



Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

Présenté par

M^{elle} ADJOU Zoulikha & M^{elle} SAADI Soraya

Pour l'obtention du Diplôme de Master
en
Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

Synthèse et caractérisation des copolymères conducteurs ((PPy_{SDS} /PPy) et (PANI/ PPy)) déposés sur un substrat en papier. Application à l'oxydation des sulfites et à la réduction des nitrates.

Soutenu le : 30 / 06 / 2016

Devant le jury composé de :

Mr MAKHLOUFI Laid	Professeur à l'Université A.MIRA, Bejaia	Président
M ^{elle} AITOUT Razika	Professeur à l'Université A.MIRA, Bejaia	Examinatrice
M ^{me} OUKIL Dahbia	Maitre de conférences A à l'Université A.MIRA, Bejaia	Encadreur

REMERCIEMENTS

Grâce à Dieu ce mémoire a été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles notre travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie, de Corrosion et de Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), du département de génie des procédés, la faculté de technologie de l'Université A/MIRA de Bejaia.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à M^{me}D. OUKIL, docteur à l'université de Bejaia, de nous avoir encadré tout au long de notre travail. Les conseils, les critiques et le soutien toujours enrichissants que nous avons eus lors du travail de recherche et pendant la rédaction.

Nous remercions Mr L.MAKHLOUFI, professeur à l'université de Bejaia de nous avoir accueilli dans son laboratoire, et d'avoir accepté d'examiner ce travail en nous faisant l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nos vifs remerciements vont également à M^{elle} R. AITOUT, professeur à l'université de Bejaia, pour ses conseils et sa grande culture scientifique, et l'honneur qu'elle nous a fait en faisant partie du jury.

Nous remercions ainsi M^{elle} H.Ouezna pour son aide, et pour son soutien moral le long de notre travail.

Nous ne pouvons manquer surtout pas de remercier tous nos camarades du laboratoire pour leur amitié et leur aide que nous n'oublierons jamais.

Un grand merci à nos parents, pour leur soutien constant, leur présence et la confiance dont ils ont fait preuve.

Dédicaces

Ce mémoire est dédié à :

Mes parents que dieu leur offre une longue vie.

Mes chers frères : Nabil et sa femme Hayette, Nassim, Akli, Sofiane.

Mes sœurs Sonia et son marié khodir, yasmine.

Ma promotrice madame oukil.

Ma binôme Zoulikha et tout sa famille

Mes amies : Kami, Tinhinan, Naoual.

Soraya

Dédicaces

Ce mémoire est dédié à :

Mes parents que dieu leur offre une longue vie.

Mes chers frères : Massoud et sa femme, Akli et sa femme

Mes sœurs et leur belle famille

Ma promotrice madame oukil.

Ma binôme Soraya et tout sa famille

Mes amis : Halim, Amirouche, Hassan, Habib.

Mes amies : Kami, Adada, Rouza, safia.

Zoulikha

Liste des Figures

Liste des figures

Chapitre I : Recherche bibliographique résultats et discussions

Figure I-1 : Conductivité électrique de certains métaux

Figure I-2 : Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère organique conducteur.

Figure I-3 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteur et conducteur

Figure I-4 : Réaction de polymérisation chimique du pyrrole.

Figure I-5 : Mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole

Figure I-6 : Structure chimique de dodécylsulfate de sodium (SDS)

Figure I-7 : Représentation d'un tensioactif

Figure I-8 : Formation du cation radical de l'aniline

Figure I-9 : Couplage de deux cations-radicaux.

Figure I-10 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

Figure I-11 : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline (Terminaison)

Figure I-12 : La réaction de polymérisation chimique de l'Aniline

Figure I-13 : Formule chimique de nitrate (NO_3^-)

Figure I-14 : Structure de sulfite de sodium

Chapitre II : Conditions et méthodes expérimentales

Figure II-1 : Schéma de la cellule électrochimique

Figure II-2 : Support en papier utilisé comme électrode de travail. (a) Avant polymérisation, (b) Après polymérisation

Figure II-3 : Electrode auxiliaire utilisée

Figure II-4 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.

Figure II-5 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé (AUTOLAB).

Figure II-6 : Voltammétrie linéaire (a) et voltammétrie cyclique (b).

Figure II-7 : Allure générale d'un voltamogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques

Figure II-8 : Chronopotentiogramme de l'électrodéposition d'un film de polymère

Figure II-9 : Principe d'une mesure d'impédance électrochimique

Figure II-10 : (a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique Schéma de Randles et (b) Diagramme d'impédance schématique d'un polymère conducteur en situation bloquante.

Figure II-11 : Appareil MEB utilisé

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III-1 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode PPy/Papier dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 20mV/s

Figure III-2 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/Papier dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 50mV/s pour 50 cycles.

Figure III-3 : Diagramme d'impédance enregistré sur l'électrode PPy/Papier au potentiel de polarisation de 0 mV dans une solution $0.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Figure III- 4 : Voltampérogrammes cycliques dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 50mV/s, des films PPy/Papier obtenus à différents temps de diffusion.

Figure III- 5 : 10^{èmes} Voltampérogrammes cycliques dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 50mV/s, des films PPy/Papier obtenus à différents temps de polymérisation, à $t_D=30 \text{ mn}$, $T= 5^\circ\text{C}$, $C_{\text{pyr}}= 0,1\text{M}$.

Figure III-6 : Diagrammes d'impédance des films de PPy/Papier, obtenus à différents temps de polymérisation, dans le milieu H_2SO_4 0,5 M à 0 mV/ESS.

Figure III-7 : Courbes courant-potentiel (10^{èmes} cycles) des films PPy (synthétisés à différentes concentrations du pyrrole, $t_D = 30 \text{ mn}$, $t_p= 180 \text{ mn}$, $T= 5^\circ\text{C}$) dans H_2SO_4 0,5 M à 50mV/s.

Figure III-8 : Courbes courant-potentiel (10^{èmes} cycles) des films PPy (synthétisés à différentes 0,5 M en pyrrole, $t_D = 30 \text{ mn}$, $t_p= 180 \text{ mn}$ et à différentes températures) dans H_2SO_4 0,5 M à 50mV/s.

Figure III-9 : Diagrammes d'impédance des films PPy/Papier, obtenus à différentes températures de polymérisation, dans le milieu H_2SO_4 0,5 M à 0 mV/ESS.

Figure III-10 : (a) Photographie MEB du papier cellulosique. (b) Spectre EDX du papier cellulosique

Figure III-11 : Photographies MEB (à deux grossissements) du film PPy déposé sur le papier à 5°C à $t_p = 3\text{h}$, $t_D = 30 \text{ mn}$ et à 0,5M en pyrrole

Figure III-12 : Spectre EDX du film PPy/papier

Figure III-13: Voltampérogrammes cycliques d'électrodéposition de PPy sur l'électrode PPy/Papier dans une solution de SDS 0,1M et du pyrrole 0,1M, $v=10\text{mV/s}$.

Figure III-14: Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy_{SDS} /PPy/Papier à 50mV/s pour 40 cycles dans H_2SO_4 0,5M.

Figure III-15 : Photographies MEB correspondant au film PPy_{SDS} /PPy

Figure III-16 : Spectre EDX du film PPy_{SDS} /PPy

Figure III-17 : Voltampérogramme d'électrodéposition de fer sur l'électrode de PPy_{sds}/PPy/Papier. [Fe(NO₃)₃]= 2mM, KCl 0,1M à 2mV/s

Figure III-18 : (a) Photographie MEB du film Fe/PPy_{sds}/PPy. (b) Spectre EDX du film Fe/PPy_{sds}/PPy

Figure III-19 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites sur différentes électrodes. [SO₃²⁻]=5mM, [KCl]=0,1M, v=10mV/s.

Figure III-20 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites, à différentes concentrations, sur l'électrode Fe/PPy_{sds}/PPy/Papier.

Figure III-21 : Chronopotentiogrammes de réduction de Cu sur l'électrode PPy_{sds}/PPy/Papier à différents courants imposés

Figure III-22 : Voltampérogrammes de réduction des nitrates. [NO₃⁻]=10 mM, KCl 0,1M à 10 mV/s, sur des électrodes de PPy_{sds}/PPy/Papier modifiées avec Cu à différents courants imposés

Figure III-23 : Voltampérogrammes de réduction des nitrates NaNO₃ 10 mM, KCl 0,1M à 10 mV/s, sur des électrodes de PPy_{sds}/PPy/Papier modifiées avec Cu à différents temps de modification

Figure III-24 : (A) Voltampérogrammes de réduction des nitrates à différentes concentrations sur l'électrode Cu/PPy_{sds}/PPy/Papier. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des nitrates.

Figure III-25 : Photographies MEB, à deux grossissements, du film Cu/PPy_{sds}/PPy.

Figure III-26 : Synthèse potentiodynamique de polyaniline sur PPy/Papier à 50 mV/s pour 50 cycles dans H₂SO₄ 0,5M, aniline 0,5 M

Figure III-27: Photographies MEB, à deux grossissements, du film PANI/PPy. PANI synthétisé par voltamétrie cyclique pendant 5 cycles à v = 10 mV/s dans H₂SO₄ 0,5M et aniline 0,5M

Figure III-28: Spectre EDX du film PANI/PPy

Figure III-29 : Voltampérogramme d'électrodéposition de fer sur l'électrode de PANI/PPy/Papier dans le milieu Fe(NO₃)₃ 2 mM, KCl 0,1M, 2 mV/s

Figure III-30: Photographies MEB, à deux grossissements, du film Fe/PANI/PPy. PANI

Figure III-31: Spectre EDX du film Fe/PANI/PPy

Figure III-32 : Voltampérogramme de réduction des nitrates [NO₃⁻]=10 mM V=10 mV/s, n=5cycles.

Figure III-33 :(A) Voltampérogrammes de réduction des nitrates à différentes concentrations sur l'électrode Fe/PANI/PPy/Papier. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des nitrates.

Figure III-34: Courbe d'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PANI/PPy/Papier dans le milieu CuCl_2 0.1M, KCl 0,1M à 2mV/s

Figure III-35: Voltampérogramme d'électrodéposition de cuivre sur l'électrode de PANI/PPy/Papier. $[\text{CuCl}_2]=0.1\text{M}$, KCl 0,1M, $v = 2\text{mV/s}$

Figure III-36 : Voltampérogrammes de réduction des nitrates sur différentes électrodes. $[\text{NaNO}_3]=10\text{mM}$, KCl 0,1M, $v=10\text{mV/s}$.

Figure III-37 : (A) Voltampérogrammes réduction des nitrates à différents concentrations sur l'électrode Cu/PANI/PPy/Papier. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des nitrates.

La liste des abréviations

PC : Les polymères conducteur.

PPy : Polypyrrol.

PANI : Polyanilin.

S/cm : Siemens /centimètre.

SDS: Sodium Dodecyl-Sulfate.

CMC: Concentration Micellaire Critique.

EM : Electrode modifiée.

ET: Electrode de travail.

ER : Electrode de référence.

SIE : La spectroscopie d'impédance électrochimique.

R : une résistance.

R_s : Resistance de l'électrolyte.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

EDX : Analyse par Dispersion d'Energie de rayon X.

R_t : Resistance de transfert de charge.

t_p : temps de polymérisation.

t_d : temps de diffusion.

i_p : courant catalytique.

ESS : Electrode Saturée en sulfate de potassium.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Recherche bibliographique	
I-1 - Généralités sur les polymères.....	3
I-2- Historique des polymères conducteurs.....	3
I-3- Les polymères Conducteurs (PC).....	4
I-4-Principe de dopage	5
I-5-La conductivité des polymères organiques conducteurs.....	6
I-6- Synthèse des polymères conducteurs.....	7
I-6-1- Synthèse par voie chimique.....	7
I-6-2- Synthèse par voie électrochimique.....	8
I-7- Pyrrol et synthèse de polypyrrole.....	8
I-7-1- Polypyrrole.....	8
I-7-2- Synthèse chimique de polypyrrole.....	9
I-7-2-1- Optimisation de la réaction de polymérisation	10
a- Choix de l'agent oxydant.....	10
b- Effet de temps de polymérisation.....	10
c- Effet du temps de polymérisation.....	10
d- Effet du temps de diffusion	10
e- Température de polymérisation.....	10
I-7-3- Synthèse électrochimique de polypyrrole.....	10
I-7-3-1-Electrodéposition de polypyrrole dans le dodycylsulfate de sodium	11
I-8- Polyaniline et synthèse de polyaniline	13
I-8-1- Polyaniline	13
I-8-2- Synthèse électrochimique de la polyaniline	13
I-8-3- Synthèse chimique de polyaniline	14
I-9- Les copolymères	14
I-10- Domaine d'application des polymères conducteurs.....	15
I-11- Dépôts des polymères conducteurs sur des substrats inertes.....	15
I-12- Les électrodes modifiées	15
I-13-1- Types d'électrodes modifiées.....	16
I-13-1-1- Electrodes modifiées par un film métallique	16
I-13-1-2- Electrodes modifiées par un film de polymère.....	16

I-13-1-3- Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules ou des nanoparticules métalliques	16
I-13-2-Application des électrodes modifiées	17
I-14-Réduction électrocatalytique des nitrates	17
I-14-1-Généralités sur les nitrates	17
I-14-2-Détection électrochimique des nitrates	18
I-15- L'oxydation électrocatalytique des sulfites	19
I-15-1- Généralités sur les sulfites	19
I-15-2-Détection électrochimique des sulfites	19

CHAPITRE II : Condition et méthodes expérimentales

II-1-Conditions expérimentales	21
II-1-1-Cellule électrochimique	21
a- Electrode de travail (ET)	21
b- Electrode de référence (ER)	22
c- Electrode auxiliaire (contre électrode) (CE)	22
II-1-2-Préparation des films polymériques	22
a- Préparation de l'électrode PPy/Papier	23
b- Préparation du copolymère PPySDS/PPy	24
c- Préparation du copolymère PANI/PPy.....	24
II-1-3- Modification des copolymères par des particules métalliques	24
a- Electrodeposition du fer	24
b- Electrodeposition du cuivre	24
II-1-4- Les testes électrocatalytiques	25
II-2- Dispositifs électrochimiques utilisés	25
II-3- Techniques de caractérisation électrochimique	26
II-3-1- La voltammétrie cyclique	26
II-3-2- La Chronopotentiométrie	28
II-3-3- Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	29
II-4- Analyse structurale et morphologique de l'électrode de travail	32
II-4-1- Microscopie électronique à balayage (MEB)	32
II-4-2- Analyse par Dispersion d'Energie de rayon X (EDX)	33

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III-1-Synthèse et caractérisation du film PPy déposé sur le papier	34
III-1-1-Déposition de PPy sur du papier par voie oxydative	34
III-1-2-Etude du comportement électrochimique de l'électrode PPy/Papier dans une solution de H ₂ SO ₄ 0.5M	34
III-1-3- Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique	35
III-1-4- Optimisation des conditions de synthèse de PPy sur le papier cellulosique.....	36
a- Le temps de diffusion.....	36
b-Le temps de polymérisation	37
c-Concentration du monomère	38
d-Température de synthèse	39
III-1-5- Caractérisation du film PPy/Papier	40
a- Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX	40
III-2- Synthèse et caractérisation du copolymère PPy _(SDS) /PPy	41
III-2-1- Electrodeposition du PPy sur l'électrode PPy/Papier dans le milieu SDS	41
III-2-2-Caractérisation électrochimique de l'électrode PPy _{SDS} /PPy/Papier	42
III-2-3- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à EDX ...	43
III-2-4-Modification du film PPy _{SDS} /PPy par des particules de fer et application à l'oxydation des sulfites.....	44
a- Electrodeposition du fer sur l'électrode PPy _{SDS} /PPy/Papier	44
b- Caractérisation du film Fe/PPy _{SDS} /PPy par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX	44
c- Application à l'oxydation des sulfites	45
III-2-5-Modification du film PPy _{SDS} /PPy par des particules de cuivre et application à la réduction des nitrates.....	46
a-Effet du courant imposé	47
b-Effet du temps de modification.....	48
b- Effet de la concentration des nitrates	48
III-3-Synthèse et caractérisation du copolymère PANI/PPy	50
III-3-1-Electrodeposition de la polyaniline (PANI) sur l'électrode PPy/Papier	50
III-3-2-Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à EDX	51
III-3-3-Modification du copolymère PANI/PPy par des particules de fer et application à la réduction des nitrates.....	52
a- Electrodeposition du fer sur l'électrode PANI/PPy/Papier	52

b- Caractérisation du film Fe/PANI /PPy par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX.....	53
c - Application à la réduction des nitrates.....	54
III-3-5- Modification du copolymère PANI/PPy par des particules de cuivre et application à la réduction des nitrates.....	55
a- Electrodéposition du cuivre sur l'électrode PANI/PPy/Papier	55
b - Caractérisation du film Cu/PANI/PPy/Papier par microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
c - Application à la réduction des nitrates	56
CONCLUSION	58
Références bibliographiques	

Introduction

Introduction

Les polymères conducteurs (PC) intrinsèques constituent une famille de conducteurs organiques dont les propriétés électriques et mécaniques sont étudiées depuis la fin des années 70. Aujourd'hui, ces matériaux font encore l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. Toutefois jusqu'à maintenant les inconvénients majeurs résidaient dans les difficultés de mise en œuvre et dans leur modeste propriétés mécaniques telle que la flexibilité. Afin de maximiser leur utilisation, les chercheurs se sont concentrés sur la production de matériaux composites en incorporant ou en déposant ces polymères conducteurs sur des supports isolants [1,2]. Le papier et les textiles sont des substrats candidats pour ces matériaux composites en raison de leur flexibilité et de leur résilience. En effet, ces supports flexibles enduits de PC ont une bonne conductivité électrique, des propriétés thermiques et flexibilité approprié pour un certain nombre d'applications comme les dispositifs électroniques flexibles et pliables [3], les matériaux intelligents, les encres électroniques [4], l'électrocatalyse [1,2], les capteurs et les biocapteurs, etc...

Les nouveaux progrès réalisés dans le domaine des polymères conducteurs ont permis de combiner les propriétés désirables de deux ou plusieurs polymères donnant ainsi naissance à un nouveau matériau ayant des caractéristiques meilleures.

La modification, par voie électrochimique, de ces films polymériques par des nanoparticules métalliques tels que (Cu, Fe, Ni, Co, CuO, CoO, ZnO, etc...), améliore la sélectivité de ces matériaux et permet d'obtenir des films plus fonctionnels avec des propriétés catalytiques intéressantes envers un grand nombre de réaction redox, telles que l'oxydation des sulfites et la réduction des nitrates et des nitrites etc...

Dans ce contexte, il nous est apparu intéressant d'élaborer des revêtements composites de polymères et copolymères conducteurs à base de polypyrrole (PPy) et de polyaniline (PANI) sur un substrat inerte et flexible comme le papier. Le principe consiste à déposer un film de polypyrrole sur un support en papier cellulosique, par oxydation chimique en utilisant FeCl_3 comme agent oxydant, et électrodéposer, par-dessus, des films de polyaniline et de polypyrrole dopé par un surfactant (SDS). Les électrodes $\text{PPy}_{\text{SDS}}/\text{PPy}/\text{Papier}$ et $\text{PANI}/\text{PPy}/\text{Papier}$ sont modifiées par des particules de fer et de cuivre afin de tester leur activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation des sulfites et la réduction des nitrates.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres.

Le premier chapitre est relatif à la recherche bibliographique ayant comme but de présenter des généralités sur les polymères conducteurs, les électrodes modifiées, ainsi que l'oxydation électrocatalytique des sulfites et la réduction électrocatalytique des nitrates.

Dans le deuxième chapitre sont présentées les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des électrodes.

Dans le troisième chapitre, on exposera les résultats de la caractérisation électrochimique et morphologique des différents films polymériques synthétisés, ainsi que leurs réponses électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de l'oxydation des sulfites et la réduction des nitrates.

I-1 - Généralités sur les polymères

Les polymères sont des éléments constitués de macromolécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou plusieurs unités de base. Ils sont essentiellement sous forme de matières plastiques, des textiles et caoutchouc synthétique, qui constituent un grand domaine d'application de la chimie organique et occupent une place considérable dans notre vie quotidienne [5]. Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles [6]. Ils sont utilisés comme additifs dans les huiles lubrifiantes dans la fabrication des matières plastiques, peintures et revêtements divers, tissus,...etc [5].

Dans ces dernières années, la conductivité électrique des polymères a attiré beaucoup d'attention à cause de ses propriétés qui sont inhabituelles [7].

I-2- Historique des polymères conducteurs

Le développement des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique (10^3 S/cm) pour le polynitrure de soufre $[(-S=N-) x]$ [8]. Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues.

Ces polymères organiques conducteurs en raison de leurs propriétés physicochimiques, ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs dizaines d'années, mais c'est seulement en 1974 que les travaux sur les polymères conducteurs ont pris une importance exceptionnelle qui les place parmi les sujets de pointe de la science des matériaux. Cette année là a vu la première synthèse sous forme de film de polymère appelé polyacétylène $(CH)_x$ par le japonais H. Shirakawa [5].

Mais c'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [9].

Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées [8]. Les nouveaux

matériaux ont été synthétisés par voie chimique tels que le poly-p-phenylène [10], Poly-p-phenylvinylène, leur conductivité est très inférieure à $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mais pouvait être élevée par dopage avec des métaux alcalins ou avec I_2 , Br_2 et AsF_5 [5]. Dans certaines conditions, ces polymères présentent une conductivité électrique équivalente à certains métaux (Figure1) [11].

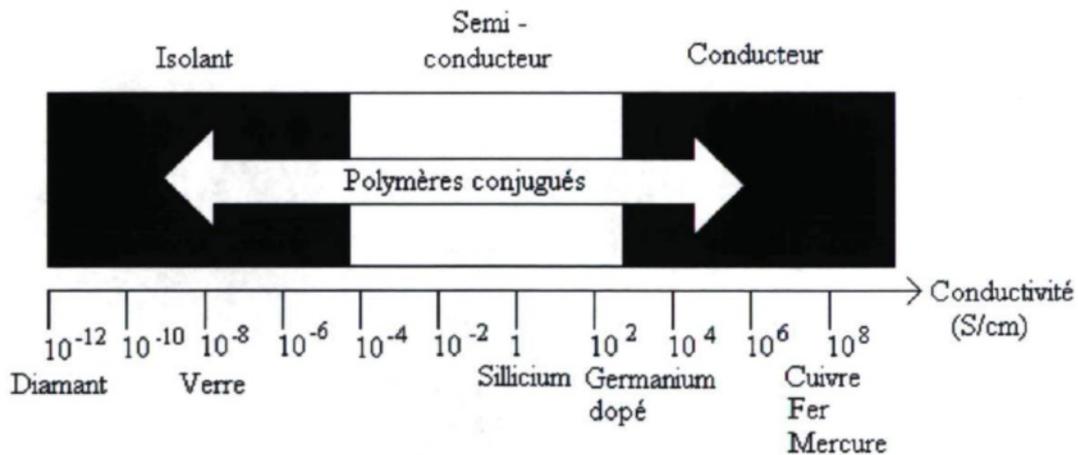


Figure I-1 : Conductivité électrique de certains métaux

I-3- Les polymères Conducteurs (PC)

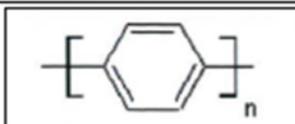
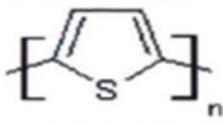
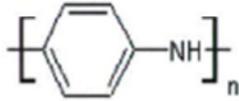
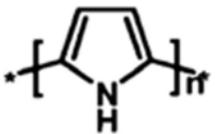
Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques [12]. Ces deux familles se distinguent de par la nature des charges circulant dans le polymère ; soit des ions ou des électrons.

La conductivité des polymères conducteurs ioniques provient de la mobilité des ions dispersés dans la matrice polymère. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes solides [13] et comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles [14].

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques. Néanmoins, le premier semble peu approprié puisqu'il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres conductrices, etc...) [15]. La conductivité provient de la percolation de la phase conductrice, la matrice polymère est isolante. Par conséquent, le terme polymère conducteur électronique (ou polymère conducteur) sera utilisé dans le présent mémoire pour décrire les polymères conducteurs intrinsèques uniquement. Ces derniers ont la propriété de transporter des charges, des électrons ou des trous d'électrons. Ils possèdent, dans presque tous les cas, une structure π -conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et

doubles (système π - σ - π) permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère [16]. Le tableau I-1 présente quelques exemples de polymères conducteurs.

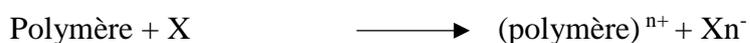
Tableau I-1 : Quelques exemples de polymères conducteurs [11]

Exemples de polymères conducteurs	Structure chimique	Conductivité (S)
Poly acétylène		$10^4 - 10^6$
Poly (p-phénylène)		$10^2 - 10^4$
Polythiophène		$10^1 - 10^3$
Polyaniline		$10^0 - 10^2$
Polypyrrole		$10^1 - 10^3$

I-4-Principe de dopage

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et pour la même à modifier les propriétés électroniques (conductivité) et optiques (couleur) des polymères [17]. Ces changements peuvent induire une augmentation de la conductivité jusqu'à 10^4 s.cm⁻¹ ainsi les polymères deviennent conducteurs. Le dopage par des molécules accepteuses d'électrons correspond à une oxydation partielle du système π qui consiste en la création des sites déficients en électrons à l'intérieur du réseau, donc des trous positifs (polycations). La neutralité électrique est assurée par l'insertion de la quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère.

Dopage de type **P** :



Ou X : I₂, Br₂, AsF₅, etc...

Le dopage par des molécules donneuses d'électrons produit une réduction partielle du polymère qui consiste en la création de sites riches en électrons (polyanions).

La neutralité électrique est assurée par l'insertion de cations provenant du dopant.

Dopage de type **n** :



Ou M : Na, Li, etc... [18]

Chacun des trous ou des électrons contribuent à la conductivité électrique des semi-conducteurs, comme porteurs de charge, en formant des défauts (déformations) qui se délocalisent le long des chaînes polymériques [19].

C'est la nature des porteurs de charge qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage **p** correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage **n** correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique [18].

I-5-La conductivité des polymères organiques conducteurs

Les polymères organiques conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de leur chaîne. Les atomes de carbone qui les composent sont donc hybridés en sp^2 , ce qui confère aux chaînes une structure plane [23]. Cette planéité permet le recouvrement des orbitales Pz le long de la chaîne, ce qui conduit à une hybridation de type π . Selon le principe d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls, les états énergétiques des différentes orbitales Pz se regroupent pour former des bandes (Figure I-2) : la bande de valence qui regroupe les niveaux énergétique occupés, et la bande de conduction qui regroupe les niveaux énergétique inoccupés. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdits [24]. Ce schéma de bandes correspond à celui de matériaux isolants ou semi-conducteurs (Figure I-3).

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieure à 5 eV [25].

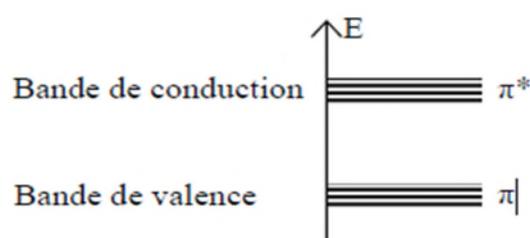


Figure I-2 : Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère organique conducteur.

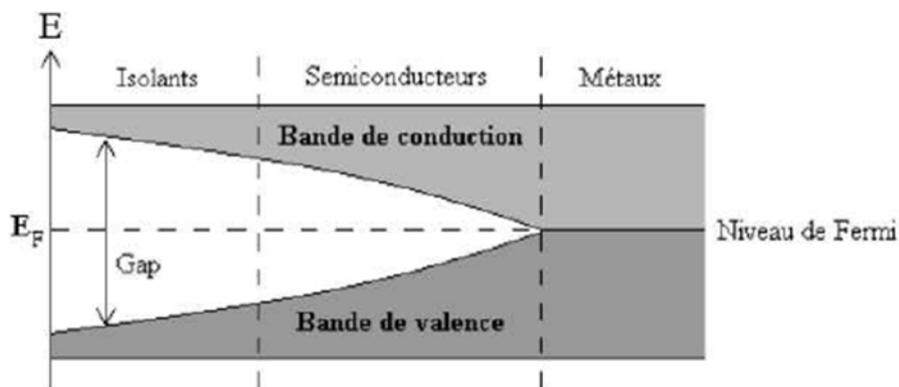


Figure I-3 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteur et conducteur

I-6- Synthèse des polymères conducteurs

La synthèse des polymères conducteurs consiste à assembler les monomères par réaction d'addition ou de condensation pour former les chaînes polymères. Plusieurs techniques sont généralement utilisées pour la synthèse des polymères conducteurs : la synthèse chimique, électrochimique, etc. ...Et indépendamment de la méthode choisie elle se produit toujours suivant le même modèle, à savoir d'initialisation (production d'un radical), puis une étape de croissance (polymérisation) et enfin une étape de terminaison.

I-6-1- Synthèse par voie chimique

En principe les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse. La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence des traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [23].

C'est notamment le cas du polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le catalyseur type Ziegler [24]. Les principaux polymères conducteurs tels que (le polypyrrole et dérivés, la polyaniline, le polythiophène,...), sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la

synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs.

I-6-2- Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante.

La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour radical cationique qui réagit avec les autres radicaux pour former un polymère.

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus par électropolymérisation sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique (courant constant) ; le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le balayage de potentiel [23].

I-7- Pyrrol et synthèse de polypyrrole

I-7-1- Polypyrrole

Le premier polypyrrole (PPy) a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole. Dès 1979, les propriétés électriques de ce polymère suscitent de nombreuses recherches. Diaz et al [25], avaient préparé les premiers films auto-supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm [26]. Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique de sa bonne stabilité contre les influences environnementales et pour ses propriétés redox intéressantes.

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air à cause de ses chaînes du polymère hautement conjuguées

[18]. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il existe plusieurs manières pour synthétiser le polymère avec une conductivité déterminée et une capacité de former des homopolymères ou des composites avec des propriétés mécaniques optimales [27].

I-7-2- Synthèse chimique de polypyrrole

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [25]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants sont possibles : eau, benzène, éthanol, acide sulfonique ...), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^+ ...). Dans un milieu suffisamment oxydant [26], le pyrrole se polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée [28]

La distribution des polymères obtenus entre les formes précipitées et les formes déposées dépend de plusieurs variables.

A des fins de revêtements des matériaux avec des films de polymères conducteurs, il est souhaitable de déplacer cette distribution vers la forme déposée, puisque la polymérisation en masse peut être diminuée autant que possible. Ceci peut être réalisé habituellement en choisissant les conditions de réaction et le traitement approprié de surface du matériau à couvrir des polymères conducteurs. Bien que la polymérisation en masse ne puisse être supprimée complètement, un rendement assez élevé de dépôts polymériques peut être réalisé par ajustement des conditions de réaction [29].

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes, on peut en donner une Figure correspondante à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3

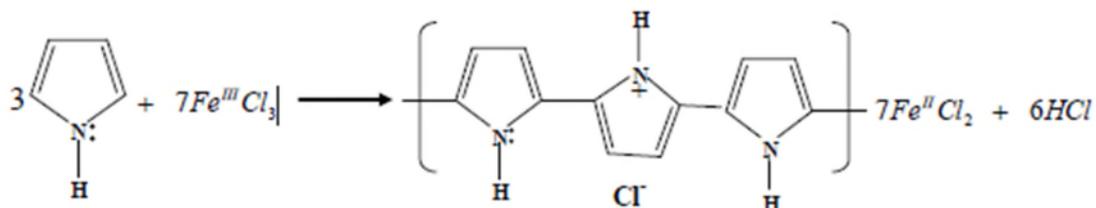


Figure I-4 : Réaction de polymérisation chimique du pyrrole [28].

I-7-2-1- Optimisation de la réaction de polymérisation

Pour obtenir un bon dépôt et améliorer l'état de surface, la conductivité ainsi que la stabilité de l'électrode de travail, plusieurs chercheurs ont fait varier les paramètres de synthèse (température, concentration du monomère, temps de polymérisation) ainsi que l'oxydant.

a- Choix de l'agent oxydant

Il est préférable de choisir un métal de transition comme oxydant, les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (**III**), tels que FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de cuivre (**II**), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{2+} est facilement éliminable du polymère [18].

b- Effet du temps de polymérisation

Le temps de polymérisation du pyrrole influence de manière significative, la conductivité ainsi que la morphologie du substrat sur lequel le monomère (pyrrole) s'est polymérisé ; par conséquent l'optimisation de temps de polymérisation est important pour obtenir un bon film conducteur.

c- Effet du temps de diffusion

Pour obtenir un dépôt de polypyrrole sur un substrat, c'est important de permettre au monomère de diffuser et d'adsorber sur la surface de ce dernier, avant de le polymériser, alors la quantité de polymère déposé dépend du temps de diffusion du monomère.

d- Température de polymérisation

Un autre facteur influence considérablement la réaction de polymérisation, qui est la température de polymérisation du pyrrole, et c'est le paramètre clé qui influence la conductivité du film de polymère [30].

I-7-3- Synthèse électrochimique de polypyrrole

En 1968, Dall'olio et al. [31] réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le noir de pyrrole (pyrrole black) sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine, avec une conductivité électrique de ce polymère de 8 S/cm [25].

En générale cette oxydation électrochimique de pyrrole forme un film de polymère conducteur sur la surface de l'électrode active sous forme de couche mince [32, 33], qui se déroule en trois étapes :

- **Initiation** : formation d'un radical cationique de monomère par oxydation électrochimique.
- **Propagation** : combinaison de deux radicaux cationiques de monomère suivi par la perte de deux ions hydrogène. La propagation continue par réoxydation du bipyrrrole et la combinaison supplémentaire des radicaux.
- **Terminaison** : se produit quand aucun monomère supplémentaire n'est présent pour la polymérisation oxydative ou réaction de terminaison de la chaîne de polypyrrole [21].

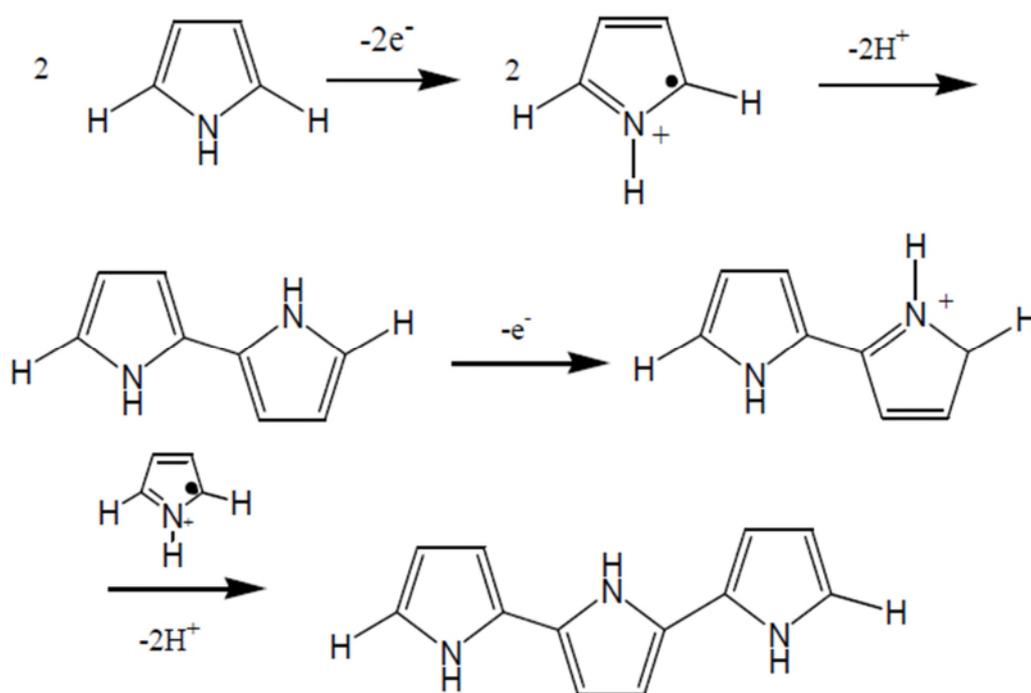


Figure I-5 : Mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole

I-7-3-1-Electrodéposition de polypyrrole dans le dodécylsulfate de sodium

Le surfactant utilisé dans notre étude est le Dodécylsulfate de sodium (SDS) de formule chimique : $C_{12}H_{25}NaO_4S$

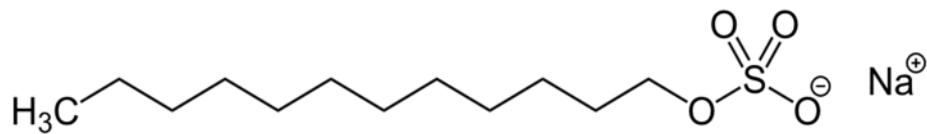


Figure I-6 : Structure chimique de dodécylsulfate de sodium (SDS) [34]

Les molécules tension-actives SDS comportent deux parties de polarités différentes :

- Une partie apolaire, hydrophobe, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile), constituée par une chaîne alkyle à 12 carbones.
- Une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau) et constituée par un groupement polaire ionique ($-\text{SO}_4^-$) [35].

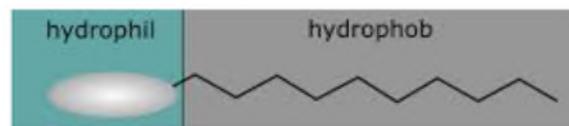


Figure I-7 : Représentation d'un tensioactif [36]

Les deux propriétés essentielles des composés tensio-actifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.

Une caractéristique générale des tensio-actifs est la formation de micelles quand la concentration dans la solution dépasse une certaine valeur. Cette concentration est appelée concentration micellaire critique (CMC). En général, un changement de structure, une variation sur la dérivée de grandeurs physiques comme la conductivité, la tension superficielle, la pression osmotique, la lumière diffusée, ainsi qu'un changement de propriétés chimiques s'observent aux points des CMC et permettent de les caractériser [34].

I-8- Polyaniline et synthèse de polyaniline

I-8-1- Polyaniline

La polyaniline (PANI) est sans aucun doute l'un des polymères conjugués les plus étudiés. Néanmoins, ce n'est pas un matériau très récent [11]. La polyaniline fut synthétisée pour la première fois par Runge en 1834. Elle fut d'abord connue comme « l'aniline Blacke », un terme utilisé pour tous les produits obtenus par oxydation de l'aniline, elle était employée comme teinture [37].

I-8-2- Synthèse électrochimique de la polyaniline

En 1862, Letheby rapporte la première vraie oxydation électrochimique de l'aniline en sel d'émeraude dans des conditions aqueuses acides [11], sur une électrode en platine, il décrit ce produit comme un précipité vert foncé [37]. Le mécanisme d'électro polymérisation est le suivant :

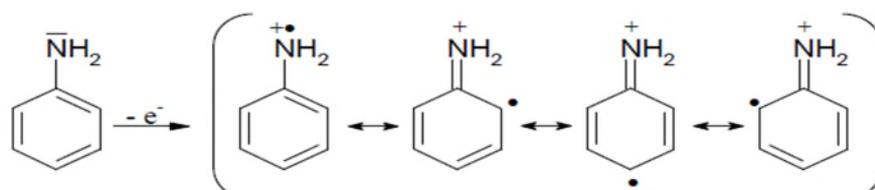


Figure I-8 : Formation du cation radical de l'aniline

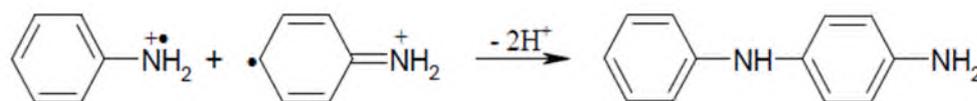


Figure I-9 : Couplage de deux cations-radicaux.

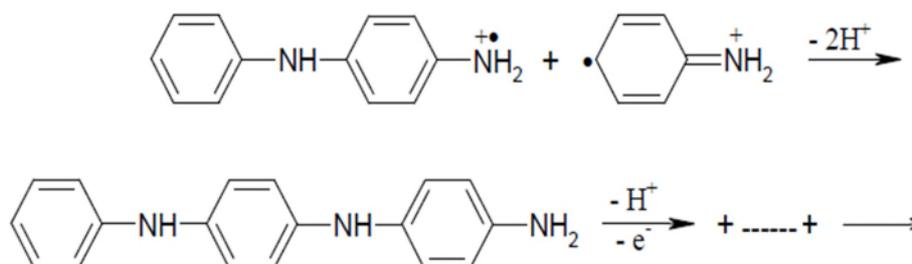


Figure I-10 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

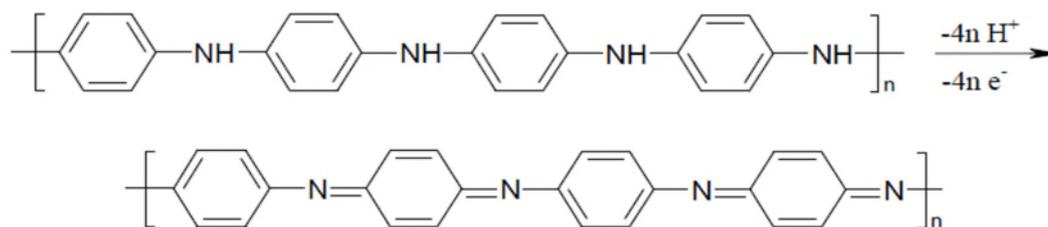


Figure I-11 : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline (Terminaison)

I-8-3- Synthèse chimique de polyaniline

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux [37].

Yasuda et Shmidzu, ont préparé des films de polyaniline par utilisation de FeCl_3 comme oxydant. Adam et collaborateurs ont synthétisé la polyaniline à basses température (-40°C) en utilisant le bichromate et le persulfate d'ammonium comme oxydant.

La polymérisation chimique se produit dans la masse de la solution et les polymères résultants se précipitent comme des solides insolubles [29]. La réaction de polymérisation chimique est la suivante :

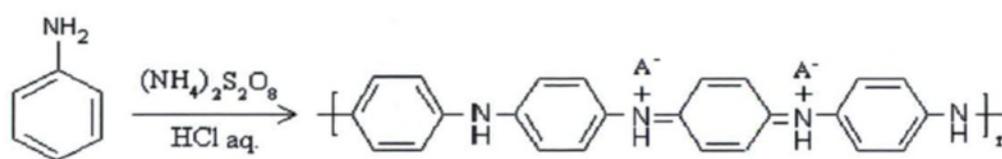


Figure I-12 : La réaction de polymérisation chimique de l'Aniline [11]

I-9- Les copolymères

Un film copolymère est synthétisé à partir d'un mélange de deux ou plusieurs monomères différents. Ce film est caractérisé par la succession des unités monomériques de chaque monomère. Les propriétés du copolymère dépendent énormément de l'enchaînement des unités des matières premières dans le copolymère.

De nombreux travaux ont été récemment consacrés à la synthèse par voie électrochimique et chimique de copolymère, comme le poly (aniline – co – ortho – toluidine), poly (aniline – co – thiophène), poly (pyrrole – co – orthoanisidine), le poly (pyrrole – co – thiophène), le poly (pyrrole – co – PANI).

Une autre méthode de préparation d'un copolymère consiste à oxyder un monomère sur un polymère précédemment électrodéposé sur un substrat. Cette combinaison est connue sous le nom de **bicouches** polymériques [38].

I-10- Domaine d'application des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs occupent une place très importante dans les sciences des matériaux à cause de leurs applications technologiques très répandues dans le stockage de l'énergie, capteurs, les batteries à électrodes en polymères conducteurs, électrochromisme, électrocatalyse, générateurs électrochimiques, inhibition et protection contre la corrosion...etc. [39], toutes ces applications tirent profit des propriétés singulières que possèdent les polymères conducteurs. Comme l'existence de divers états redox, l'aptitude à bien conduire les électrons et les ions (conduction mixte) [29].

I-11- Dépôts des polymères conducteurs sur des substrats inertes

La déposition des polymères conducteurs a été faite sur des supports conducteurs pour diverses applications. Ces dernières années les chercheurs ont proposé des supports isolants afin de les rendre conducteurs, en déposant sur ces derniers des polymères conducteurs par voie oxydative Plusieurs travaux ont été consacrés sur les dépôts des polymères conducteurs, en particulier le polypyrrole sur des textiles, du verre, du plexiglas, du papier, etc...

Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été réalisés au niveau du laboratoire (L.E.C.V.E) comme le dépôt de PPy sur un substrat en papier cellulosique [38], et la synthèse de poly-ortho méthoxy- aniline sur du plexiglas [40] pour des applications en électrocatalyse.

I-12- Les électrodes modifiées

Les électrodes modifiées (EMS) sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance ou une modification à sa surface. Cette substance confère à cette électrode toutes ses nouvelles propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimique...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi

naissance à un nouveau concept de l'électrode modifiée [34]. Les modifications de surface ont généralement pour objet d'accroître la spécificité et la cinétique de la réaction électrochimique par l'intermédiaire de 'catalyseurs' immobilisés sur l'électrode sous forme d'un film (médiateur redox), soit par formation de groupements fonctionnels à la surface même du substrat conducteur. Différentes techniques d'immobilisation de substances à la surface des électrodes ont été réalisées : soit en utilisant des moyens chimiques, soit par adsorption, soit par recouvrement mécanique [41,42]. Dans ce contexte, les électrodes modifiées sont une voie prometteuse pour la conception de système electrocatalytique pour l'électroxydation des substances organiques comme par exemple les alcools et minérales comme les sulfites, et l'électroréduction des nitrates, nitrites [43].

I-13-1- Types d'électrodes modifiées

I-13-1-1- Electrodes modifiées par un film métallique

En 1986, Pletcher et coll. ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposé électrochimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation. Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel [44].

I-13-1-2- Electrodes modifiées par un film de polymère

La technique de modification d'électrodes qui a été plus développée depuis la fin des années 70 est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactifs, opération généralement réalisée par l'adsorption de films de polymères à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrodes de structure tridimensionnelle. Ces modifications peuvent être en particulier réalisées soit par adsorption d'un polymère synthétisé par voie chimique, soit par électropolymérisation d'un monomère [45].

I-13-1-3- Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules ou des nanoparticules métalliques

L'étude des polymères conducteurs et notamment la préparation des électrodes modifiées par incorporation de particules métalliques dans le film polymérique a gagné beaucoup d'attention durant la dernière décennie. Ce type d'électrodes permet l'amélioration de la sélectivité de plusieurs réactions électroanalytiques intéressantes.

La technique d'incorporation des particules métalliques dans des films polymériques s'effectue soit par cémentation soit par électroréduction directe des ions métalliques sur l'électrode modifiée à potentiel imposé ou à courant imposé dans une solution aqueuse de ce métal, ou par échange d'ion [34].

I-13-2-Application des électrodes modifiées

Les domaines d'application des électrodes modifiées sont larges et nombreux, on cite par exemple l'électrocatalyse, l'électroanalyse, l'électrosynthèse.

Au niveau du laboratoire d'électrochimie-corrosion, de nombreuses électrodes modifiées ont été préparées depuis 1996 [43]. On cite comme exemples :

- La modification de PPy/fer, par des particules de cuivre et de nickel qui a été testée vis-à-vis de la réduction des protons [46].
- Electrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe(CN)₆³⁻ pour la détection de l'acide ascorbique et l'acide urique [47].
- La modification de PPy/fer par électrodéposition de cuivre et application à la réduction du proton [48].
- Electrode de film de POMA synthétiser par voie chimique sur le plexiglas et modifié par des particules d'or pour l'oxydation de l'hydrazine [40].
- Electrode de PPy/fer modifié par des nanoparticules d'or et leur utilisation comme capteur pour la détection de l'hydrazine [49].
- Electrode de film polypyrrole synthétisé sur un substrat cellulosique, modifié par des particules d'oxyde de cuivre et application à l'électroréduction des nitrates [2].

I-14-Réduction électrocatalytique des nitrates

I-14-1-Généralités sur les nitrates

Substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote. Le nitrate est beaucoup utilisé dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agent de conservation des aliments et comme substance chimique brute dans divers procédés industriels. Le nitrate représente la plus stable des deux formes de l'azote, mais sous l'action microbienne, il peut être réduit en nitrite (NO₂⁻), qui est la forme la plus toxique.

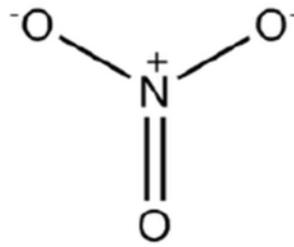


Figure I-13 : Formule chimique de nitrate (NO_3^-) [50]

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau, l'ion est très mobile dans les sols et pénètre dans la nappe phréatique par conséquent il contamine les eaux souterraines [51].

Les nitrates et les phosphates en excès dans l'eau sont une des causes, de l'eutrophisation des milieux aquatiques (développement d'algues dans les rivières, les lacs et en zone littorale...) et en perturbent leur utilisation. Les rejets ammoniacaux en s'oxydant en nitrates contribuent à faire baisser la teneur en oxygène. Le couple nitrate perturbe l'équilibre acido-basique favorisant une espèce par rapport à une autre [52].

L'ingestion d'une forte teneur de nitrate peut entraîner des maladies graves et parfois mortelles, notamment chez les jeunes enfants. Certains composés N-nitrosés ou nitrosamines ont un pouvoir cancérigène chez les animaux et pourraient causer le cancer chez l'humain [51].

I-14-2-Détection électrochimique des nitrates

Depuis l'émergence de l'emploi de l'électrochimie pour la dénitrification des eaux, plusieurs travaux de recherches ont conduit au développement de nouveaux matériaux d'électrodes capables de générer une activité électrocatalytique satisfaisante et une sélectivité élevée pour la production d'azote. A l'image de la réduction catalytique, les premiers travaux ont été effectués sur des électrodes monométalliques.

On trouve dans la littérature plusieurs études ayant pour but de comparer l'efficacité de la réduction de l'ion nitrate sur différentes électrodes solides [53] : carbone graphite [52], cuivre [53], platine (hkl) +cuivre [54], ainsi que sur d'autres électrodes flexibles (PPy/Papier) [38]. Ces recherches ont porté majoritairement sur l'influence des conditions expérimentales et sur l'identification des produits de la réduction des ions nitrate.

I-15- L'oxydation électrocatalytique des sulfites

I-15-1- Généralités sur les sulfites

Les sulfites sont des composants chimiques contenant l'ion sulfite SO_3^{2-} . Ce sont des substances qui existent dans la nature (aliments fermentés, polluants atmosphériques : SO_2 , H_2SO_4). Ils sont utilisés par l'homme comme conservateurs, ajoutés dans certains aliments pour leurs propriétés antioxydants et dans les médicaments pour leurs propriétés antiseptiques.

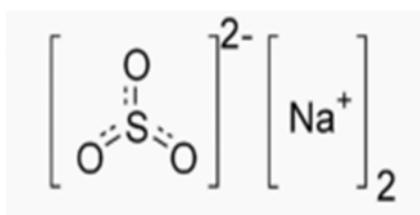


Figure I- 14 : Structure de sulfite de sodium [55].

Les sulfites émis par les industries chimiques telles que les fabriques de papier et les raffineries jouent un rôle important dans la pollution de l'air et mènent à la production des pluies acides ainsi que l'acidification des sols, lacs et causes des dommages sur les cultures, bâtiments ainsi que la vie aquatique (diminution du taux d'oxygène) [56]. Sur le plan santé des taux élevés de sulfites produisent des effets toxiques et allergiques, par exemple il a été prouvé que ses taux élevés affectent les personnes asthmatiques [57] causantes ainsi des transformations mutagéniques ainsi que cancérogéniques [58].

I-15-2-Détection électrochimique des sulfites

L'importance médicale et environnementale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection des sulfites, les plus utilisées sont les techniques électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes modifiées) et moins coûteuses. Parmi les travaux réalisés sur la détection et l'oxydation des sulfites on cite les travaux de :

- J.H. VELEZ1, J.P. MUENA1, M.J. AGUIRRE, G. RAMIREZ, et F. Herrera ont travaillé sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec un film de polymère de Fe-tetra-4 aminophnylporphyrine [57].

- R. CARBALLO, V. CAMPO Dall'Orto, A. Lo Balbo, et I. Rezzanoont qui ont travaillé sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec un film de poly (Ni-(protoporphyrine IX)) [59].
- H. HELI, I. ESKANDARI, N. SATTARAHMADY, et A.A. MOOSAVI-MOVAHEDI qui ont travaillés sur une électrode de pâte de carbone graphite modifié avec du cobalt hexacyanoferrate [60].

Chapitre II :

Conditions et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents produits et méthodes de caractérisation électrochimiques, ainsi que le montage expérimental sur lequel notre travail a été fait.

II-1-Conditions expérimentales

II-1-1-Cellule électrochimique

L'électrosynthèse et toutes les mesures électrochimiques sont réalisées dans un récipient en verre où on introduit une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. Les mesures sont effectuées à une température ambiante et dans un milieu aéré (Figure II-1).

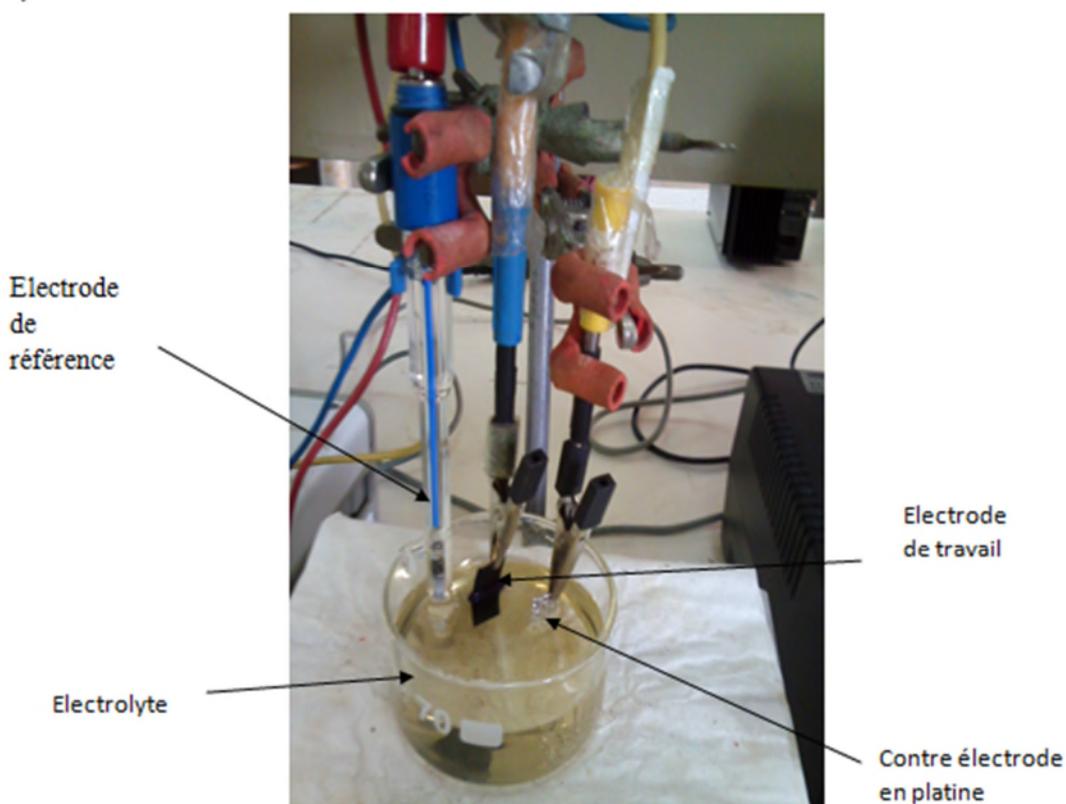


Figure II-1 : Schéma de la cellule électrochimique.

a-Electrode de travail (ET)

Nous avons utilisé comme électrode de travail un support en papier cellulosique semi-rigide de densité de surface de 240–250 g.m⁻² (ISO536) [2], de largeur 1cm et de différentes longueurs, sur lequel on dépose des couches de polymères et de copolymères (Figure II-2).

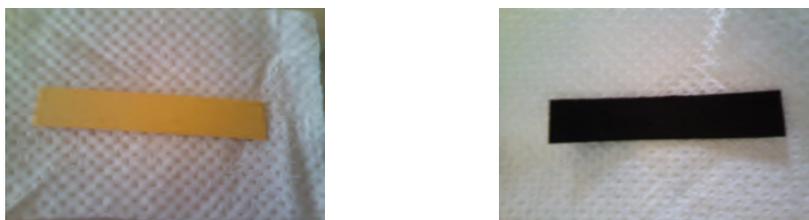


Figure II-2 : Support en papier utilisé comme électrode de travail.

a- Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée pour l'étude électrochimique est une électrode au sulfate de mercure (ESS) saturée au sulfate de potassium (K_2SO_4). Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte. Le potentiel de cette électrode est : $E^\circ = 0,656 \text{ V/ENH}$ à 25°C .

b- Electrode auxiliaire (contre électrode) (CE)

La contre électrode utilisée est une grille de platine permettant le passage du courant vers le circuit extérieur.



Figure II-3 : Electrode auxiliaire utilisée

II-1-2-Préparation des films polymériques

Le tableau suivant présente tous les produits utilisés durant la synthèse de polypyrrole et des copolymères.

Tableau II-1 : Les produits utilisés durant le synthèse des polymères

produits	Formule chimique	Qualité	Masse molaire (g/mol)	densité	Pureté (%)
Fer(III) chlorure	FeCl ₃ . 6H ₂ O	Prolabo	370	/	98
Pyrrrol	C ₄ H ₅ N	Alfa Alesar	67.09	0.967	98
Aniline	C ₆ H ₇ N	Biochem chemopharma	93.13	1.020	95
Acide Sulfurique	H ₂ SO ₄	Organiques	98.07	1.84	96-98
Acide Chlorhydrique	Hcl	Cheminova	36.46	1.18	37.5
Sodium dodecylsulfate	C ₁₂ H ₂₅ NO ₄ S	Prolabo Rectepur	288.38	/	98

a- Préparation de l'électrode PPy/Papier

L'électrode de polypyrrole déposé sur le support en papier a été préparée par oxydation chimique du monomère (pyrrrole) dans les conditions optimales de température (5C°), concentration (0.5 M) en monomère, temps de diffusion (30 min) et temps de polymérisation (180 min). Pour obtenir un bon dépôt avec une bonne conductivité. Pour cela, on prépare un mélange de 50 ml de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0.1 M avec un volume de monomère bien défini dans lequel on immerge 3 à 4 supports en papier de longueur 4 cm pendant 30 mn (temps de diffusion ou d'adsorption du monomère sur la surface du substrat). Par la suite, un volume de 50 ml de la solution oxydante (FeCl₃) est rajouté à la première solution et on laisse

la réaction de polymérisation pendant trois heures (temps de polymérisation). Les films obtenus sont rincés à l'eau distillée pour enlever le polypyrrole qui est en excès et qui ne s'est pas déposé sur les fibres cellulosiques, séchés à la température ambiante et puis dans le dessiccateur.

NB : Le rapport molaire oxydant/monomère est fixé à 2.

b- Préparation du copolymère PPy_{SDS}/PPy

Les films de PPy_{SDS} déposés sur l'électrode PPy/Papier, ont été synthétisés par voie électrochimique, en mode voltammétrie cyclique pour 3 cycles à $v=10$ mV/s, dans une solution de surfactant SDS (Sodium dodecylsulfate) (60 ml à 0.1 M) et un volume de 0.42 ml du monomère (Pyrrol) à température ambiante.

c- Préparation du copolymère PANI/PPy

Les films de polyaniline déposés sur l'électrode PPy/Papier, ont été synthétisés par voie électrochimique, par mode volumétrie cyclique, 5 cycles à $v=10$ mV/s, dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ 0.5 M et du monomère (aniline) 0,5M, à température ambiante.

II-1-3- Modification des copolymères par des particules métalliques

a- Electrodéposition du fer

La modification des films PPy_{SDS}/PPy et PANI/PPy par des particules de fer, a été réalisée par électrodéposition du fer, en mode potentiodynamique (1 cycle de balayage à $v=2$ mV/s), dans une solution de nitrate de fer (Fe(NO₃)₃) 2mM et de chlorure de potassium (KCl) 0.1 M, entre le potentiel libre de l'électrode à -1500 mV/ESS.

b- Electrodéposition du cuivre

La modification du film PPy_{SDS}/PPy et PANI/PPy par des particules de cuivre a été effectuée par électrodéposition du cuivre, en mode chronopotentiométrique dans le cas de PPy_{SDS}/PPy et en mode potentiodynamique dans le cas de PANI/PPy, dans une solution de CuCl₂ 0.1M et de KCl 0.1M comme sel support.

- Dans le cas de PPy_{SDS}/PPy, nous avons imposé courant de -20 mA pendant un temps de 30 min. Ces deux paramètres ont été optimisés par rapport à l'activité électrocatalytique des films synthétisés.
- Dans le cas de PANI/PPy, la réduction de Cu a été effectuée à un cycle de balayage à une vitesse de 2 mV/s.

II-1-4- Les testes électrocatalytiques

- ❖ La réduction des nitrate à été réalisée dans une solution de nitrate de sodium (NaNO_3) (de qualité Prolabo, de Pureté = 100%, $M = 84.99 \text{ g/mol}$), et de KCl 0.1M comme sel support.
- ❖ L'oxydation des sulfites a été réalisée dans une solution de sulfite de sodium (Na_2SO_3) (de qualité Fluka Chemika, de Pureté = 98%, $M = 126.04 \text{ g/mol}$) en présence de KCl à 0.1 M.

II-2- Dispositifs électrochimiques utilisés

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés :

- ❖ Le premier comporte un potentiostat/galvanostat PGP201 permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (Figure II-4). Les électrodes : de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au potentiostat/galvanostat. Le tout est relié à un micro-ordinateur « hp» et les mesures sont conduites grâce au logiciel d'application «Volta Master 4 Version 7.9.30140.1» développé sous Windows.

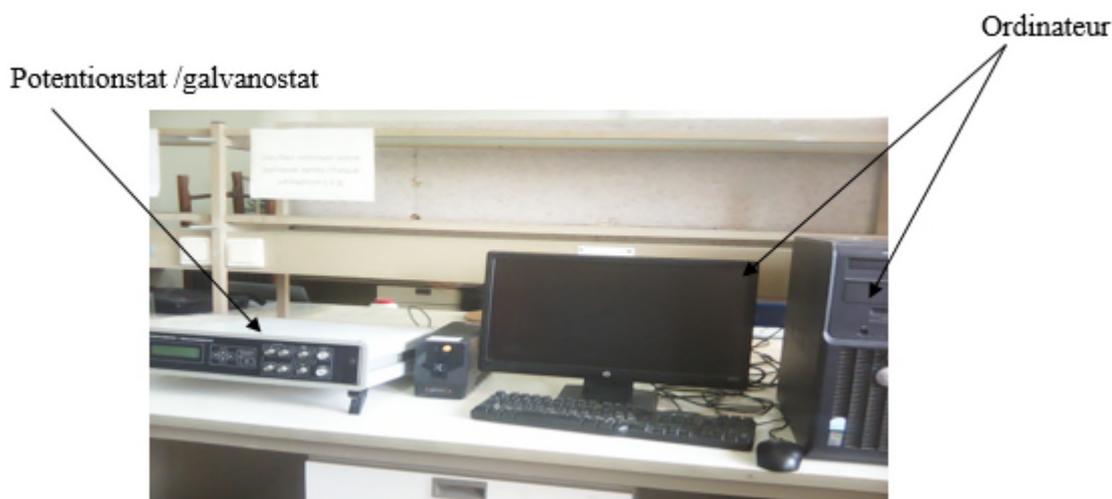


Figure II-4 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.

- ❖ Le deuxième est constitué d'un seul appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) Version 4.9 (Figure II-5).



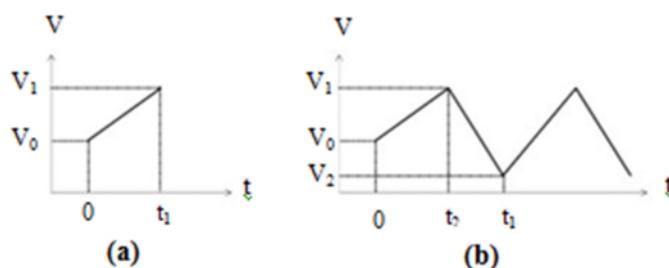
Figure II-5 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé (AUTOLAB).

II-3- Techniques de caractérisation électrochimique

II-3-1- La voltammétrie cyclique

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. On impose à l'électrode d'un système électrochimique, une tension $E(t)$ et on étudie l'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui la traverse. Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.

En voltammétrie linéaire la tension d'électrode $E(t)$ suit une loi affine de la variable t et des Segments de droites affines dans le cas de la voltammétrie cyclique (figure II.6).



En voltammétrie, l'évolution de la tension a pour expression [61] :

Figure II- 6 : Voltammétrie linéaire (a) et voltammétrie cyclique (b).

$$E = E_i + v_b t \quad (\text{II-1})$$

Avec:

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode

v_b : Vitesse de balayage, $v_b = dE/dt$ (V/s)

t: Temps (s)

On peut, en particulier, envisager d'effectuer un balayage retour immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel en inversant le sens de l'évolution de E (en conservant la même vitesse de balayage qui devient $-v_b$).

Le signe (+) dans l'équation (II-3) correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers les tensions négatives. L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur $E(t)$ porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage (figure II.7). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont présentées sur la figure II -7:

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa1/2}$, $E_{pc1/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

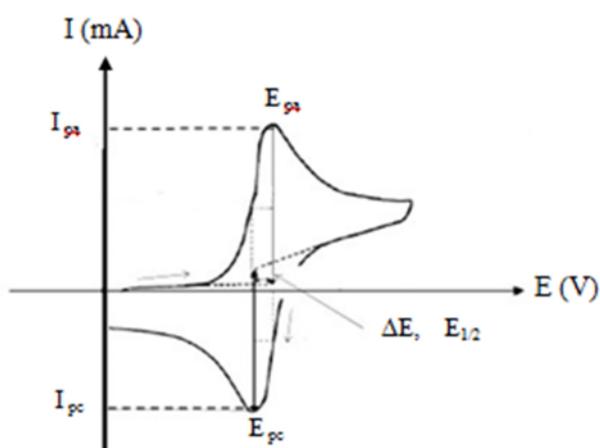


Figure II-7 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique et ses grandeurs

A cause de sa simplicité la voltammétrie cyclique reste une méthode d'analyse très utilisée

pour la caractérisation des électrodes modifiées. On peut étudier, par cette technique, la cinétique d'une réaction électrochimique et le comportement des espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode qu'il s'agisse de monocouches ou de polycouches. Cette technique permet également de déterminer les charges électriques sous les pics d'oxydation, Q_{ox} , et de réduction, Q_{red} , par intégration des pics d'oxydation ou de réduction du système rédoxs.

II-3-2- La Chronopotentiométrie

La Chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée, et des films de stabilité remarquable. L'allure générale d'un chronopotentiogramme est montrée en figure II-8

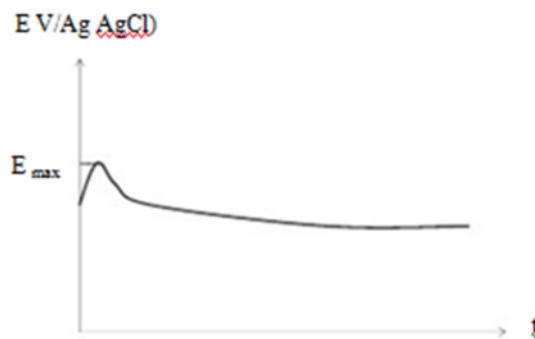


Figure II- 8 : Chronopotentiogramme de l'électrodéposition d'un film de polymère

Le calcul de charge Faradique nous permet de remonter à l'épaisseur de film déposée. La masse déposée est proportionnelle à la quantité de courant électrique ayant traversé le système, selon la loi de Faraday:

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{nF} = \frac{M \cdot Q_f}{nF} = \rho \cdot S \cdot e \quad (\text{II-2})$$

d'où

$$e = \frac{M \cdot Q}{n \cdot \rho \cdot F} \quad (\text{II-3})$$

e (cm) : Epaisseur de la couche du polymère déposée

M (g.mol⁻¹) : La masse molaire du monomère

n : Le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique

F : Le nombre de Faraday égal à 96500 C

S (cm²): La surface géométrique d'électrode

ρ (g.cm⁻³): La densité du polymère.

II-3-3- Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte [62]. Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...)

❖ Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. Le signal appliqué est de la forme $x(t)=A \sin (\omega t)$ et la réponse du système est $y(t)=B \sin (\omega t +\Phi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega=2\pi f$ et un déphasage Φ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du

Rapport : $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est une perturbation à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (figure II-9):

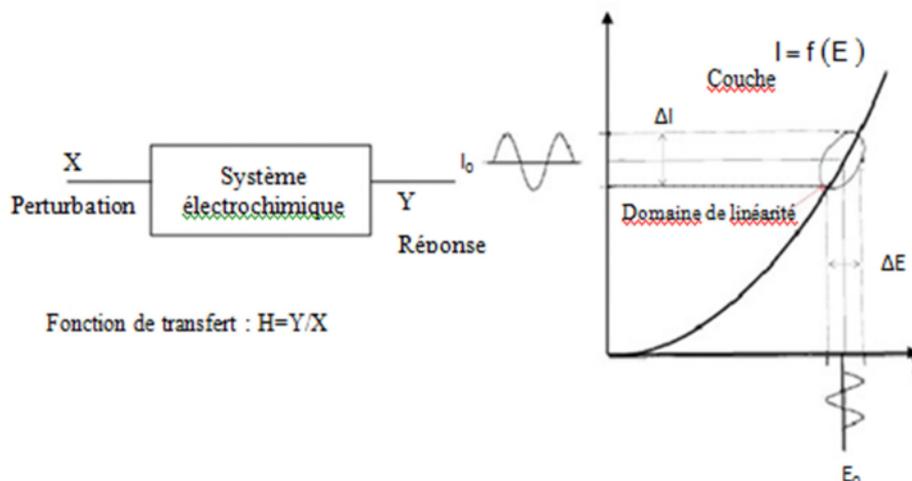


Figure II-9 : Principe d'une mesure d'impédance

Deux représentations permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée.

Représentation dans le plan Nyquist

Cette représentation tracée (figure II.10) selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

Représentation dans le plan de Bode

Dans le plan de Bode, on peut observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente.

C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut distinguer les différentes étapes mises en jeu dans le mécanisme [63].

D'une manière générale, il existe deux voies parallèles de passage de courant à l'interface électrode/ électrolyte :

- Une partie du courant provient de la variation de charge emmagasinée dans le double Couche interfaciale. Ce qui produira le courant capacitif I_c (courant de déplacement).

Impédance de la double couche : $Z_c = \frac{-j}{C_{dc} \cdot \omega}$ (II-4)

➤ L'autre partie du courant provient de la réaction faradique, accompagnant le transfert des électrons à travers l'interface (courant de conduction).

Impédance faradique : Z_F

Ajoutons en série à ces impédances une résistance de l'électrolyte R_s , ce qui conduit ainsi à un schéma électrique équivalent de la figure II.-10(a) et l'impédance totale s'écrit :

$$Z_t = R_s + \frac{Z_F}{1+j\omega C_{cd}Z_F} \quad (II-5)$$

Dans la région des très hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de la l'impédance totale correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte R_s . Autrement dit, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche et l'impédance se réduit à la résistance de l'électrolyte.

En général, pour un système polypyrrole/métal noble, le spectre d'impédance électrochimique se compose d'un demi-cercle qui correspond au transfert de la charge, suivi d'une droite, dont la pente est 45°, associée à l'impédance de diffusion et finalement, d'une verticale indiquant un comportement purement capacitif (figure II-10).

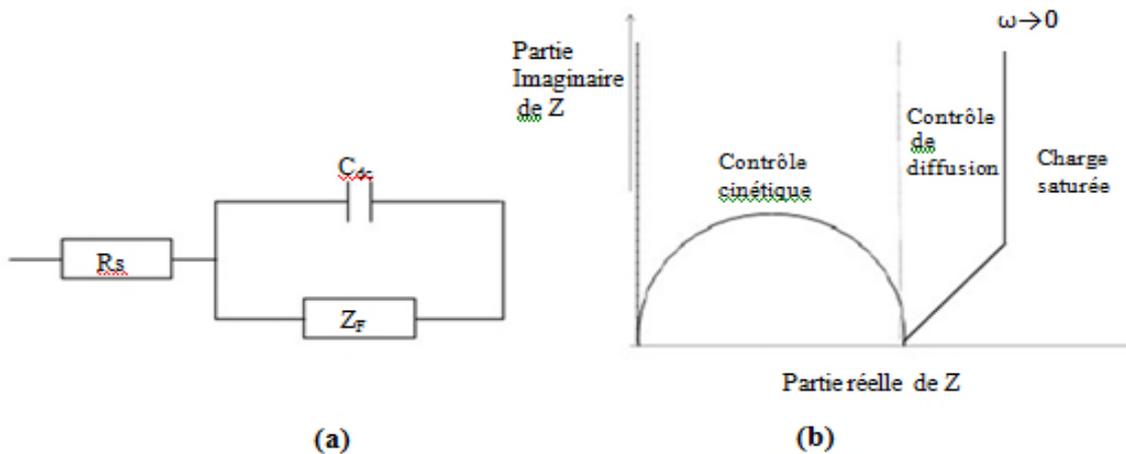


Figure II-10 : (a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique Schéma de Randles et (b) Diagramme d'impédance schématique d'un polymère conducteur en situation bloquante [64]

II-4- Analyse structurale et morphologique de l'électrode de travail

II-4-1- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par MEB permet de déterminer la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet, dans un premier temps, de confirmer les espèces trouvées en DRX et la composition de l'échantillon [65].

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dans le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.

Le MEB utilisé dans notre cas, est de type S440 de LEICA avec filament en tungstène composé d'une colonne à électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique (figure II-11).

L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé tout en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5 nm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000 fois.



Figure II-11 : Appareil MEB utilisé

II-4-2- Analyse par Dispersion d'Énergie de rayon X (EDX)

L'analyse dispersive des rayons X est une technique associées aux observations par microscopie électronique à balayage afin d'analyser l'échantillon sur des endroits de la surface bien déterminée. La technique EDX est basée sur la détection des photons X émis par la suite des interactions des électrons avec des atomes de l'échantillon [66], puis par un amplificateur et enfin transmis à une chaîne d'analyse multicanal qui va classer les différentes raies des éléments en fonction de leur énergie. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis en jeu.

III-1-Synthèse et caractérisation du film PPy déposé sur le papier

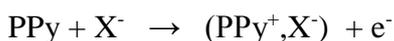
III-1-1-Déposition de PPy sur du papier par voie oxydative

Le polypyrrole est déposé par voie oxydative sur un support en papier suivant le protocole cité dans le chapitre II. Les paramètres de synthèse (temps de diffusion, temps de polymérisation, concentration du pyrrole, température) ont été optimisés par rapport à la réactivité électrochimique de l'électrode PPy/Papier dans une solution de H₂SO₄ 0.5M.

III-1-2-Etude du comportement électrochimique de l'électrode PPy/Papier dans une solution de H₂SO₄ 0.5M

Après avoir synthétisé un film de polypyrrole sur le substrat en papier [2] dans des conditions fixées au préalable (T=5°C, un temps de diffusion de 30 min, un temps de polymérisation de 120 min et une concentration de 0.1M en pyrrole) en s'inspirant des travaux de la littérature sur les dépôts de PPy sur des substrats inertes [69], nous avons procédé à l'étude du comportement électrochimique de l'électrode PPy/Papier par voltammétrie cyclique, dans une solution de H₂SO₄ 0.5M dans la gamme de potentiel allant de -1 à 1V/ESS à une vitesse de balayage de 20 mV/s, et par la technique d'impédances électrochimiques dans un domaine de fréquences allant de 10 kHz à 10 mHz.

La figure III.1, montre la réponse électrochimique de l'électrode PPy/Papier dans la solution H₂SO₄ 0.5M, la forme du voltampérogramme indique un comportement capacitif de l'électrode un peu écarté du comportement idéal ce qui est due à des facteurs comme la faible conductivité du polymère et la présence des réactions faradiques à des potentiels plus anodiques et/ou plus cathodiques (oxydation de l'eau, réduction de l'hydrogène). Lors du balayage dans la direction anodique, nous remarquons un petit pic associé au processus d'oxydation du polypyrrole et l'insertion de l'anion SO₄²⁻ dans la matrice de PPy (dopage de PPy) suivant la réaction:



La stabilité de l'électrode a été également testée en soumettant celle-ci à des balayages cycliques en continu (50 cycles) dans le milieu H₂SO₄ 0,5M à une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure III.2). On remarque une légère augmentation du courant anodique et cathodique entre le premier et le 10^{ème} cycle par la suite le courant est conservé à 80% durant les autres cycles qui suivent. Cette légère augmentation du courant est due

probablement à l'augmentation de la conductivité au sein de l'électrode due au dopage par les ions SO_4^{2-} .

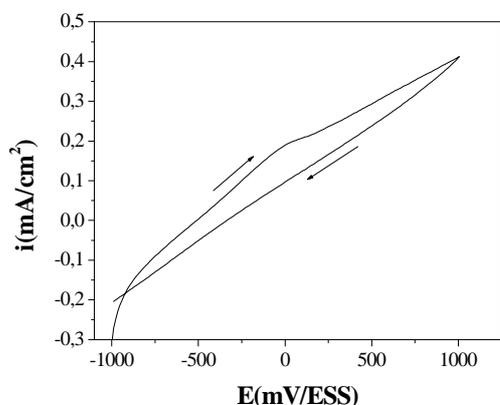


Figure III-1 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode PPy/Papier dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 20mV/s

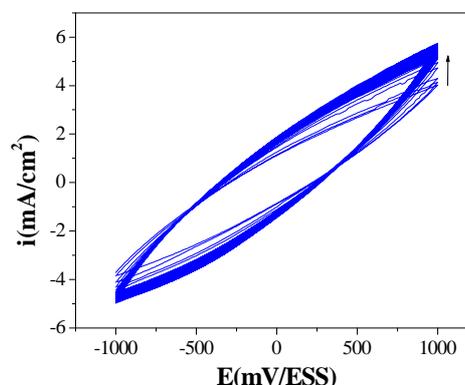


Figure III-2 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/Papier dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 50mV/s pour 50 cycles.

III-1-3- Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus lors des mesures d'impédance effectuées sur l'électrode PPy/Papier dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0,5 M. Le diagramme d'impédance est enregistré pour un potentiel de polarisation de l'interface de 0 mV/ESS). Le domaine de fréquences exploré va de 100 kHz à 10 mHz, avec une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude. Le spectre se compose d'un demi-cercle qui correspond au transfert de charge, suivi d'une droite, dont la pente est à 45° , associée à l'impédance de diffusion et finalement, d'une verticale indiquant un comportement purement capacitif (figure III-3).

Cette technique est un outil pratique et puissant pour l'étude du comportement électrochimique des matériaux, en particulier l'estimation de la résistance de transfert de charge (R_t) qui est en relation avec la réactivité des matériaux étudiés (dans notre cas le PPy déposé sur le papier).

En effet, la résistance de polarisation (résistance de transfert de charge « R_t ») qui représente le diamètre de la boucle est inversement proportionnelle à la conductivité du matériau. Par conséquent, nous pouvons optimiser les conditions de synthèse du film PPy/Papier par rapport à sa conductivité qui est en relation avec la résistance R_t .

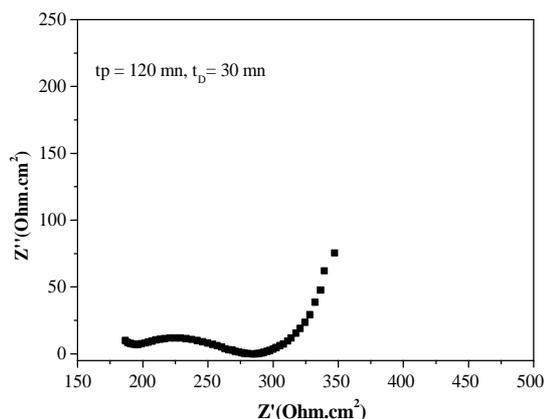


Figure III-3 : Diagramme d'impédance enregistré sur l'électrode PPy/Papier au potentiel de polarisation de 0 mV dans une solution 0.5 mol.L⁻¹ H₂SO₄.

III-1-4- Optimisation des conditions de synthèse de PPy sur le papier cellulosique

a- Le temps de diffusion

Le temps de diffusion du pyrrole sur la surface du substrat en papier a une influence importante sur la qualité et la réactivité électrochimique des films de PPy/Papier, synthétisé à T=5°C, à un temps de polymérisation de 120 mn et une concentration de 0.1M en pyrrole. La figure III-4 présente les 10^{ème} voltampérogrammes cycliques des films de PPy/Papier, synthétisés à différents temps de diffusion, dans le milieu H₂SO₄ 0,5M. Les résultats montrent que la réactivité de l'électrode est plus prononcée avec le film obtenu à un temps de diffusion de 30 mn, cela est dû à l'amélioration de la conductivité du PPy obtenu à ce temps. Ce résultat a été constaté par plusieurs groupes de recherche qui ont synthétisé du polypyrrole sur des textiles [30].

Dans ce cas, ce temps de 30 mn est choisi comme temps optimal de diffusion de pyrrole et sera maintenu pour le reste de notre travail.

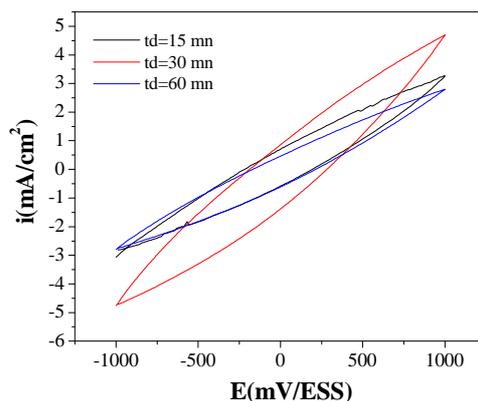


Figure III- 4 : Voltampérogrammes cycliques dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 50mV/s, des films PPy/Papier obtenus à différents temps de diffusion.

b- Le temps de polymérisation

Afin d'évaluer quel était le meilleur temps de réaction pour la polymérisation du pyrrole, nous avons effectué une série d'essais à 5°C pour un temps de diffusion du monomère de 30 minutes. D'après les travaux de la littérature, la cinétique réactionnelle de la polymérisation du pyrrole en présence de chlorure de fer démontre une faible résistance électrique, soit une bonne conductivité à partir de 10 minutes [69].

Dans notre cas, nous avons remarqué que le film de PPy synthétisé pendant 3 h offre une meilleure réactivité électrochimique dans le milieu H_2SO_4 0,5 M. La figure III-5 montre les courbes courant-potentiel des films PPy (les 10^{èmes} cycles), déposés sur papier à différents temps de polymérisation, à 5°C et à 30 mn de temps de diffusion. On constate que le courant de polarisation augmente avec le temps de synthèse pour des temps allant de 60 à 180 min, mais il diminue pour des temps très élevées ($t > 180\text{min}$), cela est du probablement à la mauvaise qualité du film obtenu à des temps de synthèse élevés ce qui provoque la diminution de sa conductivité.

Les digrammes d'impédances ont sensiblement la même allure générale pour tous les films synthétisés à différents temps de polymérisation (figure III-6). On note cependant une évolution dans le diamètre de la boucle (processus de transfert de charge) qui est traduit par la variation de la résistance de transfert R_t . Les valeurs de R_t sont estimées pour les différents films synthétisés à différents temps de polymérisation et les résultats sont portés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Résistance de transfert de charge (R_t) des films PPy déposés à différents temps de polymérisation

t_p (h)	1	2	3
R_t (Ohm .cm ²)	291.6	85.78	64.34

En effet, le film de PPy synthétisé pendant 3h donne une résistance de transfert la plus basse ce qui explique que sa conductivité est plus importante par rapport aux autres films obtenus à 1h, 2h. Le film obtenu à 4h ne présente aucune boucle capacitive ce qui explique l'absence du processus de transfert de charge.

Suite à ces résultats, nous avons conclu qu'il serait préférable pour l'élaboration de notre film, de fixer le temps de polymérisation à 3 heures.

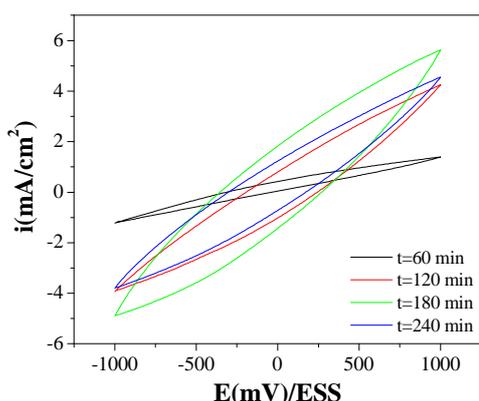


Figure III- 5 : 10^{èmes} Voltampérogrammes cycliques dans le milieu H₂SO₄ 0,5 M, à 50mV/s, des films PPy/Papier obtenus à différents temps de polymérisation, à $t_D=30$ mn, $T= 5^\circ\text{C}$, $C_{\text{pyr}}= 0,1\text{M}$.

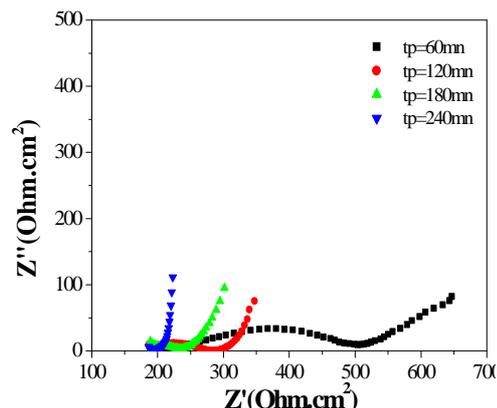


Figure III-6 : Diagrammes d'impédance des films de PPy/Papier, obtenus à différents temps de polymérisation, dans le milieu H₂SO₄ 0,5 M à 0 mV/ESS.

c- Concentration du monomère

La concentration du monomère a une influence considérable sur la réactivité électrochimique du film PPy/Papier. En effet les voltampérogrammes enregistrés pour des films synthétisés à différentes concentrations du pyrrole, à un temps de polymérisation de 180 min, un temps de diffusion de 30 min et à température de 5°C, montrent que le courant de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration du pyrrole (figure III-7). Le film obtenu à 0,5 M en pyrrole enregistre un courant cathodique et anodique beaucoup

plus prononcé et présente une boucle de polarisation plus élargie et cela est dû au bon recouvrement de la surface du papier par le polymère ce qui le rend plus conducteur.

Dans ce cas, la concentration de 0.5M sera considérée comme concentration optimale de synthèse de PPy et sera maintenue pour le reste de notre travail.

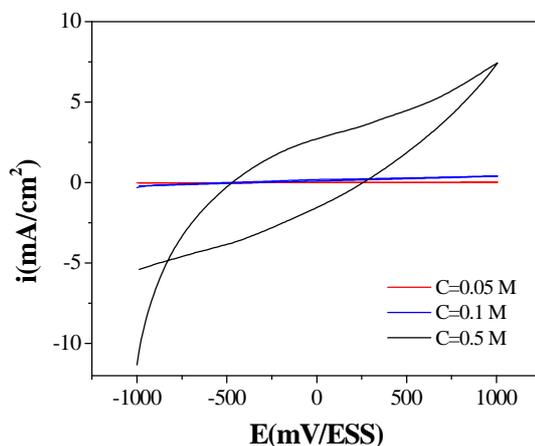


Figure III-7 : Courbes courant-potential (10^{èmes} cycles) des films PPy (synthétisés à différentes concentrations du pyrrole, $t_D = 30 \text{ mn}$, $t_p = 180 \text{ mn}$, $T = 5^\circ\text{C}$) dans H_2SO_4 0,5 M à 50mV/s.

d-Température de synthèse

La température de polymérisation est un paramètre clé dans la synthèse des films de PPy sur des supports isolants comme le papier et les textiles [2]. De nombreuses études ont montré que le contrôle de la température de polymérisation a une influence notable sur la morphologie, la cristallinité, la conductivité électrique et par conséquent sur le comportement électrochimique du polypyrrole [68].

Les films de PPy/Papier ont été synthétisés dans les conditions optimales fixées précédemment, mais à différentes températures. La figure III-8 montre que la diminution de la température engendre une augmentation du courant cathodique et anodique.

A $T=5^\circ\text{C}$, le courant de polarisation est beaucoup plus important. Ceci s'explique en partie par le fait que la polymérisation se fait beaucoup plus lentement à froid et par conséquent les chaînes de polypyrrole sont très courtes et sa résistance est très faible, alors qu'à température ambiante, la réaction de polymérisation commence très rapidement [69].

Les diagrammes d'impédance relatifs aux films de PPy synthétisés à différentes températures sont représentés sur la figure III-9. Les boucles capacitifs correspondantes aux deux films obtenus à 5°C et à 20°C (température ambiante), enregistrent une résistance

de polarisation plus importante dans le cas du film synthétisé à 5°C ($R_t = 54,32 \text{ Ohm.cm}^2$) comparativement au film obtenu à température ambiante ($R_t = 68 \text{ Ohm.cm}^2$).

Cependant, la température de 5°C sera maintenue pour le reste de notre travail.

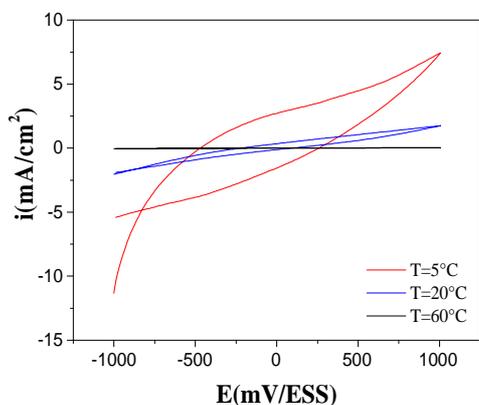


Figure III-8 : Courbes courant-potentiel (10^{èmes} cycles) des films PPy (synthétisés à différentes 0,5 M en pyrrole, $t_D = 30 \text{ mn}$, $t_p = 180 \text{ mn}$ et à différentes températures) dans H_2SO_4 0,5 M à 50mV/s.

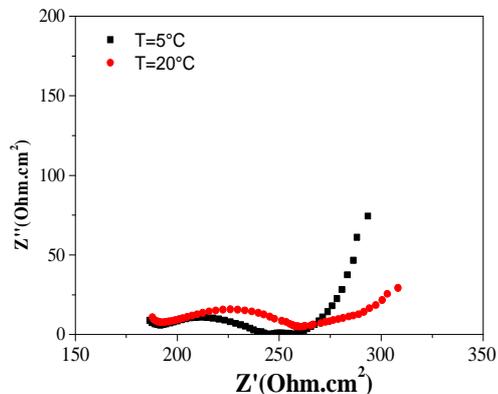


Figure III-9 : Diagrammes d'impédance des films PPy/Papier, obtenus à différentes températures de polymérisation, dans le milieu H_2SO_4 0,5 M à 0 mV/ESS.

III-1-5- Caractérisation du film PPy/Papier

a- Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX

La figure III-10-(a) présente l'image MEB du support en papier cellulosique où voit bien le réseau de microfibrilles de cellulose.

La figure III-10-(b) présente le spectre EDX relatif au papier cellulosique. L'analyse montre la présence de pics relatifs aux différents éléments de composition du papier à savoir l'oxygène, le carbone, l'aluminium, le silicium, le calcium, et d'autres éléments en trace tel que le soufre, chlore, magnésium, sodium et le potassium.

En présence du polypyrrole, les fibres cellulosiques sont recouvertes de microparticules rassemblées sous formes d'agrégats répartis sur toute la surface du support en papier (figure III-11).

Le spectre EDX du film PPy/Papier représenté sur la figure III-12 met en évidence la présence des principaux éléments de PPy à savoir l'azote, l'oxygène et le carbone. L'élément chlore représente un constituant de la solution de synthèse apporté par l'agent oxydant FeCl_3 .

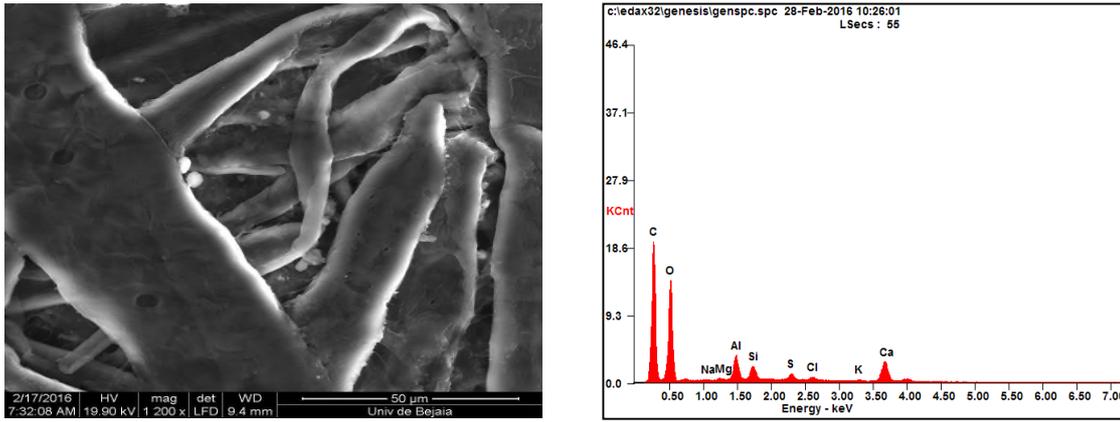


Figure III-10 : (a) Photographie MEB du papier cellulosique. (b) Spectre EDX du papier cellulosique

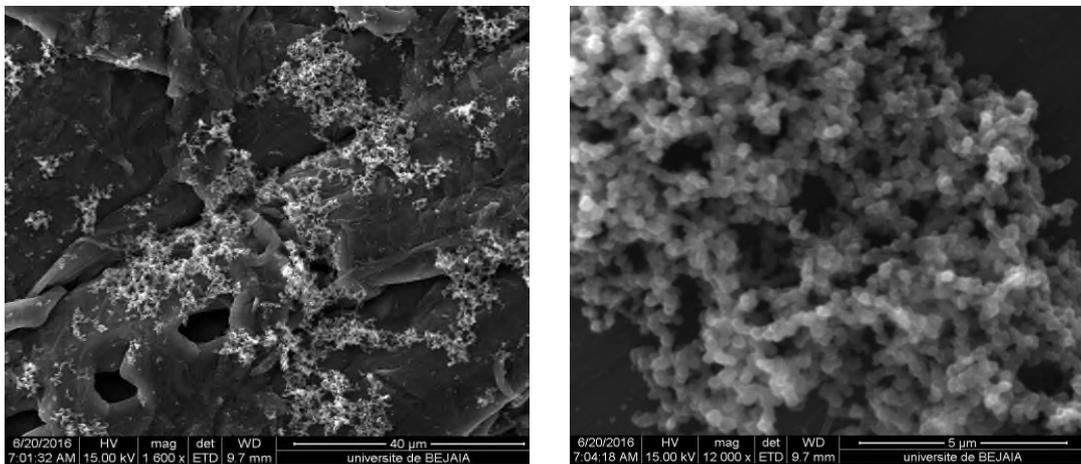


Figure III-11 : Photographies MEB (à deux grossissements) du film PPy déposé sur le papier à 5°C à $t_p = 3h$, $t_D = 30$ mn et à 0,5M en pyrrole

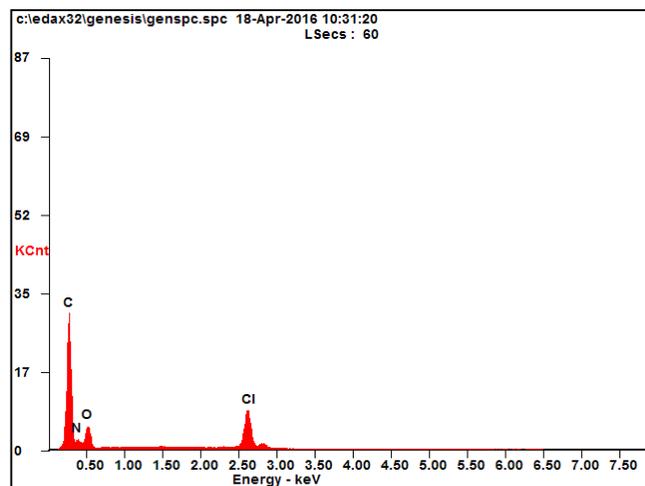


Figure III-12 : Spectre EDX du film PPy/Papier

III-2- Synthèse et caractérisation du copolymère $PPy_{(SDS)}/PPy$

III-2-1- Electrodeposition du PPy sur l'électrode PPy/Papier dans le milieu SDS

Le polypyrrole est déposé par voie électrochimique sur l'électrode PPy/Papier (préalablement préparée dans les conditions de synthèse fixées précédemment) dans le milieu Sodium Dodecyl-Sulfate 0.1M et pyrrol 0.1M suivant le protocole cité dans le chapitre II. Les conditions de synthèse ont été fixées par rapport aux travaux qui ont été déjà fait sur l'électrodeposition du PPy en présence du surfactant SDS [69].

La figure III-13 montre l'évolution du courant anodique lors de la synthèse du polypyrrole sur l'électrode de PPy/papier par voltamétrie cyclique (3 cycles, 10mV/s). Les voltampérogrammes présentent une faible diminution du courant oxydatif durant le cyclage due à la diminution de la conductivité au sein de l'électrode.

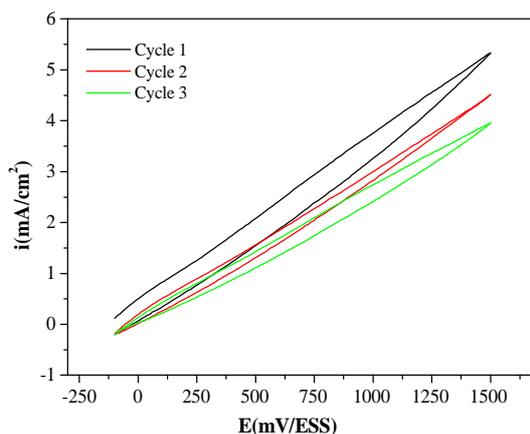


Figure III-13: Voltampérogrammes cycliques d'électrodeposition de PPy sur l'électrode PPy/Papier dans une solution de SDS 0,1M et du pyrrole 0,1M, $v=10\text{mV/s}$.

III-2-2- Caractérisation électrochimique de l'électrode $PPy_{SDS}/PPy/Papier$

La figure III-14 présente les voltamogrammes cycliques, enregistrés pour 40 cycles de balayage à 50 mV/s, sur l'électrode de structure $PPy_{SDS}/PPy/Papier$ en contact de la solution de H_2SO_4 0,5M. On remarque que le courant de polarisation de l'électrode est conservé à 90% durant tous les 40 cycles de polarisation. Cela est synonyme de la bonne stabilité de cette électrode composite. Nous remarquons aussi que les courants anodique et cathodique ont doublé par rapport à ceux de l'électrode PPy/Papier ce qui explique le rehaussement de la conductivité de cette dernière après électrodeposition de PPy dopé par SDS par-dessus.

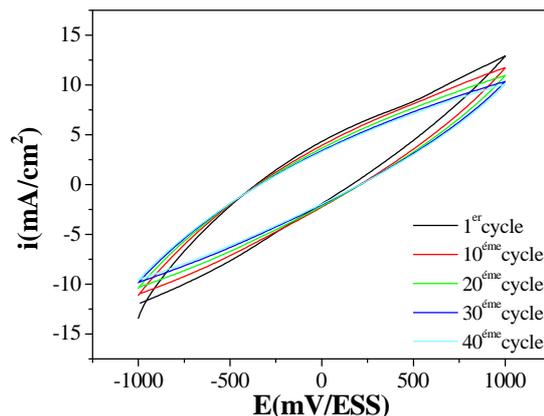


Figure III-14: Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPySDS/PPy/Papier à 50mV/s pour 40 cycles dans H₂SO₄ 0,5M.

III-2-3- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à EDX

La figure III-15(a) présente des images MEB à deux grossissements de l'électrode PPySDS/PPy/Papier préparée dans les conditions citées précédemment. On remarque une répartition uniforme d'agrégats de polypyrrole sur les fibres cellulosiques préalablement recouvertes de PPy.

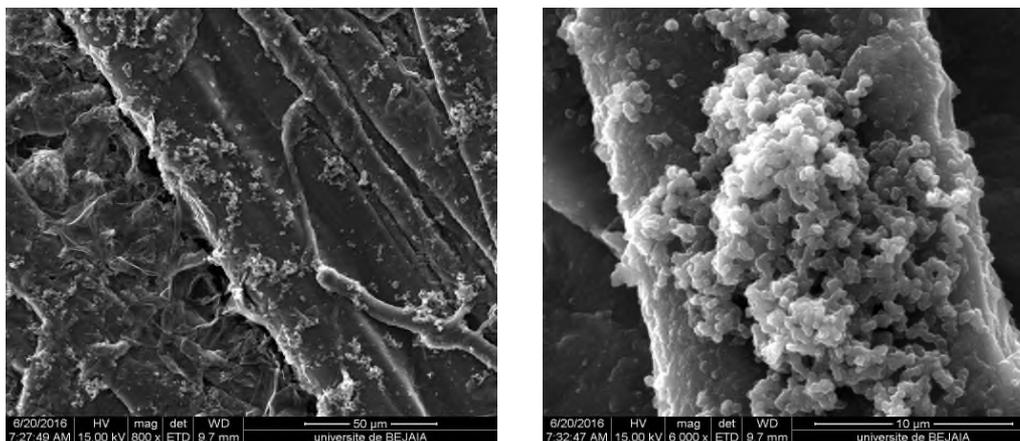


Figure III-15 : Photographies MEB correspondant au film PPySDS/PPy

Concernant la composition du film PPySDS/PPy, ce dernier a été analysé par dispersion d'énergie des rayons X (figure III-16). Cette analyse fait état de présence des constituants de PPy et du surfactant SDS.

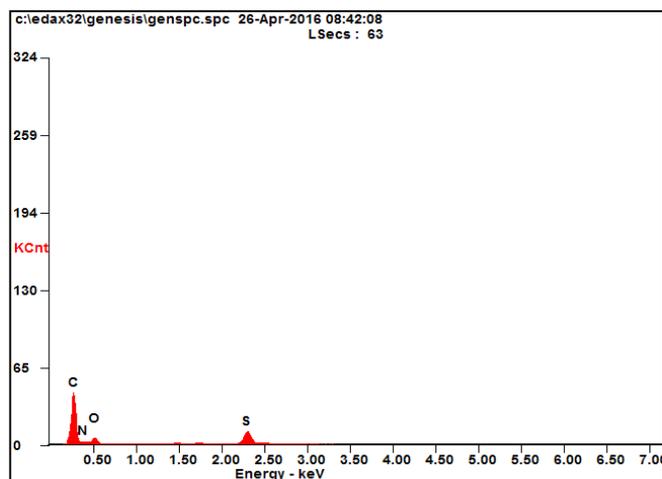


Figure III-16 : Spectre EDX du film PPy_{SDS}/PPy

III-2-4-Modification du film PPy_{SDS}/PPy par des particules de fer et application à l'oxydation des sulfites

a- Electrodeposition du fer sur l'électrode PPy_{SDS}/PPy/Papier

Le film de PPy_{SDS}/PPy a été modifié par mode voltampérométrique dans une solution de nitrate de fer 2 mM et KCl 0.1M, pour 1 seul cycle de balayage, du potentiel libre de l'électrode à -1500mV/ESS et à une vitesse de 2 mV/s.

La figure III-17 présente la courbe courant- potentiel correspondant à la réduction des particules de fer. On remarque l'apparition d'un pic de réduction du fer situé à -1025 mV/ESS

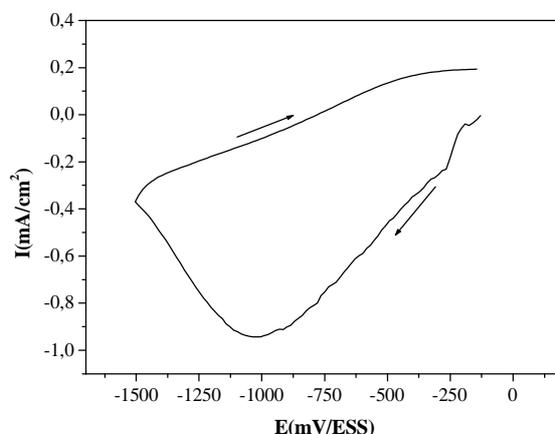


Figure III-17 : Voltampérogramme d'électrodeposition de fer sur l'électrode de PPy_{SDS}/PPy/Papier. [Fe(NO₃)₃]= 2mM, KCl 0,1M à 2mV/s

b- Caractérisation du film Fe/PPy_{SDS}/PPy par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX

La morphologie du film Fe/PPy_{SDS}/PPy est examinée par microscopie électronique à balayage. On remarque que les particules de fer n'apparaissent pas sur l'image MEB (figure III-18(a)) ce qui nous laisse supposer que la taille de ces particules est de l'ordre nanométrique raison pour laquelle on les voit pas sur cette photographie MEB.

Concernant la composition du film Fe/PPy_{SDS}PPy, ce dernier a été analysé par dispersion d'énergie aux rayons X et le spectre correspondant révèle la présence de particules de fer dans la composition du film polymérique (figure III-18(b)). Cette analyse révèle également que la composition de notre électrode en élément fer est très faible (0,85% en poids).

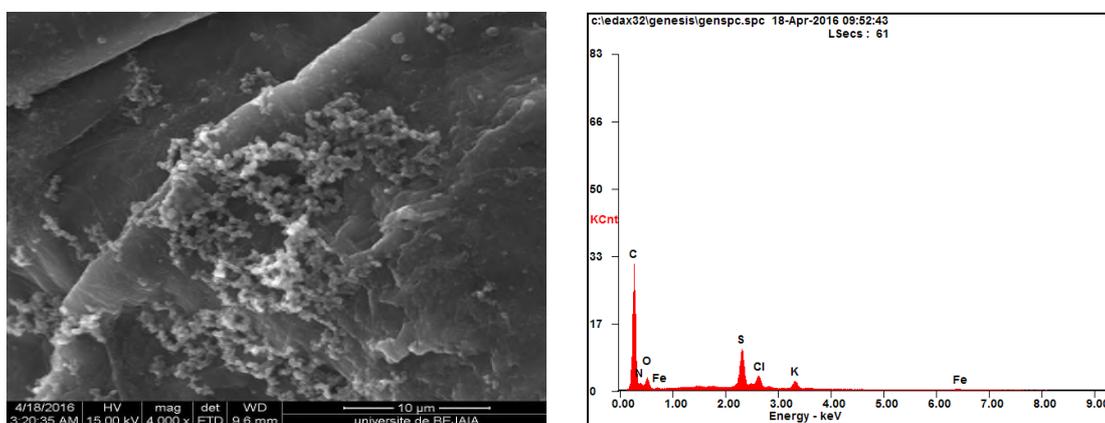


Figure III-18 : (a) Photographie MEB du film Fe/PPy_{SDS}/PPy.
(b) Spectre EDX du film Fe/PPy_{SDS}/PPy

c- Application à l'oxydation des sulfites

• Oxydation des sulfites sur différentes électrodes

La réaction d'oxydation des sulfites a été testée sur différentes électrodes dans le milieu KCl=0,1M à pH=8, avec une vitesse de balayage $v=10$ mV/s, la concentration en sulfites est de 5mM et la surface mise en contact des électrodes est $S=2\text{cm}^2$. Les voltampérogrammes d'oxydation de SO_3^{2-} sur ces différentes électrodes sont représentés sur la figure III-19.

D'après cette dernière, l'électrode PPy_{SDS}/PPy/Papier modifiée avec le fer présente une bonne activité électrocatalytique envers l'oxydation des sulfites. Le pic d'oxydation est observé aux alentours de 750 mV/ESS avec une densité de courant de 2.25 mA/cm^2 ,

comparativement à l'électrode $\text{PPy}_{\text{SDS}}/\text{PPy}/\text{Papier}$ non modifiée qui ne présente aucun pic bien que sa densité de courant est importante.

Pour s'assurer que la réponse de l'électrode $\text{Fe}/\text{PPy}_{\text{SDS}}/\text{PPy}/\text{Papier}$ correspond à l'oxydation des sulfites, un teste a été effectué en absence des ions SO_3^{2-} dans la solution, c'est à dire dans une solution de KCl 0.1M. Les résultats montrent que l'électrode n'enregistre aucun pic anodique malgré que la densité courant anodique soit importante.

Afin de connaitre l'effet du fer tout seul, un autre teste a été effectué sur une électrode de fer nu, où on remarque d'après la courbe enregistrée une densité du courant beaucoup plus importante mais aucun pic d'oxydation n'est enregistré.

Enfin nous pouvons conclure que l'incorporation des particules de fer dans la matrice de du film $\text{PPy}_{\text{SDS}}/\text{PPy}$, améliore son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation des sulfites.

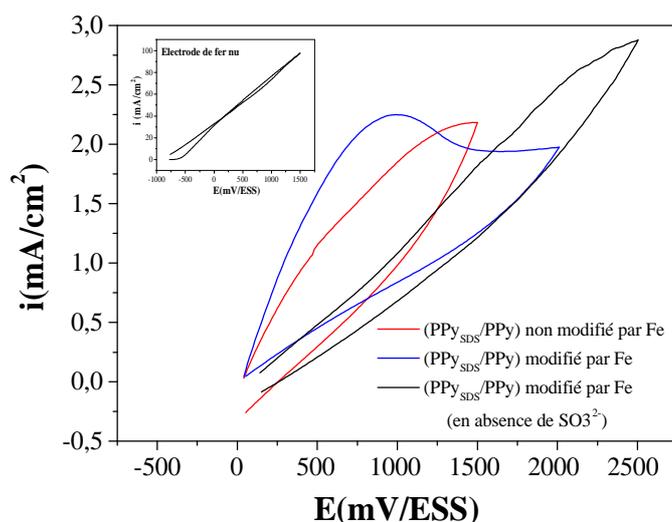


Figure III-19 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites sur différentes électrodes. $[\text{SO}_3^{2-}] = 5\text{mM}$, $[\text{KCl}] = 0,1\text{M}$, $v = 10\text{mV/s}$.

• **Effet de la concentration des sulfites sur la réponse électrocatalytique de l'électrode $\text{Fe}/\text{PPy}_{\text{SDS}}/\text{PPy}/\text{Papier}$**

L'effet de la concentration des sulfites sur la réponse électrocatalytique de l'électrode $\text{Fe}/\text{PPy}_{\text{SDS}}/\text{PPy}/\text{Papier}$ est étudié. La figure III-20 représentant les voltampérogrammes d'oxydation à différentes concentrations de l'ion SO_3^{2-} , révèle que le courant des pics d'oxydation des sulfites est proportionnel à sa concentration.

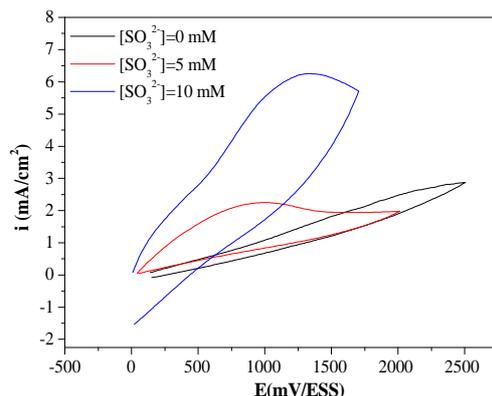


Figure III-20 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites, à différentes concentrations, sur l'électrode Fe/PPySDS/PPy/Papier. [KCl]=0,1M, $v=10\text{mV/}$

III-2-5-Modification du film PPySDS/PPy par des particules de cuivre et application à la réduction des nitrates

Le film de PPySDS/PPy a été modifié par électroréduction du cuivre, dans une solution de chlorure de cuivre CuCl_2 0.1M et KCl 0.1M, en mode galvanostatique à différents courants imposés pendant 30min. Ces deux derniers paramètres ont été optimisés par rapport à l'activité électrocatalytique des films obtenus vis-à-vis de la réaction de réduction des nitrates qui se fait dans une solution de nitrate de sodium 10 mM contenant du KCl 0,1M à $v=10\text{ mV/s}$.

a-Effet du courant imposé

La figure III-21 présente les chronopotentiogrammes de réduction du cuivre sur l'électrode PPySDS/PPy/Papier à différents courants imposés. Ces courbes exhibent un palier relatif à la réduction du cuivre où on remarque une diminution du potentiel du palier de réduction avec l'augmentation du courant imposé.

Les réponses électrocatalytiques, vis-à-vis la réaction de réduction des nitrates, des films modifiés à différents courants de réduction du cuivre, sont illustrées sur la figure III-22. Les résultats montrent que l'électrode modifiée à un courant de -20 mA enregistre un pic de réduction situé à -1620 mV/ESS et d'une densité de courant très importante d'environ -12mA/cm^2 . Quand aux électrodes modifiées à des courants de -10, -15 et -25 mA, elles exhibent un courant cathodique beaucoup plus faible et ne présentent aucun pic de réduction.

D'après les résultats obtenus, le film modifié à -20 mA est meilleur et ce courant de réduction de cuivre sera maintenu pour le reste de notre travail.

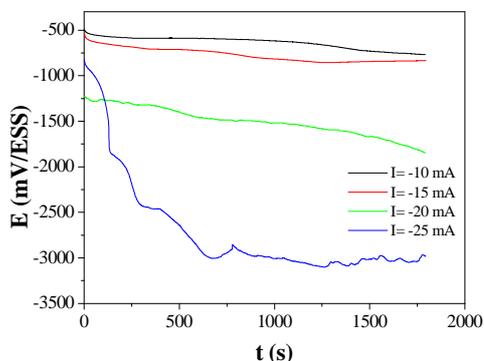


Figure III-21 : Chronopotentiogrammes de réduction de Cu sur l'électrode PPySDS/PPy/Papier à différents courants imposés. S=4 cm².

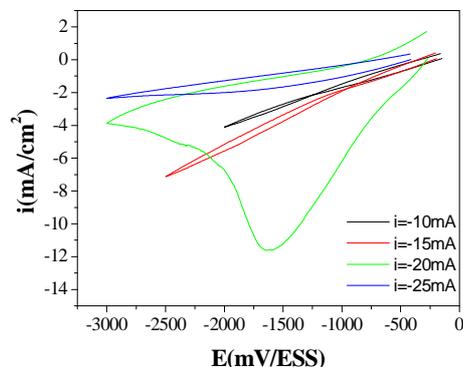


Figure III-22 : Volampérogrammes de réduction des nitrates. [NO₃⁻]=10 mM, KCl 0,1M à 10 mV/s, sur des électrodes de PPySDS/PPy/Papier modifiées avec Cu à différents courants imposés

b-Effet du temps de modification

Le temps de modification du copolymère PPySDS/PPy par des particules de cuivre a une grande influence sur l'activité électrocatalytique de ce film vis-à-vis de la réduction des nitrates. En effet, les courbes courant-potentielle de réduction de NO₃⁻, illustrées sur la figure III-23, montrent que le courant et le potentiel des pics de réduction augmentent avec l'augmentation du temps de modification par le cuivre.

Le film modifié pendant 5 mn, enregistre un potentiel de pic des nitrates le plus petit aux alentours de -1100 mV/ESS raison pour laquelle nous avons fixé ce temps de modification par le cuivre à 5min.

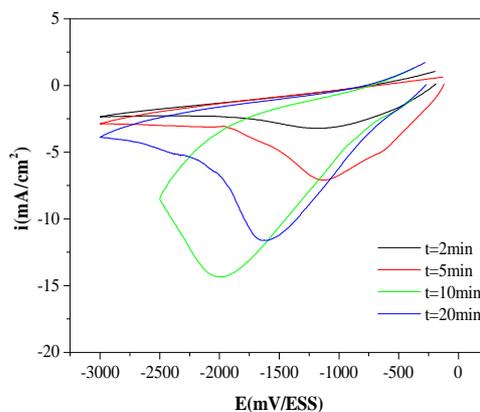


Figure III-23 : Volampérogrammes de réduction des nitrates NaNO₃ 10 mM, KCl 0,1M à 10 mV/s, sur des électrodes de PPySDS/PPy/Papier modifiées avec Cu à différents temps de modification à I = -20 mA.

b- Effet de la concentration des nitrates

La réponse électrocatalytique de l'électrode PP_ySDS/PPy/Papier modifiée par des particules de cuivre dans les conditions optimales ($i = -20$ mA, $t = 5$ min), montre que le courant des pics de réduction de NO_3^- est proportionnel à sa concentration, (figure III-24-(A)).

La figure III-25-(B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration des nitrates dans l'intervalle allant de 0 à 20 mM, suivant la droite $-i_p = 1.6917 + 0.3553[\text{NO}_3^-]$ et avec un coefficient de corrélation de 0.9787

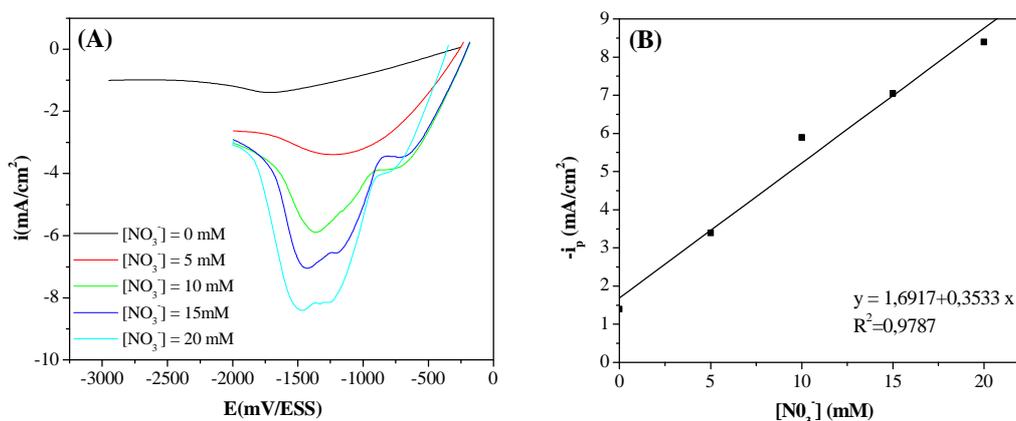


Figure III-24 : (A) Voltampérogrammes de réduction des nitrates à différentes concentrations sur l'électrode Cu/PP_ySDS/PPy/Papier. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des nitrates.

• Caractérisation du film Cu/PP_ySDS/PPy par microscopie électronique à balayage

L'image MEB du film PP_ySDS/PPy modifié par des particules de cuivre, déposées dans les conditions fixées précédemment, fait apparaître des cristaux de cuivre sous forme de flocons répartis sur la surface du copolymère (figure III-25). Cette forme a été déjà observée sur un substrat de cuivre modifié par des nanocristaux d'oxyde cuivrique CuO [73]. Cela suppose que dans notre cas, le copolymère a été modifié par des nanocristaux de CuO et non pas par le cuivre métallique.

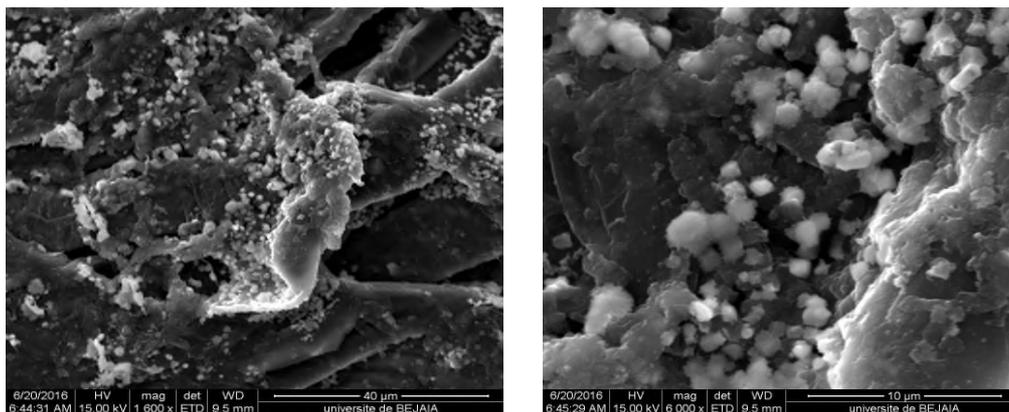


Figure III-25 : Photographies MEB, à deux grossissements, du film Cu//PPy_{SDS}/PPy.

III-3-Synthèse et caractérisation du copolymère PANI/PPy

III-3-1-Electrodéposition de la polyaniline (PANI) sur l'électrode PPy/Papier

La polyaniline est déposée par voie électrochimique sur l'électrode PPy/papier dans le milieu H₂SO₄ 0.5 et aniline 0.5M par voltamétrie cyclique à 50 mV/s. La figure III-26 présente les voltampérogrammes de l'évolution du courant anodique lors de la synthèse de la polyaniline sur l'électrode de PPy/Papier par voltamétrie cyclique (50 cycles, 50 mV/s). Au cours des 10 premiers cycles, la densité de courant n'a pas augmenté de manière significative, le processus d'oxydation et de réduction de polypyrrole n'ont pas été observés. Le courant augmente lentement du 10^{ème} au 20^{ème} cycle et au 30^{ème} scan on a pu observer une augmentation importante de la densité de courant qui devient constante au cours des prochains balayages pour atteindre un maximum de 1.4 mA/cm² au 50^{ème} cycle. Ce comportement a été observé pour la synthèse potentiodynamique de polyaniline sur Pt [74] et sur une électrode PPy/Textile [68].

Bien que les pics d'oxydation et de réduction ne sont pas observés. La polymérisation de l'aniline par voltampérométrie cyclique sur le papier cellulosique recouvert de polypyrrole (PPy/Papier) c'est produite vue l'augmentation continue de la densité de courant avec le nombre croissant de cycles.

Pour le reste de notre travail, nous avons synthétisé la polyaniline sur l'électrode PPy/Papier par voltamétrie cyclique, pour 5 cycles à une vitesse de 10 mV/s, du potentiel d'abandon vers 1500 mV/ESS.

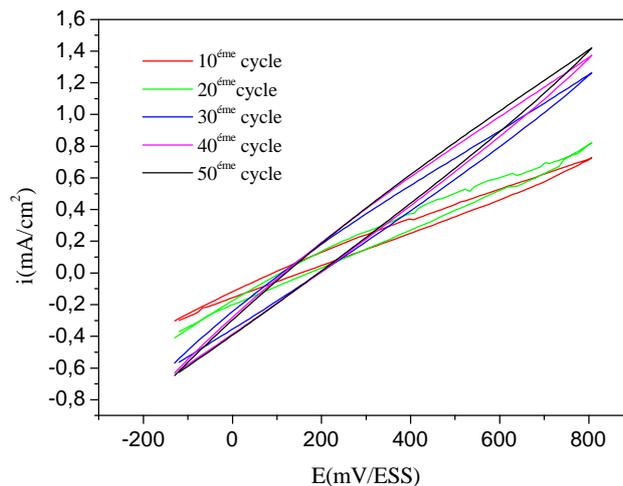


Figure III-26 : Synthèse potentiodynamique de polyaniline sur PPy/Papier à 50 mV/s pour 50 cycles dans H₂SO₄ 0,5M, aniline 0,5 M

III-3-2-Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à EDX

La figure III-27 présente les images MEB de l'électrode PANI/PPy/Papier et montre que la surface des fibres cellulosiques est recouverte d'une couche de polyaniline sous forme de globules rassemblés en agrégats. Une morphologie similaire (forme globulaire) a été obtenue lorsque la polyaniline a été déposée sur une électrode d'aluminium prétraitée [75].

Le spectre EDX du film PANI/PPy représenté sur la figure III-28 met en évidence la présence des principaux éléments de PANI à savoir l'azote, l'oxygène et le carbone. Le soufre est un constituant de la solution de synthèse de PANi apporté par H₂SO₄.

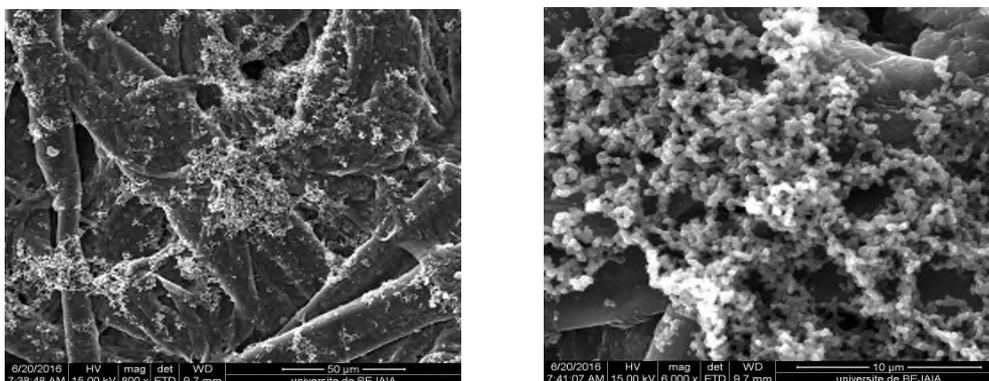


Figure III-27: Photographies MEB, à deux grossissements, du film PANI/PPy. PANI synthétisé par voltamétrie cyclique pendant 5 cycles à $v = 10$ mV/s dans H₂SO₄ 0,5M et aniline 0,5M

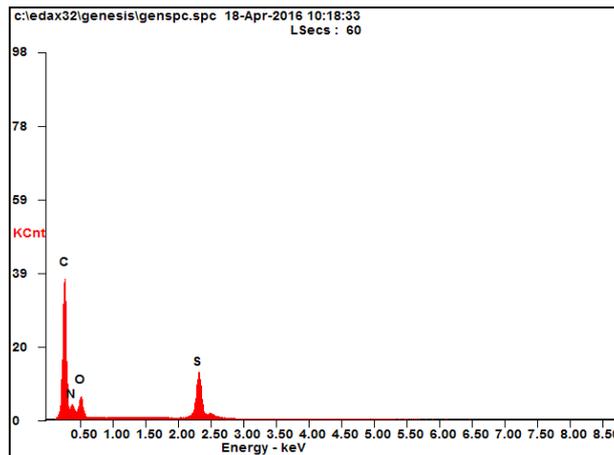


Figure III-28: Spectre EDX du film PANI/PPy

III-3-3- Modification du copolymère PANI/PPy par des particules de fer et application à la réduction des nitrates

a- Electrodeposition du fer sur l'électrode PANI/PPy/Papier

Le film de PANI/PPy a été modifié par électrodeposition de particules de fer, par mode potentiodynamique dans une solution de nitrates de fer 2 mM et KCl 0.1M pour un cycle de balayage à une vitesse de 2 mV/s. En balayant le potentiel à partir du potentiel libre de l'électrode vers un potentiel cathodique de -1500mV/ESS.

La figure III-29 présente la courbe courant-potentiel correspondant à la réduction des particules de fer. On remarque l'apparition d'un pic de réduction du fer situé à -1085 mV/ESS.

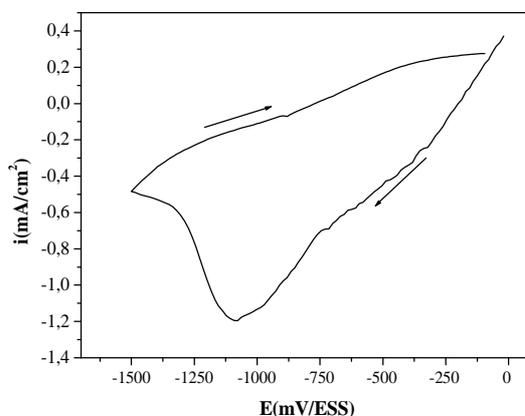


Figure III-29 : Voltampérogramme d'électrodeposition de fer sur l'électrode de PANI/PPy/Papier dans le milieu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 2 mM, KCl 0,1M, 2 mV/s

b- Caractérisation du film Fe/PANi /PPy par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX

La morphologie du film Fe/PANI/PPy est examinée par microscopie électronique à balayage. On remarque que les particules de fer n'apparaissent pas sur l'image MEB (figure III-30) ce qui nous laisse supposer que la taille de ces particules est de l'ordre nanométrique, raison pour laquelle on les voit pas sur cette photographie MEB.

Le spectre EDX du film Fe/PANI/PPy/Papier représenté sur la figure III-31, fait état de présence du fer dans la matrice du copolymère et des principaux éléments de PANI à savoir l'azote, l'oxygène et le carbone. Le soufre est un constituant de la solution de synthèse de PANI apporté par H₂SO₄, le chlore et le potassium proviennent de l'électrolyte support KCl.

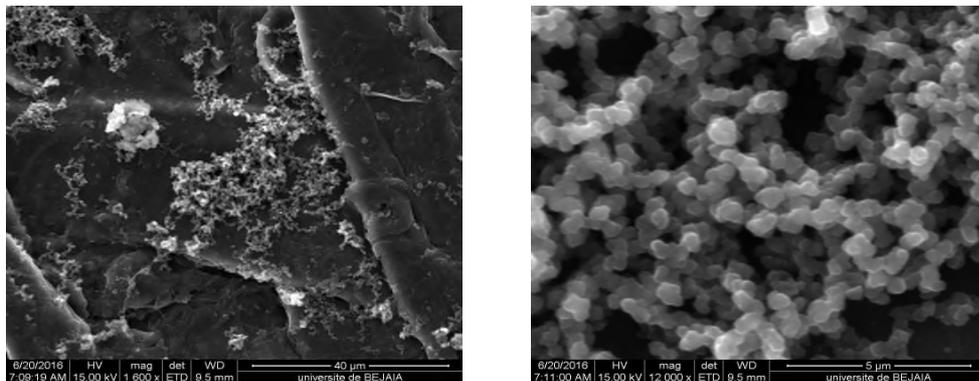


Figure III-30: Photographies MEB, à deux grossissements, du film Fe/PANI/PPy. PANI

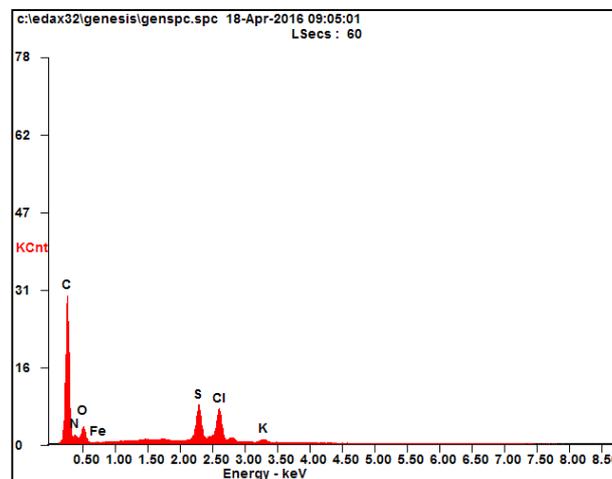


Figure III-31: Spectre EDX du film Fe/PANI/PPy

c- Application à la réduction des nitrates

• Réduction des nitrates sur différentes électrodes

La réaction de réduction des nitrates a été testée sur différentes électrodes dans le milieu KCl 0.1M contenant 10 mM de nitrate de sodium. Les réponses électrocatalytiques de différentes électrodes vis-à-vis de cette réaction, sont portées sur la figure III-32. D'après cette dernière, l'électrode PANI/PPy/Papier modifiée avec le fer présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction des nitrates. Un pic de réduction est observé à -1635 mV/ESS avec une densité de courant plus importante de -2.25 mA/cm^2 , comparativement à celle de PANI/PPy/Papier non modifiée qui présente un pic de réduction moins intense.

Pour s'assurer que la réponse de l'électrode Fe/PANI/PPy/Papier correspond bien à la réduction des nitrates, un test a été effectué en absence des nitrates c.-à-d. dans KCl 0.1M. Le voltampérogramme obtenu enregistre un pic aplati de densité de courant très faible.

Afin de connaître l'effet du fer tout seul, un autre test a été effectué en utilisant une lame de fer nu qui enregistre une chute de courant à partir de -1250 mV caractéristique de la réduction du proton.

Enfin, nous pouvons conclure que l'incorporation des particules de fer dans la matrice du copolymère améliore de manière modeste son activité catalytique envers la réduction des nitrates.

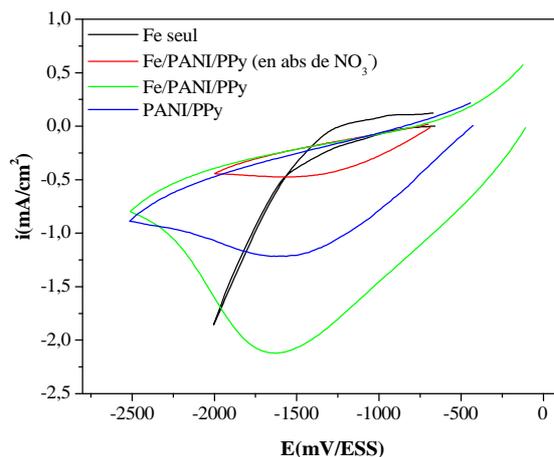


Figure III-32 : Voltampérogramme de réduction des nitrates
 $[\text{NO}_3^-]=10 \text{ mM}$ $V=10 \text{ mV/s}$, $n=5$ cycles.

• Réduction des nitrates, à différentes concentrations, sur l'électrode Fe/PANI/PPy/Papier

L'effet de la concentration des nitrates sur la réponse voltampérométrique de l'électrode Fe/PANI/PPy/Papier est illustré sur la figure III-33 (A). On remarque que le courant des pics de réduction des nitrates augmente avec l'augmentation de sa concentration.

La figure III-33-(B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration des nitrates dans l'intervalle allant de 0 à 20 mM, suivant la droite $-i_p = 1.56446 - 0.1541[\text{NO}_3^-]$ avec un coefficient de corrélation de 0.9987.

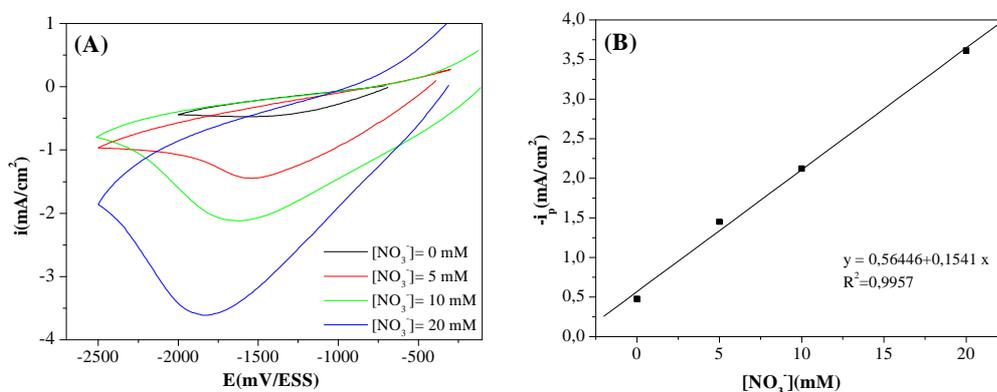


Figure III-33 :(A) Voltampérogrammes de réduction des nitrates à différentes concentrations sur l'électrode Fe/PANI/PPy/Papier. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des nitrates.

III-3-5- Modification du copolymère PANI/PPy par des particules de cuivre et application à la réduction des nitrates

c- Electrodeposition du cuivre sur l'électrode PANI/PPy/Papier

Le film de PANI/PPy a été modifié par électrodeposition de particules de cuivre, par mode potentiodynamique dans une solution de chlorure de cuivre 0.1M et KCl 0.1M à une vitesse de 2 mV/s. En balayant le potentiel à partir du potentiel libre de l'électrode vers un potentiel cathodique de -1500mV/ESS.

La figure III-34 présente la courbe courant-potentiel correspondant à la réduction du cuivre où on remarque l'apparition d'un palier de réduction de Cu à partir de -1000 mV/ESS.

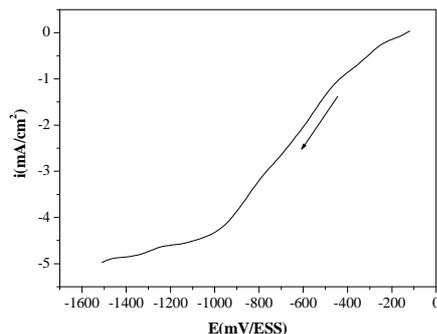


Figure III-34: Courbe d'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PANI/PPy/Papier dans le milieu CuCl_2 0.1M, KCl 0,1M à 2mV/s

b- Caractérisation du film Cu/PANI/PPy/Papier par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image MEB de l'électrode Cu/PANI/PPy/Papier représentée sur la figure III-35, montre l'apparition d'un film mince de cuivre couvrant la surface du copolymère.

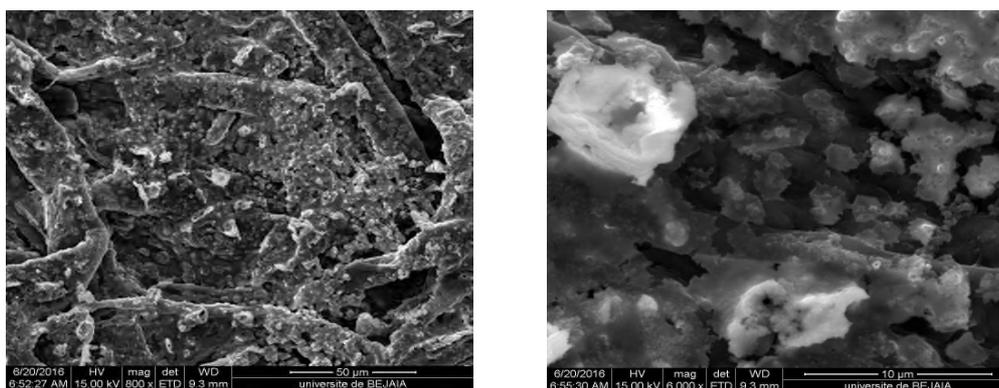


Figure III-35: Images MEB, à deux grossissements, du film Cu/PANi/PPy/Papier.

c- Application à la réduction des nitrates

- **Réduction des nitrates sur différentes électrodes**

La réaction de réduction des nitrates a été testée sur différentes électrodes (Cu/PANI/PPy/Papier, PANI/PPy/Papier, et une lame de Cuivre), dans le milieu NaNO_3 10 mM et KCl 0.1M, avec une vitesse de balayage $v= 10\text{mV/s}$, et la surface mise en contact des électrodes est $S= 2\text{cm}^2$. Les courbes courant-potentiel de réduction de NO_3^- sont représentées sur la figure III-36. D'après cette dernière, l'électrode PANi/PPy/Papier modifiée avec le cuivre exhibe un pic de réduction de nitrates aux alentours de -1750

mV/ESS avec une densité de courant d'environ -2.75 mA/cm^2 , par contre l'électrode non modifiée elle présente un pic très élargi entre -1250 et -1500 mV/ESS avec une densité de courant inférieure. La lame de cuivre quant à elle, enregistre un petit palier de courant très faible aux alentours de -1400 mV , suivie d'une chute de courant caractéristique de la réaction de réduction du proton.

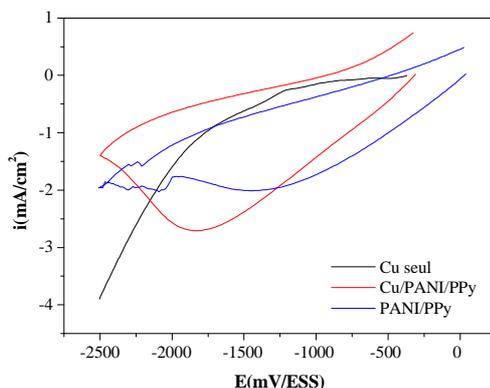


Figure III-36 : Voltampérogrammes de réduction des nitrates sur différentes électrodes. $[\text{NaNO}_3]=10 \text{ mM}$, $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$, $v=10 \text{ mV/s}$.

• **Réduction des nitrates à différentes concentration**

La figure III-37(A) exhibe les réponses électrocatalytiques de l'électrode Cu/PANI/PPy/Papier vis-à-vis de la réduction des nitrates à différentes concentrations. Le courant du pic cathodique augmente avec la concentration suivant une droite linéaire d'équation $-i_p=1.0062+0.2064 [\text{NO}_3^-]$, avec un coefficient de corrélation de 0.9876 (figure III-37-(B)).

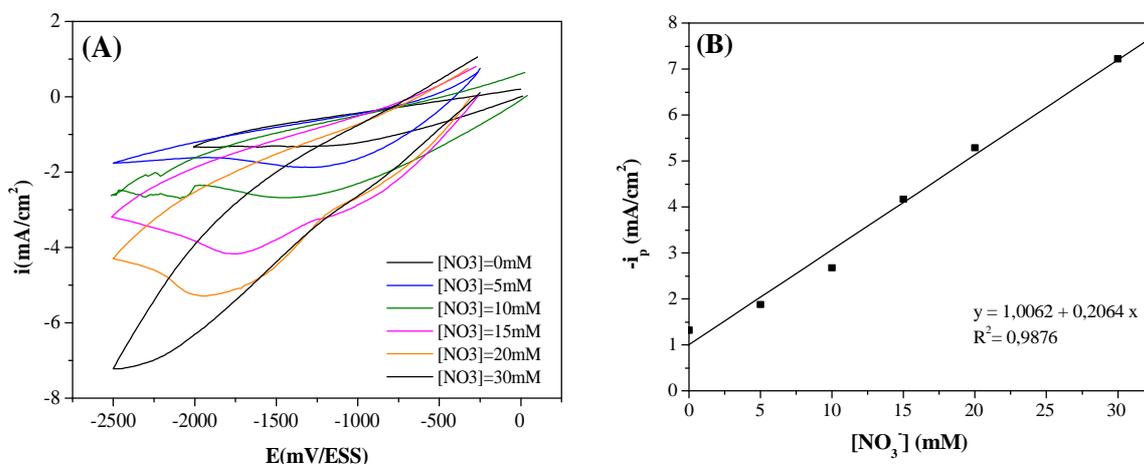


Figure III-37 : (A) Voltampérogrammes de réduction des nitrates à différents concentrations sur l'électrode Cu/PANI/PPy/Papier. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des nitrates.

Conclusion Générale

CONCLUSION

L'objectif de notre travail est d'élaborer et de caractériser des électrodes de copolymères conducteurs à base de PPy et de PANI, déposés sur un substrat en papier cellulosique, afin d'améliorer sa conductivité, sa sélectivité ainsi que ses propriétés électrocatalytiques.

Lors de cette étude, nous avons optimisé les paramètres de synthèse chimique de PPy sur papier tel que, le temps de diffusion, temps de polymérisation, concentration du monomère et température de synthèse. Ces paramètres ont été optimisés par rapport au comportement électrochimique des films synthétisés, sous différentes conditions, dans le milieu H₂SO₄.

Les résultats ont montré que le meilleur film de PPy avec une meilleure activité électrochimique et une conductivité est obtenu à un temps de diffusion du monomère de 30 mn, un temps de polymérisation de 180 mn, une concentration en pyrrole de 0,5M et une température de synthèse de 5°C.

L'analyse MEB du film PPy/Papier a révélée la présence du polypyrrole sous forme de particules sphériques rassemblées en agrégats couvrant le réseau des fibres cellulosiques.

L'élaboration du revêtement PPy_{SDS}/PPy s'est faite avec succès en électrodéposant un film de PPy, en présence du surfactant SDS, sur une électrode PPy/Papier. La modification de cette électrode par des particules de fer a été effectuée et les résultats de l'analyse EDX ont révélé la présence de particules de fer dans la matrice du copolymère. Ces dernières n'apparaissent pas sur l'image MEB vue la taille petite de ces particules.

Le dépôt de cuivre sur l'électrode PPy_{SDS}/PPy/Papier s'est fait par mode chronopotentiométrique dans les conditions optimales suivantes : courant imposé de -20 mA et temps de dépôt de 5 mn. L'image MEB du film obtenue montre des cristaux de cuivre couvrant la surface de l'électrode.

L'électrode PANI/PPY/Papier a été préparée avec succès également ainsi que sa modification par des particules de fer et de cuivre. Le fer n'apparaît pas sur l'image MEB par contre le cuivre est apparu sous forme d'un film fin couvrant la surface du copolymère.

Enfin, l'électrode composite Fe/PPy_{SDS}/PPy/Papier exhibe une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des sulfites, alors que les électrodes Cu/PPy_{SDS}/PPy/Papier, Fe/PANI/PPy/Papier et Cu/PANI/PPy/Papier ont une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction des nitrates.

Références Bibliographiques

- [1] : R. Aitoaidut, A. Belg, L. Makhloufi, B. Saidani, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 373.
- [2] : A. Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhloufi, and B. Saidani. *Surface Review and Letters*, Vol. 22, 5 (2015) 1550065.
- [3] : M.Santhiago, J. Bettini, S.R. Araújo, and C. Bufon. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 10661–10664.
- [4] : Hanyu Jia, Jian Wang, Xinyue Zhang, and Yapei Wang. *ACS Macro Lett*, 3 (2014) 86–90.
- [5] : Tidjet Lila et Cheraft Lamia, « Electrodeposition des nanoparticules d'or sur un film de polypyrrole (Au/PPy/Fer). Application à la détection de l'hydrazine », Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2008.
- [6] : M.Medkour. *Polymères : Synthèse macromoléculaire*, offices des publications
- [7] : M.Medkour et S.Djenawee. *Mémoire d'ingénieur*, Sétif (1995) - Algérie.
- [8] : Mathieu Quintin, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leur comportement vis- A-vis de l'insertion électrochimique du lithium », thèse de doctorat, L'Université Bordeaux I, 18 décembre 2006.
- [9] : Nadra Bohli, « Etude physique de la Formation de Films à base de polymères conducteurs et application en Micro-Electronique », thèse de doctorat, l'université Bordeaux I, 15/12/2009.
- [10] : Ammar Mohammed Saleh shamlan, « Etude électrochimique du tétrathiafulvatène (TTF) sur une électrode modifiée par un film de polymère organique conducteur, le polyterthiophène », mémoire de fin d'études, Université kasdi M Arbah Ouargla, 2012-2013.
- [11] : Amélie Champagne, « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline », Mémoire de fin d'études, l'Université Laval, 2011.
- [12] : J. C. Dubois, P. Michel, *Techniques de l'ingénieur*, 1993, E1860.
- [13] : *Handbook of Solides States Batteries and Capacitors* (Ed. M Z A Munshi) Intermedics Inc., USA, 1995, 740.
- [14] : P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C Lamy, M. Cassir, *Techniques de l'ingénieur*, 2000, D3340.
- [15] : C. Querner, « Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures it-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2005.
- [16] : S. Martins, « Tetra- et poly'(aniline) dopées par des acides N-alcanesulfoniques : Structures et propriétés électroniques », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2007.
- [17] : Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Chem. Ed.* 12, 11 (1974).
- [18] : Makhloufi Mohamed Cherif, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites conducteurs PPy /TiO₂ à conductivité électrique et performances capacitives améliorée, en vue de l'utiliser comme matière active dans les supercondensateurs », Mémoire Magistère, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2016.
- [19] : A. Adhikari, « Conducting Polyaniline and Polypyrrole : Studies of their catalytic properties », Thèse de Donctorat, Université de Pune, India (2004).
- [20] : W. R. Salaneck, R. Lazzaroni, N. Sato, M.P. Keane, N. Correia, S. Lunell, *Conjugated*

polymeric materials: opportunities in electronics, optoelectronics and molecular electronics, édité par J. L. Brédas, R. R. Chance, Nato Series, 182 (1990) 101-113.

[21] : P. G. Pickup, Modern Aspects of Electrochemistry, édité par R. E. White, J. O. M. Bockris, B.E. Conway, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 33 (1999) 549-597.

[22] : Bahloul Ahmed, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de $Poc + MnO_2$ comme matériaux d'électrodes dans les piles $Zn-MnO_2$ », Thèse de Doctorat, Université de Setif (2011).

[23] : BOUCHREB Youcef, « Etude comparative électrochimique et computationnelle de dérivée d'azométhines », Mémoire de fin d'études, Université de Constantine (2012).

[24] : Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Chem. Ed. 12, 11 (1974).

[25] : A. Angel, L. Alessandri, Gazzetta, 3 (1916) 283

[26] : FerideTezal « In partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in chemistry», Thèse de Doctorat (2007).

[27] : Akkouch Adil, « Incorporation de fibronectine et d'albumine de sérum bovin à un biopolymère composé de polypyrrole et de poly (l'acide lactique) pour promouvoir la régénération tissulaire », Thèse, Université Laval Québec, (2008).

[28] : S. Machida, S. Miyata, T. Techagumpuch, Synthetic Metals, 31 (1989) 743.

[29] : S. Ziane et I.Zeggane, « Modification par cémentation électrochimique du film de polypyrrole (PPy) synthétisé sur un substrat inerte et études de son comportement électrocatalytique vis-à-vis de la réduction proton », Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, (2004).

[30]: Anylin C Macasaquit and Christina A. Binag, Philippine Journal of Science, 139(2) (2010) 189-196.

[31] : A. D. Dall' Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, Comptes. Rendus de l'Académie des sciences série, 1968, 267, 433.

[32] : Saville Paul, « Polypyrrole (Formation and Use) », Recherche et développement pour la défense Canada (2005).

[33] : Fortin Elodi, « Microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces », Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I (2005).

[34] : Benobeidallah Baya et Maredj Karima, « Préparation d'électrodes à base de polypyrrole (PPy), modifié et non modifiés par des particules d'or, et de poly (acide p-aminobenzène sulfonique) (PABS) et Application dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène », Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2011).

[35] : N.Thi le Hien, « Elaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat de fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de Doctorat, Paris VI (2002).

[36] : Tayeb Hadjira, « Synthèse et étude des propriétés tensioactives d'un copolymère greffé amphipatique », Mémoire de Master, Université Mohamed-Boudiaf d'Oran (2014).

[37] : Tiphaine Merian, « Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la Fluoraniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac », Thèse de Doctorat, Université du Maine, (2009).

- [38] : Oukil Dehbia, « Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrole (PPy) et de poly-orthométhoxyaniline (POMA) dans la protection du fer contre la corrosion », Mémoire de Magistère, Université Abderrahmane Mira de Bejaia (2002).
- [39] : Aitout Razika, « Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (polyorthométhoxyaniline, (POMA) et polypyrrole (PPy) », Thèse d Doctorat, Université Abderrahmane Mira de Bejaia (2006).
- [40] : R. Aitout, A. Belgaid, L. Makhloufi, B. Saidani, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 373.
- [41] : P. Peerce and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 112, 97 (1980).
- [42] : G. J.Patriarche, J. M. Kauffmann and J. C. Vire, *Journal of pharmaceutical and Biomédical Analysis* Vol. 1, No. 4 (1983) 469-474.
- [43] : Araoune Meriem et Chouchou Nawel, « Elaboration d'électrodes à pate de carbone modifiée par des catalyseurs de cobalt et cuivre supportés. Application à la détection électrocatalytique de l'acide urique et des sulfites », Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira de Bejaia (2015).
- [44] : B.Khaniche, « Elaboration et Caractésation d'une électrode modifiée (Silicium/poly (pyrrole fonctionnalisé)-cuivre) », Thèse de Magister, Université de Msila (2009).
- [45] : L.L.Miller, J.S Bankers, A.J.Schmidt, D.C Boyd, *J.Phys. Org. Chem.*, 13 (2000) 808.
- [46]: L.Makhloufi, Hammache, B.Saidani, N.Akilal,Y.Maloum, *J. Appl. Electrochem.* 30(2000) 1143.
- [47] : D. Oukil, « préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe(CN)³⁻₆ application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique», Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2007).
- [48] : R. Aitout, L. Malhloufi, B.Saidani, *Thin solid films*, 515 (2006) 1992-1997.
- [49] : D.Oukil, L.Benhaddad, L.Makhloufi, R.Aitout, B.Saidani, *Sensor Letters* vol.11 (2013) 395-404.
- [50] : Jean-Claude Amiard, « Les risques chimiques environnementaux : Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes ». Edition Lavoisier (2011).
- [51] : Oukaci Chafia et Belhadj Fazia, « Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur un alliage Cu-Ni électrodéposé sur du carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie « *urtica dioica L.* », mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira deBejaia (2014).
- [52] : Jacques Capblancq et Henry Decamps, « Eutrophisation des eaux continentalesé », *Natures Sciences Sociétés*, vol.10, N°2 (2002) 6-17.
- [53] : Nizar Aouina, « Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur électrodede cuivre, en milieu neutre : Apport à la compréhension du mécanisme réactionnel », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2009).
- [54] : A. V. Rudnev, E. B. Molodkina, M. R. Ehrenburg, R. G. Fedorov, A. I. Danilov, Yu. M. Polukarov, and J.M. Feliu, *Russian Journal of Electrochemistry*, 45 (2009) 1052.
- [55] : H .Karimi-Maleh, et A.A.Ensafi, H. Beitollahi, V, Nasiri, M. A. Khalizadeh et Pourya Biparva, *Ionics*, 18 (2012) 687-694.
- [56] : Khajvand, R.Ojani and J.B. Raouf, « Tetrachloro-ortho-Benzoquinone as Catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Sulfite in Acidic Media and its Analytical Application », *Anal. Bioanal. Electrochem*, Vol. 6, No. 4 (2014) 501-514.

- [57] : Jh. Velez 1, J.P Muena 1, M.J Aguirre, G. Ramirez, F. Herrera, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 3167 – 3177.
- [58] : T.R.L.Tony Dadamos, Teixeira, Electrochimica Acta, 54 (2009) 4552-4558.
- [59] : Romina Carballo, Viviana Campo Dall’Orto, Alfredo Lo Balbo, Irene Rezzano, Sensors and Actuators B, 88 (2003) 155–161.
- [60] : H. Heli, I. Eskandari, N. Sattarahmady, A.A. Moosavi-Movahedi , Electrochimica Acta, 77 (2012) 294– 301.
- [61] : Claude Gabrielli. Electrochimie interfaciale, 2004-2005.
- [62] : Claude Gabrielli, « Méthodes électrochimiques, mesures d’impédances », Techniques d’Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, 2210 (2002) 1-21.
- [63] : Elena Luminita Djn. S, thèse de doctorat, université de Pitest, Roumanie et Institut National des Sciences Application, Lyon-France (2005)
- [64] : Jorcin.J.B, « Spécroscopie d’impédance electrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [65] : V.Claux, « Développement de nouveaux revêtements anti- corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvaté », Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier –Toulouse III, France(2011).
- [66] : D.-S. Lin, C-T. Chou, Y.W.Chen, K.T.Kou, J.Yang, Appl.Polym.Science, 100(2006) 4023.
- [67] : J. Molina, A.I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, European Polymer Journal, 44 (2008) 2087–2098
- [68] : J. Molina, A.I. del Rio, J. Bonastre, F. Cases; European Polymer Journal 45 (2009) 1302–1315
- [69] : B. Bideau, « Elaboration d'un composite conducteur à base de polypyrrole et de nanofibres de cellulose », Mémoire Université du Québec à Trois-Rivières (2012).
- [70] : S.IwamotoW. Kai, I. Takuya, T. Saito; Polymer Degradation and Stability Vol. 95, no 8 (2010) 1394-1398.
- [71] : H.Masuda, D.K.Asano. Synthetic Metals Vol. 135-136 (2003) 43-44.
- [72] : Jing Li, Xiangqin Lin Sensors and Actuators B 124 (2007) 486–493.
- [73] : G. Wang, A. Gu, W.Wang, Y. Wei, J. Wu, G. Wang, X. Zhang , B. Fang; Electrochemistry Communications 11 (2009) 631–634
- [74] : Duic’ LJ, Mandic’ Z, Kovac’ic’ek F. J Polym Sci A: Polym Chem; 32(1) (1994)105–11.
- [75] : Pournaghi-Azar MH, Habibi B. Electrochim Acta, 52(12) (2007) 4222–30.

