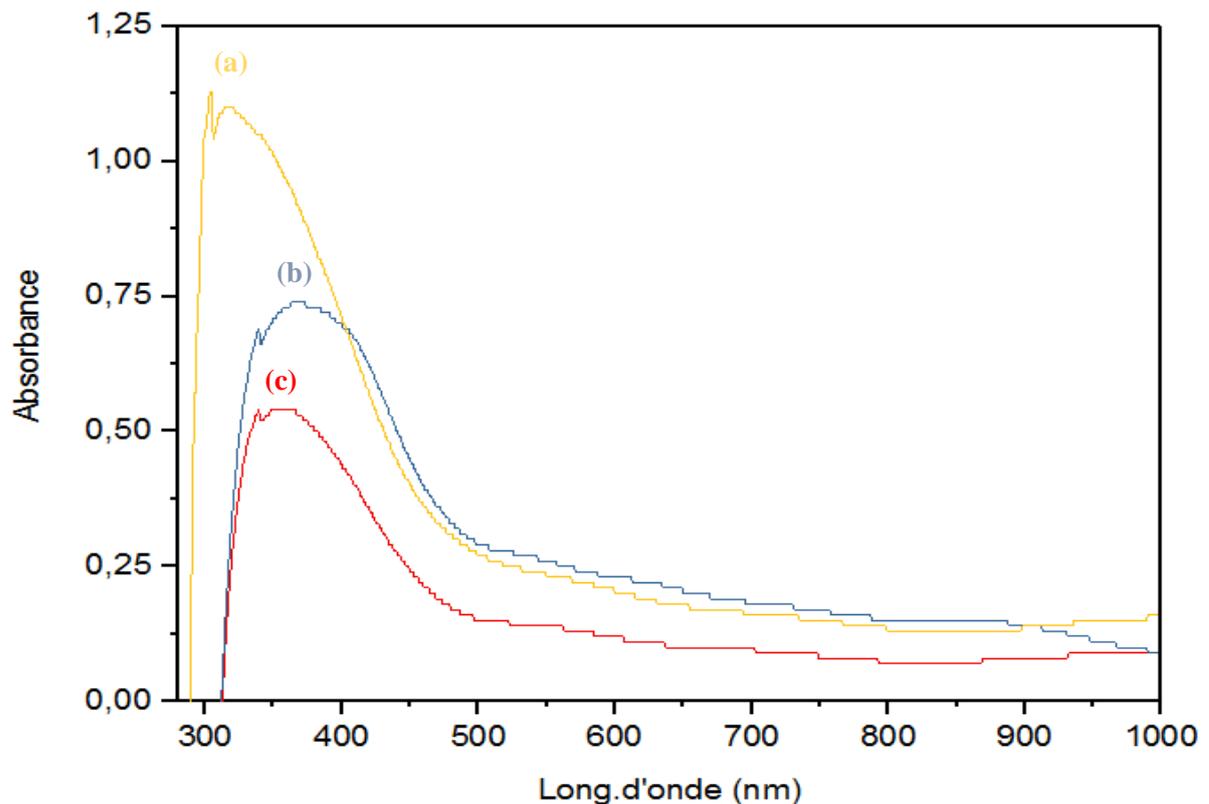


Figure 19 : Spectres UV- visible des électrodes d'ITO modifiée par : (a) : un film de polymère ;(b) : une couche du cobalt déposé par voie directe sur le film de polymère ; (c) : des particules du cobalt déposé par complexation et électroréduction dans le film polymérique.

D'après ces spectres, on constate que l'allure des trois spectres est similaire et présentent une seule bande d'absorption. Le film de polymère déposé sur ITO présente une bande d'absorption au voisinage de $\lambda = 313$ nm caractéristique du film de polymère. Après dépôt direct du cobalt sur le film de polymère (spectre b), on remarque un déplacement de la bande d'absorption à une longueur d'onde $\lambda = 380$ nm. Ceci confirme la présence du cobalt dans le film de polymère. On constate aussi un effet bathochrome après dépôt du cobalt par complexation et électroréduction (spectre c). La bande d'absorption est observé vers $\lambda = 366$ nm. D'après ces résultats, il est fort probable que la méthode a une influence sur les propriétés du matériau, puisque les deux spectres n'ont pas la même bande d'absorption. Une légère différence d'intensité est observée probablement dû à l'épaisseur différente de la couche du polymère.

V-3-Microscopie électronique à balayage

Les échantillons ITO/polymère-Cobalt ont été préparés par dépôt électrochimique d'un film de polymère à la surface de l'électrode, suivi de l'incorporation du cobalt par immersion de l'électrode ITO/polymère pendant 20 minutes dans une solution aqueuse de 10^{-2} M de CoSO_4 puis réduite par balayage dans la zone cathodique dans une solution aqueuse exempte du cobalt.

La figure 20 montre l'image MEB d'un film de polymère d'épaisseur $2.3 \mu\text{m}$ déposé sur une électrode d'ITO. L'image montre clairement un film uniforme de morphologie globulaire de taille comprise entre 0.5 et $1.5 \mu\text{m}$. Il est important de noter que la morphologie dépend de la méthode d'électrodéposition et de la nature de l'électrode [7-9].

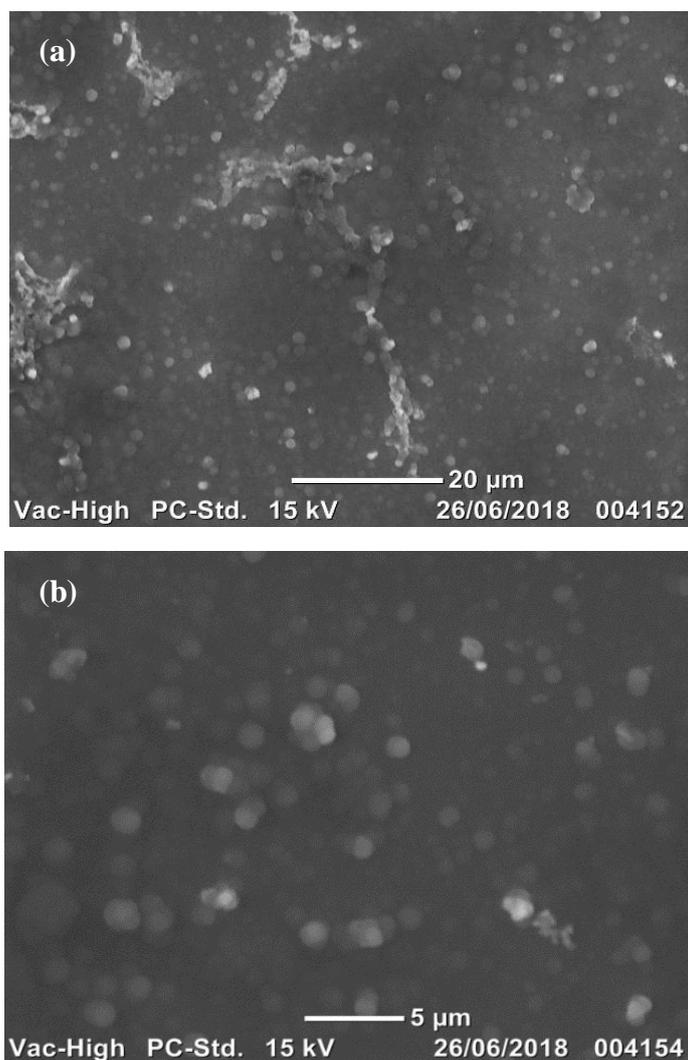


Figure 20: Micrographie au MEB d'une électrode d'ITO modifiée par un film de polymère d'épaisseur $2.3 \mu\text{m}$; (a) $20 \mu\text{m}$ et (b) $5 \mu\text{m}$.

Les images MEB de l'échantillon préparés avec une seule incorporation (figure 21) et trois incorporations (immersion-réduction) successives (figure 22) se caractérisent par l'apparition de cristaux brillants de taille comprise entre 1 et 3 μm correspondant aux particules métalliques du cobalt dispersée dans le film de polymère. Elle sont apparemment localisées à la surface (image nette) et a l'intérieure (image floue) du polymère [4, 9].

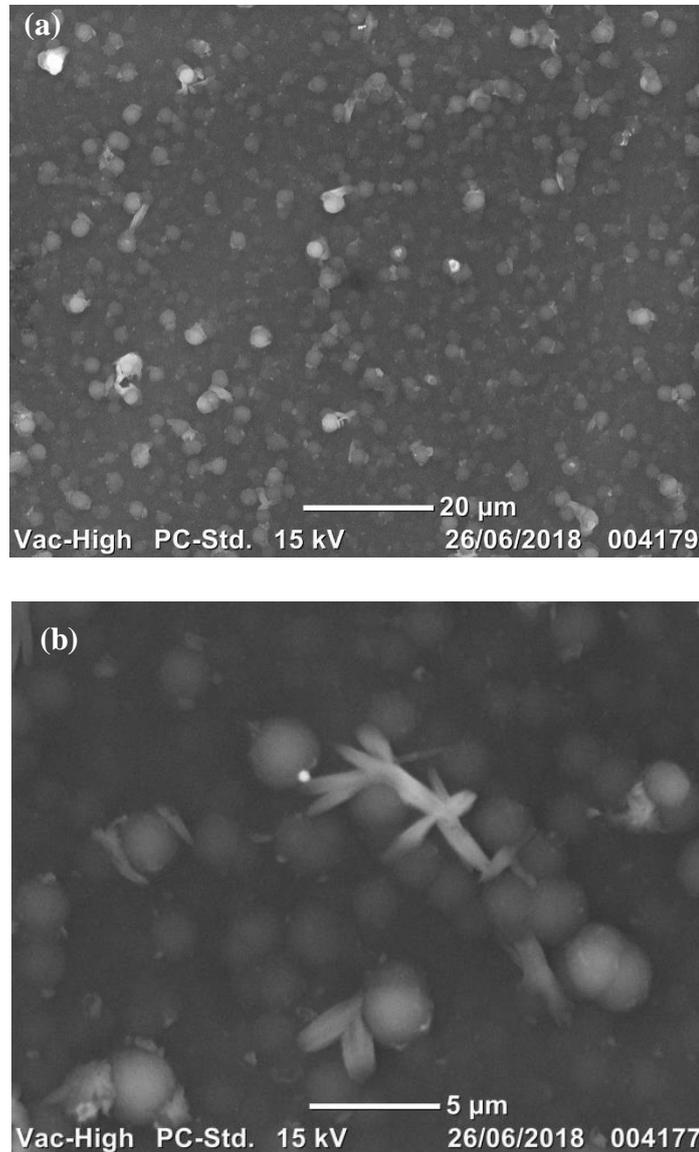


Figure 21 : Micrographie d'un matériau composite ITO/ poly ,Co avec une seule incorporation; (a) 20 μm et (b) 5 μm .

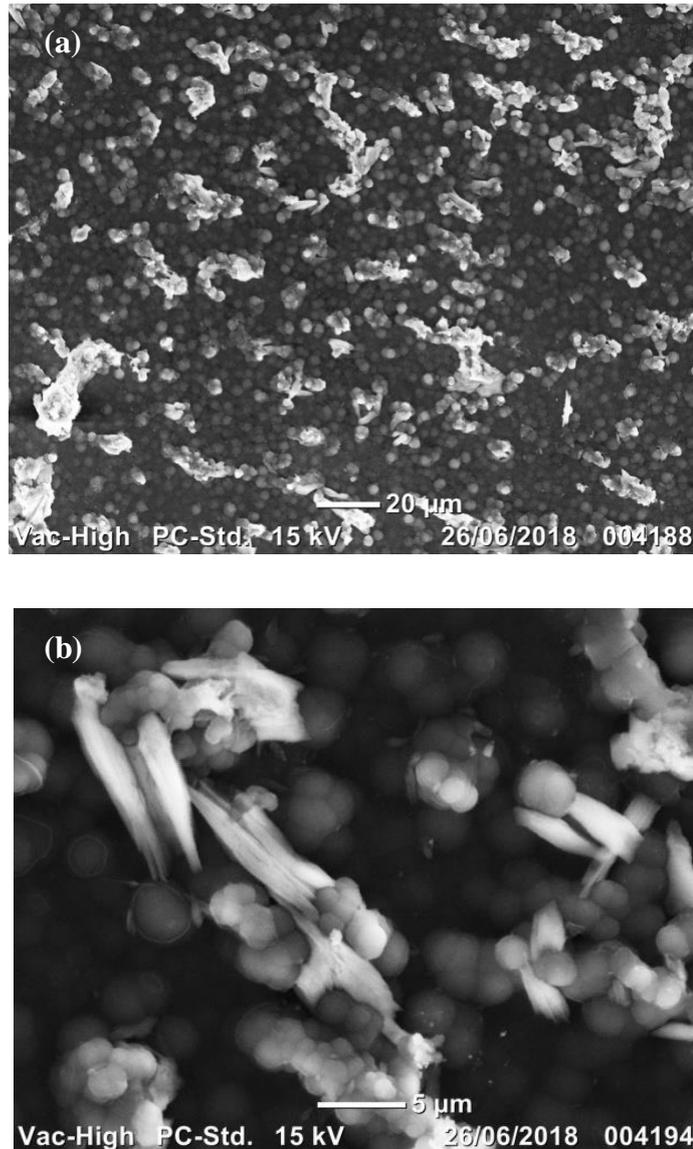


Figure 22 : Micrographie au MEB d'un matériau composite ITO/ poly ,Co (trois incorporations) ; (a) 20 µm et (b) 5 µm.

Par comparaison de ces micrographes du composite (figure 21 et 22) avec celui de l'échantillon obtenu par un dépôt direct du cobalt sur l'électrode d'ITO (figure 23), on constate une morphologie totalement différente de l'échantillon. Le cliché obtenu montre la présence du cobalt (agrégats brillants) de taille de l'ordre de micromètre.

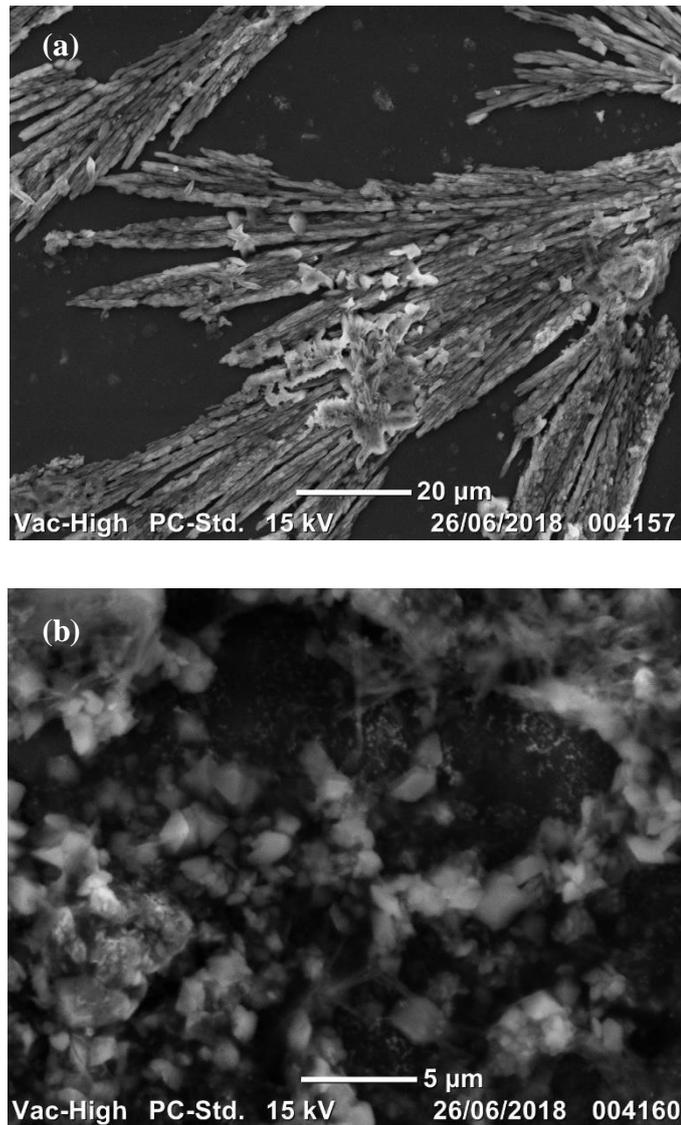


Figure 23: Micrographie au MEB d'un matériau composite ITO/ poly /Co ; (a) 20 µm et (b) 5 µm.

V-4- Fluorescence des rayons X

Une étude complémentaire par fluorescence X des échantillons préparés avec une et trois incorporations a été effectuée, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2. Cette technique a confirmé que les cristaux brillants présents dans les micrographes sont bien des particules de cobalt et leurs concentrations augmentent avec le nombre d'incorporation. En effet, pour une seule incorporation le taux du cobalt est de 3%. Par contre, pour trois incorporations il passe à 7%.

Tableau2 : résultats XRF des échantillons ITO /polymère, Cobalt.

Elements	Echantillon avec une insertion		Echantillon avec trois insertions	
	masse %	Intensité	masse %	Intensité
C	97.0	0.2328	92.5	0.2643
Co	3.03	0.0097	7.46	0.0305

V-5- Microscopie à force atomique

Dans le but d'avoir des informations sur la morphologie et la rugosité des couches de polymère et du cobalt déposé sur ITO et dans ces films de polymères, nous avons réalisé une analyse par la microscopie à force atomique des différents échantillons préparés, il s'agit d'un échantillon élaboré par des dépôts de films de polymère sur un support d'ITO et des échantillons d'ITO modifiés par un film de polymère et contenant du cobalt déposé par voie électrochimiques directe ou par complexation-réduction. Les images par AFM obtenues en 2D et 3 D sont représentées dans la figure 24.

Il ressort de ces images que la couche externe présente une morphologie sous forme des ilots pour tous les échantillons. Une légère modification non significative de la morphologie a été observée après dépôt du cobalt dans le film de polymère. La hauteur des ilots des différents échantillons est évaluée à une valeur moyenne de 40 nm.

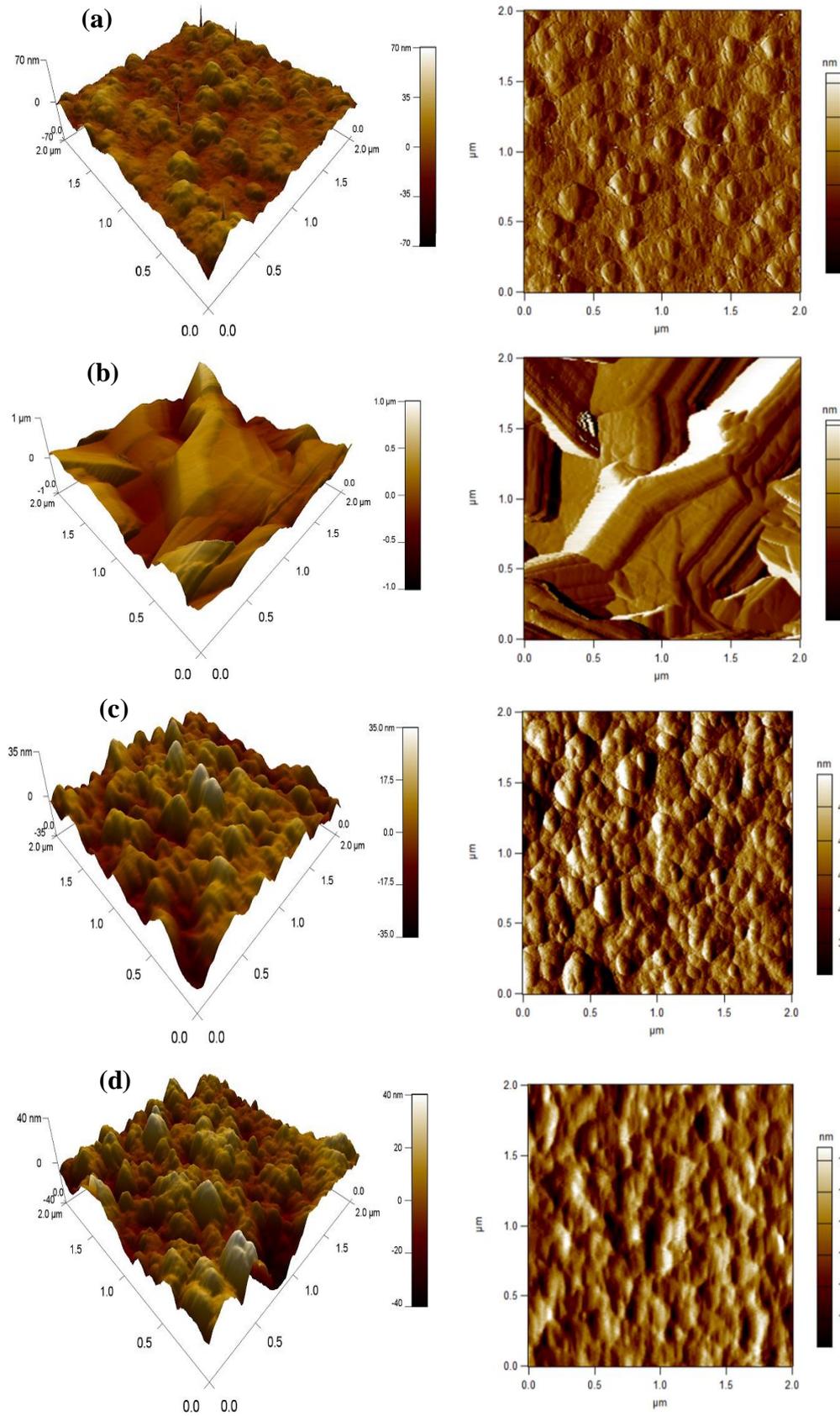


Figure 24 : images AFM des différents échantillons en 2 D et 3 D : (a) ITO/poly ; (b) ITO/Co ; (c) ITO/poly/Co ; (d) ITO/poly, Co.

V-6- diffraction des rayons X

Afin de confirmer la présence du cobalt dans le film de polymère, nous avons effectué une analyse par diffraction des rayons X du substrat ITO, d'un film de polymère déposé sur ITO et du matériau composite polymère-cobalt (figure 25). Le spectre de l'ITO présente des pics caractéristiques de la couche cristalline de l'oxyde de titane indium spectre (a). En revanche, celui du polymère ne présente que de larges vagues à $2\theta = 25$ et 44° (b). En effet, il est bien connu que le polypyrrole formé par voie électrochimique conduit à une structure amorphe [10].

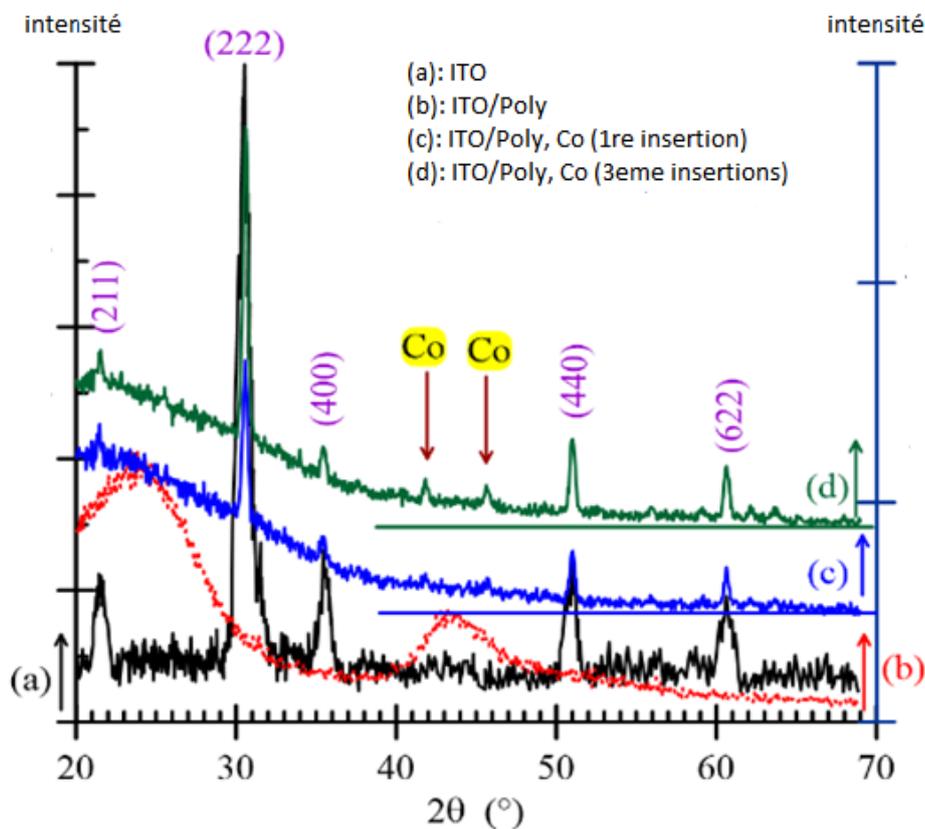


Figure 25 : Spectres DRX des électrodes : (a) ITO; (b) ITO/Poly ; (c) ITO/Poly,Co (après une seule insertion) ; (d) ITO/Poly,Co (après 3 insertions).

L'allure des spectres du matériau composite polymère -cobalt (spectres c et d) est similaire pour les deux échantillons analysés. Les pics de diffraction marqués par les indexes (622), (440), (400), (211) et (222) correspondent à ITO et les autres pics sont attribués au cobalt déposé. Vu que l'intensité des pics est faible, il semble que le cobalt déposé est sous la forme monocristalline. L'interprétation de ces spectres montre que le cobalt déposé présente une structure cristalline cubique à face centré (CFC). Aucune raie correspondante à une autre phase cristalline n'a été détectée. Comme la raie (200) est la plus intense, ceci indique que la phase formée est très bien cristallisée.

En utilisant la relation de Scherrer, la taille moyenne des cristallites des échantillons a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic indexé (200). D'après le tableau 3, la taille du cobalt est de l'ordre de 24.90 nm.

Tableau 3 : Taille moyenne de cristallite déterminée à partir de position angulaire correspondant à (200) de dépôt de Cobalt.

$2\theta(^{\circ})$	DRX
50.98	24.90 nm

Dans le tableau 4 est présenté les paramètres cristallographiques du matériau composite.

Tableau 4 : Paramètres cristallographiques de l'échantillon ITO/poly-Co élaboré par voie électrochimique :

	Co	hkl
d_{hkl}	2.0689	111
	1.7917	200
	1.2669	202
Paramètre de maille a_0 (Å)	3.58	

VI- ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DU MATERIAU COMPOSITE

VI-1- Comportement du matériau composite

Le comportement magnétique du matériau composite polymère-cobalt sur le substrat ITO a été étudié par la technique de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM), Dans les figures 26-29 est présentés les courbes d'hystérésis obtenues pour les différents échantillons.

La courbe de l'ITO (figure 26) et celle de l'ITO modifié par un film de polymère (figure 27) ne présentent aucune propriété magnétique. En revanche, on constate une modification de l'allure de la courbe du matériau composite polymère cobalt qui présente une boucle d'hystérésis avec coercivité (H_c) = 60 Oe et aimantation rémanente (M_r) = 2 emu/cm³ (figure 28). Ce résultat est dû à la présence des particules métallique du cobalt dans le film de polymère. Par conséquent, les microparticules de cobalt incorporées dans le film de polymère conduit à un matériau composite présentant des propriétés ferromagnétiques [2, 11].

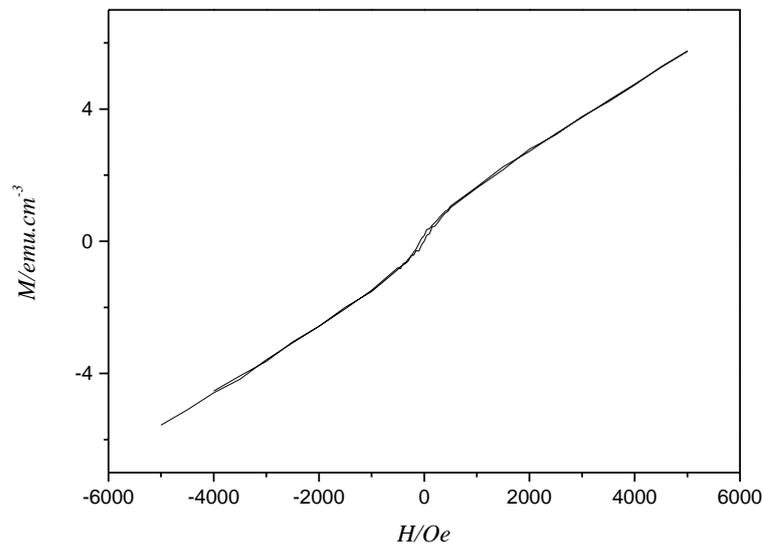


Figure 26 : Boucle d'hystérésis AGFM d'une électrode d'ITO.

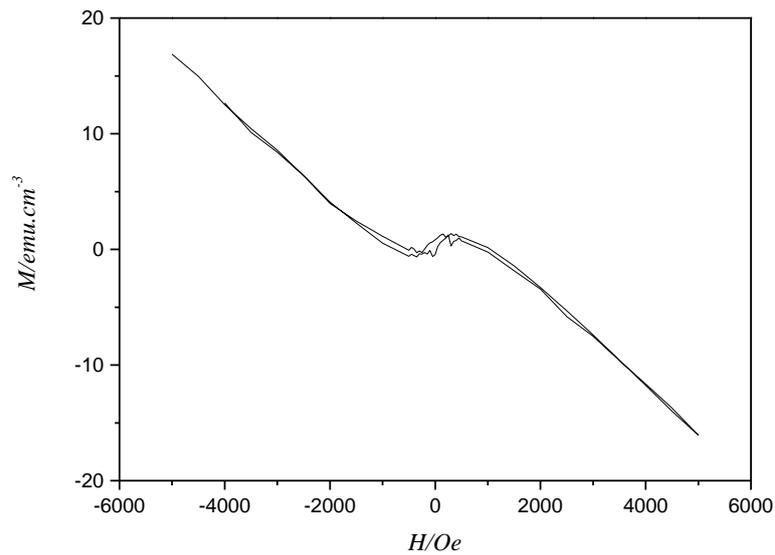


Figure 27 : Boucle d'hystérésis AGFM d'une électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque].

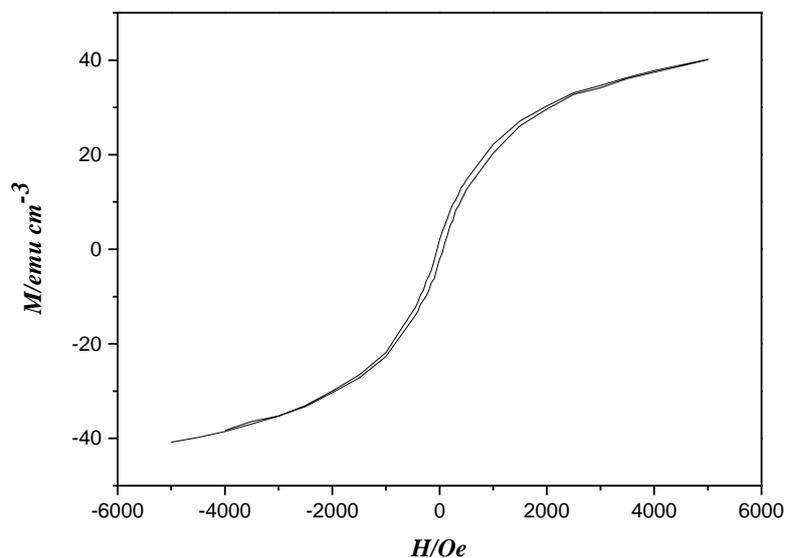


Figure 28 : Boucle d'hystérésis AGFM d'une électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] et contenant des particules métalliques de cobalt incorporées par complexation et électroréduction.

La comparaison de la courbe du matériau composite obtenu par complexation et électroréduction (figure 28) avec celle du matériau obtenu par électrodéposition directe (figure 29), montre qu'elles sont similaires. Cependant la réponse magnétique est plus significative dans le cas du dépôt direct du cobalt. En effet, on doit s'attendre à ce résultat puisque la quantité du cobalt déposé par voie directe est plus importante que celle insérée par complexation et électroréduction.

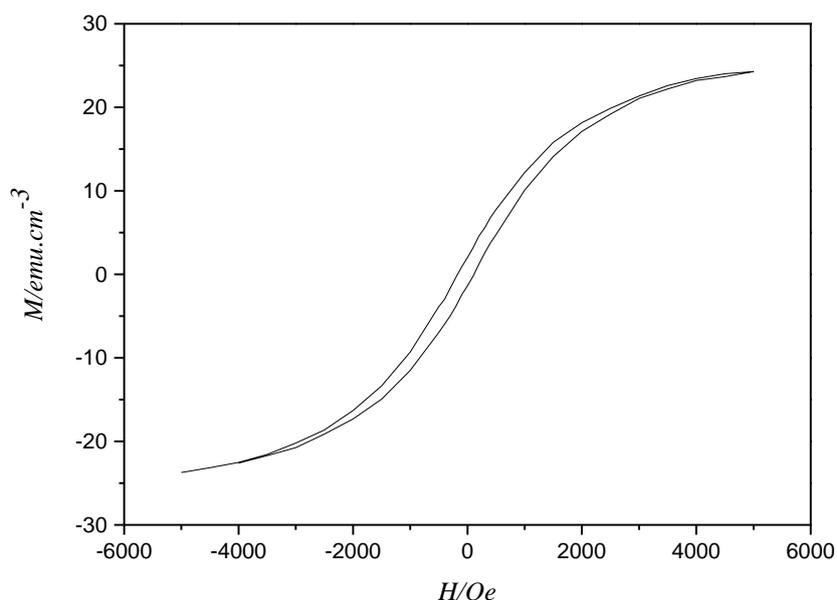


Figure 29 : Boucle d'hystérésis AGFM d'une électrode modifiée par un dépôt direct du cobalt à potentiel imposé -1.1 V/ECS sur électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque].

VI-2- Effet de nombre d'insertion sur les propriétés magnétiques

Afin d'étudier l'effet de nombre d'incorporation du cobalt dans le film du polymère sur les propriétés magnétiques du matériau composite, une analyse par un magnétomètre à échantillon vibrant a été effectuée sur des échantillons préparés avec une seule incorporation (figure 30-a) et trois incorporations (immersion-réduction) successives (figure 30-b).

On remarque une amélioration des propriétés magnétiques du matériau qui sont liées à la quantité de cobalt incorporée dans le film de polymère. Si on augmente le nombre d'incorporation du cobalt, la quantité de cobalt incorporée augmente et par conséquent la boucle d'hystérésis est plus large, elle passe d'une coercivité $H_c = 60$ Oe et une aimantation rémanente $M_r = 2$ emu/cm³ à une coercivité $H_c=130$ Oe et une aimantation rémanente $M_r = 6$ emu/cm³(figure 30).

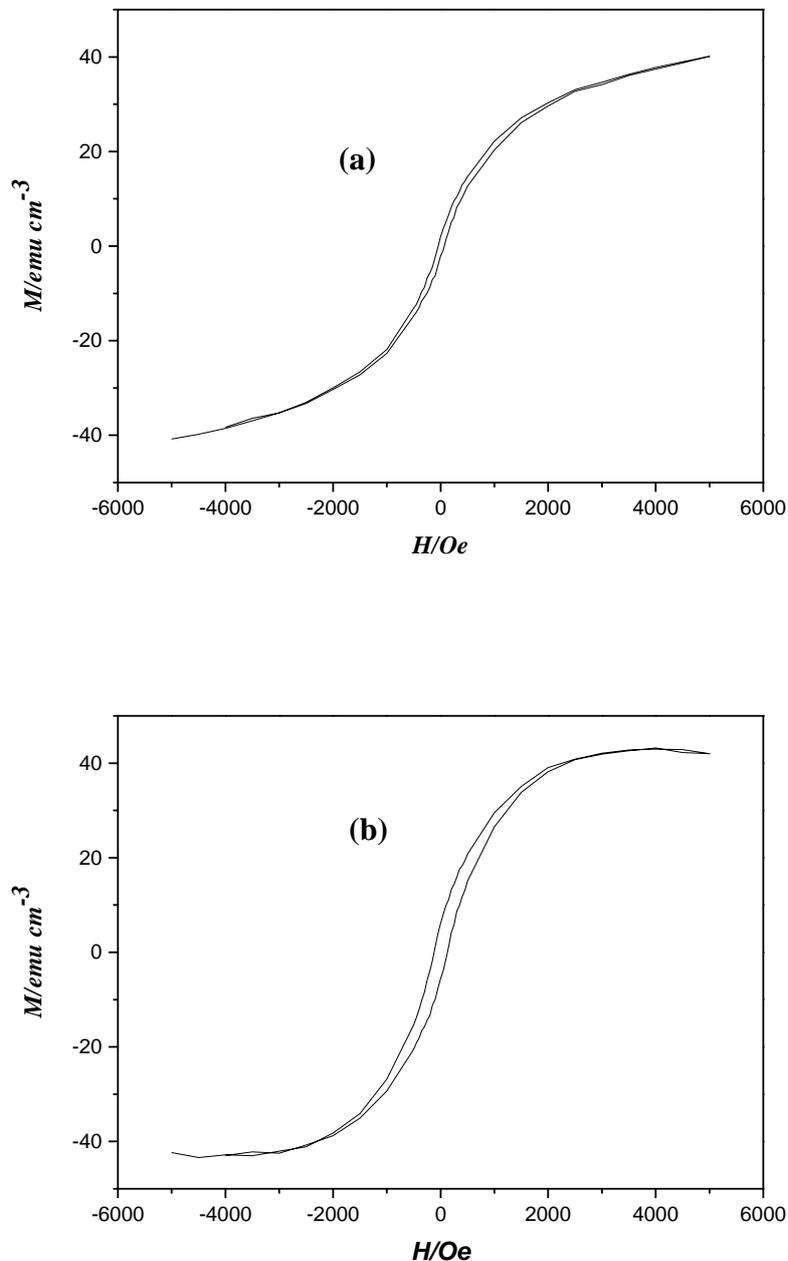


Figure 30 : Boucle d'hystérésis AGFM pour d'une électrode d'ITO modifiée par un film de polymère après (a) une incorporation du cobalt et (b) trois incorporations du cobalt.

REFERENCES

- [1] Chandler, G. and D. Pletcher, *The electrochemistry of conducting polymers*. Specialist periodical reports, electrochemistry, 1985. **10**: p. 117-150.
- [2] Watanabe, N., et al., *Electronic, structural, and magnetic properties of cobalt aggregates embedded in polypyrrole*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(13): p. 4013-4017.
- [3] Daniele, S. and M.J. Pena, *Cyclic voltammetric investigation of the Cu—histidine system at platinum conventional and microelectrodes*. Electrochimica acta, 1993. **38**(2-3): p. 165-174.
- [4] Zouaoui, A., et al., *Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **474**(2): p. 113-122.
- [5] Liu, Y., et al., *Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye-sensitized solar cells: a combined impedance spectroscopy and near-IR transmittance study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(38): p. 18847-18855.
- [6] Braik, M., et al., *Investigation of structural, optical and electrical properties of a new cobalt phthalocyanine thin films with potential applications in perchlorate sensor*. Synthetic Metals, 2015. **209**: p. 135-142.
- [7] Yiran, Y., et al., *Viral-templated gold/polypyrrole nanopeapods for an ammonia gas sensor*. Nanotechnology, 2016. **27**(32): p. 325502.
- [8] Martins, N., et al., *Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6*. Electrochimica acta, 2008. **53**(14): p. 4754-4763.
- [9] Chikouche, I., et al., *Enhancement of electric properties of polypyrrole by copper electrodeposition*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015. **93**(6): p. 1076-1080.
- [10] Ashraf, S., S. Ahmad, and U. Riaz, *Pseudothermoset blends of poly (methyl methacrylate) and polypyrrole morphological, thermal, and conductivity studies*. Journal of applied polymer science, 2004. **93**(1): p. 82-91.
- [11] Hacıismailoglu, M., et al., *Electrodeposition and Characterization of Co Particles on Ultrathin Polypyrrole Films*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2014. **27**(11): p. 2599-2606.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif fixé dans ce travail étant l'étude, l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux composites nanostructurés du type polymères-métal pour des applications en magnétisme et en électrocatalyse (hydrogénation de composés organiques).

La synthèse du composite polymère-particules métalliques a été effectuée par l'inclusion de particules métalliques du cobalt dans des films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], possédant les propriétés complexantes, grâce au groupement carboxylique (COOH) présent dans la structure du monomère pyrrole. Elle consiste à un dépôt d'un film de polymère à la surface de l'électrode d'ITO par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile suivi de la complexation in situ des cations de cobalt par les films de polymère déposé et d'une électroréduction du complexe ainsi généré, dans le film de polymère sous forme de particules métalliques.

La synthèse de matériau composite poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] - cobalt déposé à la surface de l'électrode d'ITO a montré la possibilité d'une part, la préparation de films stables et d'autre part, l'inclusion de particules métalliques de cobalt dans ces films par complexation et électroréduction. Le comportement électrochimique du composite est similaire à celui obtenu sur une électrode de carbone vitreux et l'électrode de platine.

La caractérisation du matériau composite par les différentes techniques électrochimiques, spectroscopiques et d'analyse de surfaces a confirmé sans ambiguïté l'insertion du cobalt sous forme de microparticules métalliques de tailles comprises entre 1 et 3 microns mètres dispersées d'une façon homogène dans le film de polymère.

Après insertion du cobalt, le composite présente des propriétés différentes que ceux du substrat ITO ou modifié par le film de polymère. En effet, Dans le cas du substrat ITO et celui modifié par le film de polymère, le système est contrôlé par un processus de transfert de charge suivi d'une diffusion, alors que le composite polymère-cobalt, il est contrôlé uniquement par un processus de transfert de charge. Ces propriétés sont nettement améliorées après plusieurs insertions de particules métalliques de cobalt.

Il est important de signaler que le composite élaboré présente des propriétés magnétiques. Bien que la très faible quantité de cobalt insérée dans le film de polymère ne dépassant pas 10^{-8} moles, les propriétés magnétiques de ce composite sont similaires à ceux décrites dans la littérature.

Comme perspectives, on peut envisager l'application de ce matériau composite dans le domaine de l'électrocatalyse et le stockage de l'énergie ainsi que la synthèse d'un composite contenant un alliage bimétallique de cobalt et de nickel.

Résumé : Cette étude concerne l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite du type polymère-métal déposé sur un substrat d'ITO. Après dépôt d'un film de polymère de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur le substrat d'ITO par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile, l'insertion de particules de cobalt dans le film de polymère a été effectuée par complexation des cations de cobalt par le groupement carboxylique COOH présent dans le squelette du polymère suivi de son électroréduction pour précipiter le cobalt sous la forme de microparticules métallique. La caractérisation du matériau composite a été effectuée par les techniques électrochimiques, spectroscopiques et physiques. Le composite élaboré présente des propriétés magnétiques.

Mots clés : matériaux composites, polypyrrole fonctionnalisé, cobalt.

Abstract: This study concerns the development and characterization of a polymer-metal composite material deposited on an ITO substrate. After depositing a poly [4- (pyrrol-1-ylmethyl) benzoic acid] polymer film on the ITO substrate by electrochemical oxidation of the monomer in acetonitrile medium, the insertion of cobalt particles into the film of The polymer was made by complexing the cobalt cations with the carboxylic group COOH present in the backbone of the polymer followed by its electroreduction to precipitate the cobalt in the form of metal microparticles. The characterization of the composite material was performed by electrochemical, spectroscopic and physical techniques. The elaborate composite has magnetic properties.

Key Words: composite materials, functionalized polypyrrole, cobalt.

المخلص: تتعلق هذه الدراسة بتطوير وتوصيف المواد المركبة من البوليمر المعدني المودعة على ركيزة ITO. بعد إيداع فيلم بوليمر [4- (بيروول 1-يل ميثيل) البنزويك] على الركيزة ITO عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية للمونومر في وسط أسيتونيتريول ، إدخال جزيئات الكوبالت في فيلم تم من خلال تركيب كاتيونات الكوبالت مع مجموعة الكربوكسيل COOH الموجودة في العمود الفقري للبوليمر متبوعة بارجاعها الكهربائي لترسيب الكوبالت في شكل جسيمات معدنية دقيقة. تم إجراء توصيف المواد المركبة بواسطة التقنيات الكهروكيميائية والطيفية والفيزيائية. المادة المركبة لديها خصائص مغناطيسية.

الكلمات المفتاحية : المادة المركبة، البوليبيرول الوظيفي، الكوبالت.