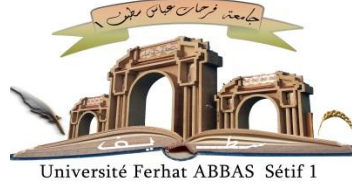


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS–SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Electrochimie

Par

BENAMRANI Maroua Imene

THÈME

Elaboration d'un Matériau Composite Polymère-

Métal sur un Support d'Electrodes pour

Différentes Applications

Soutenue le 26/02/2025 devant le Jury:

BENANIBA Med TAHAR	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
CHIKOUCHE Imene	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directrice de thèse
FITAS Rachid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
DADACHE Deradji	M.C.A.	Univ. M. B. I. BBA	Examineur
TELLI Laid	Professeur	Univ. M. B. Msila	Examineur



Laboratoire :

Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs

(LEENS)



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I GENERALITES SUR LES COMPOSITES POLYMERE - METAL	
I-1 Définition d'un matériau composite	06
I-2 Composites Polymère – Métal	06
I-2- 1 Historique	06
I-2-2 Domaines d'application	07
I-3 Polymères conducteurs	07
I-3-1 Historique	07
I-3-2 Types de polymères conducteurs	08
I-3-2-1 Polymères conducteurs électroniques	08
I-3-2-2 Polymères conducteurs ioniques	08
I-3-3 Polypyrrole	09
I-3-3-1 Synthèse du polypyrrole	10
I-3-3-2 Polymérisation par voie électrochimique	10
I-3-3-3 Applications du polypyrrole	11
I-4 L'argent métallique – Généralités	11
I-4-1 Définition	11
I-4-2 Propriétés physico-chimiques	12
I-4-3 Complexation de l'argent	13
I-5 Etat de l'art du composite Polypyrrole – Ag	
REFERENCES	16
CHAPITRE II TECHNIQUES, METHODES ET MATERIAUX	
II-1 Techniques expérimentales utilisées	
II-1-1 Techniques électrochimiques	21
II-1-1-1 La voltampérométrie cyclique	21
II-1-1-2 La chronocoulométrie	21
II-1-1-3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	23
II-1-2 Techniques morphologiques	24
II-1-2-1 Microscope électronique à balayage (MEB)	27
II-1-2-2 Microscope à force atomique (AFM)	27
REFERENCES	29

CHAPITRE III MATERIAU COMPOSITE POLY[ACIDE 4-(PYRROL-1- YLMETHYL) BENZOÏQUE]-ARGENT	31
III-1 SOLVANTS ET REACTIFS ET APPAREILLAGE D'ELECTROCHIMIE	33
III-1-1 Solvants, électrolytes et réactifs	33
III-1-1-aSolvants	33
III-1-1-bElectrolytes supports	33
III-1-1-bElectrolytes supports	33
III-1-1-c Réactifs	33
III-1-2Instrumentation électrochimique	34
III-2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ARGENT SUR PLATINE	35
III-2-1 domaine de stabilité	35
III-2-2- Etude du comportement Electrochimique de l'argent	36
III-2-3 Effet de la concentration de la solution d'argent	37
III-2-4 Effet du pH de la solution électrolytique	38
III-2-5 Effet de la vitesse de balayage	39
III-2-6 Effet de la quantité de charge passée en réduction pour le dépôt de l'argent	39
III-3 ELECTRODEPOSITION D'UN FILM DE POLYMERE	40
III-3-1 Comportement électrochimique du monomère sur électrode de platine	41
III-3-2 Comportement électrochimique du monomère sur un substrat FTO	44
III-4 INSERTION D'ARGENT DANS LE FILM DE POLYMERE PAR LA METHODE COMPLEXATION-ELECTROREDUCTION	46
III-4-1 Insertion d'argent dans le film de polymère	47
III-4-2 Insertion de l'argent sur FTO modifié par le film de polymère	49
III-4-3 Influence de la durée de trempage	51
III-5 CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE	52
III-5-1 Spectroscopie électrochimique d'impédance	52
III-5-2 Mesure de résistivités	55
III-5-3 Microscopie électronique à balayage et Fluorescence au rayon X	55
III-5-3-a Matériaux composites déposé sur substrat FTO	56
III-5-3-b Matériaux composites déposé sur électrode de carbone vitreux	58

III-5-4 Microscopie à force atomique	60
III-5-4-a Matériaux composites déposé sur substrat FTO	60
III-5-4-b Matériaux composites déposé sur électrode de carbone vitreux	63
III-6 APPLICATION DU MATERIAU COMPOSITE	65
III-6-1 Propriétés optiques	65
III-6-2 Diodes Electroniques	66
III-6-3 Réduction électro catalytique de l'eau	67
III-6-4 Tests de charge –décharge	68
REFERENCES	69
CONCLUSION GENERALE	70

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I GENERALITES SUR LES COMPOSITES POLYMERE - METAL

- Figure I.1 : Structures -chimiques de quelques polymères organiques conducteurs. 07
- Figure I.2 : Comparaison entre les conductivités électriques de quelques polymères conducteurs intrinsèques par rapport à celles de polymères isolants et de quelques métaux. 08
- Figure I.3 : Structure chimique du polypyrrole. 09
- Figure I. 4 : Mécanisme de polymérisation du pyrrole [25]. 10
- Figure I.5 : Le diagramme de Pourbaix de l'argent 12

CHAPITRE II TECHNIQUES, METHODES ET MATERIAUX

- Figure II.1 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique. 21
- Figure II.2 : Voltammétrie cyclique d'une réaction rédox $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ 21
- Figure II.3 : Diagramme d'impédance d'un circuit de Randles 25
- Figure II.4 : Les produits des interactions entre le faisceau incident d'électrons et la matière ainsi que du volume concerné par chacune de ces interactions. 26
- Figure II.5 : Microscope Electronique à Balayage du laboratoire DAC-HR Univ. Sétif 1. 27
- Figure II.6 : Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique. 28

CHAPITRE III MATERIAU COMPOSITE POLY[ACIDE 4-(PYRROL-1-YLMETHYL) BENZOÏQUE]-ARGENT

- Figure III.1 : Voltammogramme cyclique de l'électrolyte support $NaNO_3$ 0.1 M en milieu aqueux, sur une électrode de platine à $v = 100$ mV/s. 33
- Figure III.2 : Voltammogramme cyclique de la solution d'argent sur électrode de platine, en milieu aqueux 0,1 M en $NaNO_3$ et 5×10^{-2} M en $AgNO_3$, à $v = 100$ mVs⁻¹ ; pH = 4. 34
- Figure III.3 : Voltammogramme cycliques successifs de la solution d'argent sur platine, en milieu aqueux 0,1 M en $NaNO_3$ et 0,05 M en $AgNO_3$, à $v = 100$ mVs⁻¹ ; pH = 4. 35
- Figure III.4 : Voltammogramme cycliques d'argent à différentes concentrations, C(1) 5×10^2 M ; C(2) 10^{-3} M ; C(3) 2×10^{-3} M, dans une solution aqueuse 0,1 M en $NaNO_3$ à $v = 100$ mVs⁻¹ 35
- Figure III.5 : Voltammogramme cycliques d'argent 2×10^{-3} M tracées à différents pH : pH (1) = 2,5, pH (2) = 4, pH (3) = 10. 36
- Figure III.6 : Voltammogramme cycliques d'argent 10^{-3} M tracées à différentes vitesses de Balayages: V(1) = 100m Vs⁻¹, V(2) = 50m Vs⁻¹, V(3) = 25mVs⁻¹. 37
- Figure III.7 : Voltammogramme d'oxydation d'argent tracée sur électrode de platine, dans une solution aqueuse 0,1 M en $NaNO_3$ et 5×10^{-2} M en $AgNO_3$, à $v = 100$ mVs⁻¹ ; pH = 4 après 38

réduction d'argent à 0,35 V pour des charges passées de $Q(1) = 10 \text{ mC}$, $Q(2) = 5 \text{ mC}$ et $Q(3) = 2 \text{ mC}$.

Figure III.8 : Voltammogramme cyclique du monomère acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0,1M tracé dans la zone anodique, à $v=100\text{mV/s}$. **39**

Figure III.9 : Voltammogramme cyclique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M tracé dans la zone cathodique, à $v=100\text{mV/s}$. **40**

Figure III.10 : Balayage successif (15 cycles) du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M, à $v=100\text{mV/s}$. **41**

Figure III.11 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de platine (diam. 3 mm), tracées après transfert de l'électrode modifiée dans un électrolyte ne contenant pas le monomère ; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ **41**

Figure III.12 : Voltammogramme cyclique de l'électrode modifiée de platine après avoir été oxydée à un potentiel imposé de 0,85 V (charge passée de 6 mC) est tracé après le transfert de l'électrode modifiée dans un électrolyte qui ne contient pas de monomère ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. **42**

Figure III.13 : Voltammogramme cyclique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïquesur un substrat d'FTO, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M à $v=100\text{mV/s}$. **43**

Figure III.14: Voltammogramme du monomère acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque sur électrode de FTO, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M par balayage successifs (10cycles) à $v=100\text{mV/s}$. **44**

Figure III.15 : technique d'insertion d'argent dans le film de polymère. **45**

Figure III.16 : Voltammogramme cyclique de la dissolution de l'argent sur électrode de platine modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0.1 M en NaNO_3 à $v=100 \text{ mV/ s}$, après trempage dans Ag NO_3 et réduction à 0,35 V. **46**

Figure III.17 : Voltampérogramme cyclique successif (6 cycles) de l'argent sur électrode de platine modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0,1 M en NaNO_3 à $v=100 \text{ mV/ s}$, après trempage dans Ag NO_3 et électro réduction à 0,35 V. **47**

Figure III.18 : Voltammogramme cyclique de la dissolution de l'argent sur électrode de FTO modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0.1 M en NaNO_3 à $v=100\text{mV/ s}$, après trempage dans Ag NO_3 et réduction à 0,35 V. **48**

Figure III.19 : Voltammogramme cyclique successif (5cycles) de l'argent sur électrode de FTO modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0.1 M en NaNO ₃ à v=100 mV/ s, après immersion dans Ag NO ₃ et électro réduction à 0,35 V.	49
Figure III.20 : Courbes d'oxydation et réduction de Ag ⁺ incorporée dans le film de polymère dans NaNO ₃ 0,1 M, après immersion des électrodes modifiées pendant différentes durées de trempage dans AgNO ₃ 0,01 M, v=100 mV/s.(A) : 15 minutes ; (B) : 30 minutes .	50
Figure III.21 : Diagrammes d'impédances de l'électrode : (a): électrode de FTO non recouvert, (b) : électrode FTO modifiée par un film de polymère déposé (charge passée = 5mC), (C) après immersion dans une solution de AgNO ₃ 0,01 M pendant 30 minutes et électro réduction à 0,35 V.	52
Figure III.22 : agrandissement des diagrammes de la Figure III.21 et circuit équivalent	52
Figure III.23 : a : image MEB d'une couche du polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque], b : agrandissement de la partie immergé de l'image a.	54
Figure III.24 : a : image MEB d'une couche du polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque]contenant des microparticules d'argent, b : agrandissement d'une partie de l'image a.	55
Figure III.25 : Spectre XRF du matériau composite polymère-argent	55
Figure III.26 : image MEB d'une couche de polymère sur électrode de carbone vitreux.	56
Figure III.27 : image MEB des composites polymère-argent. A: charge passée pour le dépôt du film de polymère 50 mC, B: charge passée pour le dépôt du film de polymère 200 mC.	57
Figure III.28 : image MEB de microparticules d'argent sous forme d'un agglomérat inséré dans le film de polymère.	58
Figure III.29 : (a) image AFM en 3 D du film de polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé sur le substrat FTO. (b) Image en 2 D du même échantillon.	59
Figure III.30 : (a) image AFM en 3 D du matériau composite à base d'un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé sur le substrat FTO. (b) Image en 2 D du même échantillon.	60
Figure III.31 : (a) image AFM en 3 D du matériau composite à base d'un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé sur l'électrode de carbone vitreux. (b) Image en 2 D du même échantillon.	61
Figure III.32: (a) image AFM en 3 D du matériau composite à base d'un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque]déposé sur le substrat FTO. (b) Image 2 D	62

Figure III.33: Spectre UV-vis de transmission des échantillons. A:substrat d'FTO; B: Polymère sur FTO; C: Après insertion de l'argent.	63
Figure III.34: Caractéristique $I(V)$ du matériau composite (Polymère-argent)/FTO.	64
Figure III.35: Courant de saturation inverse du composite (polymère-Ag)/FTO.	65
Figure III.36 : Voltampérogramme de la réduction de l'eau sur les différentes électrodes. A:FTO/ polymère -Ag en milieu NaOH; B: FTO/ polymère-Ag en milieu NaNO ₃ C :FTO/ polymère en milieu NaOH; D : FTO/ polymère en milieu NaNO ₃	66
Figure III.37 : Courbes de charge-décharge galvano statique sur électrode. A: électrode de platine; B : électrode de platine modifiée par le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé avec une charge passée de 2 mC.	67
Figure III.38 : Courbes de charge-décharge galvano statique du matériau composite (platine/polymère-Ag). A :après la 1 ^{ère} insertion d'argent dans le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] par immersion-électro réduction, B :après la seconde insertion d'argent.	68

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux pour de multiples applications a connu un essor considérable. Ces dernières années, une grande variété de matériaux composites à base de films de polymères conducteurs et de particules métalliques ont été préparés dans le but d'améliorer leurs propriétés électro catalytiques, analytiques, optiques, mécaniques, thermique ou électrique, ces excellentes propriétés pouvant être liées à des effets de synergie entre les différents constituants du composite [1].

La synthèse des électrodes modifiées par des films de polymères conducteurs et contenant des micro-particules de métaux a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Pour augmenter la surface spécifique de l'électrode et stabiliser les agrégats métalliques incorporées dans les films de polymères, il est possible de disperser les particules métalliques dans une matrice polymérique[2, 3].

Parmi les polymères conducteurs, le polypyrrole est le plus étudié. Les propriétés de matériau moléculaire a été utilisé dans différents secteurs tels que le domaine de la catalyse, les capteurs, les membranes, le stockage et la transformation d'énergie, ...etc. [4].

L'engouement pour le polypyrrole est lié au faible coût du pyrrole monomère, à la facilité de synthèse du polymère, à sa bonne stabilité environnementale, à sa bonne conductivité électrique et à une spécificité de dopage/dédopage par simple échange de protons.

Le Polypyrrole peut être préparé par la technique d'électro polymérisation. Cette méthode consiste à effectuer l'oxydation électrochimique d'une solution du monomère dissous dans un solvant, en présence d'un électrolyte support. On obtient ainsi directement par couplage électrochimique des noyaux de pyrrole, un film de polymère déposé à la surface de l'électrode.

Cette voie électrochimique est particulièrement adaptée lorsqu'il s'agit de déposer le film de polymère sur un substrat conducteur. Elle permet en effet en une seule étape de former un revêtement par polymérisation in situ du monomère. L'électro polymérisation permet aussi l'insertion d'une grande variété d'anions (perchlorate, sulfate, complexe métalliques de métaux de transition et métaux nobles...).

L'électro polymérisation du pyrrole a été utilisée pour la première fois pour modifier une électrode [5]. Depuis lors, la littérature présente de nombreux exemples d'électrodes modifiées par des films de polymères, notamment les polypyrroles fonctionnalisés par des groupements organiques, organométalliques et des complexes métalliques [6]. Par exemple, il est possible d'obtenir facilement ces polymères polypyrroles substitués en oxydant les monomères pyrroles substitués en position 1 ou 3 par des groupements rédox tels que les complexes polypyridiniques de ruthénium (II) [7].et les groupement viologènes [8], les groupements alkylammonium, l'acide benzoïque, l'acide

malonique et l'acide succinique par exemple. Il convient de noter que même si la substitution du pyrrole entraîne une réduction de la conductivité du film de polymère par rapport à celle du polypyrrole [9].

La conductivité restante reste largement suffisante pour la polymérisation électrochimique du monomère a un potentiel d'oxydation du pyrrole qui indépendant de la valeur du potentiel rédox du groupe fonctionnalisant le polymère.

Dans le but d'améliorer les propriétés électro catalytiques, otiques, électroniques et photo catalytiques des électrodes, un nombre important d'électrodes modifiées par des films de polymères contenant des microparticules métalliques dispersées dans ces films ont été mise au point. Wrighton et ses collaborateurs ont été les premiers à avoir modifié des électrodes en incorporant des microparticules métalliques de platine ou de palladium dans des films de polymère rédox du type poly(siloxane-viologène) [10]

Cette incorporation est facilitée par la nature cationique des sites médiateurs contenus dans le film et s'effectue selon le processus d'échange d'ions. Depuis, un certain nombre d'électrodes modifiées ont été élaborées. A titre d'exemple, on peut citer les électrodes modifiées par des films de polypyrrole-alkylammonium et des microparticules de métaux nobles [11] ou des métaux de transition [12] ou par le polypyrrole-acide malonique, acide benzoïque [13] contenant des microparticules de nickel pour des applications en électro catalyse.

C'est dans la continuité de ce cadre de travail qu'on développe de nouveaux matériaux composites à base d'un film de polypyrrole fonctionnalisé par l'acide benzoïque (poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque]) et contenant des particules métalliques d'argent, pour d'éventuelles applications dans les domaines de l'électro catalyse, l'électronique et en particulier l'optoélectronique.

Le manuscrit est constitué en plus de l'introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est essentiellement une étude bibliographique sur les polymères conducteurs et les matériaux composites issus de polypyrrole modifié par incorporation d'un métal, leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques ainsi que leurs principales applications.

Le deuxième chapitre définit les méthodes et les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

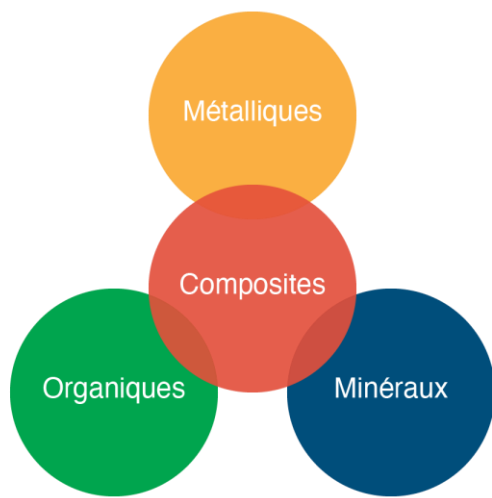
Le troisième chapitre de ce mémoire décrit dans un premier temps, le comportement électrochimique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque) sur

une électrode de platine et sur un substrat d'FTO/verre, l'électrodéposition d'un film de polymère à la surface de l'électrode et les études électrochimiques pour l'insertion de particules d'argent dans le film de polymère par complexation des ions d'argent par le film de polymère et son électro réduction pour précipiter l'argent sous la forme de microparticules métalliques. Dans un deuxième temps, la caractérisation du composite poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque]-argent par les différentes techniques d'analyses telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et la spectroscopie ultra-violette. Enfin, des tests d'application seront effectués dans le domaine de l'électronique, l'optique, la catalyse électrochimique et aussi dans le domaine de stockage.

Une conclusion générale est présentée à la fin de ce mémoire.

REFERENCES

- [1] A. Merz, *Electrochemistry IV, Topics in Current Chemistry*, Vol.152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) p 49. <https://doi.org/10.1007/BFb0034362>
- [2] T. L. Pugh et W. Heller, *Coagulation and stabilization of colloidal solutions with polyelectrolytes*, *J. Polymer. Sci.*, 47 (1960) 219-227.
<https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204714919>
- [3] A. Malinauskas, *Electrocatalysis at conducting polymers*. *Synt. Met*, 107 (1999) 75-83.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00170-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00170-8)
- [4] F. Larmat, J.R. Reynolds, Y.J. Qiu, *Polypyrrole as a solid electrolyte for tantalum capacitors*, *Synth.Met.* 79(1996)229–233. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80198-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80198-6)
- [5] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635-636. <https://doi.org/10.1039/C39790000635>
- [6] A. Deronzier et J.-C. Moutet, *Functionalized polypyrroles*. *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989) 249-255. <https://doi.org/10.1021/ar00163a004>
- [7] S. Cosnier, A. Deronzier et J.-C. Moutet., *J. Electroanal. Chem.*, 193 (1985) 193-204.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(85\)85062-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(85)85062-2)
- [8] L. Coche et J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 224 (1987) 111-112.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85087-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85087-8)
- [9] J. G. Eaves, H. S. Munro et D. Parker *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 644-650.
<https://doi.org/10.1021/ic00252a004>
- [10] D. J. Harrison et M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3932-3935.
<https://doi.org/10.1021/j150662a008>
- [11] J.-C. Moutet, A. Ourari et A. Zouaoui, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1261-1263.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85065-S](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85065-S)
- [12] J.-C. Moutet, et A. Zouaoui, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 4035-4041.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00702-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00702-2)
- [13] T. Melki, A. Zouaoui, B. Bendemagh, I. M. F. de Oliveira, G. F. de Oliveira, J.-C. Leprêtre, C. Bucher et J.-C. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (2009) 1523-1534.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000800020>



Chapitre I

I-1 DEFINITION D'UN MATERIAU COMPOSITE

Un matériau composite est un matériau qui est produit à partir de deux ou plusieurs matériaux constitutifs. Ce composite possède des propriétés chimiques/physiques plus au moins différentes et sont fusionnés pour créer un nouveau matériau avec de nouvelles caractéristiques. Dans la configuration structurelle finie, les éléments le constituant restent séparés et distincts [1].

I-2 COMPOSITES POLYMERE – METAL

1-2-1 Historique

Lane et Hubbard ont été les premiers chercheurs à mettre en évidence l'effet de modifier la surface d'une électrode en platine par adsorption de composés d'éthylène dérivés sur la chimie des réactions électrochimiques [2]. Pendant la même période, une méthode a été développée pour fixer une seule couche réactive sur la surface d'un électrode en créant des liens covalents entre les réactifs et les oxydes de surface. [3].

La création d'électrodes modifiées par des films polymères contenant des particules métalliques avec des caractéristiques catalytiques et électroniques a fait l'objet de nombreuses études. En réalité, disperser un métal dans une matrice polymère permet de stabiliser les métaux agrégats et d'augmenter l'espace actif de la surface catalyseur [4-5].

L'insertion de microparticules de métaux dans des polymères a donné lieu à de nombreux travaux de recherche [6]. Une technique classique pour élaborer ces matériaux consiste à synthétiser un polymère organométallique, puis à le décomposer par voie thermique, chimique, électrochimique ou photochimique pour précipiter le métal dans le polymère [6].

I-2-2 Domaines d'application

Les domaines d'applications des matériaux composites à base d'un film de polymère et en particulier le polypyrrole et des métaux sont variés. Parmi ces applications, on peut citer le domaine de la corrosion. Des composites polypyrrole-oxydes métalliques ont été synthétisés et utilisés pour la protection des aciers contre la corrosion [7]. Autres composites ont été utilisés dans la détection de gaz [8-9], les super-condensateurs [10], les dispositifs électroniques [11], etc...

I-3 POLYMERES CONDUCTEURS

I-3-1 Historique

C'était en 1979 que le premier film organique conducteur qu'a été produit par Diaz et al. [12]. Le polypyrrole (PPy) présentait une conductivité élevée (100 S/cm). L'oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) dans un milieu acétonitrile a été utilisée pour créer un film à la surface d'une électrode de platine [13].

En 1977, il a été démontré que le dopage de la polyaniline avec de l'iode donne un polymère avec des caractéristiques métalliques, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité d'environ 10 [14]. Dans la terminologie électrochimique, le dopage réussi de la polyaniline (PANI) est similaire à une oxydation ou une réduction.

En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celle de la polyaniline ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPY) et le polythiophène (PTh). Les structures de quelques polymères synthétisés sont représentées dans la figure 1 [14-15].

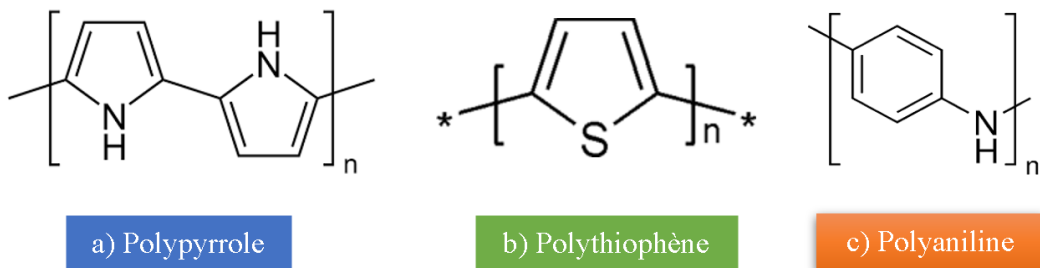


Figure 1 : Structures -chimiques de quelques polymères organiques conducteurs.

I-3-2 Types de polymères conducteurs

I-3-2-1 Polymères conducteurs électroniques

Il existe deux types de polymères :

✚ Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

✚ Les composants sont constitués d'une matrice de polymère isolant combinée à des charges conductrices comme des poudres métalliques ou de carbone. Ainsi, on obtient un polymère appelé "chargé", où la conduction est assurée par la percolation des particules introduites. Les propriétés mécaniques du polymère hôte restreignent les valeurs de conductivité, qui sont d'environ 10 S.cm⁻¹ [16-17].

✚ Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Les polymères intrinsèques conducteurs sont des polymères conjugués dont le système est composé d'une série de liaisons simples et doubles qui créent un système d'électrons π fortement délocalisés. Ils ont la possibilité d'être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés de manière relativement réversible, tandis qu'un anion ou un cation (dopant) s'insère dans les polymères pour garantir la neutralité électrique [18-19]. Les polymères de ce genre sont principalement les polyacéthylènes, les polyanilines, les polypyrroles et les polythiophènes. Ils sont dopés dans leurs formes conductrices (anions présents dans le polymère qui entraînent la circulation d'électrons le long des chaînes macromoléculaires).

La figure 2 montre à titre comparatif la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs intrinsèques par rapport à ceux des polymères isolants et de quelques métaux [20].

I-3-2-2 Polymères conducteurs ioniques

Les complexes polymères/sels sont des polymères conducteurs ioniques. Les ions nobles sont responsables de la conduction. Dans une macromolécule, la présence d'hétéroatomes comme O, S, P, N favorise les interactions avec des cations. Le mouvement des porteurs de charge est facilité par la mobilité de la chaîne. Afin d'obtenir un système de conductivité ionique optimale, il est nécessaire d'assurer une solvataion adéquate du sel et une mobilité optimale des macromolécules[19]..

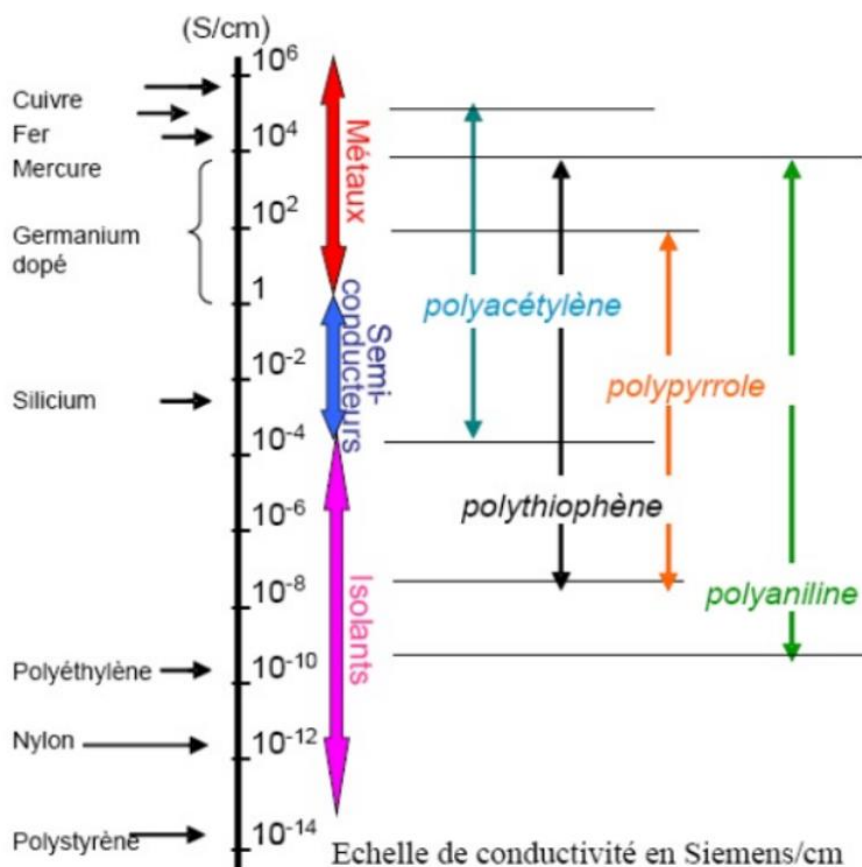


Figure 2 : Comparaison entre les conductivités électriques de quelques polymères conducteurs intrinsèques par rapport à celles de polymères isolants et de quelques métaux [21].

I-3-3 Polypyrrole

Le polymère (polypyrrole) est un composé organique constitué de noyaux de pyrrole connectés les uns aux autres. On appelle en particulier tétrapyrrole le composé constitué de

quatre noyaux pyrrole connectés et porphyrines les tétrapyrroles cyclisés par des ponts méthyne. Le polypyrrole et ses dérivés sont des polymères conducteurs de la même famille que les polythiophènes et les polyanilines et les polyfurranes.

Le polypyrrole a été le premier dérivé de polyacétylène et a montré une haute conductivité. Le polypyrrole est un matériau qui peut être utilisé pour invisibiliser certains appareils auprès des radars, puisqu'il absorbe les ondes électromagnétiques de la gamme des fréquences des radars. Le polypyrrole est un polymère aux propriétés physico-chimiques intéressantes. Il est en particulier bon conducteur d'électricité.

Sa structure est présentée dans la figure 3 [22].

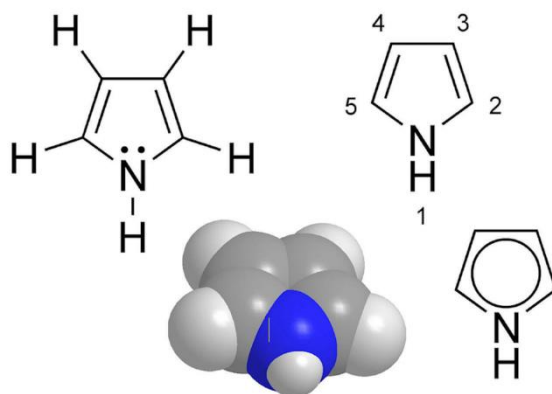


Figure 3 : Structure chimique du polypyrrole.

I-3-3-1 Synthèse du polypyrrole

On peut procéder à la synthèse du polypyrrole de manière chimique ou électrochimique [23]. On obtient souvent un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble en utilisant la méthode chimique. La polymérisation électrochimique, quant à elle, permet de produire des couches minces d'épaisseurs variables (de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres) avec une conductivité accrue.

I-3 3-2 Polymérisation par voie électrochimique

Selon Diaz et al. [24], l'électrosynthèse du pyrrole implique l'intervention d'un radical lors de la formation du polymère. Le monomère est oxydé à la surface de l'électrode en un radical cation, comme illustré dans la figure 4. Le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de 2 protons (-2H⁺), aboutit au dimère du pyrrole. Celui-ci s'oxyde un peu plus facilement que le monomère en suivant le même processus. L'oligomère formé augmente en longueur, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne, et se

précipite alors sur la surface de l'électrode au niveau de la surface. Il est difficile de déterminer la structure précise du polypyrrole, comme pour tout polymère en général. Cela suggère que la création de couches minces de polypyrrole avec des caractéristiques particulières reste un travail empirique [25].

I-3-3-3 Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé ses applications dans différents domaines industriels en raison de sa stabilité, sa simplicité de synthèse, son faible coût, son dépôt sur des électrodes différentes et sa conductivité relativement élevée.

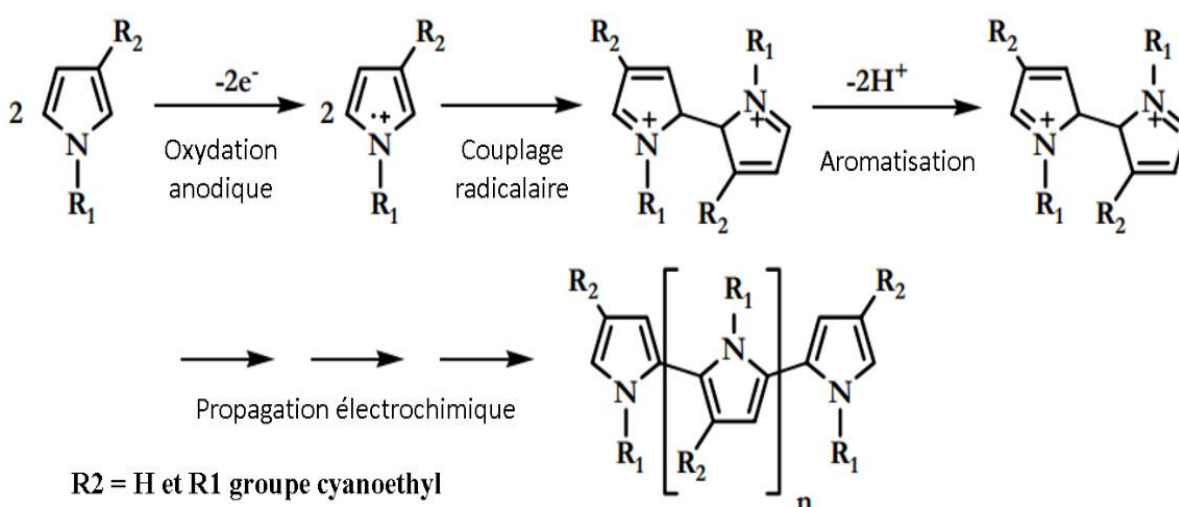


Figure 4 : Mécanisme de polymérisation du pyrrole [25].

Le polypyrrole a été utilisé dans le développement et la fabrication des biocapteurs [26], des piles rechargeables [27], des films antistatiques d'emballage [28], des écrans électromagnétiques [29], du textile conducteur [30], la catalyse [31], etc.... Il trouve aussi des applications dans le domaine de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs. Il est important de noter que plusieurs études utilisent le polypyrrole comme réactif pour la culture cellulaire couplé avec une stimulation électrique stimulant ainsi que le développement des neurites des cellules PC-12 [32]. Dans les applications en génie tissulaire, pour améliorer les propriétés physico-chimiques du polypyrrole de l'acide hyaluronique [33] ou de l'héparine [34] a été incorporé.

I-4 L'ARGENT METALLIQUE – GENERALITES

I-4-1 Définition

Le métal argent, de symbole **Ag**, est un élément chimique de numéro atomique 47. C'est un

métal précieux dont le nom sert à désigner aussi dans le langage quotidien les billets et pièces de monnaies [33].

I-4-2 Propriétés physico-chimiques

L'argent est un métal assez ductile et particulièrement malléable, apprécié pour son éclat blanc spécifique. Il est attaqué par les sulfures contenus dans les aliments, d'où le noircissement de la vaisselle en argent qu'on observe quelquefois. Les sulfures présents dans l'atmosphère réagissent avec l'argent pour former Ag_2S . Le ternissement est accéléré par la présence de cuivre dans les alliages. On peut éviter le ternissement en le stockant avec du papier imprégné d'acétate de cuivre ou de cadmium, qui ont plus d'affinité pour H_2S . Traiter l'argent par électrolyse avec une solution de chromate alcalin retarde le ternissement [36-37].

L'argent cristallise dans le système cubique. Sa maille élémentaire est le cube à faces centrées dont le paramètre cristallin est 0.407 nm. Sa masse volumique est de $10.5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ à la température ambiante. Les températures de fusion et de vaporisation sont, respectivement, 961.9 et 2212 °C.

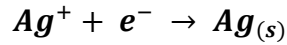
L'argent est, de tous les éléments, le meilleur conducteur de la chaleur ; sa conductivité thermique étant de $420 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il est aussi le meilleur conducteur de l'électricité ; sa résistivité est de $1.59 \mu\Omega.\text{cm}$.

L'argent poli a un pouvoir réflecteur très élevé dans l'infrarouge. Cette propriété est mise à profit dans la fabrication des miroirs des télescopes. Son pouvoir émissif est très faible. L'argent est un métal relativement mou, de dureté comprise entre 2.5 et 3 dans l'échelle de Mohs. L'addition de petites quantités de cuivre l'augmente sensiblement.

Parmi tous les métaux, l'argent est celui qui peut dissoudre le plus d'oxygène lorsqu'il est à l'état fondu. Lorsqu'il se solidifie, il libère l'oxygène dissous. C'est le phénomène de rochage que l'on peut éviter par l'emploi de désoxydants [38].

I-4-3 Complexation de l'argent

Les schémas potentiel-pH ou schémas de Pourbaix [39] offrent des informations sur la présence et la stabilité des composés chimiques présents en solution. Grâce à l'utilisation de ces diagrammes, il est possible d'identifier la plage de pH où un ion métallique sera stable en solution et pourra être réduit dès lors. La figure 5 illustre le diagramme de Pourbaix de l'argent, qui présente une forme oxydée Ag^+ stable dans un milieu acide. Selon cette réaction, l'ion Ag^+ est converti en argent métallique [40] :



Le potentiel d'équilibre du couple est défini par l'équation suivante :

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 \log[Ag^+]$$

Le potentiel standard de l'ion libre Ag^+ est égal à +0.799 V/ESH.

Si une solution d'ions argent libres peut être électrolysée en milieu acide, elle ne donne pas lieu à l'obtention de revêtements adhérents [40]. Les électrolytes d'argentage utilisent généralement de l'argent complexé de différentes espèces dans leurs formulations les plus fréquentes.

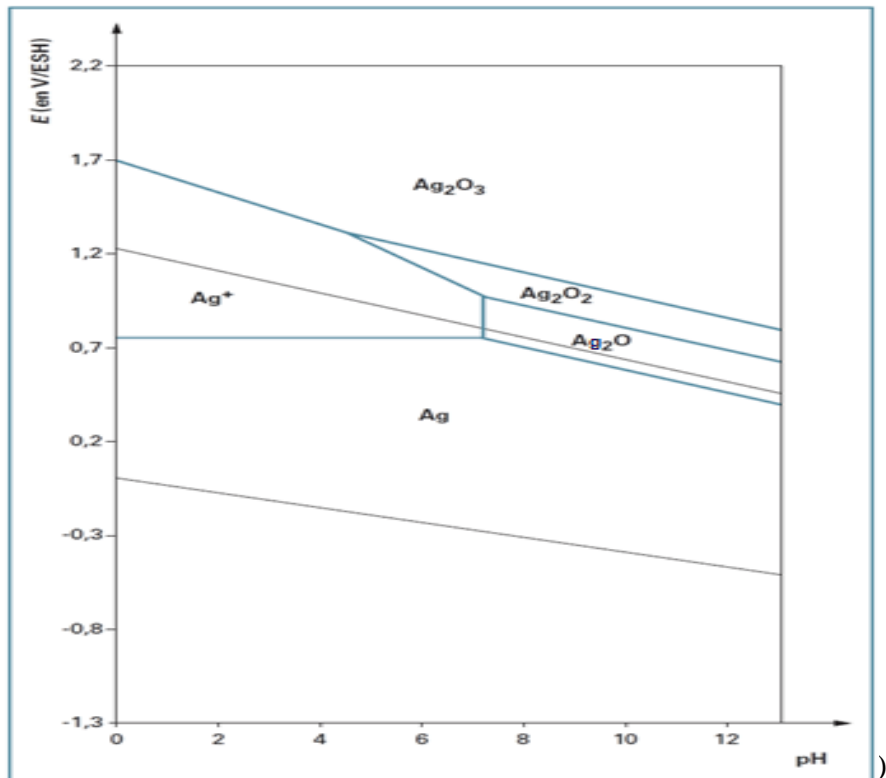


Figure 5 : Le diagramme de Pourbaix de l'argent

L'argent peut présenter plusieurs états de valence, de 0 à +3, en fonction du potentiel d'oxydoréduction et du pH caractéristiques du milieu où il se trouve. En superposant sur ce diagramme les conditions d'oxydoréduction et de pH caractéristiques des eaux naturelles, il est aisé de constater que seules les valences 0 et +1 sont susceptibles d'être rencontrées. Ainsi, comme pour la plupart des métaux, en milieu oxydant, la forme ionique Ag^+ sera stable pour des pH inférieurs à 7 ou 8.

I-5 ETAT DE L'ART DES COMPOSITES (POLYPYRROLE & AG)

La technique d'électro-explosion a été utilisée par Al-qudami et ses co-équipiers [41] pour

préparer d'abord des nanoparticules d'argent afin de les introduire électro chimiquement dans le polymère. Le dépôt a été effectué sur des substrats d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Les mesures de la caractéristique I(V) de l'hétérojonction résultante (PPy&Ag)/ITO ont donné un comportement de diode de redressement avec une bande interdite extraite de 1 eV. Ayad et Zaki [42] ont synthétisé de manière chimique le polypyrrole composite avec de l'argent. Un mélange de formes structurales cubique, sphérique et tétraédrique a été observé et l'ont utilisé comme un filtre. Yang et ses co-équipiers [43] ont chargé de l'argent dans le PPy sans fonctionnaliser le polymère. Cela a été appliqué comme capteur de vapeur de gaz NH₃. Gonzalez et ses co-équipiers [44] ont utilisé, dans un premier temps, une méthode d'électrosynthèse pour déposer du polypyrrole. Celui-ci a été laissé dans une solution d'AgNO₃ durant 5 heures. En fin, ils ont dopé le polymère modifié par Sa pour immobiliser les particules d'argent et aucune application particulière n'a été suggérée. Singh et ses co-équipiers [45] ont synthétisé un nano composite (PPy& argent) par photo polymérisation en utilisant AgNO₃ comme le photo synthétiseur pour des applications de super condensateur. Ghambari [46] a dispersé électro chimiquement des nanoparticules d'argent dans du polypyrrole sur des substrats de carbone vitreux. Le dispositif obtenu a montré une activité électrocatalytique envers la réduction du nitrate et l'oxydation de l'hydrazine. Dans ses travaux, les nano fibres ont été conditionnées pendant 24 heures pour polymériser le polypyrrole. Hnida et ses co-équipiers [47] ont utilisé plusieurs étapes électrochimiques pour co-déposer un composite (PPy& argent), ayant une structure de réseaux de nanofils. Le produit final a été testé dans la réduction du peroxyde d'hydrogène. Mohmoudian et ses co-équipiers [48] ont chimiquement préparé du polypyrrole recouvert de faisceaux de nano bandes d'argent et l'ont appliqué à la détection du peroxyde d'hydrogène dans certaines substances. Saugo et ses co-équipiers [49] ont rapporté sur l'électrosynthèse d'argent/PPy, qui a été initialement déposé électro chimiquement sur des substrats en alliage Nitinol. L'étude était destinée à la corrosion et aux activités antibactériennes. Poletti Papi et ses co-équipiers [50] ont rapporté des résultats d'un nano composite (PPy - AgNp) issu d'une procédure de plusieurs étapes basée sur une méthode de microémulsion inversée. Le composite a été appliqué à la détection du glucose. Kiami et ses co-équipiers [51] ont rapporté sur une synthèse chimique d'un nano composite-argent qui a été utilisé dans la détection de gaz ammoniac. En utilisant la voie chimique (oxydation - polymérisation), Singu et Yoon [52] ont rapporté sur un nano composite (PPy& Argent) qu'ils l'ont déposé sur une électrode de carbone vitreux et l'ont testé dans des applications de super condensateurs.

Il convient de mentionner que dans toutes ces études, le film polymère utilisé est généralement du polypyrrole non fonctionnalisé.

C'est dans la continuité des recherches que nous voulons apporter notre contribution en préparant un nouveau matériau d'électrode composite constitué d'un film de polymère le poly[(l'acide 4-(pyrrol-1-yl)méthyl benzoïque)] et des microparticules métallique d'argent déposé sur une électrode de platine ou un substrat d'FTO/verre pour d'éventuelles applications dans le domaine de l'optoélectronique, l'électro catalyse et les super condensateurs..

REFERENCES

- [1] C. Bathias, A. Bouteville et U. Bouteville, *Matériaux composites*, Dunod, (2005).
- [2] R.F. Lane, A.J. Hubbard, *Electrochemistry of chemisorbed molecules*. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 1401-1410. <https://doi.org/10.1021/j100630a018>
- [3] P.R. Moses, L. Wier, R.W. Murray, *Chemically modified tin oxide electrode*, *Anal. Chem.* **47** (1975) 1882-1886. <https://doi.org/10.1021/ac60362a043>
- [4] W. Heller, T.L. Pugh, *Coagulation and stabilization of colloidal solutions with polyelectrolytes*, *J. Polymer. Sci.* **47** (1960) 219-227. <https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204714919>
- [5] A. Malinauskas, *Electrocatalysis at conducting polymers*, *Synt. Met.* **107** (1999) 75-83. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00170-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00170-8)
- [6] B. Keita, D. Bouazig, L. Nadjo, A. Deronzier, *Surface functionalization with oxometallates entrapped in polymeric matrices: Part 2. Substituted pyrrole-based ion-exchange polymers*, *J. Electroanal. Chem.* **279** (1990) 187 – 203. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85176-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85176-6)
- [7] R. Babaei-Sati, J. BasiriParsa, M. Vakili-Azghandi, *Electrodeposition of polypyrrole/metal oxide nanocomposites for corrosion protection of mild steel—A comparative study*, *Met.* **247** (2019) 183 - 190. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.12.009>
- [8] M. Joulazadeh, A.H.Navarchian, *Ammonia detection of one-dimensional nano-structured polypyrrole/metal oxide nanocomposites sensors*, *Synt.Met.* **210** (2015) 404-411. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.10.026>

- [9] K. Arun, S. Sen, K.K. Sunisha, S. Sankar and M.T. Ramesan, *Impact of Nanosilicon on the Structural, Thermal and Electrical Behaviour of Polypyrrole Nanocomposites for Gas Sensing Applications*, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. (2023). <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02958-5>
- [10] C Zhang, j. Tian, w. Rao, B. Guo, W Xu, J. Xu; *Polypyrrole@metal-organic framework (UIO-66)@cotton fabric electrodes for flexible supercapacitors*, Cellulose; 26 (2019) 3387–3399. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02321-3>
- [11] B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, *Preparation and properties of the composite material silicon/polypyrrole–copper for electronic devices applications*, Mater. Sci. Semicond. Proc. **27** (2014) 689-694.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.027>
- [12] A. F. Diaz, K. K. Nanazawa, G. P. Gardini, *Electrochemical polymerization of pyrrole*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979 (1979) 635-636.
<https://doi.org/10.1039/C39790000635>
- [13] G. Tourillon, F. Garnier, *New electrochemically generated organic conducting polymers*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **135** (1982) 173-178.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(82\)90015-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(82)90015-8)
- [14] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.F. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1977** (1977) 578 - 580.
<https://doi.org/10.1039/C39770000578>
- [15] C. K. Chiang, A. F. Heeger, Y. W. Park, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, *Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene*, J. Chem. Phys. **69** (1978) 5098- 5104. <https://doi.org/10.1063/1.436503>
- [16] J.D. Roberts, M.C. Caserio, *Chimie organique moderne*, Inter-Edition, Paris, (1979).
- [17] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organique*, Springer, Paris, (2011).
- [18] V. Patapov, S. Tatatintchik, *Chimie organique*, Mir Moscou, (1981).
- [19] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, (2012).
- [20] H.H. Thu, *Etude de matériaux conducteurs par couplages de mesures d'impédance électrochimique, de gravimétrie et d'angle de contact*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012). <https://theses.hal.science/tel-00831308v1>

- [21] A.-J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur*, (2002).
- [22] X. Wu, W. Fu, H. Chen, Conductive polymers for flexible and stretchable organic optoelectronic applications, *ACS Appl. Polym. Mater.* **4** (2022) 4609-4623.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00519>
- [23] M. Yurtsever, Dimerisation of pyrrole, *Tr. J. Chem.* **22** (1997) 87-90.
<https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol22/iss1/11>
- [24] A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **121** (1981) 355-361. **[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80592-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80592-X)**
- [25] E. Steckhan (Ed.), *Electrochemistry IV*, in 'Topics current chemistry - Electrochemistry' E. Steckhan (Ed.), Springer, (1997).
- [26] Y. Kajiya, R. Tsuda, H. Yoneyama, *Conferment of cholesterol sensitivity on polypyrrole films by immobilization of cholesterol oxidase and ferrocenecarboxylate ions*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **301** (1991) 155-164.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85466-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85466-3)
- [27] R. Bittihn, G. Ely, F. Woefler, H. Munstedt, H. Naarmann, D. Naegele, *Polypyrrole as an electrode material for secondary lithium cells*, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **8** (1987) 51- 59. **<https://doi.org/10.1002/masy.19870080106>**
- [28] N.V. Bhat, Y.B. Shaikh. *Synthesis and structural investigation of conductive composites from cellophane and polypyrrole*, *J. Appl. Polym. Sci.* **53** (1994) 187-191.
<https://doi.org/10.1002/app.1994.070530207>
- [29] A. Kaynak, J. Unsworth, R. Clout, A. S. Mohan, G. E. Beard, *A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films*, *J. Appl. Polym. Sci.* **54** (1994) 269-278. **<https://doi.org/10.1002/app.1994.070540301>**
- [30] R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, H.H. Kuhn, *Conductive textiles*, *Synth. Met.* **28** (1989) 823-835. **[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90610-3](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90610-3)**
- [31] P. Audebert, G. Bidan, M. Lapkowski, *Reduction by two successive one-electron transfers of anthraquinone units bonded to electrodeposited poly(pyrrole) films*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986** (1986) 887-889. **<https://doi.org/10.1039/C39860000887>**
- [32] H. Mao, P. G. Pickup, *Electronically conductive anion exchange polymers based on polypyrrole: Preparation, characterization, electrostatic binding of ferrocyanide and electrocatalysis of ascorbic acid oxidation*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **265** (1989) 127-142. **[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80184-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80184-6)**

- [33] H. S. Nalwa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt, J. G. Rabe, *Electrical and optical studies of chemically synthesized polypyrrole*, Polym. Commun. **26** (1985) 240- 242. <https://doi.org/10.1134/S0965545X20330056>
- [34] J. H. Collier, J. P. Camp, T. W. Hudson, C. E. Schmidt, *Synthesis and characterization of polypyrrole–hyaluronic acid composite biomaterials for tissue engineering applications*, J. Biomed. Mater. Res. **50** (2000) 574-584. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199609\)32:1<65::AID-JBM8>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199609)32:1<65::AID-JBM8>3.0.CO;2-N)
- [35] A. Ernout, A. Meillet, *Dictionnaire étymologique de la langue latine*, 4^{ième} Edition, Klincksieck, Paris, (2001).
- [36] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Berlin, (2003). <https://doi.org/10.1002/14356007>
- [37] K. Othmer (Editeur), *Kirk-Othmerencyclopedia of chemical technology*, 5^{ième} Edition, Wiley, (2004). <https://doi.org/10.1002/0471238961>
- [38] P. Blazy, E.-A. Jdid, *Propriétés métallurgie de l'argent*, Techniques de l'Ingénieur, (2006).
- [39] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, (1963).
- [40] A. Nevers, *Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté (France), 2017. <https://theses.fr/2017UBFCD011>
- [41] A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat, *The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole: conductivity changes*, Synth. Met. **157** (2007) 53–59. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.12.006>.
- [42] M. M. Ayad, E. Zaki, *Synthesis and characterization of silver–polypyrrole film composite*. Appl. Surf. Sci. **256** (2009) 787–791. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.060>.
- [43] X. Yang, L. Li, F. Yan, *Polypyrrole/silver composite nanotubes for gas sensors*, Sens. Actuators B Chem. **145** (2010) 495–500. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2009.12.065>.
- [44] M.B. González, L.I. Brugnoli, M.E. Vela, S.B. Saidman, *Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesized in salicylate solutions*, Electrochim. Acta **102** (2013) 66–71. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.116>.
- [45] A. Singh, Z. Salmi, N. Joshi, P. Jha, P. Decorse, H. Lecoq, S. Lau-Truong, M. Jouini, D. K. Aswal, M. M. Chehimi, *Electrochemical investigation of free-standing*

polypyrrole–silver nanocomposite films: a substrate free electrode material for supercapacitors. RSC Adv. **3** (2013) 24567 – 24575. <http://doi.org/10.1039/c3ra42786b>.

[46] K. Ghanbari, *Fabrication of silver nanoparticles–polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine*, Synth. Met. **195** (2014) 234–240. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.06.014>.

[47] K.E. Hnida, R.P. Socha, G.D. Sulka, *Polypyrrole-silver composite nanowire arrays by cathodic co-deposition and their electrochemical properties*, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 19382 – 19392. <https://doi.org/10.1021/jp4038304>.

[48] M.R. Mahmoudian, Y. Alias, W.J. Basirun, P.M. Woi, R. Yousefi, *Synthesis of polypyrrole coated silver nanostrip bundles and their application for detection of hydrogen peroxide*, J. Electrochem. Soc. **161** (2014) H487-H492. <http://doi.org/10.1149/2.0571409jes>.

[49] M. Saugo, D.O. Flamini, L.I. Brugnoli, S.B. Saidman, *Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesised onto Nitinol alloy: corrosion protection and antibacterial activity*. Mater. Sci. Eng. C **56** (2015) 95–103. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.06.014>.

[50] M. A. Poletti Papi, F. R. Caetano, M. F. Bergamini, L. H. Marcolino-Junior, *Facile synthesis of a silver nanoparticles/polypyrrole nanocomposite for non-enzymatic glucose determination*. Mater. Sci. Eng. C **75** (2017) 88 – 94. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.026>.

[51] G. Kiani, A. Nourizad, R. Nosrati, *In-situ chemical synthesis of polypyrrole/silver nanocomposite for the use as a room temperature ammonia gas sensor*, Fibers Polym. **19** (2018) 2188-2194. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-8097-z>.

[52] B.S. Singu, K.R. Yoon, *Mesoporous polypyrrole-Ag nanocomposites for supercapacitors*, J. Alloys Compd. **742** (2018) 610 – 618. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.328>.



Chapitre II

II-1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II-1-1 Techniques électrochimiques

II-1-1-1 La voltampérométrie cyclique

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 [1]. 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 "Voltamétrie cyclique". La voltamétrie 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 est la vitesse de balayage, le signe $+$ correspond à des balayages dans la zone anodique (les potentiels positifs) , le signe $-$ dans la zone cathodique (les potentiels négatifs).

Généralement, le courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie cyclique, qui est représentée sur la courbe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou aussi le nom de courbe de polarisation.

La figure 1 montre l'allure générale d'un voltammogramme $I = f(E)$. Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont : I_{pc} , I_{pa} : les courants des pics cathodique et anodique, E_{pc} , E_{pa} : les potentiels des pics cathodique et anodique, $E_{pc}/2$, $E_{pa}/2$: les potentiels à mi-hauteur des pics cathodique et anodique, ΔE_p : la différence de potentiels entre E_{pc} et E_{pa} .

La figure 2 représente la courbe de voltammétrie cyclique qui est caractéristique d'un système redox fixé sous forme de monocouche sur la surface de l'électrode. Le voltammogramme présente un pic cathodique au potentiel E_{pc} et un pic anodique E_{pa} .

A titre d'exemple, dans le cas d'une monocouche d'une espèce redox $\Delta E_p = 0$. Si le système est rapide ($E_p = E^\circ$), alors, le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage et la valeur du potentiel ΔE_p est indépendante de la vitesse de balayage.

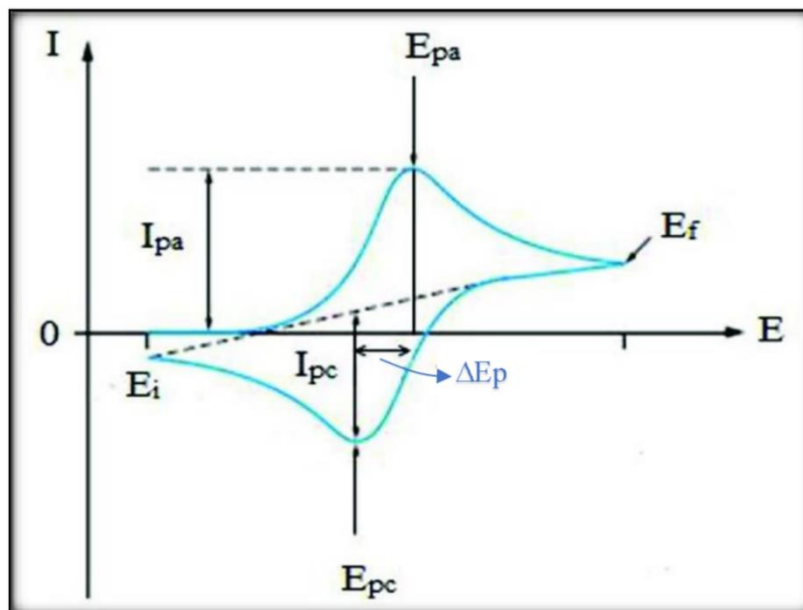


Figure 1 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

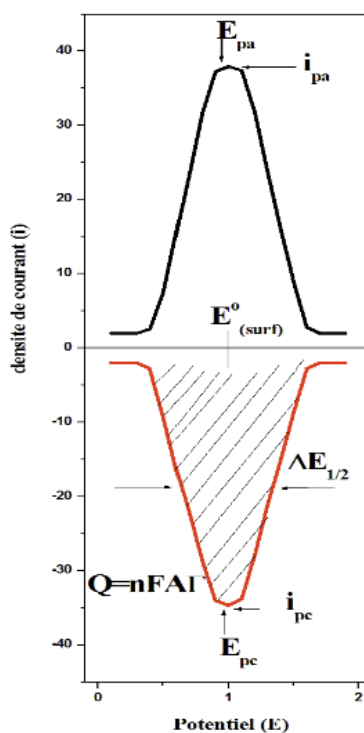


Figure 2 : Voltammétrie cyclique d'une réaction rédox $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ avec l'oxydant et le réducteur sont à la surface de l'électrode sous forme de monocouches. $E^{\circ}_{(surf)}$ est le potentiel standard du couple Ox/Reddéposé à l'électrode.

L'épaisseur de la couche évaluée en moles par unité de surface, $\Gamma = Q/nFA$, est calculée à travers l'intégration du pic cathodique. Γ est indépendante de la vitesse de balayage. Q est

l'aire du pic de réduction, n est le nombre des électrons impliqués dans le processus électronique, F est le nombre de faraday (96430 C) et A est la surface de l'électrode.

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

- ✚ Le transfert d'électrons entre les sites redox ;
- ✚ L'épaisseur du film ;
- ✚ La diffusion du solvant et des contre-ions dans le polymère.

II-1-1-2La chronocoulométrie

La chronocoulométrie est une technique basée sur l'intégration du courant de la réaction électrochimique qui se produit à la surface de l'électrode afin d'obtenir la charge échangée en fonction du temps. Cette technique électrochimique a été développée par le chercheur Anson et ses collaborateurs[2]. Elle est aussi très largement utilisée à la place de la technique de chrono ampérométrie, puisque elle présente des avantages expérimentaux importants.

La technique de chronocoulométrie est basée sur la loi de Faraday et sa mise en œuvre implique que la réaction électrochimique doit satisfaire les trois conditions:

- i. La stœchiométrie doit être connue ;
- ii. La réaction doit être simple ou elle ne doit pas donner lieu à des réactions secondaires de stœchiométrie différente ;
- iii. Elle doit se réaliser dans le cas où la totalité du courant est dépensée dans la réaction de l'électrode considérée. C'est-à-dire, lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100% [3].

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 est la quantité d'électricité consommée pour la réaction effectuée et Q_r est la quantité d'électricité restante.

La quantité de réactif électrolysée est déterminée à partir de la mesure du nombre de la quantité de charge consommé au cours de l'électrolyse. L'électrode de travail est fixée à un potentiel constant par rapport au potentiel de l'électrode de référence. Car, le potentiel de l'électrode de travail est la variable fondamentale qui régit, dans la plupart des cas, l'évolution du processus électrolytique. Les techniques à potentiel imposé sont les mieux adaptées aux électrolyses exhaustives [2]. La variation du courant instantané i_t obéit une loi, en fonction du temps t , de la forme suivante [3] :

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

On définit i_0 par la valeur de l'intensité du courant au temps initial $t = 0$ et a est une constante de vitesse. Elle est homogène à l'inverse d'un temps:

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

S est la surface de l'électrode de travail, V est le volume de la solution et K_D est la constante de diffusion.

L'intégration 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 $t = i_0 - a Q_t$.

On peut extraire l'allure temporelle de Q_t et de i_t en fonction de Q_t . On constate aussi que $i_t = f(Q_t)$ est une droite de même pente que la droite représentative de la variation temporelle de $\ln(i_t)$, puisque :

$$\ln(i_t) = \ln(i_0) - at \quad (6)$$

II-1-1-3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Cette technique a été introduite en 1960 par Sluyters[4]. Elle est basée sur des mesures d'impédances. C'est est une des techniques puissantes, elle est utilisées dans le domaine de l'électrochimie et le domaine des matériaux. Cette technique nous informe sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et sur les phénomènes électrochimiques qui se produisent t aux interfaces électrode/solution. Ces circuits électriques ont une impédance qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Elle peut être mesurée expérimentalement.

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

Une impédance $Z(w)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes. 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 [5-6]. 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 φ le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire.

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

Son module s'écrit alors :

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

et son angle de déphasage :

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

Deux types de graphiques en résultent, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Les mesures sont effectuées en utilisant une plage (généralement assez vaste) de fréquences ou un spectre de fréquences. C'est ainsi que sa méthode spectroscopique a été nommée. Cette approche permet d'accéder à différentes informations. Sur le plan électrique, elle offre la possibilité de représenter une électrode à l'aide d'un circuit électrique appelé équivalent, comme illustré dans la figure 3. On peut calculer les valeurs de conductance et de capacitance afin de différencier les matériaux isolants, semiconducteurs ou conducteurs [6].

Un circuit de Randles est le modèle d'interface électrochimique le plus simple et le plus utilisé [6]. Pour modéliser le comportement dynamique de la réaction d'oxydoréduction dans le cas d'une demi-pile avec un matériau d'insertion du lithium, Randles a proposé un circuit électrique équivalent comprenant deux résistances, un condensateur et une impédance de diffusion de Warburg, dont l'impédance sera la somme de l'impédance de chaque élément pris individuellement (en prenant en compte l'assemblage série et parallèle).

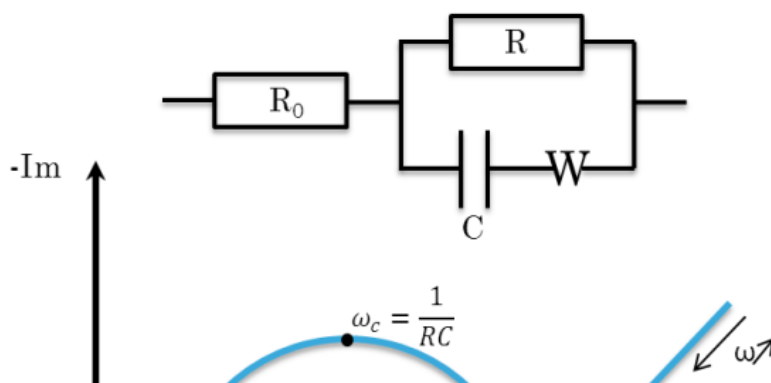


Figure 3 : Diagramme d'impédance d'un circuit de Randles [6].

L'expression finale s'écrira ainsi :

$$Z_{\omega} = \frac{R_0 + R + \sigma\omega^{-1/2} - j[\omega C(R + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2}(1 + C\sigma\omega^{-1/2})]}{(1 + C\sigma\omega^{1/2})^2 + (\omega C)^2 + (R + \sigma\omega^{1/2})^2} \quad (13)$$

où R_0 est la résistance de l'électrolyte, R la résistance de transfert de charge, C la capacitance de double couche et W la diffusion semi-infinie dans le matériau hôte.

A partir de cette équation, il est possible de déterminer les valeurs limites du spectre quand les fréquences tendent vers zéro, démontrant que le spectre tend vers une droite de pente 1 aux basses fréquences :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z) = R + \sigma\omega^{-1/2} \quad (14)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} -\text{Im}(Z) = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C \quad (15)$$

avec l'extrapolation de cette droite à l'intersection de l'axe des réels quand $-\text{Im} = 0$:

$$R_{\text{Im}=0} = R - 2\sigma^2 C \quad (16)$$

Le tracé du spectre d'impédance dans le plan de Nyquist sera un demi-cercle de rayon $R_0 + R$ suivi d'une droite de pente 1.

Les conditions d'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée 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 constance du courant et du potentiel [7].

II-1-2 Techniques morphologiques

II-1-2-1 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images d'une surface présentant des contrastes topographiques ou chimiques en la balayant avec un faisceau d'électrons primaires. En interaction avec la surface du matériau, le faisceau d'électrons primaires émet des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X. On examine ces derniers en utilisant des détecteurs spécifiques, ce qui entraîne la création d'images de l'état de la surface. La figure 4 illustre les émissions issues d'un volume d'interaction, connu sous le nom de poire de diffusion. Les électrons primaires ont une forme qui varie en fonction de l'énergie et de l'angle d'incidence du faisceau, ainsi que du nombre atomique Z du matériau caractérisé.

Les électrons secondaires, extraits des atomes du substrat, permettent d'obtenir une représentation de la structure de la surface. Leur faible énergie leur permet d'arriver d'une zone proche de la surface. Ces électrons sont très influencés par l'angle d'incidence du faisceau primaire (et donc par le relief de la surface). En règle générale, elle atteint son maximum pour une incidence rasante.

L'image produite par les électrons rétrodiffusés présente un contraste à la fois topographique et chimique. Il s'agit d'électrons primaires qui ont perdu une partie de leur énergie lors de collisions, qui retournent vers la surface et quittent le matériau pris en compte. Ils possèdent une énergie supérieure aux électrons secondaires. Leur énergie élevée les pousse à suivre des trajectoires rectilignes en sortant de l'échantillon.

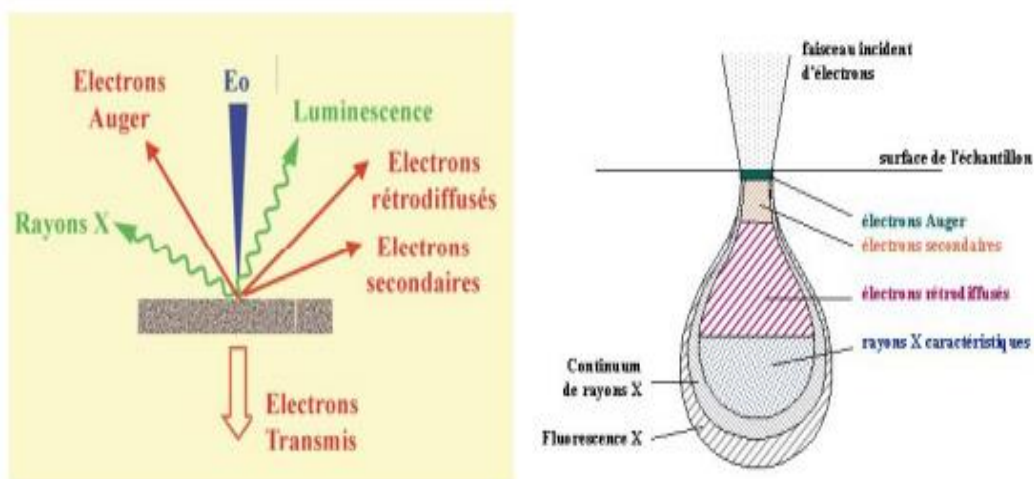


Figure 4 : Les produits des interactions entre le faisceau incident d'électrons et la matière ainsi que du volume concerné par chacune de ces interactions.

Ces électrons sont donc détectés en fonction de la topographie de la surface. En outre, avec le numéro atomique Z du matériau, le coefficient d'émission des électrons rétrodiffusés

augmente. Pour les échantillons plans, les images des électrons rétrodiffusés reflètent un contraste chimique avec des zones plus nettes pour les éléments lourds.

La cartographie de répartition d'un élément sur la surface est obtenue à l'aide des photons X (zone plus claire où l'élément est plus présent). La spectrométrie à dispersion de longueurs d'ondes (WDS : Wavelength Dispersion Spectrometry) et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry) sont deux techniques qui peuvent être utilisées pour les analyser. Nous avons utilisé un microscope à haute résolution FEG (Field Emission Gun), c'est-à-dire un canon à émission de champ de la marque JEOL JSM-7001F pour notre travail. L'ensemble des images et des analyses EDS ont été obtenues en utilisant une tension de 20 kV. Le laboratoire DAC-HR (Université de Sétif 1) possède le MEB. La figure 5 présente une photo de l'ensemble des équipements de ce MEB.



Figure 5 : Microscope Electronique à Balayage du laboratoire DAC-HR Université Sétif 1.

II-1-2-2 Microscope à force atomique (AFM)

Son concept est inspiré de l'étude de Tabor et al. [8-10]. Les forces de Van der Waals sont le résultat des interactions instantanées entre les dipôles électrostatiques des atomes et des molécules. En réalité, les variations de densité électronique se traduisent habituellement par la formation de dipôles instantanés qui conduisent à l'apparition de ces forces. Il existe deux modes de détection des forces interatomiques : un mode attractif correspondant à des distances relativement grandes (de quelques nanomètres à quelques dixièmes de nanomètres) et un mode répulsif lorsque les distances sont inférieures à la distance d'équilibre.

Avant l'apparition du microscope à force atomique (AFM), des mesures de forces d'interaction entre surfaces [11] ou entre une sphère et une surface [12] ont été effectuées. Grâce à cela, la précision de ces mesures a été améliorée tout en étant localisée, ce qui a permis d'effectuer une étude microscopique à très haute résolution.

La figure 6 montre le microscope à force atomique. Le transport du substrat est assuré par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Le micro-levier est placé à proximité de l'objet afin que sa pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de celle-ci (mode attractif). À la différence des microscopes optiques en champ proche, le balayage consiste à déplacer l'objet et non la sonde. C'est parce qu'il faut que la position du micro-levier reste stable par rapport au détecteur.

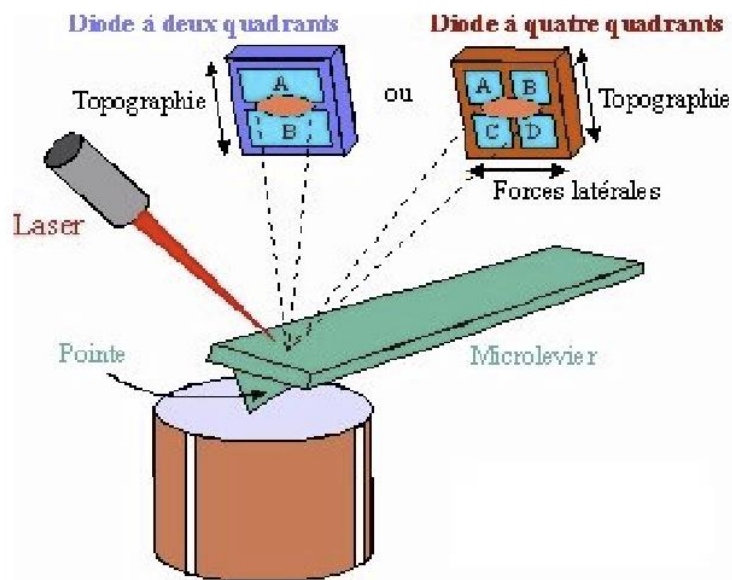


Figure 6 : Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique.

Un microordinateur est chargé de la gestion du balayage. Quant au détecteur, il s'agit d'une photodiode à quatre quadrants (pour détecter les mouvements latéraux et transversaux du micro-levier) ou à deux quadrants (pour détecter uniquement les mouvements transversaux). Le mode résonnant est un troisième mode de fonctionnement de l'AFM [13]. Dans ce dernier mode, on utilise une vibration verticale pour faire vibrer l'ensemble pointe et micro-levier, avec une amplitude répulsive faible et une amplitude attractive élevée.

REFERENCES

- [1] B. L. Gorrec, *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale*, Masson, Paris, (2005).
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner and J.L. Brisset, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, (1983).
- [3] M. Machtinger et R. Molina, *Coulométrie*, Technique de l'ingénieur, (1978).
- [4] J. H. Sluyters, *On the impedance of galvanic cells: I. Theory*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **79** (1960) 1092-1100.
- [5] F.J. Martin, G.T. Cheek, W.E. O'Grady, P.M. Natishan, *Impedance studies of the passive film on aluminium*, Corros. Sci. **47** (2005) 3187-3201.
- [6] X.Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, Springer, (2010).
- [7] J. Öijerholm, J. Pan, C. Leygraf, *In-situ measurements by impedance spectroscopy of highly resistive α -alumina*, Corros. Sci. **48** (2006) 243-257.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Israelachvili, J. and D. Tabor, *Van der Waals forces: theory and experiment*, in *Progress in surface and membrane science*. 1973, Elsevier. p. 1-55.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Zhong, Q., et al., *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*. Surface Science Letters, **290**. (1993): L688-L692.

CHAPITRE III
MATERIAU COMPOSITE
POLY[ACIDE 4-(PYRROL-1-
YLMETHYL) BENZOÏQUE]-ARGENT

Ce chapitre est consacré à la présentation des travaux expérimentaux réalisés au laboratoire concernant une nouvelle méthode de synthèse d'un matériau composite (polymère-argent) par voie électrochimique. Cette technique est basée sur le dépôt électrochimique d'un film de polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] sur une électrode de platine ou d'FTO, par oxydation électrochimique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque) en milieu acétonitrile, suivi de l'insertion de particules métalliques d'argent dans ce film de polymère. L'insertion des particules métalliques d'argent Ag^0 est réalisée par la complexation en milieu aqueux des ions Ag^+ par le film de polymère grâce au groupement carboxylique COOH présent dans la structure du polymère, suivi de son électroréduction pour précipiter l'argent dans le film de polymère sous la forme de microparticules métalliques. Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires pour l'élaboration du matériau composite, différents paramètres seront étudiés tels que le pH du milieu, la concentration de la solution de complexation, la durée de trempage et l'épaisseur du film de polymère. Des applications de ce matériau composite seront présentées à la fin de ce mémoire.

III-1 SOLVANTS ET REACTIFS ET APPAREILLAGE D'ELECTROCHIMIE

III-1-1 Solvants, électrolytes et réactifs

III-1-1-a Solvants

L'acétonitrile est un produit Merck de qualité HPLC (grade S, $[\text{H}_2\text{O}] \leq 100$ ppm). L'eau est distillée par l'appareil distillateur de marque Schott.

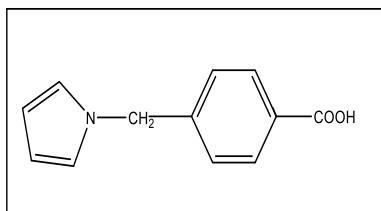
III-1-1-b Electrolytes supports

Le perchlorate de tetra-*n*-butyl ammonium ou éthyl ammonium sont des produits (Flukapurum). Le perchlorate de lithium LiClO_4 est un produit G. F. Smith Chemical Co. Le nitrate de sodium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium l'hydroxyde de sodium et l'acide sulfurique sont des produits Prolabo ou Fluka pour analyse.

III-1-1-c Réactifs

Le nitrate d'argent est un produit Prolabo. Le monomère (acide 4 - (pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque) a été préparé au département de chimie moléculaire, Université Joseph Fourier de Grenoble [1]. La procédure de synthèse est résumée comme suit : 10g d'acide 4-aminométhyl benzoïque, 8,6 ml de diméthoxy-tetrahydrofuranne 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 la 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 :



III-1-2 Instrumentation électrochimique

L'appareillage d'électrochimie est constitué d'un potentiostat/galvanostat du type BIOLOGIC SP 300 piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel EC-Lab

Le système à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique, de coulométrie, et pour la préparation des échantillons pour les caractérisations (MEB, AFM, UV, XRF).

Pour la voltammétrie cyclique, l'électrode de travail est une électrode de platine (diamètre 3 ou 10 mm), polies avec une préparation diamantée 1 μm (MecaprexPresi PM) ou un substrat de FTO d'une surface de 0,25 cm^2 constituée d'une lame en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO/Verre) ayant une résistivité de surface $\sim 7 \Omega/\text{carré}$ obtenu auprès de Sigma Aldrich.

L'électrode de référence est soit :

- Pour les études dans l'acétonitrile, l'électrode utilisée est le système $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,01 \text{ M}$ est constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent $\text{AgNO}_3 0,01 \text{ M}$ dissoute dans le solvant acétonitrile 0,1 M en TEAP,
- Pour les études en milieu aqueux, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) (Tacussel C10) munie d'un pont électrolytique, ou une électrode Ag/AgCl (Metrohm 6-0724-140-RA) munie d'un double pont électrolytique, le premier contenant KCl 3M et le second remplie d'électrolyte du milieu d'étude, pour les expériences en milieu aqueux.

Les études électrochimiques sont réalisées dans des cellules Metrohm de volume 5 ml en milieux organique et 25 ml en milieu aqueux.

III-2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ARGENT SUR PLATINE

L'étude électrochimique de l'argent a été effectuée en milieu aqueux. Des paramètres différents ont été étudiés. Il s'agit de l'effet de la concentration du nitrate d'argent, la vitesse de balayage, le pH du milieu et la charge passée en réduction sur la quantité de l'argent déposée.

III-2-1 domaine de stabilité

Avant d'entamer l'étude électrochimique de notre substrat par la méthode voltammétrie cyclique, il est nécessaire de déterminer d'abord le domaine d'électroactivité du solvant et de l'électrolyte support utilisé dans ce travail. D'après la courbe de voltammétrie cyclique enregistré sur une électrode de platine dans une solution aqueuse 0,1 M en nitrate de sodium (NaNO_3) à vitesse de balayage de 100mV/s, le domaine de potentiel qui peut être exploité dans notre étude est limité entre -1,7 V/ECS et 2 V/ECS (figure 1). Le pic de réduction observé au voisinage de 0,2V est probablement dû à une impureté dans la solution ou à l'oxygène dissout dans la solution. Un barbotage du milieu par l'azote ou l'argon permet d'éliminer l'oxygène dissout dans la solution. Cependant, comme notre étude est limitée au potentiel positif, la présence de ce pic n'influe pas sur les résultats obtenus.

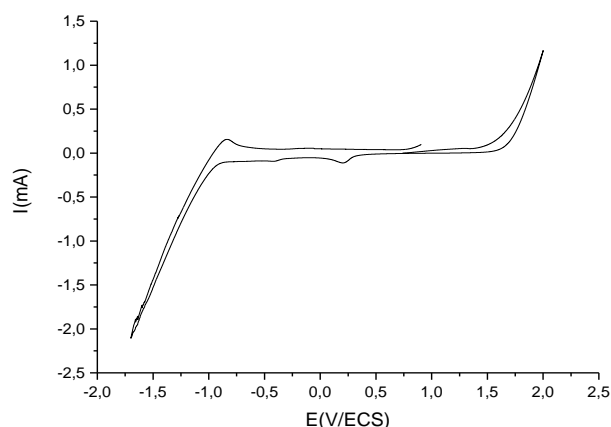


Figure 1 : voltammogramme cyclique de l'électrolyte support NaNO_3 0.1 M en milieu aqueux, sur une électrode de platine à $v = 100 \text{ mV/s}$.

III-2-2 Etude du comportement Electrochimique de l'argent

Afin de voir les informations sur le comportement électrochimique du l'argent (oxydation et réduction), une étude électrochimique a été effectuée par voltammétrie cyclique sur une

électrode de platine. Le voltammogramme cyclique enregistré dans une solution aqueuse 0,1 M en NaNO_3 contenant 5×10^{-2} M en nitrate d'argent AgNO_3 , dans le domaine de potentiel compris entre -0,5 et 1 V/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s est représenté dans la figure 2. La courbe obtenue se caractérise par la présence d'un pic de réduction au voisinage de 0,35 V/ECS correspondant à la réduction des cations Ag^+ en argent métallique (Ag). Au balayage retour, un pic d'oxydation intense est observé au voisinage de 0,77V/ECS correspondant à l'oxydation de l'argent déposé au cours de sa réduction en son cation Ag^+ .

Les balayages successifs dans le même domaine (figure 3) ont montré une très légère augmentation des pics d'oxydo-réduction. Ce résultat est généralement la cause de la modification de l'état de la surface de l'électrode.

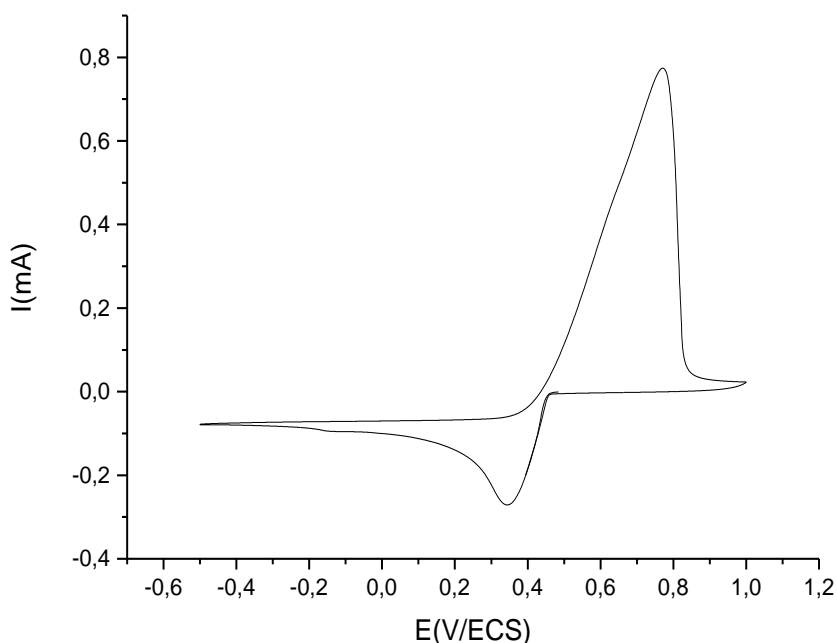


Figure 2 : voltammogramme cyclique de la solution d'argent sur électrode de platine, en milieu aqueux 0,1 M en NaNO_3 et 5×10^{-2} M en AgNO_3 , à $v = 100 \text{mVs}^{-1}$; $\text{pH} = 4$.

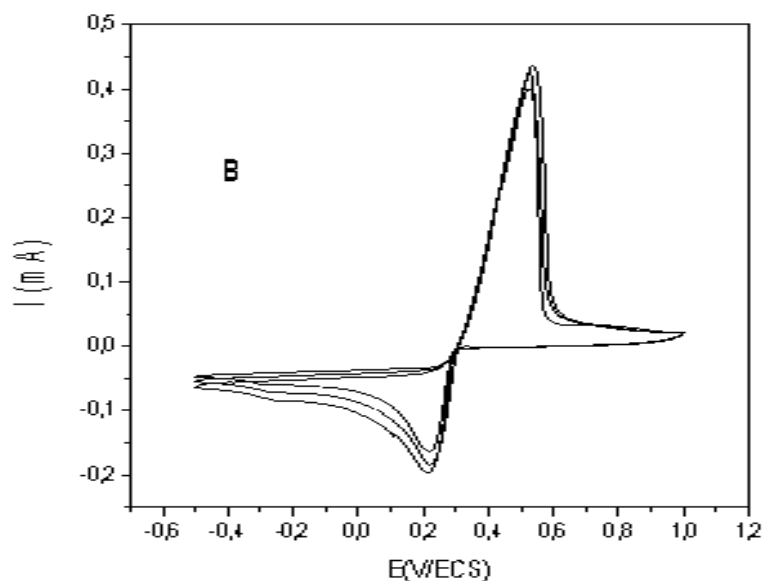


Figure 3 : voltammogrammes cycliques successifs de la solution d'argent sur platine, en milieu aqueux 0,1 M en NaNO_3 et 0,05 M en AgNO_3 , à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$; $\text{pH} = 4$.

III-2-3 Effet de la concentration de la solution d'argent

Dans le but de voir l'effet de la concentration de la solution du nitrate d'argent sur le comportement électrochimique d'argent, différentes concentrations ont été préparées et étudiées par la voltammétrie cyclique. Les courbes obtenues sont représentées dans la figure 4.

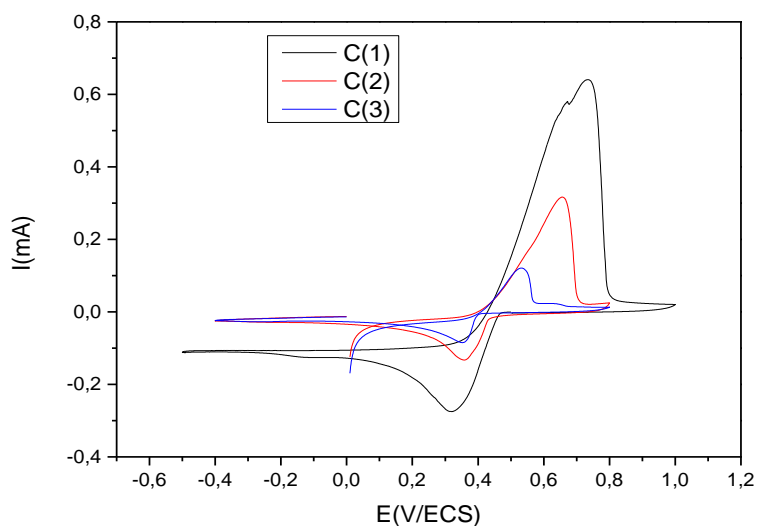


Figure 4 : Voltammogrammes cycliques d'argent à différentes concentrations, C(1) 5×10^{-2} M ; C(2) 10^{-3} M ; C(3) 2×10^{-3} M, dans une solution aqueuse 0,1 M en NaNO_3 à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

III-2-4 Effet du pH de la solution électrolytique

Selon la littérature, le pH du milieu a une influence remarquable sur les propriétés électrochimiques des métaux. Dans le but de voir cette influence du pH sur le comportement électrochimique d'argent, nous avons préparé trois solutions, l'une à pH = 4, l'autre à pH = 2,5 et la dernière à pH=1,5 par l'ajout de l'acide nitrique (HNO₃) 1M. Une étude a été effectuée par voltamètre cyclique et les courbes obtenues sont regroupées dans la figure 5. On remarque, d'après ces courbes, un déplacement significatif du pic d'oxydation de l'argent réduit au cours de la réduction vers les potentiels les moins positives en augmentant l'acidité du milieu et une nette augmentation de l'intensité du courant de pic de réduction et d'oxydation. D'après ces résultats, il paraît que l'argent se réduit mieux à pH plus acide.

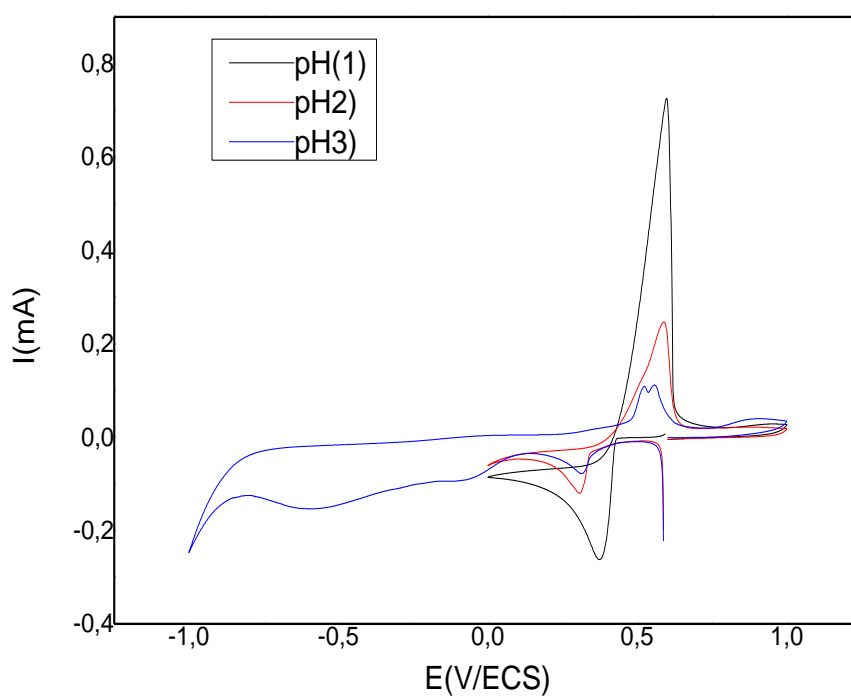


Figure 5: Voltammogrammes cycliques d'argent 2×10^{-3} M tracés à différents pH : pH (1) = 2,5, pH (2) = 4, pH (3) = 10.

III-2- 5 Effet de la vitesse de balayage

La figure 6 est une représentation des courbes de voltammétrie cyclique obtenues à différentes vitesses de balayages, tracés entre -0,4 et 0,8 V/ECS. On constate, d'après ces courbes, une augmentation de l'intensité de courant du pic d'oxydation et de réduction avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Comme dans le cas de la variation de la concentration du milieu, un déplacement léger du potentiel du pic vers les valeurs les plus positives a été aussi observé.

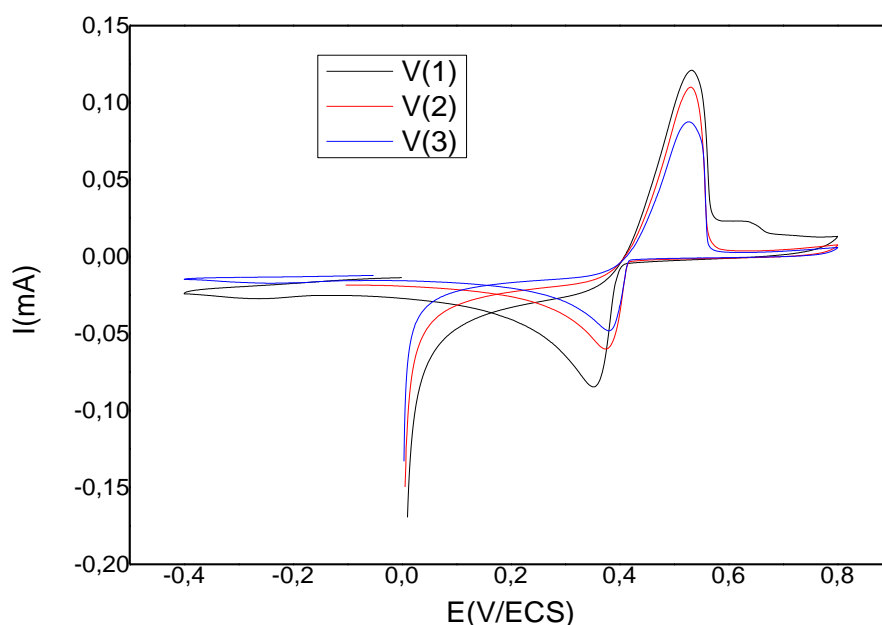


Figure 6 : Voltammogrammes cycliques d'argent $10^{-3}M$ tracés à différentes vitesses de Balayages: $V(1) = 100m Vs^{-1}$, $V(2) = 50m Vs^{-1}$, $V(3) = 25mVs^{-1}$.

III-2-6 effet de la quantité d'électricité passée en réduction pour le dépôt de l'argent

Nous avons effectué plusieurs dépôts électrochimiques d'argent sur la surface d'une électrode de platine par réduction électrochimique des cations d' Ag^+ à potentiel imposé de 0,35 V/ECS. Les charges passées sont successivement 2 mC, 5 mC et 10 mC, puis on a étudié l'oxydation de l'argent réduit, par voltammétrie cyclique dans une solution de 0,1 M en $NaNO_3$ exempte de l'argent.

Sur les courbes obtenues (figure 7), on constate que la quantité oxydée d'argent augmente avec la quantité de charge passée en réduction. A titre d'exemple, l'intensité du pic d'oxydation de l'argent passe de 0,6 mA pour une charge passée de 10 mC à 0,3 mA pour

une charge passée de 5 mC. Ces résultats confirment le dépôt électrochimique de l'argent à la surface de l'électrode.

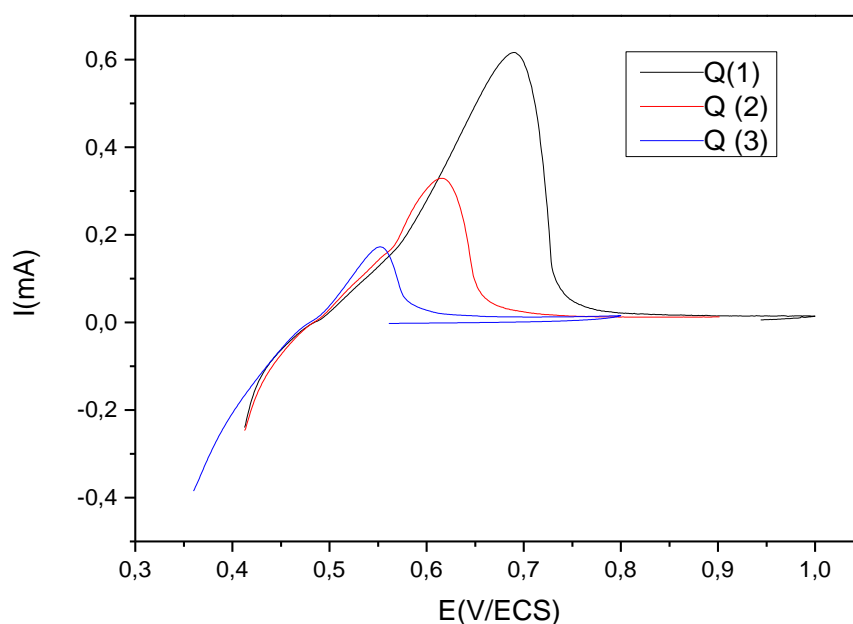


Figure 7 : Voltammogrammes d'oxydation d'argent tracée sur électrode de platine, dans une solution aqueuse 0,1 M en NaNO_3 et 5×10^{-2} M en AgNO_3 , à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$; pH = 4 après réduction d'argent à 0,35 V pour des charges passées de $Q(1) = 10 \text{ mC}$, $Q(2) = 5 \text{ mC}$ et $Q(3) = 2 \text{ mC}$.

III-3ELECTRODEPOSITION D'UN FILM DE POLYMERE

L'électrodéposition d'un film de polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-yl)méthyl benzoïque] à la surface d'une électrode de platine s'effectue généralement par l'oxydation électrochimique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-yl)méthyl benzoïque en milieu organique. Il peut être effectué selon les trois méthodes suivantes :

- La méthode potenstio statique en imposant un potentiel proche du pic d'oxydation du monomère ;
- La méthode galvano statique en imposant un courant ;
- Par balayage successifs de potentiels au voisinage du pic d'oxydation.

La méthode potentio statique est la plus utilisée, car elle permet la sélectivité de la réaction de polymérisation et le contrôle facile de l'épaisseur de la couche du film déposé à la surface de l'électrode par la méthode de coulométrie.

III-3-1 Comportement électrochimique du monomère sur électrode de platine

Avant de déposer par voie électrochimique un film de polymère sur une électrode de platine, on a d'abord étudié le comportement électrochimique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque).

Le comportement électrochimique de notre monomère a été étudié en milieu acétonitrile 0,1 M en LiClO_4 sur une électrode de platine. Le voltammogramme obtenu (figure 8), montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1,05V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère (pyrrole) et conduisant à la formation d'un polymère déposé à la surface de l'électrode. Le croisement du courant observé durant le balayage aller et retour est souvent attribué aux phénomènes de la nucléation et de la croissance du pyrrole. La vague de réduction observée à 0,25V correspond à la réduction du polymère déposé.

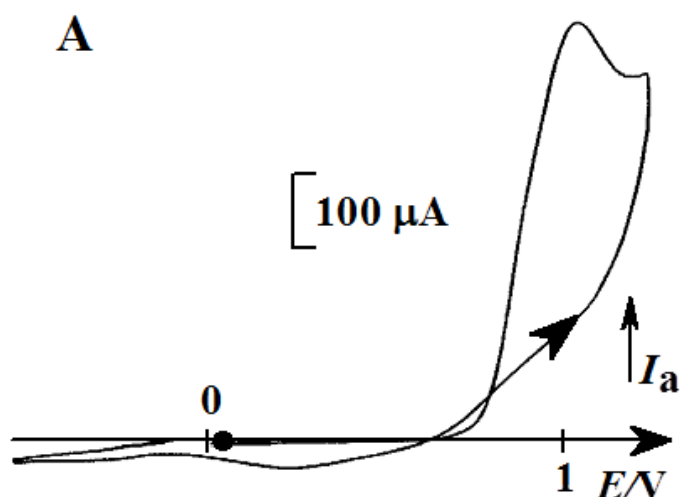


Figure 8 : voltammogramme cyclique du monomère acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0,1M tracé dans la zone anodique, à $v=100\text{mV/s}$.

Le balayage vers les potentiels négatifs (zone cathodique) a conduit à l'apparition d'un pic de réduction aux environs de - 1,2 V. Ce dernier correspond à la réduction des protons de l'acide benzoïque présent dans le squelette pyrrolique (figure 9). Il est bien de noter que ce pic de réduction n'est pas observé dans le cas du monomère pyrrole non fonctionnalisé par le groupement carboxylique COOH .

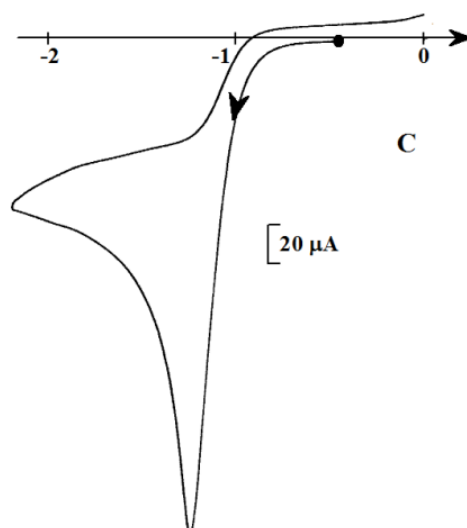


Figure 9 : voltammogramme cyclique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M tracé dans la zone cathodique, à $v=100\text{mV/s}$.

Lors des balayages successifs dans la zone anodique (figure 10), une vague d'oxydo-réduction apparaisse à des potentiels plus négatifs (0,3V) que le potentiel d'oxydation du monomère (1V/ECS).la croissance des vagues d'oxydation et de réduction au cours des balayages successifs indique bien la formation du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque]électro actif déposé à la surface de l'électrode. Ce film de polymère est stable et adhérent à la surface de l'électrode de platine.

La modification irréversible de la surface de l'électrode de platine par un film de polymère, sa stabilité et son adhérence est confirmée par la réponse électrochimique obtenue après son transfert dans un milieu exempt de monomère. La courbe de voltammétrie cyclique est caractérisée par la même vague d'oxydation réversible observé au cours de la formation du polymère (figure 11). La quantité du polymère déposé à la surface de l'électrode est estimée à 9×10^{-8} moles/ cm^2 , par coulométrie en intégrant la surface du pic anodique.

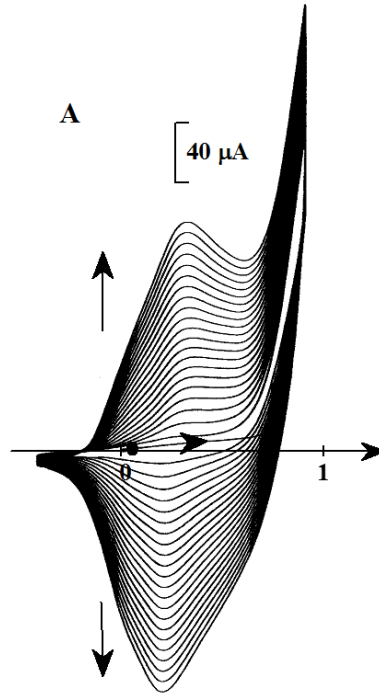


Figure 10 : balayage successif (15 cycles) du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M, à $v=100\text{mV/s}$.

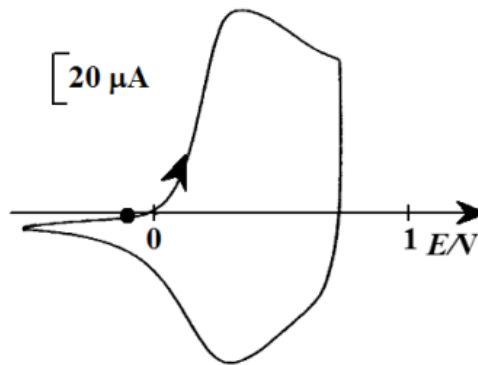


Figure 11 : voltammogramme cyclique de l'électrode de platine (diam. 3 mm), tracées après transfert de l'électrode modifiée dans un électrolyte ne contenant pas le monomère ; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

L'électrodéposition d'un film de polymère peut aussi être effectué par la méthode potentiostatique en imposant un potentiel. L'oxydation à potentiel contrôlé, entre 0,8 et 0,85 V correspondant au début du pic d'oxydation, permet de déposer une couche de polymère à la surface de l'électrode. L'électrode ainsi modifiée, transférée dans un électrolyte exempt de monomère, présente une vague d'oxydation réversible ($E_{1/2} = 0,3 \text{ V}$) (figure 12)

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 ou cathodique, à faible vitesse de balayage, permet de déterminer la quantité de polymère déposé. La quantité du film de polymère déposé est estimée à 9×10^{-8} moles cm^{-2} .

Le rendement d'électro polymérisation dépend de l'épaisseur du film de polymère déposé. Au fur et à mesure que la charge passée pour la polymérisation augmente, le rendement de polymérisation diminue. A titre d'exemple, pour des charges passées en oxydation de 1 mC, 3 mC, 6 mC et 10 mC sur une électrode de platine (diamètre 3 mm), les rendements d'électro polymérisation étaient respectivement de 96%, 83%, 73%.

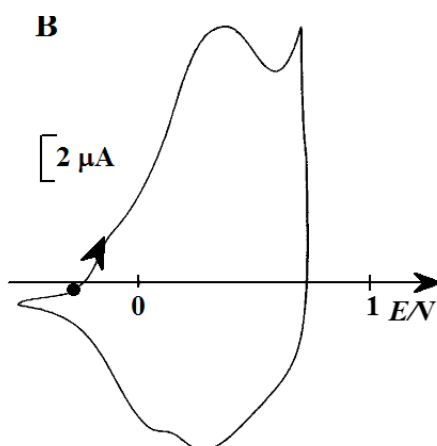


Figure 12 : Le voltammogramme cyclique de l'électrode modifiée de platine après avoir été oxydée à un potentiel imposé de 0,85 V (charge passée de 6 mC) est tracé après le transfert de l'électrode modifiée dans un électrolyte qui ne contient pas de monomère ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

III-3-2 Comportement électrochimique du monomère sur un substrat FTO

Nous avons analysé le comportement électrochimique de notre monomère, l'acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque, dans un milieu acétonitrile 0,1 M avec du LiClO_4 , sur le substrat FTO. Le voltammogramme obtenu (figure 13), montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1,3V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère (pyrrole) et conduisant à la formation d'un polymère déposé à la surface de l'électrode. Le croisement du courant observé durant le balayage aller et retour est souvent attribué aux phénomènes de la nucléation et de la croissance du pyrrole. L'apparition de la vague de réduction au voisinage de 0,45 V dès le premier cycle est attribuée à la réduction du polymère formé. Ceci confirme le début de la formation du film de polymère à la surface de l'électrode.

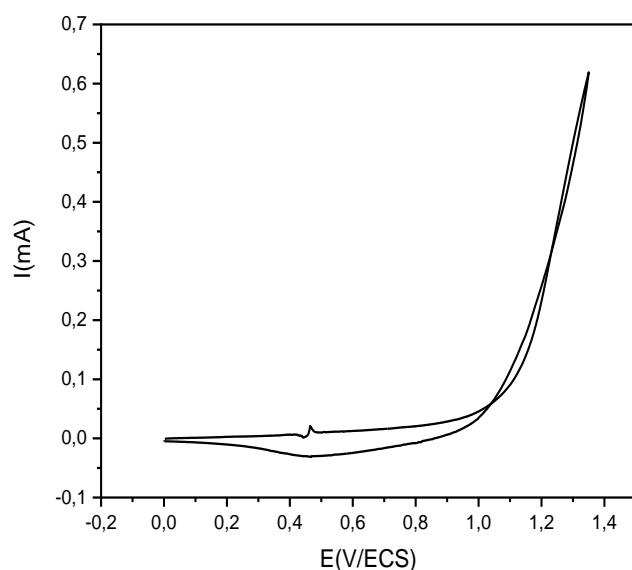


Figure 13 : Voltammogramme cyclique du monomère (acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque) sur un substrat d'FTO, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M à $v=100\text{mV/s}$.

Lors des balayages successifs (figure 14), des vagues d'oxydo-réduction apparaissent à des potentiels plus négatifs (0,4-0,8 V) que le potentiel d'oxydation du monomère 1,3V/ECS confirmant la formation du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque] électro actif déposé à la surface de l'électrode. Une croissance des systèmes d'oxydation et de réduction est observée démontrant le dépôt du film de polymère stable et adhérent sur la surface de l'électrode.

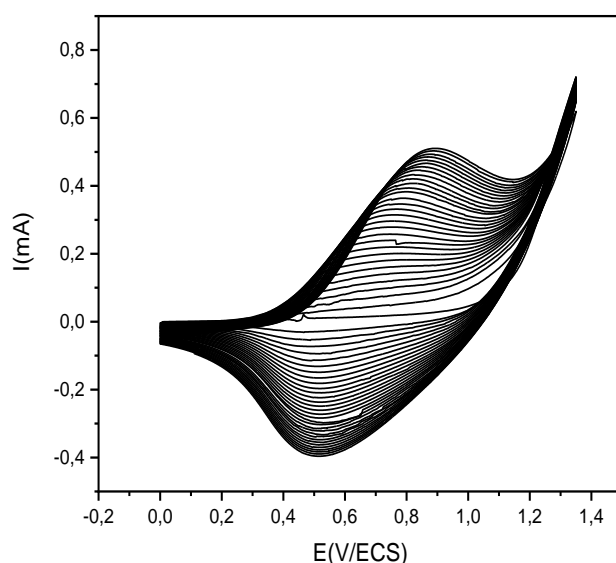


Figure 14: Voltammogramme du monomère acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque sur électrode de FTO, dans une solution d'acétonitrile CH_3CN et LiClO_4 0.1M par balayage successifs (10cycles) à $v=100\text{mV/s}$.

III-4 INSERTION D'ARGENT DANS LE FILM DE POLYMERE PAR LA METHODE COMPLEXATION-ELECTROREDUCTION

Dans l'objectif d'insérer des microparticules métalliques d'argent dans le film de polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthylbenzoïque)], nous avons utilisé une nouvelle technique basée sur la complexation des actions d'argent par la fonction carboxylique COOH présente dans la structure du pyrrole suivi de son électro réduction pour précipiter les particules d'argent dans le film de polymère. Les deux techniques d'insertion sont résumées dans la figure 15. Dans notre cas nous avons utilisé la technique complexation-électro réduction.

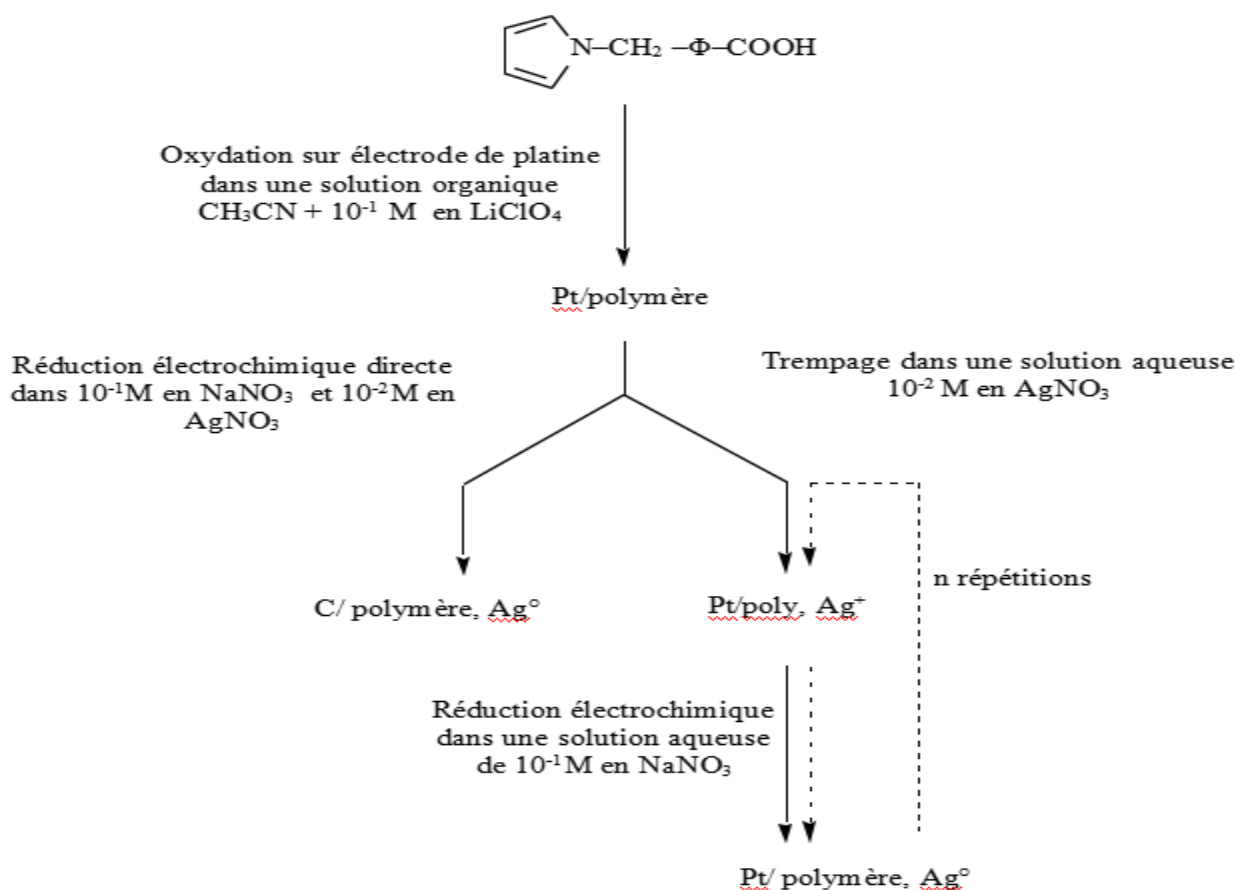


Figure 15 : technique d'insertion d'argent dans le film de polymère.

III-4-1 Insertion d'argent dans le film de polymère

Une électrode de platine a été modifiée par un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] puis trempée dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) 10^{-1} M pendant 30 minutes pour complexer les cations Ag^+ par le polymère, puis rincée à l'eau distillé pour éliminer les cation Ag^+ non retenus par le film de polymère. L'électrode modifiée a été ensuite réduite à 0,35 V dans une solution aqueuse de nitrate de sodium (NaNO_3) 10^{-1} M en absence d'argent pour précipiter l'argent complexer sous forme de particules métalliques.

Pour confirmer l'insertion de l'argent dans le film de polymère, nous avons effectué une oxydation de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse exempte d'argent par balayage dans la zone d'oxydation de l'argent. La courbe de voltammétrie cyclique obtenue (figure 16) présente un pic d'oxydation au voisinage de 0,6 V. Il est attribué à la dissolution de l'argent inséré dans le film de polymère. Au balayage retour, un pic de réduction au

voisinage de 0,4 V a été apparu, il est attribué à la réduction des ions d'argent formés au cours de la dissolution de l'argent.

La présence du pic d'oxydation et de réduction confirme sans ambiguïté l'insertion des particules métalliques d'argent dans le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque].

Par comparaison aux travaux de K. Ghanbari[2], on constate que le pic réduction de l'argent observé vers 0,4 V dans notre travail n'apparaît dans son étude. Ceci, démontre clairement que notre polymère complexant retient les ions Ag^+ oxydé par sa recomplexation et ne passe pas en solution.

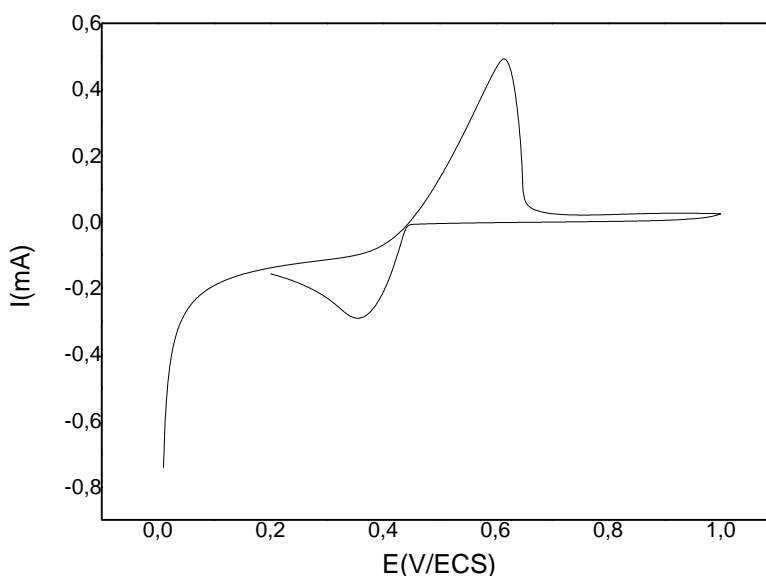


Figure 16 : Voltammogramme cyclique de la dissolution de l'argent sur électrode de platine modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0.1 M en $NaNO_3$ à $v=100$ mV/ s, après trempage dans $AgNO_3$ et réduction à 0,35 V.

Le balayage successif (6 cycles) a montré une légère diminution de l'intensité du pic d'oxydation et de réduction de l'argent (figure 17). Ce résultat montre que les particules d'argent ne passent pas rapidement en solution au cours de leur dissolution en Ag^+ . En effet, au cours de la dissolution des particules d'argent insérés dans le film de polymère, ces derniers sont retenus par le film de polymère grâce la fonction carboxylique $COOH$ qui re-complexe aussi ces ions et empêche leur passe en solution. On peut conclure que ce polymère a un effet protecteur sur les particules métalliques d'argent.

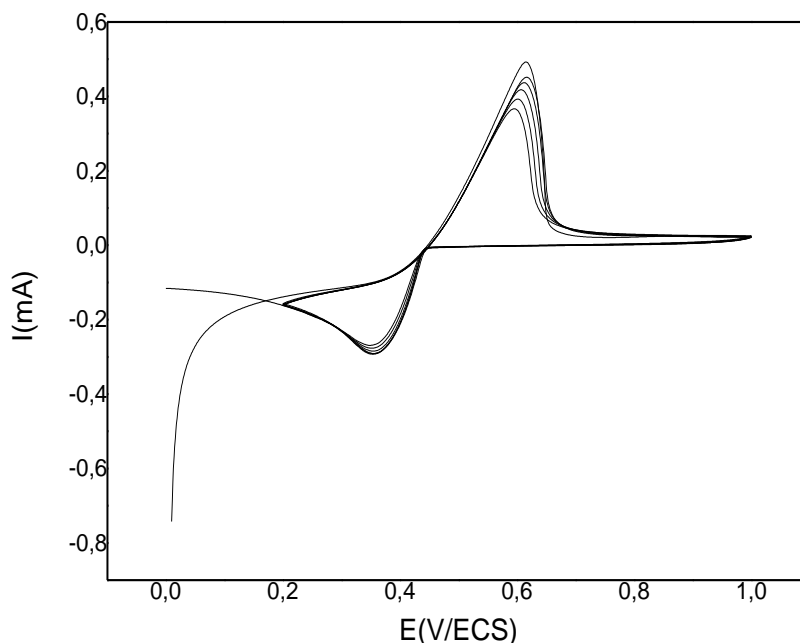


Figure17 : Voltampérogramme cyclique successif (6 cycles) de l'argent sur électrode de platine modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0,1 M en NaNO_3 à $v=100 \text{ mV/ s}$, après trempage dans Ag NO_3 et électro réduction à 0,35 V.

III-4-2 Insertion de l'argent sur FTO modifié par le film de polymère

Une électrode de FTO a été d'abord modifiée par un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque] puis trempée dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) 0,1 M pendant 30 minutes pour complexer les cations Ag^+ par le polymère, puis rincée à l'eau distillé pour éliminer les cations Ag^+ non retenus par le film de polymère. L'électrode modifiée a été ensuite réduite à 0,35 V dans une solution aqueuse de nitrate de sodium (NaNO_3) 0,1 M en absence d'argent pour précipiter l'argent complexer sous forme de particules métalliques.

Pour confirmer l'insertion de l'argent dans le film de polymère, nous avons effectué une oxydation de l'électrode modifiée par balayage dans la zone d'oxydation de l'argent. La courbe de voltammétrie cyclique obtenue (figure 18) se caractérise par un pic d'oxydation au voisinage de 0,5 V attribué à la dissolution de l'argent inséré dans le film de polymère. Au balayage retour, un pic de réduction vers 0,3 V a été apparu et attribué à la réduction des ions d'argent formés au cours de la dissolution de l'argent.

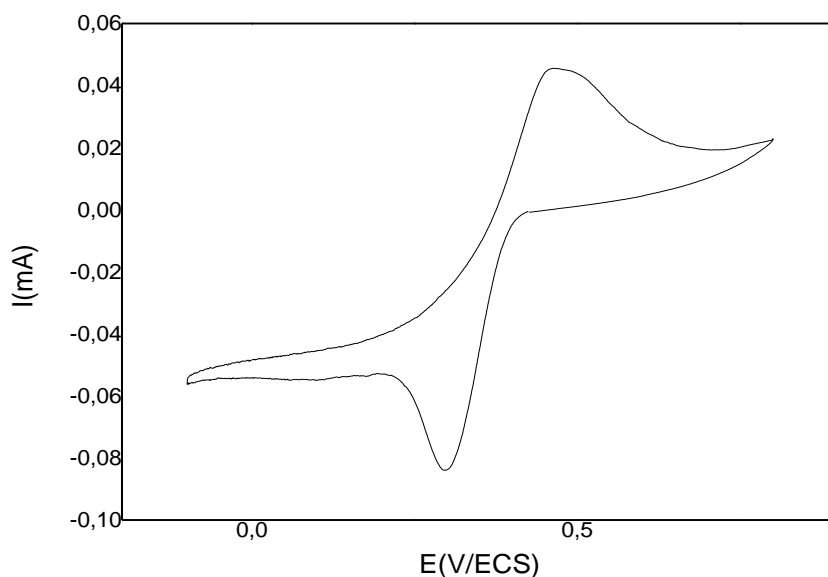


Figure 18 : Voltammogramme cyclique de la dissolution de l'argent sur électrode de FTO modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0.1 M en NaNO_3 à $v=100\text{mV/s}$, après trempage dans AgNO_3 et réduction à 0,35 V.

Le balayage successif (5 cycles) a montré une stabilité de l'intensité du pic d'oxydation et de la réduction de l'argent (figure 19). Il paraît que les particules d'argent ne passent pas en solution au cours de leur dissolution puisque l'intensité du courant ne diminue pas et par conséquent, ils ne sont pas retenus par le polymère.

Comme dans le cas de l'électrode de platine, ce résultat confirme sans ambiguïté l'insertion des particules métalliques d'argent dans le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque].

Il est important de noter un léger déplacement des potentiels du pic d'oxydation et de réduction vers les potentiels les moins négatifs. En effet, la nature différente du matériau d'électrodes utilisées est la cause essentielle.

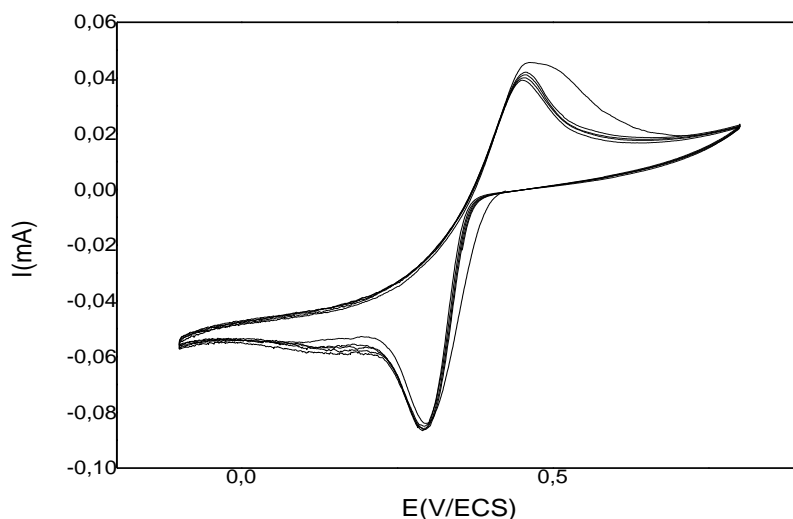


Figure 19 : Voltammogramme cyclique successif (5cycles) de l'argent sur électrode de FTO modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0.1 M en NaNO_3 à $v=100 \text{ mV/ s}$, après immersion dans AgNO_3 et électro réduction à 0,35 V.

III-4-3 Influence de la durée de trempage

Une électrode de FTO modifiée par un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl)méthylbenzoïque] a été émergée dans une solution de 10^{-2} M en AgNO_3 pendant différentes durée de trempage comprise entre 15 minutes et 30 minutes pour complexer les ions Ag^+ dans le film polymère, puis réduite dans une solution aqueuse de NaNO_3 0,1M.

Les courbes voltammétriques de l'oxydation de l'argent en ion Ag^+ dans le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl)méthylbenzoïque] indiquent que les pics d'oxydations croissent avec l'augmentation de la durée du trempage de l'électrode dans la solution de complexation. La quantité d'argent incorporée est proportionnelle à la durée de trempage (figure 17 courbes A et B).

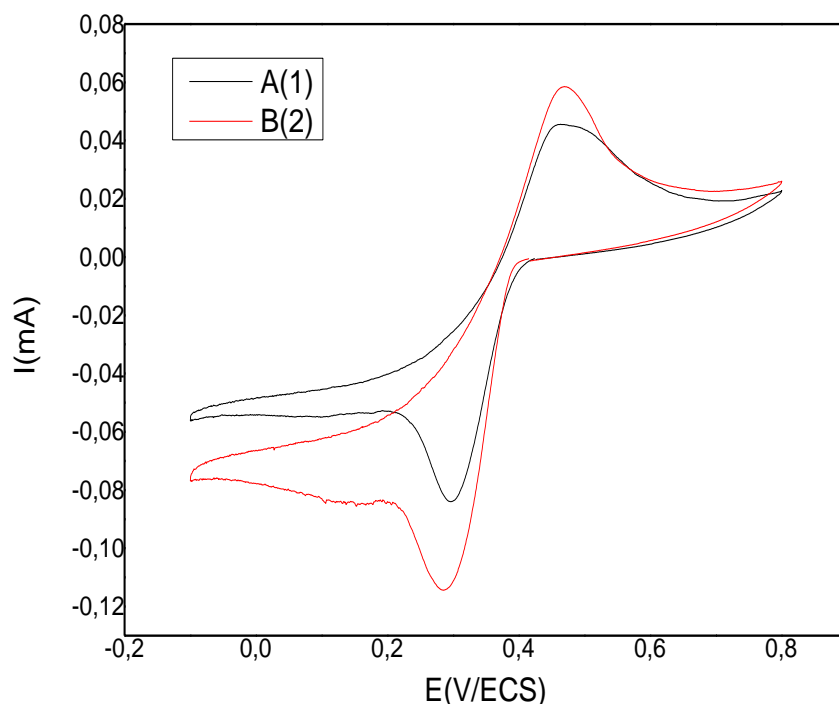


Figure 20 : Courbes d'oxydation et réduction de Ag^+ incorporée dans le film de polymère dans NaNO_3 0,1 M, après immersion des électrodes modifiées pendant différentes durées de trempage dans AgNO_3 0,01 M, $v=100$ mV/s. (A) : 15 minutes ; (B) : 30 minutes .

III-5 CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE

En plus de la caractérisation électrochimique du matériau composite polymère-argent par la technique de voltammétrie cyclique qui a confirmé l'électrodéposition d'un film de polymère et l'insertion de l'argent dans ce film de polymère, nous avons fait appel à d'autres techniques de caractérisation. Il s'agit de la spectroscopie électrochimique d'impédance, les mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes, la microscopie électronique à balayage, la fluorescence au rayon X, la microscopie à force atomique et la spectroscopie ultra-violette.

III-5-1 Spectroscopie électrochimique d'impédance

Dans le but d'avoir des informations sur les propriétés électriques du matériau composite FTO/polymère-argent, nous avons fait appel à la technique de spectroscopie d'impédance. Le domaine de fréquence d'étude est compris entre 100 KHz et 10 mHz. Le potentiel d'étude choisi est le potentiel à circuit ouvert (E_{oc}).

Les tests d'impédance ont été réalisés dans une solution de NaNO_3 0,1 M pour les différentes électrodes. Un zoom sur la région de hautes fréquences et le circuit équivalent sont présentés sur la figure 21.

La forme du diagramme correspondant à l'électrode FTO (courbe A), est presque une caractéristique en ligne droite du processus de diffusion d'un matériau de type semi-conducteur. Ceci a été enregistré à une tension en circuit ouvert de -0,0325 V. Le tracé du diagramme enregistré à une tension en circuit ouvert de 0,025 V du film polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé à la surface de l'électrode d'FTO présentait un arc semi-circulaire dans la région des hautes fréquences (courbe B) en raison des processus de transfert de charges. Après complexation des cations Ag^+ par le film polymère et réduction du complexe polymère-argent en microparticules métalliques (courbe C).

Le diagramme d'impédance a été enregistré à une tension en circuit ouvert de 0,104 V. Il présente un arc semi-circulaire dans la région des hautes fréquences attribuées aux processus de transfert de charge suivi d'une ligne droite due aux processus de diffusion.

Sur ce diagramme, on observe une nette réduction de la résistance au transfert de charge confirmant la modification de la surface de l'électrode et par conséquent l'insertion des microparticules d'argent dans le film de polymère.

Les circuits électriques équivalents qui correspondent aux diagrammes de Nyquist des courbes B et C sont représentés sur la figure 21. Ou R_s est la résistance de la solution, R_{ct} est la résistance de transfert de charge, C_p est le condensateur parallèle et ZW est l'impédance de Warburg. Le tableau 1 présente les valeurs ajustées des circuits électriques équivalents des mesures d'impédance électrochimique des courbes B et C. Il convient de noter l'amélioration des propriétés électriques suite à l'introduction d'argent dans le film polymère. Par exemple, la résistance au transfert de charge est réduite de 17 fois une fois l'argent inséré dans le film de polymère.

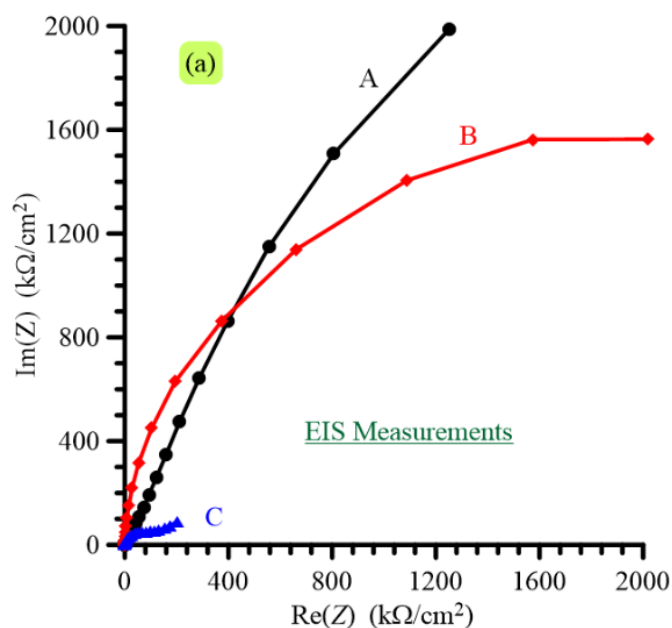


Figure 21 : Diagrammes d'impédances de l'électrode : (a): électrode de FTO non recouvert, (b) : électrode FTO modifiée par un film de polymère déposé (charge passée = 5mC), (C) après immersion dans une solution de AgNO_3 0,01 M pendant 30 minutes et électro réduction à 0,35 V.

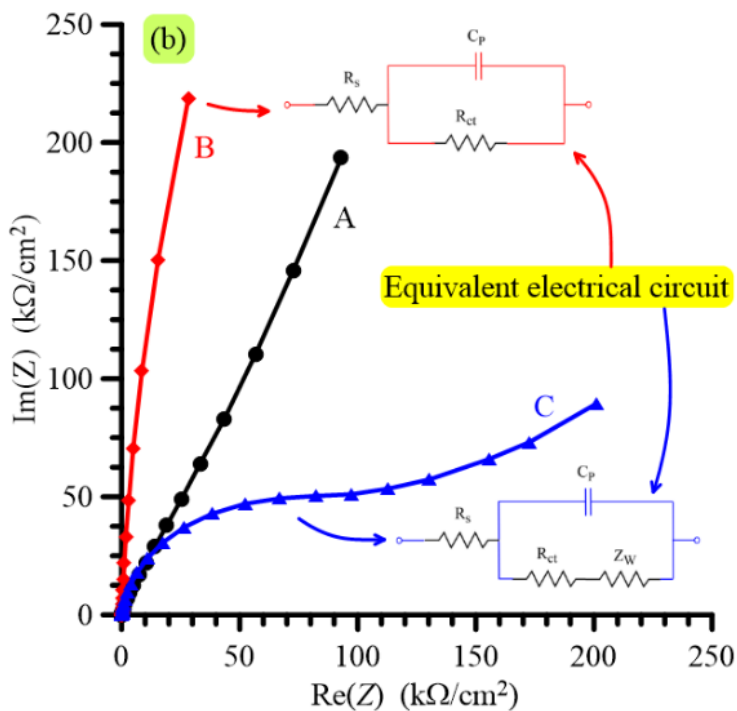


Figure 22 : agrandissement des diagrammes de la figure 18 et circuit équivalent

Tableau1: Différents paramètres déterminés à partir du circuit équivalent

Electrode	E _{oc} (V)	R _s (Ω)	R _{ct} (MΩ)	C _p (μF)	Z _w (kΩ/s ^{1/2})
PPy-b/FTO	0,025	164	2.87	2.93	-
Ag + PPy-b/FTO	0,104	107	0.164	4.28	98.9

Il convient de noter que différentes espèces produisent des conduites différentes dans les données de spectroscopie d'impédance électrochimique. Par exemple, l'insertion d'argent a un comportement différent de celui du cobalt [3].

III-5-2 Mesure de résistivités

Avant d'effectuer les mesures de résistivité de notre composite, nous avons déterminé l'épaisseur du film de polymère déposé à la surface de l'électrode d'FTO à l'aide du profilo mètre mécanique.

Le tableau 2 présente les valeurs moyennes de résistivité mesurées (dix points à différentes positions sur la surface de chaque échantillon) de différents échantillons. On constate une nette diminution de la résistivité du matériau composite après l'insertion de l'argent par rapport au film de polymère et à l'FTO nu. Ceci confirme bien l'insertion de l'argent dans le squelette du polymère, et donc l'amélioration de la conductivité de cette dernière.

Tableau 2: Epaisseur et résistivité du matériau composite.

Film	FTO	FTO/polymère	FTO/polymère-Ag
épaisseur (nm)	550	385	385
Résistivité (Ω.cm)	$8,22 \times 10^{-4}$	$12,2 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-5}$

III-5-3 Microscopie électronique à balayage et Fluorescence au rayon X

Des échantillons (polymère-argent) ont préparés sur un substrat d'FTO et sur une électrode de carbone vitreux d'une surface estimé à 0.25 cm², puis caractérisé par MEB et XRF.

III-5-3-a Matériaux composite déposé sur substrat FTO

L'image MEB d'un film du polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque] de 385 nm d'épaisseur ($1,5 \times 10^{-7}$ moles) déposé sur un substrat FTO est représenté sur la figure 23 a. On voit clairement la formation d'une couche de polymère à la surface du substrat FTO immergé dans la solution et l'absence d'une couche sur la partie non immergé. L'examen de la surface du polymère après agrandissement de la partie immergé (figure 23 b) montre qu'il présente une morphologie globulaire plus ou moins uniforme. Il

est important de noter que la morphologie dépend de la méthode d'électrodéposition et de la nature de l'électrode [4-6]

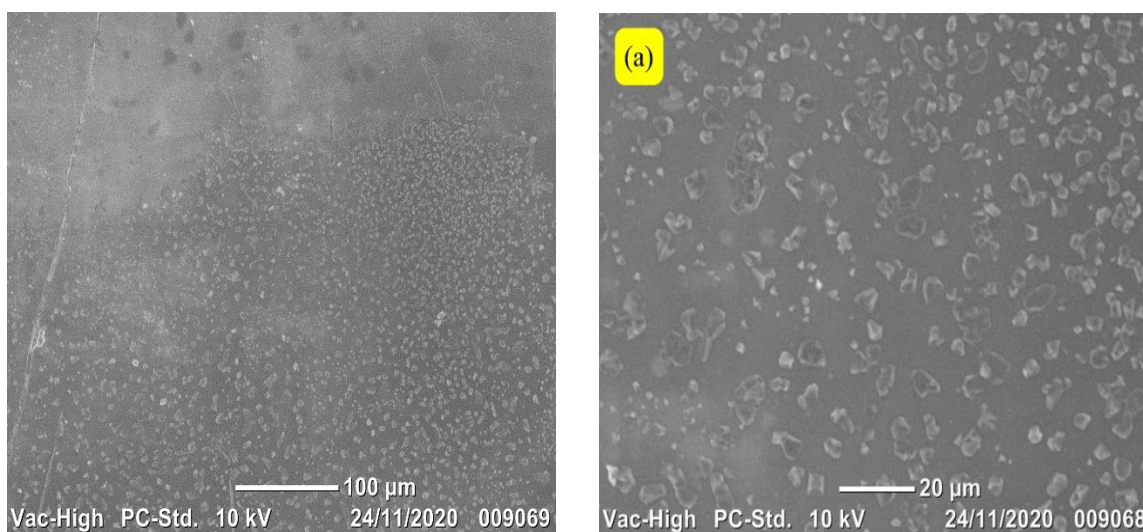


Figure 23 : a : image MEB d'une couche du polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque], b : agrandissement de la partie immergée de l'image a.

Après l'insertion d'argent par complexation des ions Ag^+ dans le film polymère par immersion du substrat FTO/verre modifié par une couche de polymère et électro réduction du complexe polymère-Ag pour précipiter l'argent, l'image MEB du matériau composite présente une morphologie globulaire plus concentrée avec des tailles de grains variables et réparties sur l'ensemble de la surface. Les points lumineux observés indiquent la présence de microparticules d'argent (figure 24 a). L'agrandissement d'une partie de l'échantillon montre clairement la présence d'agrégat brillant attribué aux microparticules d'argent.

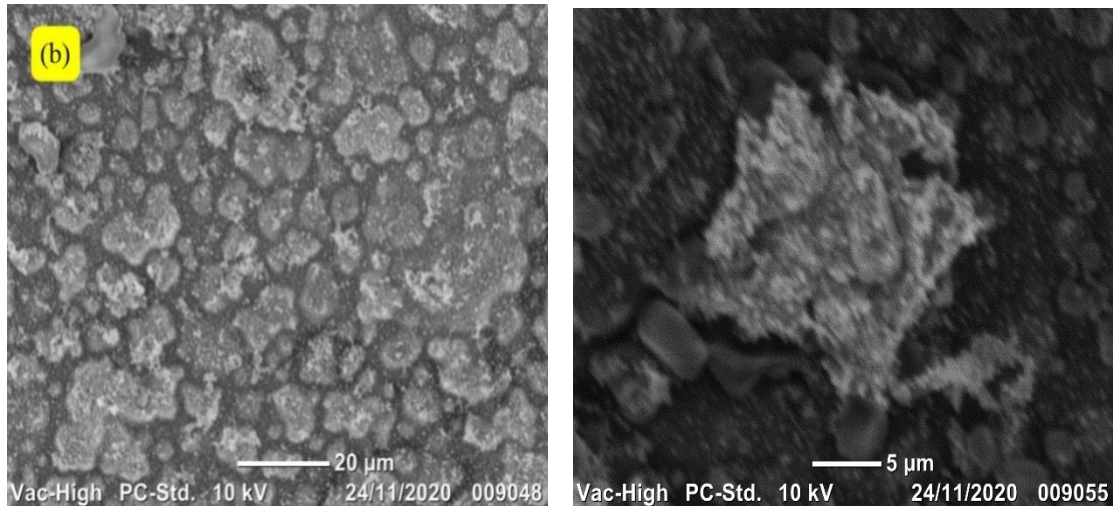


Figure 24 : a : image MEB d'une couche du polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] contenant des microparticules d'argent, b : agrandissement d'une partie de l'image a.

La caractérisation du matériau composite polymère-argent par la technique de fluorescence aux rayons X nous a permis de confirmer la présence de l'argent dans l'échantillon analysé. En effet, on constate bien sur le spectre XRF présenté dans la figure 25, la présence du pic de l'argent. Ce spectre est similaire à celui de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) [7].

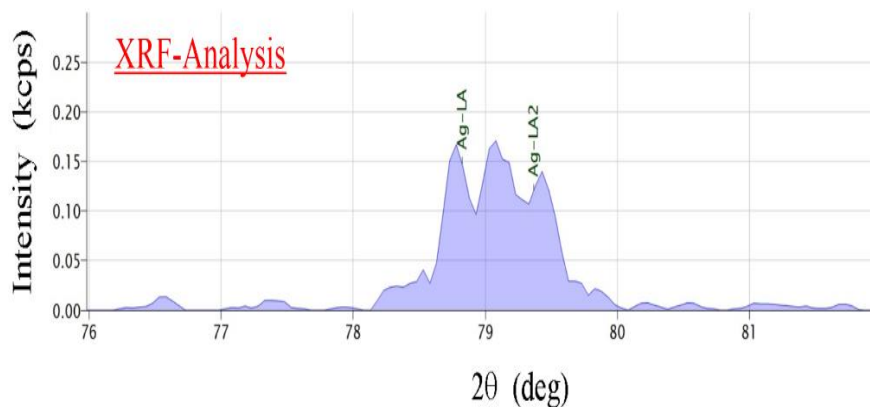


Figure 25 : Spectre XRF du matériau composite polymère-argent

III-5-3-b Matériaux composites déposé sur électrode de carbone vitreux

Comme dans le cas du substrat FTO, nous avons préparé les échantillons sur l'électrode de carbone vitreux de la même manière.

Sur la figure 26 est présentée l'image MEB d'une couche de polymère déposé sur une surface d'une électrode de carbone vitreux. Un recouvrement uniforme de la surface de l'électrode a été observé avec une morphologie différente par rapport à celle formé sur le substrat d'ITO.

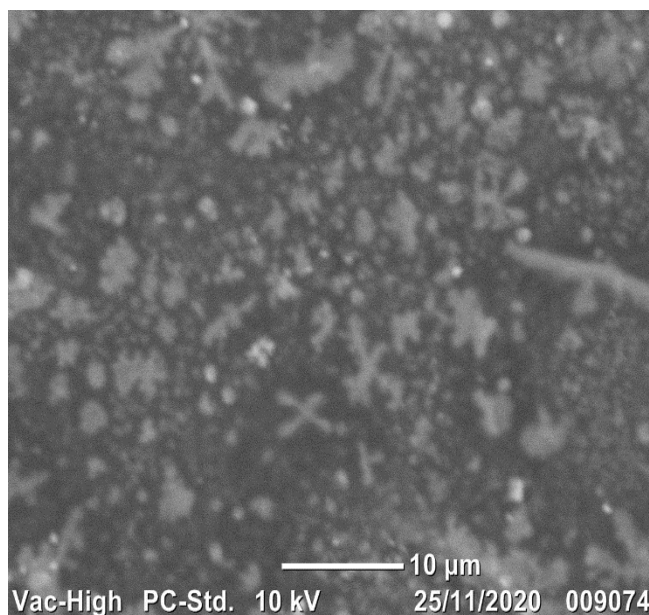


Figure 26 : image MEB d'une couche de polymère sur électrode de carbone vitreux.

Concernant le matériau composite polymère-argent, deux échantillons ont été préparés. Le premier avec un film de polymère déposé après passage d'une charge de 50 mC et le second après passage de 200 mC. Les images MEB correspondantes sont montrées sur la figure 27.

L'image MEB du composite polymère (charge passée 50 mC) et argent présenté sur la figure 4 a se caractérise par la présence des agrégats brillants d'argent avec des tailles de quelques microns répartis sur toute la surface de l'électrode. Par contre, celle du composite préparé à partir du film plus épais (charge passée 200 mC) présente une accumulation des agrégats d'argent plus dense sur toute la surface de l'électrode de carbone vitreux avec une répartition aussi uniforme.

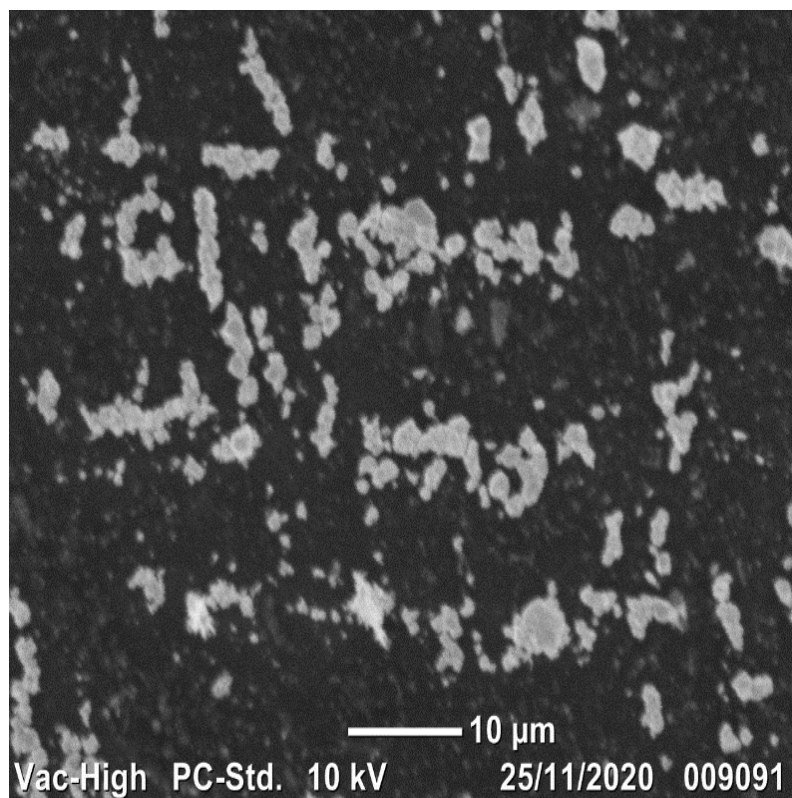
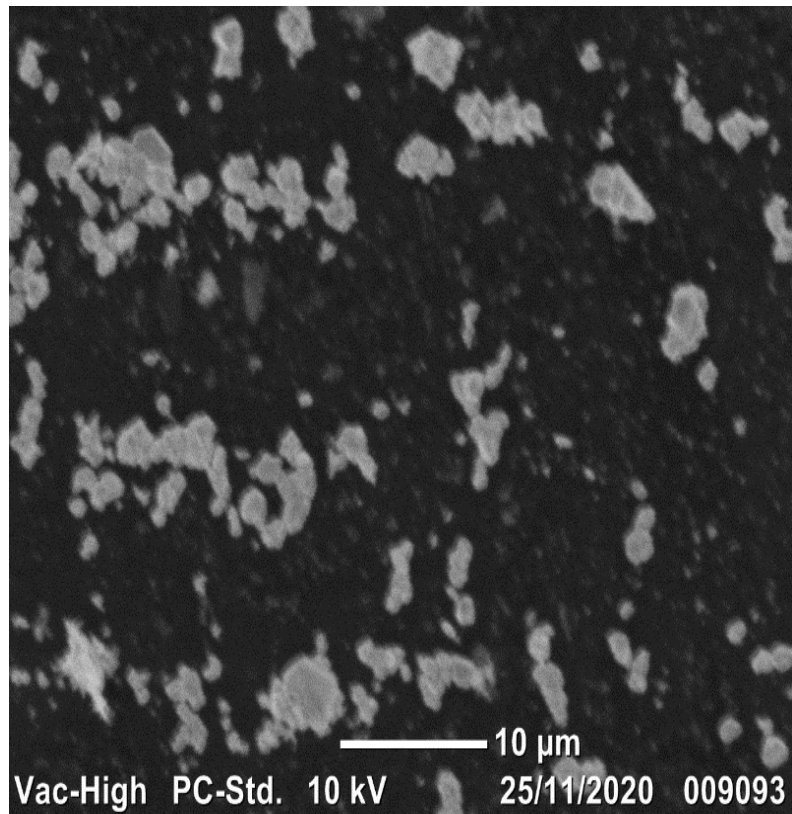


Figure 27 : image MEB des composites polymère-argent. A : charge passée pour le dépôt du film de polymère 50 mC, b : charge passée pour le dépôt du film de polymère 200 mC.

L'image d'un agrégat d'argent présenté sur la figure 28 montre clairement l'accumulation et la formation d'agglomérat sous une forme similaire à celle d'une rose de sable.

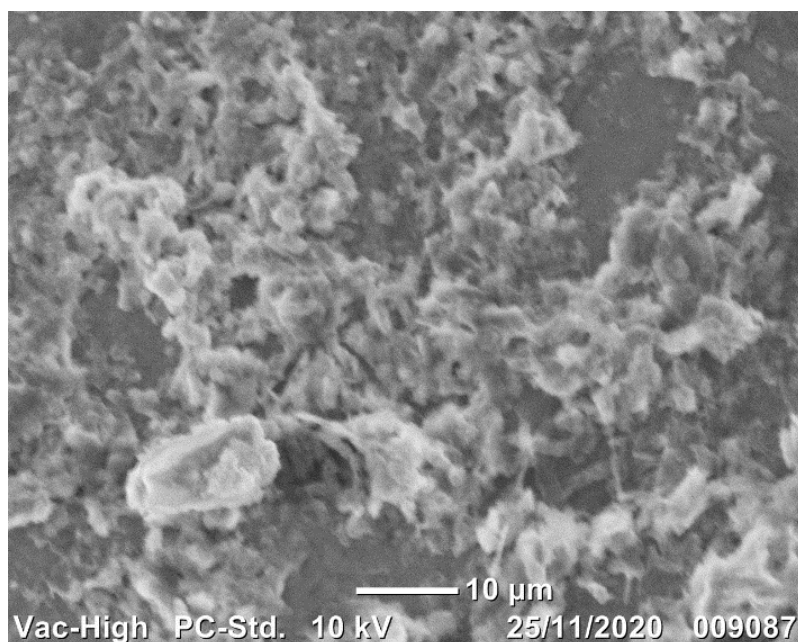


Figure 28 : image MEB de microparticules d'argent sous forme d'un agglomérat inséré dans le film de polymère.

III-5-4 Microscopie à force atomique

Pour mieux s'informer sur l'état de surface du polymère et du composite, nous avons utilisé la microscopie à force atomique. Comme électrode de base, nous avons choisi le substrat FTO/verre et l'électrode de carbone vitreux.

III-5-4-a Matériaux composite déposé sur substrat FTO

On observe que l'image AFM, illustrée sur la figure 29, prise à partir d'une partie du film polymère déposé sur un substrat FTO/Verre adopte une forme pyramidale avec une base carrée et triangulaire d'une hauteur de 1,25 μm et une rugosité de 157,028 nm.

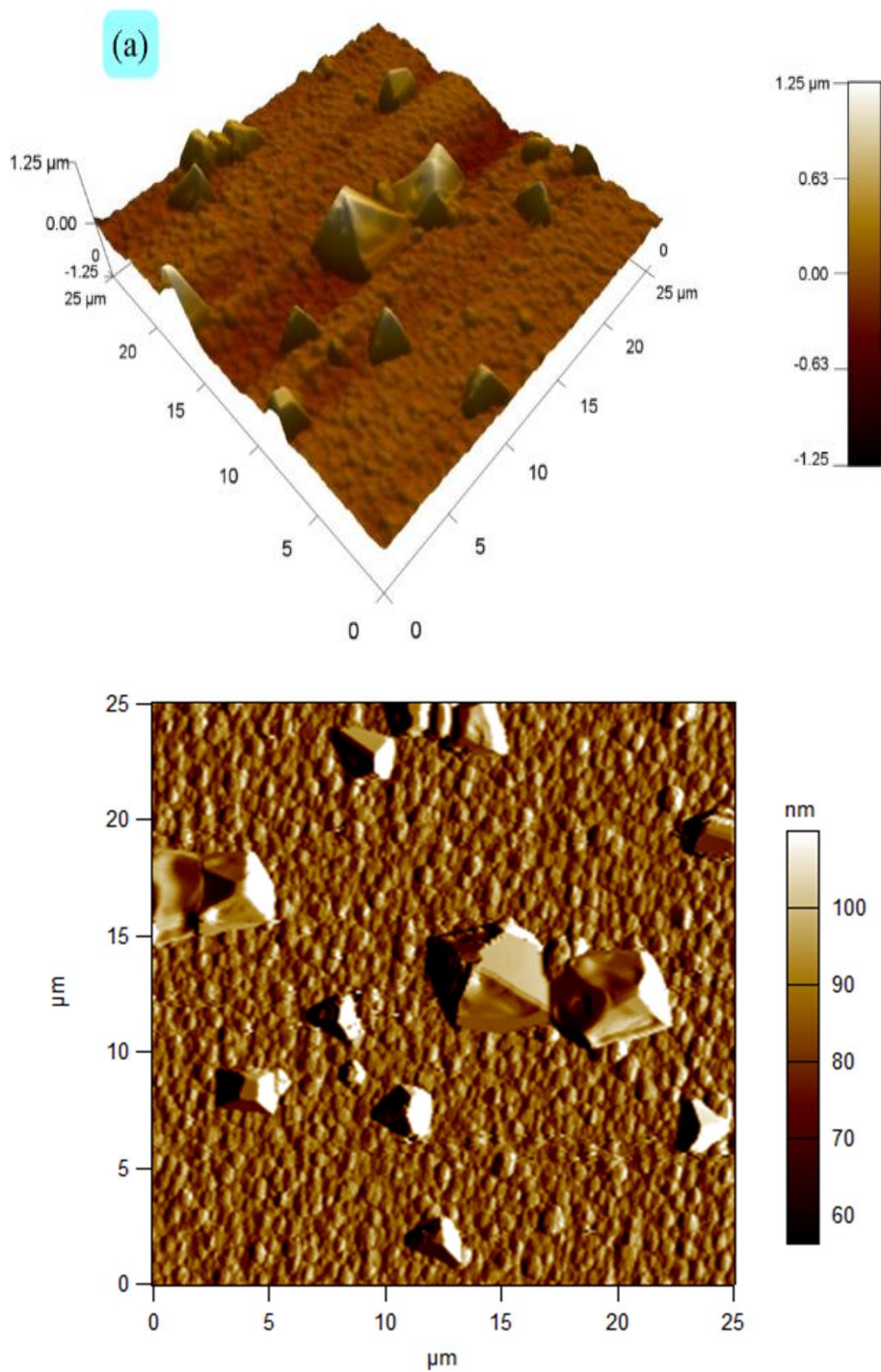


Figure 29:(a) image AFM en 3 D du film de polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé sur le substrat FTO. (b) Image en 2 D du même échantillon.

Après insertion de microparticules d'argent dans le film polymère par immersion de l'électrode dans une solution de nitrate d'argent pendant 30 minutes et réduction

électrochimique à 0,35 V, on observe une nette modification de la surface du matériau, figure 30, due au revêtement des pyramides avec des particules d'argent. Ceci est confirmé par l'augmentation de la hauteur du substrat qui passe de 1,25 à 2 μm . Sa rugosité est de l'ordre de 349,462 nm.

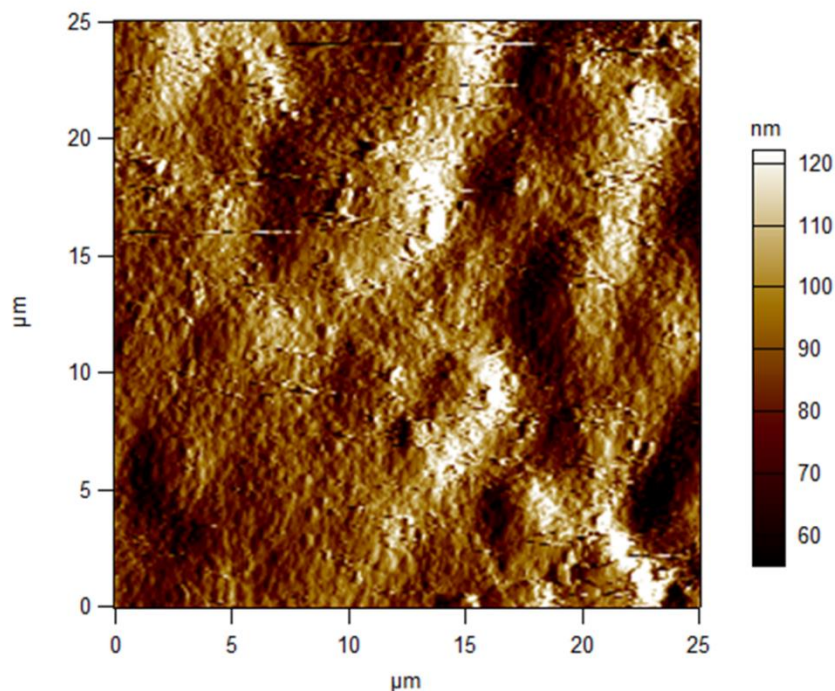


Figure 30: (a) image AFM en 3 D du matériau composite à base d'un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé sur le substrat FTO. (b) Image en 2 D du même échantillon.

III-5-4-b Matériaux composites déposé sur électrode de carbone vitreux

Les échantillons analysés par la microscopie électronique à balayage sont aussi caractérisés par technique de la fluorescence aux rayons X. Les images obtenues sont présentées dans les figures 31 et 32.

Les images en 3 D et 2 D de l'échantillon polymère déposé sur l'électrode de carbone vitreux présente aussi une forme pyramidale avec une base carrée et triangulaire d'une hauteur de 301,69nm et une rugosité de 21 nm (figure 31). Par comparaison à l'échantillon obtenu sur le substrat FTO, on constate une nette diminution de la rugosité et de l'épaisseur de la couche du film de polymère

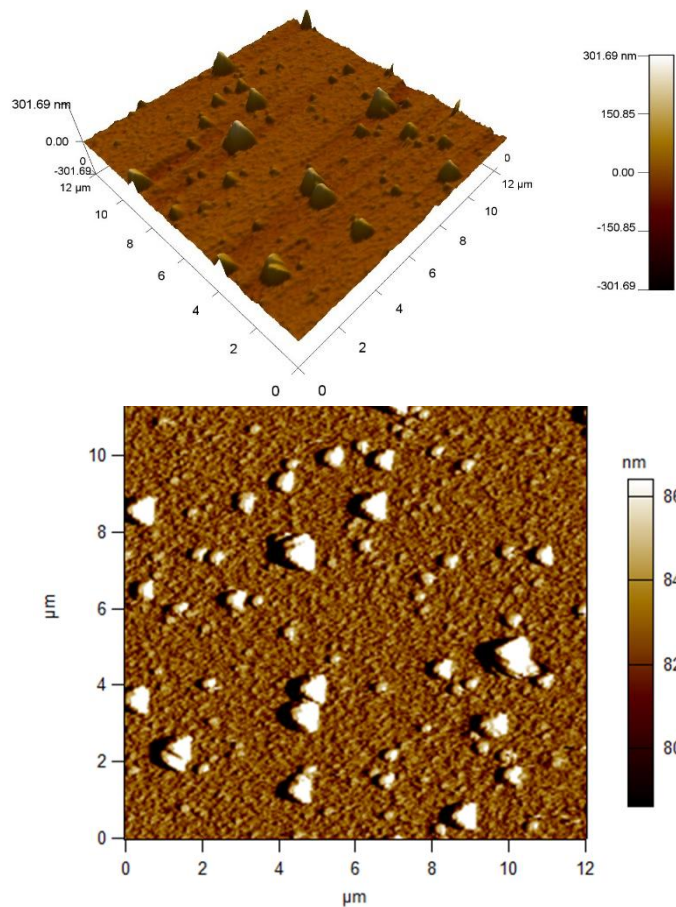


Figure 31 : (a) image AFM en 3 D du matériau composite à base d'un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé sur l'électrode de carbone vitreux. (b) Image en 2 D du même échantillon.

Après insertion des particules d'argent dans le film de polymère, Les images XRF en 3D et 2D, se caractérise par une modification de la surface du matériau composite, due au revêtement des pyramides avec des particules d'argent (figure 32). On constate aussi une diminution de la rugosité et de la hauteur du substrat. Elles sont de l'ordre de 11,768 nm et 182,92 nm.

Contrairement aux échantillons déposés sur le substrat FTO ou la hauteur et la rugosité du substrat augmente après incorporation de l'argent dans le film de polymère, Ces dernières diminuent dans le cas du carbone vitreux. Il paraît que la nature du matériau d'électrode influe sur la surface du matériau composite.

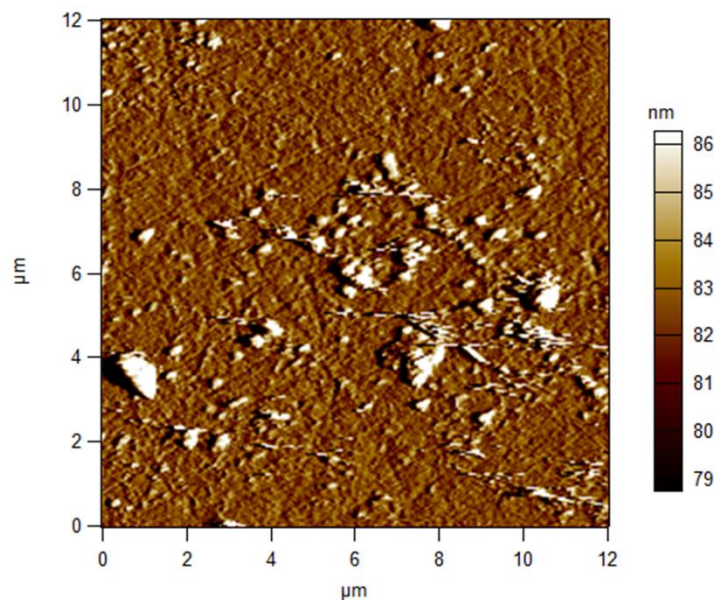
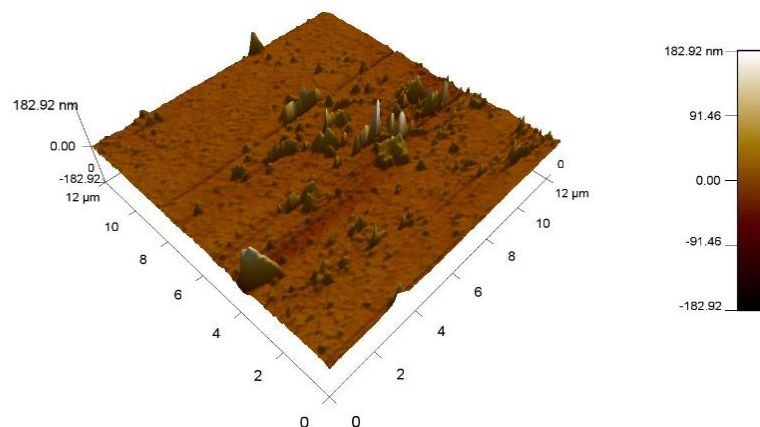


Figure 32: (a) image AFM en 3 D du matériau composite à base d'un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque]déposé sur le substrat FTO. (b) Image en 2 D du même échantillon.

III-6APPLICATION DU COMPOSITE

Après synthèse et caractérisation du composite polymère-argent, nous avons étudié dans un premier temps ses propriétés optiques pour d'éventuelles applications dans le domaine d'optique et de l'électronique et dans un deuxième temps, dans le domaine de l'électro catalyse et en particulier son activité électro catalytique par rapport à la réduction de l'eau.

III-6-1 Propriétés optiques

L'analyse par la spectroscopie ultra violette permet de nous informer sur les propriétés du matériau composite polymère-argent. Les spectres de transmission de nos échantillons (FTO, polymère sur FTO et après insertion des microparticules d'argent dans le film de polymère) obtenus dans le domaine compris entre 1100 et 300 nm sont regroupés dans la figure 33.

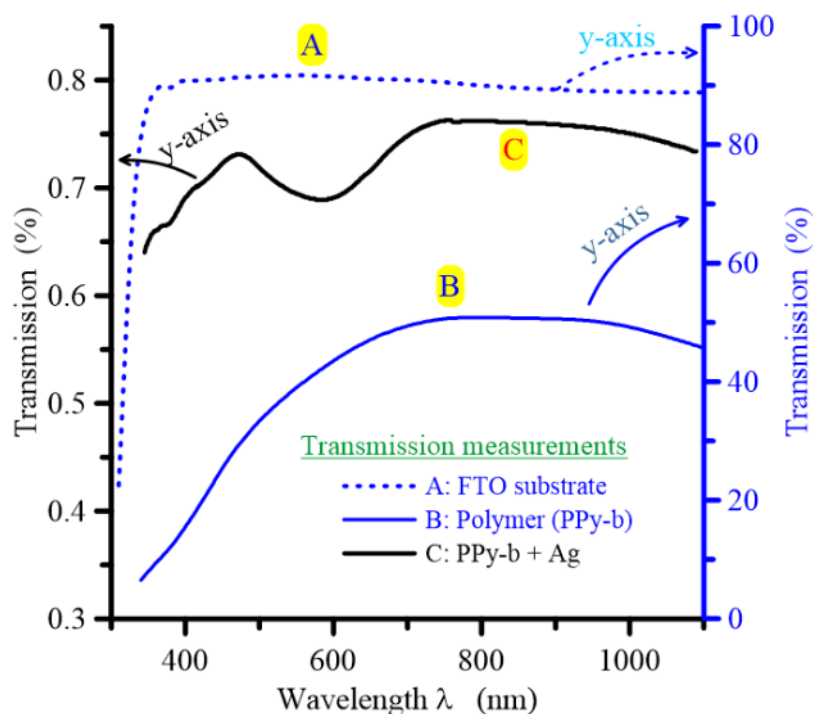


Figure 33: Spectre UV-vis de transmission des échantillons. A: substrat d'FTO; B: Polymère sur FTO; C: Après insertion de l'argent.

Le spectre enregistré du substrat FTO/Verre, (figure 33 A) dont l'axe des ordonnées est à droite, montre au départ ($\lambda=300$ nm), un taux de transmission quasiment nul pour atteindre 90% à partir de $\lambda=330$ nm et reste constante dans toute la gamme étudiée. L'allure du spectre obtenu est due à la bande interdite du FTO [8].

Le spectre de transmission du substrat FTO modifié par couche du polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque] d'épaisseur 385 nm est complètement différent (figure 33 B) avec son axe y étant toujours à droite. Il affiche un taux de transmission d'environ 50% dans la gamme de longueurs d'onde λ comprise entre 700 et 950 nm. Après l'insertion des particules d'argent dans le film de polymère poly[acide 4-

(pyrrol-1-yl)méthylbenzoïque] déposé sur le substrat FTO, le spectre enregistré, (figure 33 C) dont l'axe des ordonnées est à gauche, affiche de nouvelles bandes d'absorption d'énergie, le premier à $\lambda=500$ nm et le second à $\lambda= 700$ nm. Une nette réduction du taux de transmission a été observée (de 40 à 0,7%).

III-6-2 Diodes Electroniques

La caractéristique $I(V)$ du dispositif à base du composite (Polymère-Ag) déposé sur le substrat FTO a été mesurée. Il faut mentionner qu'il n'y a pas eu de dépôt de contacts électriques et que les mesures ont été effectuées directement sur l'échantillon, que ce soit sur le substrat ou sur les faces polymères. L'allure de la courbe obtenue, représentée sur la figure 34, correspond à celle d'une diode. La valeur de la tension de seuil qui est déterminée par extrapolation de la partie linéaire (1er quadrant de la caractéristique) est estimée au potentiel théorique $V_{th} = 0,214$ V.

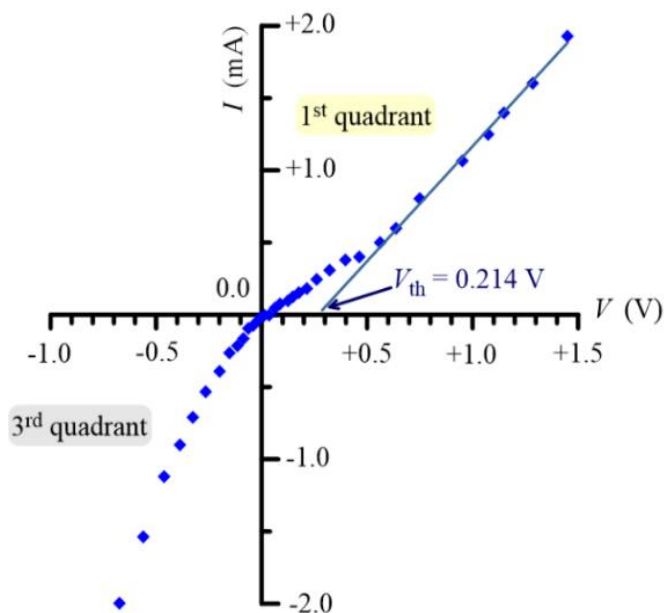


Figure 34: Caractéristique $I(V)$ du matériau composite (Polymère-argent)/FTO.

Le courant de saturation inverse d'une telle configuration a également été déterminé en utilisant la caractéristique $I(V)$ sur une échelle semi-logarithmique (3ème quadrant). Ceci est illustré sur la figure 35. L'extrapolation de la partie linéaire à $V = 0$ donne un courant de saturation inverse $I_s = 0,22$ mA. Ces paramètres (V_{th} et I_s) sont très appropriés pour les applications électroniques de faible puissance [9].

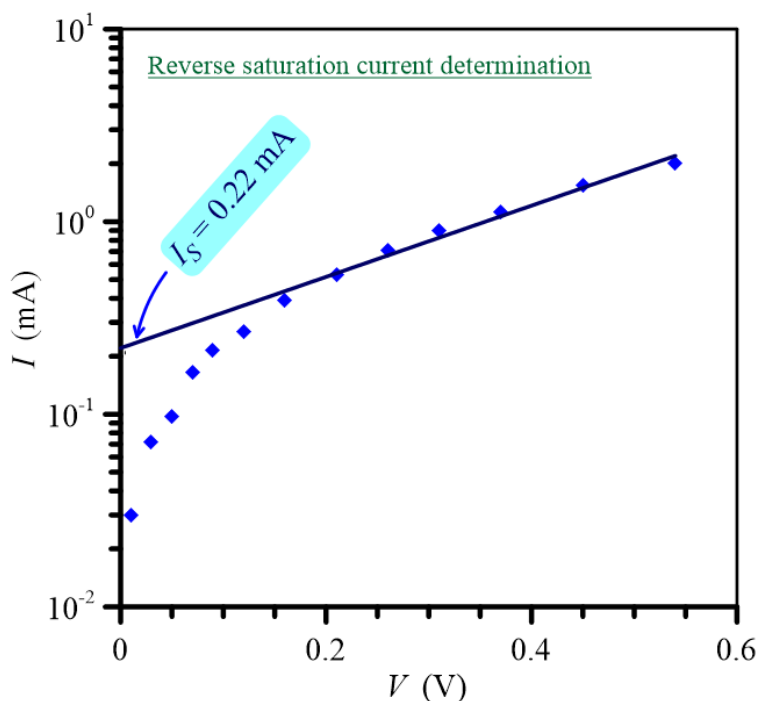


Figure 35: Courant de saturation inverse du composite (polymère-Ag)/FTO.

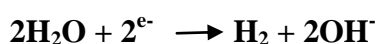
III-6-3 Réduction électrocatalytique de l'eau

Afin de voir les propriétés électrocatalytiques du matériau composite poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque]-Argent, nous avons testé la réduction de l'eau en milieu neutre en présence de NaNO_3 0,1 M et en milieu basique en présence 0,1 M en NaOH , sur les électrodes à savoir :

- Electrode FTO nue
- Electrode FTO modifiée par un film de polymère
- Electrode FTO modifiée par un film de polymère et contenant des particules métallique d'argent.

Les différentes courbes obtenues sont représentées dans la figure 32. D'après ces courbes, on constate une nette amélioration du potentiel de dégagement de l'hydrogène après insertion d'argent dans le film de polymère en milieu neutre (figure 32, courbe B) et en milieu basique (figure 32, courbes C et D) par comparaison à l'électrode modifiée par le film de polymère seul (figure 36, courbes A et B). En effet, un gain de potentiel estimé à 350 mV a été observé dans le cas du milieu basique (figure 32, courbe A).

La réaction de réduction de l'eau est présentée comme suit :



Ce résultat montre clairement l'amélioration de l'activité électrocatalytique du matériau composite vis-à-vis de la réduction de l'eau et en particulier en milieu fortement basique.

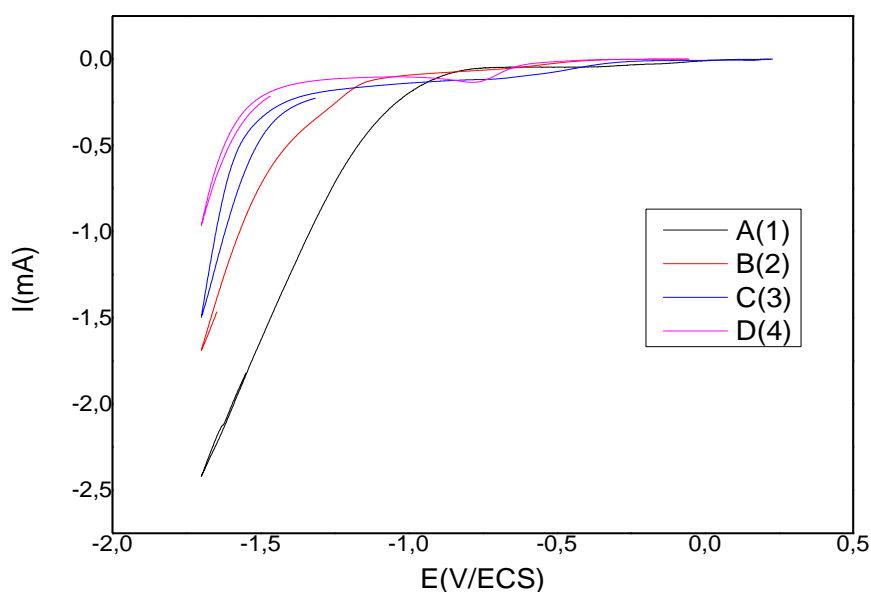


Figure 36 : Voltampérométrie de la réduction de l'eau sur les différentes électrodes.

A:FTO/ polymère -Ag en milieu NaOH; B: FTO/ polymère-Ag en milieu NaNO₃

C :FTO/ polymère en milieu NaOH; D : FTO/ polymère en milieu NaNO₃

III-6-4 Tests de charge-décharge

Selon la littérature, les composites du type polymères conducteurs/argent présentent de bonnes propriétés pour le stockage de l'énergie et en particulier dans le cas des super-condensateurs. Nous avons donc effectué en milieu aqueux 0,1 M en NaNO₃ des tests préliminaires de charge-décharge sur notre matériau composite poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque]-Argent déposé sur l'électrode de platine de diamètre 3mm, pour voir ses performances dans le domaine des super-condensateurs.

Le courant de charge appliqué est de 5μA et celui de décharge est de -5μA. Le domaine de potentiel d'étude est compris entre -0,2 V et 0,7 V.

Les cycles de charge -décharge obtenus de l'électrode nue et celle modifiée par le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque]sont représentés dans la figure 37. D'après ces résultats, on constate une diminution de la durée des cycles charge-décharge après électrodéposition d'une couche de polymère à la surface de l'électrode. Ce résultat est en bon accord avec la littérature. Puisque, le polymère est moins conducteur (semi-conducteur) que l'électrode de platine métallique (métal conducteur).

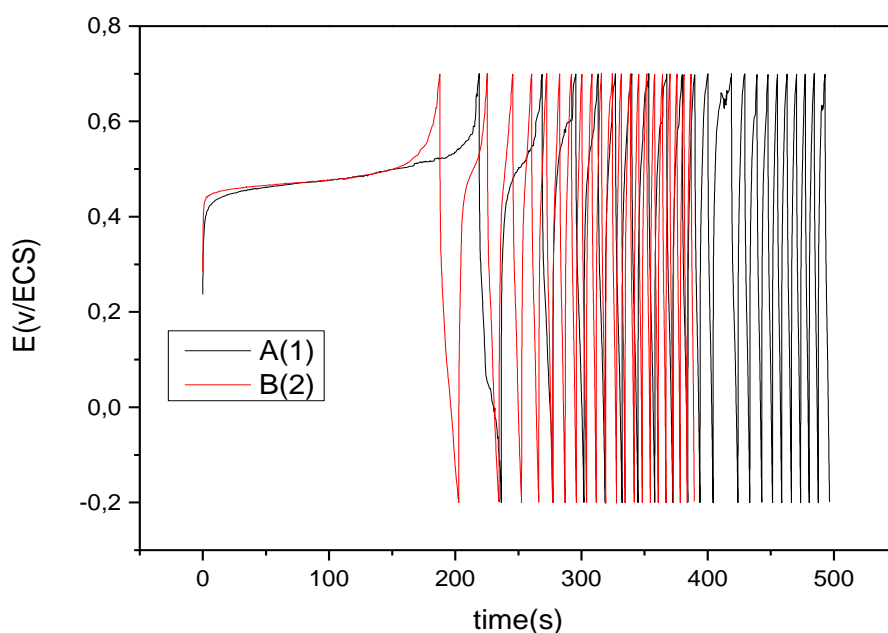


Figure 37 : Courbes de charge-décharge galvanostatique sur électrode. A: électrode de platine ; B : électrode de platine modifiée par le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] déposé avec une charge passée de 2 mC.

Les courbes charges-décharges du matériau composite obtenues après l'insertion de l'argent dans la couche polymérique poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] sont représentées dans la figure 38.

D'après ces courbes, on constate une nette amélioration des temps de charge-décharge du matériau composite par rapport à l'électrode de platine nue et celle modifiée par une couche mince de polymère. A titre d'exemple, pour les 11 cycles charges-décharges, la durée totale est de 800 secondes pour le matériau composite (figure 38, A). Par contre, dans le cas du platine nue, la durée totale ne dépasse pas 500 secondes. Après une deuxième insertion de l'argent dans le film de polymère, la durée totale des 11 cycles atteint 1400 secondes.

Ces résultats montrent bien l'effet important des microparticules d'argent sur les cycles de charges-décharges, malgré la très faible quantité d'argent inséré dans le film de polymère ne dépassant quelques microgrammes. Par conséquent, ce matériau peut être testé dans le domaine des super-condensateurs.

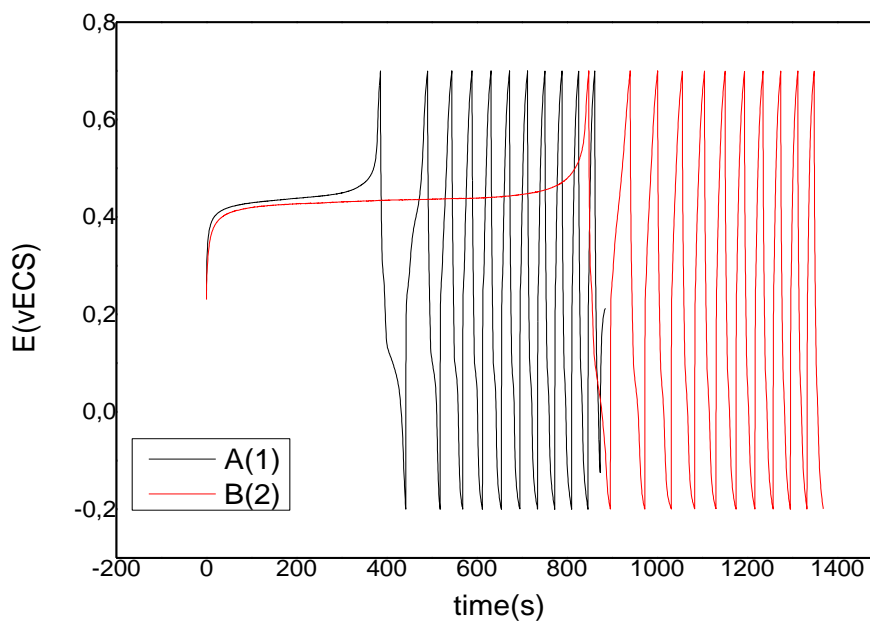


Figure 38 : Courbes de charge-décharge galvanostatique du matériau composite (platine/polymère-Ag). A :après la 1^{ère} insertion d'argent dans le film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl)benzoïque] par immersion-électro réduction,B :après la seconde insertion d'argent.

REFERENCES

- [1] O. Stéphan, M. Carrier, M. L. Bail, A. Deronzier et J-C. Moutet, *Ion binding by poly [4-(pyrrol-1-ylmethyl)benzoic acid] thin films*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91 (1995) **1241-1246**. <https://doi.org/10.1039/FT9959101241>
- [2] K. Ghanbari, *Silver Nanoparticles Dispersed in Polypyrrole Matrixes Coated on Glassy Carbon Electrode as a Nitrate Sensor*, Anal. Bioanal. Electrochem., 5,(2013) 46-58. <https://www.magiran.com/p1351727>
- [3] N. Hakimi, A. Zouaoui, F.Z. Satour, A. Sahari, A. Zegadi, *Electrochemical Synthesis and Properties of the Composite Material ITO/Polypyrrole-Benzoic: Cobalt for Electronic Storage Applications*, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 30(2020)330-336. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01191-3>
- [4] Y. Yan, M. Zhang, CH. Moon, HC. Su, NV Myung, ED. Haberer, *Viral-templated gold/polypyrrole nanopeapods for an ammonia gas sensor*. Nanotechnology, 27(2016) 325502. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/32/325502>
- [5] N.C.T. Martins, T. Moura Silva, M.F. Montemor, J.C.S. Fernandes, M.G.S. Ferreira, *Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6*. Electrochimica Acta, 53 (2008) 4754-4763. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.059>
- [6] I. Chikouche, A. Sahari, A. Zouaoui, S Tingry, *Enhancement of electric properties of polypyrrole by copper electrodeposition*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 93(6) (2015) 1076-1080. <https://doi.org/10.1002/cjce.22197>
- [7] M.B. González, L.I. Brugnioni, M.E. Vela, S.B. Saidman, *Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesized in salicylate solutions*, Electrochim. Acta, 102 (2013) 66-71. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.116>
- [8] O.S. Elsherif, G.E.A. Muftah, O. Abubaker, I.M. Dharmadasa, *Structural, optical and electrical properties of SnO₂:F thin films deposited by spray pyrolysis for application in thin film solar cells*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27(2016)12280-12286. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5206-x>
- [9] B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, *Preparation and properties of the composite materials silicon/polypyrrole-copper for electronic devices applications*, Mater. Sci. Semicond. Proc., 27 (2014) 689-694. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.027>

CONCLUSION GENERALE

Ce travail réalisé dans le cadre de la préparation de la thèse de Doctorat nous a permis d'étudier, de caractériser et d'élaborer un nouveau matériau composite à base d'une électrode de platine ou d'un substrat FTO modifiée par un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque] et contenant des microparticules d'argent, pour d'éventuelles applications dans le domaine de l'optoélectronique de l'électro catalyse et des super-condensateur,

Les points saillants de cette étude sont comme suit :

- Etude électrochimique préliminaire des ions d'argent en milieu aqueux sur une électrode de platine et sur un substrat d'FTO, suivi de l'effet de certains paramètres (pH, concentration du milieu, vitesse de balayage et quantité de charge passée en réduction pour le dépôt de l'argent.
- Etude du comportement et de l'électro polymérisation du monomère acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque en milieu acétonitrile.
- Electrodéposition d'un film de polymère poly [acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque] à la surface de l'électrode.
- Etude de la formation et de l'insertion des particules d'argent dans le film de polymère par complexation des ions Ag^+ par le groupement carboxylique COOH présent dans le squelette du pyrrole suivi de son électro réduction à potentiel imposé pour précipiter l'argent sous forme de microparticules métalliques.
- Caractérisation du matériau composite polymère-Ag par les différentes techniques d'analyses électrochimiques (voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique), spectroscopiques (ultra-violet visible) et de surface (MEB, AFM et XRF).
- Tests d'application du matériau composite pour les diodes électroniques, la réduction électro catalytique de l'eau et les tests des cycles de charge-décharge.

Les résultats d'analyse effectués au cours de ce travail ont montré la possibilité d'élaborer le matériau composite poly[acide 4-(pyrrol-1-ylméthyl) benzoïque]-argent par une nouvelle technique simple et efficace, à savoir, la complexation-électro réduction. L'argent inséré dans le fil de polymère est sous forme de microparticules métalliques de tailles en micromètres répartis d'une façon uniforme sur toute la surface de l'électrode.

Ce matériau composite polymère-argent élaboré présente de bonnes propriétés électriques, optiques et électro catalytique et ce malgré la très faible quantité d'argent inséré dans le film de polymère ne dépassant pas quelques microgrammes.

Pour la continuité de ce travail de recherche et comme perspectives, on peut envisager l'élaboration de composite polymère-argent à grande surface et leur application dans le domaine de l'électro catalyse pour la synthèse de substrats organiques, le stockage de l'énergie comme super-condensateurs et les capteurs électrochimiques pour la détection du glucose, de l'eau oxygéné, l'ammoniac...etc.

Résumé: Ce travail de thèse concerne l'élaboration par voie électrochimique d'un nouveau matériau composite à base d'un film de polymère (poly[4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]) et de microparticules d'argent métallique déposé sur la surface d'une électrode de platine et d'FTO. Le dépôt du film polymère sur la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique à potentiel imposé du monomère en milieu acétonitrile. L'incorporation de microparticules d'argent a été réalisée en immergeant l'électrode modifiée dans une solution de nitrate d'argent pour complexer les ions Ag^+ avec le groupe carboxylique COOH présent dans le squelette du polymère, suivie d'une réduction électrochimique du complexe pour précipiter l'argent sous la forme de microparticules métalliques dans le film polymère. La caractérisation du matériau composite a été effectuée par les différentes techniques électrochimiques, spectroscopiques et morphologiques. Le matériau composite ainsi obtenu est prometteur dans des applications dans des domaines d'optoélectroniques et d'électro catalyse.

Mots clés: matériau composite, polypyrrole fonctionnalisé, électro polymérisation, microparticules d'argent

Abstract : This thesis work concerns the electrochemical development of a new composite material based on a polymer film (poly[4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic]) and metallic silver micro particles deposited on the surface of a platinum electrode and FTO. The deposition of the polymer film on the surface of the electrode is obtained by electrochemical oxidation at imposed potential of the monomer in an acetonitrile medium. The incorporation of silver micro particles was achieved by immersing the modified electrode in a silver nitrate solution to complex Ag^+ ions with the COOH carboxylic group present in the polymer backbone, followed by electrochemical reduction of the complex. to precipitate silver in the form of metal micro particles in the polymer film. The characterization of the composite material was carried out using different electrochemical, spectroscopic and surface analysis techniques. The composite material thus obtained has good electrical, optical and catalytic properties.

Keywords : Composite material, Function alized polypyrrole, Electro polymerization, Silver micro particles

ملخص : تتعلق هذه الأطروحة بالتحضير الكهروكيميائي لمادة مركبة جديدة تعتمد على فيلم بوليمر (بولي[4-(بيرول-1-ميثيل) بنزويك]) وجسيمات فضية معدنية دقيقة مترسبة على سطح قطب كهربائي من البلاتين و FTO. يتم الحصول على ترسب طبقة البوليمر على سطح القطب عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية للمونومير عند كمون ثابت في وسط الأسيتونيتريول. تم تحقيق دمج الجسيمات الدقيقة الفضية عن طريق غمر القطب الكهربائي المعدل في محلول نترات الفضة لتكوين مركب بين أيونات Ag^+ و مجموعة COOH الكربوكسيلية الموجودة في العمود الفقري للبوليمر، يليه الاختزال الكهروكيميائي للمجمع لترسيب الفضة في شكل جسيمات معدنية دقيقة داخل فيلم البوليمر. تم إجراء توصيف المادة المركبة باستخدام تقنيات التحليل الكهروكيميائية والطيفية والسطحية المختلفة. تتمتع المادة المركبة التي تم الحصول عليها بخصائص كهربائية وبصرية وحفازة جيدة.

كلمات مفتاحية: مادة مركبة، بولي بيرول وظيفي، بلمرة كهربائية، فضة