



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : MASTER

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

**Nouveaux matériaux composites métal-
polymère. Synthèse, caractérisation et
application à la catalyse électrochimique**

Préparé par : ABADA Hassina

Soutenu le : 06/07/ 2019

Devant le jury :

Président : KHELADI Mohamed Redha

Encadreur : CHIKOUCHE Imene

Examinateur : MESSOUDI Yazid

MCA Univ. de BBA

MCB Univ. de BBA

MCB Univ. de BBA

Année universitaire : 2018/2019

Dédicaces

Ce modeste travail est dédié à:

*A mes très chers parents (Mon Père **Idir**, Ma Mère **Aicha G**) qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, mes chers parents qui ont sacrifié toute leur vie afin de me voir devenir ce que je suis,*

*- A mes amis (**Soumia B, Houda B et Wissem D...**).*

*- A mon professeur **Imene Chikouche**, je vous remercie du fond du cœur.*

*Et bien sur sans oublier toutes les personnes (**Frères & Sœurs**) qui m'ont soutenu durant mon cursus de formation, de l'école primaire à l'université.*

< Abada Hassina >

Remerciements

Dieu merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées au sein de laboratoire de recherche : « Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs (LCCNS) » de l'Université Ferhat Abbas – Sétif

Je tiens à remercier particulièrement **Dr, IMENE CHIKOUCHE**, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour la qualité de son encadrement, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'elle m'a apporté, pour sa patience, son soutien constant et l'amabilité dont elle a fait preuve tout au long de ces mois. Grâce à vous j'ai beaucoup appris.

A mon Co-encadreur, **Dr. DEHCHAR CHARIF**

J'exprime ma vive gratitude à mon co-encadreur d'avoir accepté de diriger ce travail. Ses conseils, commentaires, encouragements et patience tout le long de ce projet de mémoire m'ont été d'une aide très précieuse. Qu'il trouve l'expression de ma respectueuse considération et ma profonde admiration.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et qui ont passé beaucoup de temps à lire le manuscrit et évaluer ce travail.

Enfin, mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à mes parents, à mes frères et sœurs, à l'ensemble de ma famille, à tous ceux que je connais et que j'aime de tout mon cœur et bien sûr à mes amis pour leurs soutiens illimités.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction	3
I.2. Les polymères conducteurs	3
I.2.1. Généralités	3
I.2.2. Dopage des polymères conducteurs	5
I.3. Le polypyrrole	6
I.3.1. Historique.....	6
I.3.2. Structure chimique du polypyrrole.....	6
I.3.3. Mécanisme de polymérisation de pyrrole.....	7
I.3.4. Solubilité du polypyrrole	8
I.3.5. Principales applications du polypyrrole	8
I.4. Généralités sur les matériaux composites	9
I.4.1. Définitions	9
I.4.2. Classification des matériaux composites	9
I.4.2.1. Selon la géométrie.....	10
I.4.2.2. Selon la nature des constituants	11
I.4.3. Avantages et inconvénients des composites	12
I.5. Les matériaux composites à base de polymère-particules métallique	13
Références	15

Chapitre II : Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	18
II.2. Dispositif expérimental.....	18
II.2.1. Cellule électrochimique.....	18

II.2.1.1. Electrode de travail	19
II.2.1.2. Electrode de référence.....	20
II.2.1.3. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE).....	20
II.3. Produits et réactifs chimiques	21
II.3.1. Milieu organique.....	21
II.3.2. Milieu aqueux	21
II.4. Techniques d'élaboration.....	21
II.4.1. Voltammétrie cyclique	21
II.4.2. Chronopotentiométrie.....	22
II.4.3. Chronoampérométrie.....	23
II.5. Techniques de caractérisation	24
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	24
II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	25
II.6. Conclusion	26
Références	27

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	27
III.2. Électropolymérisation du pyrrole sur silicium.....	27
III.2.1. Etude de la stabilité de la solution de polymérisation.....	27
III.2.2. Electropolymérisation du monomère sur le silicium	28
III.3. Electrodéposition du polymère en mode galvanostatique	30
III.3.1. Influence du courant imposé	31
III.3.2. Caractérisation morphologique par MEB	32
III.4. Etude de l'insertion du palladium dans les films de polymère.....	33
III.4.1. Stabilité de la solution d'électrodéposition	33
III.4.2. Etude du comportement électrochimique du palladium sur l'électrode de silicium	34

III.4.2.1. Effet de la vitesse de balayage sur le comportement du palladium	35
III.4.2.2. Etude de la cinétique du palladium	36
III.4.3. Electrodeposition du palladium sur silicium par chronoampérométrie	38
III.4.3.1. Effet du potentiel d'électrodeposition	38
III.4.3.2. Caractérisation morphologique des dépôts de palladium	40
III.5. Etude de la réactivité électrochimique de l'électrode Pd-PPy/Si.....	44
III.5.1. Comportement de l'électrode Pd-PPy/Si en présence de l'acide ascorbique.....	44
III.5.2. Effet de la vitesse de balayage de potentiel.....	45
III.5.3 Effet de la concentration d'acide ascorbique	47
III.6. Conclusion	47
Références	49
Conclusion générale.....	49
Perspectives	50

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1. Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique.

Figure I.2. Structure chimique du polypyrrole.

Figure I.3. Représentation du mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole.

Figure I.4. Schéma de matériau composite.

Figure I.5. Classification schématique des différents types de composites.

Figure I.6. Techniques de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de palladium. (A) Réduction électrochimique directe ; (B) Réduction après une procédure d'échange d'ions.

Figure I.7. Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine sur une électrode C/poly(pyrroleviologène)-M(0) ; M est Pd ; Pt ou Rh. V^{2+}/V^+ est le couple rédox dication/radical cation des groupes 4,4'-bipyridinium attachés à la matrice polypyrrolique

Figure I.8. Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition.

CHAPITRE II

Figure II.1. Schéma de la cellule électrochimique.

Figure II.2. Electrode de travail : (a) avant le dépôt de (PPy) et (b) après le dépôt de PPy.

Figure II.3. Electrode de référence au calomel saturé.

Figure II.4. Electrode auxiliaire en platine.

Figure II.5. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

Figure II.6. Allure générale d'une courbe courant-temps.

Figure II.7. Le microscope électronique à balayage.

Figure II.8. Photographie du MEB utilisé pour caractériser nos échantillons.

Figure II.9. Principe de la loi de Wulff-Bragg.

CHAPITRE III

Figure III.1. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si ($S=1 \text{ cm}^2$), dans la solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ 0,1 M. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

Figure III.2. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si dans le milieu $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ 10^{-1}M contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

Figure III.3. Balayages répétitifs sur silicium dans CH_3CN , TBAP contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de scan = 100 mV/s.

Figure III.4. Courbe $E = f(t)$ de polymérisation du pyrrole sur silicium en mode galvanostatique à courant imposé = 0,4 mA

Figure III.5. Courbes potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à différents courants imposés : (a) 0,4 mA, (b) 0,3 mA et (c) 0,2 mA.

Figure III.6. Image MEB du film de PPy déposé sur silicium.

Figure III.7. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si, dans la solution aqueuse de 0,1 M en KCl. Vitesse de scan = 100 mV/s.

Figure III.8. Voltammogramme cyclique de l'électrode PPy/Si dans une solution de 0,01 M $\text{PdCl}_2 + 1 \text{ M KCl}$, $v= 20 \text{ mV/s}$.

Figure III.9. Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique du palladium : (a) 100 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 20 mV/s et (d) 10 mV/s.

Figure III.10. Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Figure III.11. Représentation graphique de la variation du potentiel E_{pc} en fonction $\text{Log } v$.

Figure III.12. Electrodeposition du palladium par balayage répétitif, sur électrode de Si-PPy (4 cycles).

Figure III.13. Courbe courant-temps de l'électrodéposition du palladium sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution de chlorure de palladium $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ et 10^{-1} M en KCl. ($E = -1 \text{ V/ECS}$).

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1. Exemples de matériaux composites, pris au sens large.

CHAPITRE III

Tableau III.1. Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de scan.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites à base de particules métalliques et de films de polymères conducteurs organiques présentent un intérêt important dans divers domaines tels que l'électrocatalyse, l'électroanalyse, le stockage de l'énergie, l'électronique et les cellules photovoltaïques.

Ils sont constitués d'une dispersion homogène et non aléatoire de nanoparticules actives au sein d'une matrice de polymère. L'avantage majeur des matériaux composites est basé sur l'augmentation de la surface spécifique active et son habilité à former un bon contact électrique entre les polymères composites et les nanoparticules incorporées.

Plusieurs polymères ont été utilisés pour la fabrication des électrodes composites, du fait de la très grande surface spécifique qui leur est associée, exemples, le polythiophène, la polyaniline, le polypyrrole, etc. Le polypyrrole présente de nombreux avantages pour une application industrielle et en catalyse : non-toxicité, potentiel d'oxydation peu élevé, électropolymérisation réalisable en milieu aqueux avec une très bonne solubilité du monomère dans l'eau (0,8M) et la possibilité d'utilisation d'une large gamme de pH.

Concernant les espèces électrocatalytiques incorporées dans la matrice du polymère les plus utilisés sont les métaux nobles (Pd, Rh, Pt, Ru par exemple) pour l'élaboration des électrodes composites qui ont suscité un intérêt croissant durant cette dernière décennie.

Le présent travail consiste en une contribution à la préparation et à la caractérisation des couches composites de palladium et des polymères déposées sur des substrats de silicium de types n.

Il consiste aussi à l'étude de l'activité électrocatalytique de l'électrode modifiée ainsi élaborée, notée Pd-PPy/Si, vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique présent en faible concentration dans un tampon phosphaté.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres : le premier chapitre est consacré à un bilan bibliographique dans lequel sont présentées les informations qui ont servi de base lors de ce travail. Nous aborderons en premier, les polymères conducteurs et les matériaux composites plus particulièrement, les matériaux composites à base de polymères conducteurs et ses différentes propriétés.

Le second chapitre est consacré aux rappels théoriques des méthodes de caractérisations, qu'elles soient physiques ou électrochimiques.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats de l'élaboration et de la caractérisation des électrodes de silicium modifiées par un film de polymère contenant des particules métalliques de palladium.

Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Nous exposerons en premier lieu dans ce chapitre, quelques notions de base sur les matériaux composites. Comme ce travail se focalise sur des matériaux composites à base d'un polymère conducteur (le polypyrrole) et des particules métalliques en palladium, nous tenterons de donner quelques éléments bibliographiques concernant ces deux constituants.

Nous terminerons ce chapitre bibliographique par une introduction par quelques exemples de matériaux composites à base de polymères conducteurs et leurs applications.

I.2. Les polymères conducteurs

Les polymères sont en règle générale des matériaux isolants, et appréciés comme tels : les liaisons chimiques au sein des molécules sont le plus souvent covalentes, il n'y donc pas d'électrons libres, donc pas de mécanisme de conduction de type métallique [1, 2].

I.2.1. Généralités

Le développement des polymères conjugués, a commencé au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\approx 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) pour le polynitrure de soufre $[(-\text{S}=\text{N}-)_x]$. Cette propriété remarquable suscita, en effet, l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués.

Ils ont été les plus largement étudiés depuis la découverte du premier polymère conducteur intrinsèque par Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa et *coll.* [3] en 1977. Ces auteurs ont découvert qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [2].

L'importance et le potentiel de l'impact de cette nouvelle classe de matériaux ont été reconnus par la communauté scientifique quand les travaux de ces trois pionniers ont été récompensés par un prix Nobel en 2000 [4, 5]. Dès lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées (Figure I.1).

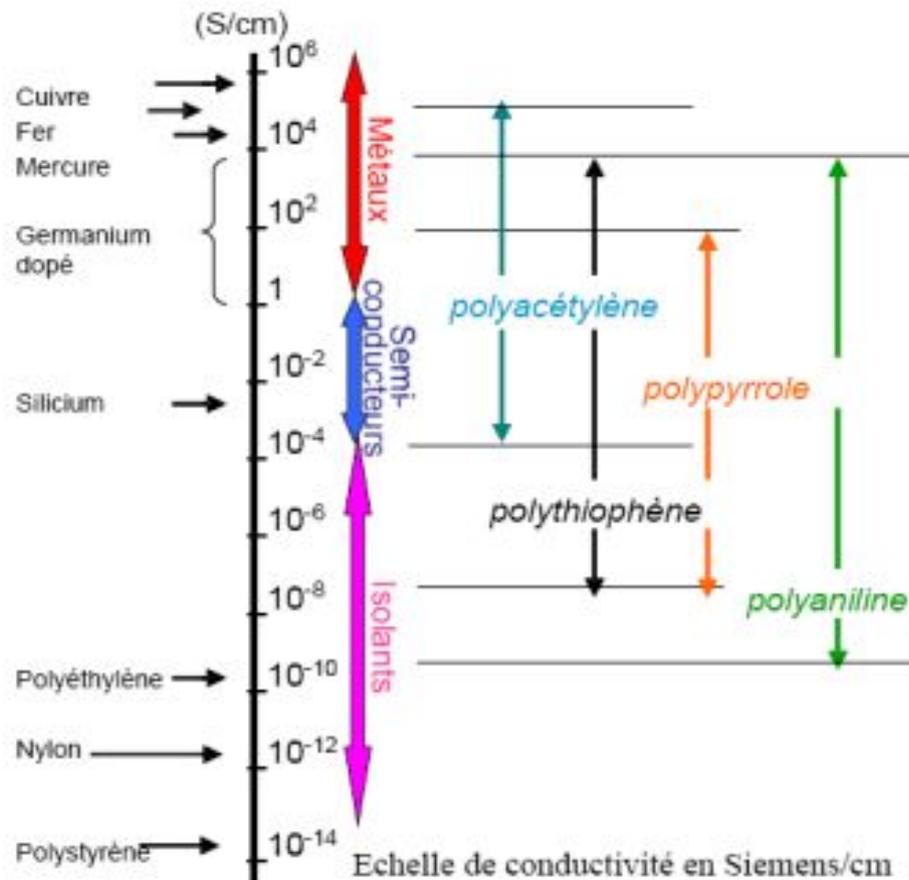


Figure I.1. Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique [6].

La classification des polymères conducteurs reste complexe selon différents critères. Ils peuvent être classés en plusieurs familles, telles que :

- Les polymères extrinsèques ou composites ;
- Les polymères intrinsèques qui sont des polymères conjugués. Eux-mêmes peuvent être classés en trois types :
 - ✓ Les polymères conducteurs ioniques ;
 - ✓ Les polymères à conductivités mixte ;
 - ✓ Les polymères conducteurs électroniques ;

Les polymères à conduction électronique reflètent leur structure électronique délocalisée au long d'un squelette conjugué unidimensionnel. L'alternance des liaisons simples et doubles est la caractéristique commune de ces matériaux. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé responsable de la conduction.

I.2.2. Dopage des polymères conducteurs

Une structure moléculaire faisant intervenir alternativement des liaisons simples et doubles n'est pas un critère suffisant pour avoir un matériau conducteur. Le dopage d'un polymère conducteur est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire des espèces accepteuses (dopage de type p) ou donneuses d'électrons (dopage de type n) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Les polymères conjugués ont un caractère isolant ou semi-conducteur ou leur conductivité varie entre 10^{-7} et 10^{-10} S.cm⁻¹ lorsqu'ils ne sont pas dopés. Après le dopage, leur conductivité peut varier entre 1 et 10^5 S.cm⁻¹ et atteindre celle d'un conducteur métallique [7]. Le dopage p et n peuvent être respectivement illustré comme suit :



Où A et C (anion, cation) les réactifs chimiques qui dopent le polymère [8].

I.2.3. Domaine d'applications des polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part, à maîtriser la mise en œuvre, de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles, associant les propriétés électriques proches, des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques. On cite par exemple :

- Batteries rechargeables organiques [9,10].
- Protection des métaux contre la corrosion [11, 12].
- Diodes électroluminescentes organiques (OLED) [13].
- Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [14, 15].
- Electrocatalyse [16].
- Blindage électromagnétique [17, 18].

Le polypyrrole est l'un des polymères organiques conducteurs les plus utilisés en raison de sa conductivité élevée et sa stabilité.

I.3. Le polypyrrole

I.3.1. Historique

Si le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole [19], il a fallu attendre 1968, pour que DALL'OLIO et Coll, réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le « pyrrol black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de 8 S/cm.

Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. DIAZ et Coll, préparent les premiers films auto- supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm [20].

I.3.2. Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole, contrairement au transpolyacétylène, possède un état fondamental non dégénéré [22].

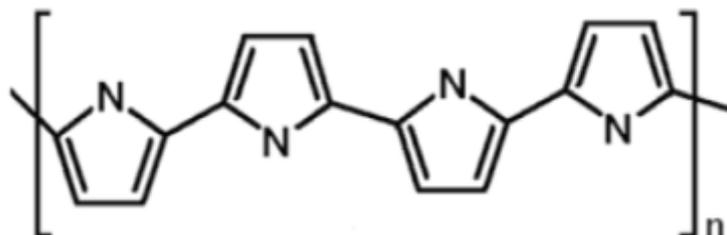


Figure I.2. Structure chimique du polypyrrole.

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole couplées aux positions 2 et 5 (Figure I.2), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et par conséquent la conductivité la plus élevée. Cependant, il existe des unités de pyrrole liées aux positions 2 et 3, ce qui introduit des défauts dans l'architecture de la chaîne linéaire et hypothétique du polymère, défauts qui réduisent la longueur des chaînes latérales et, donc la conductivité du polymère. Les unités de pyrrole peuvent se regrouper de façon désordonnée parce que l'oxydation initiale des monomères de pyrrole produit des cations radicalaires qui sont très réactifs. Bien que les liaisons 2,5 soient théoriquement favorisées, les liaisons 2,3, qui sont moins souhaitables, ne requièrent pas beaucoup plus d'énergie [21].

I.3.3. Mécanisme de polymérisation de pyrrole

Malgré leurs différences, les deux voies de synthèse font intervenir le même mécanisme de formation du polypyrrole, il s'agit d'une oxydation des unités du monomère, seule change la provenance de l'oxydant dans un cas, ce sont les électrodes qui jouent ce rôle alors que dans l'autre cas, il s'agit d'un oxydant chimique. Le mécanisme de la synthèse s'explique donc par un processus d'oxydoréduction proposé par DIAZ (Figure I.3).

Le premier stade de polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation avec départ d'un doublet électronique de l'azote. Pour certains auteurs [23, 24, 26] le dimère est formé dans la seconde étape par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère [23], et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation. Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes [23, 25, 27], la polymérisation se poursuit en passant par ces stades successif, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère.

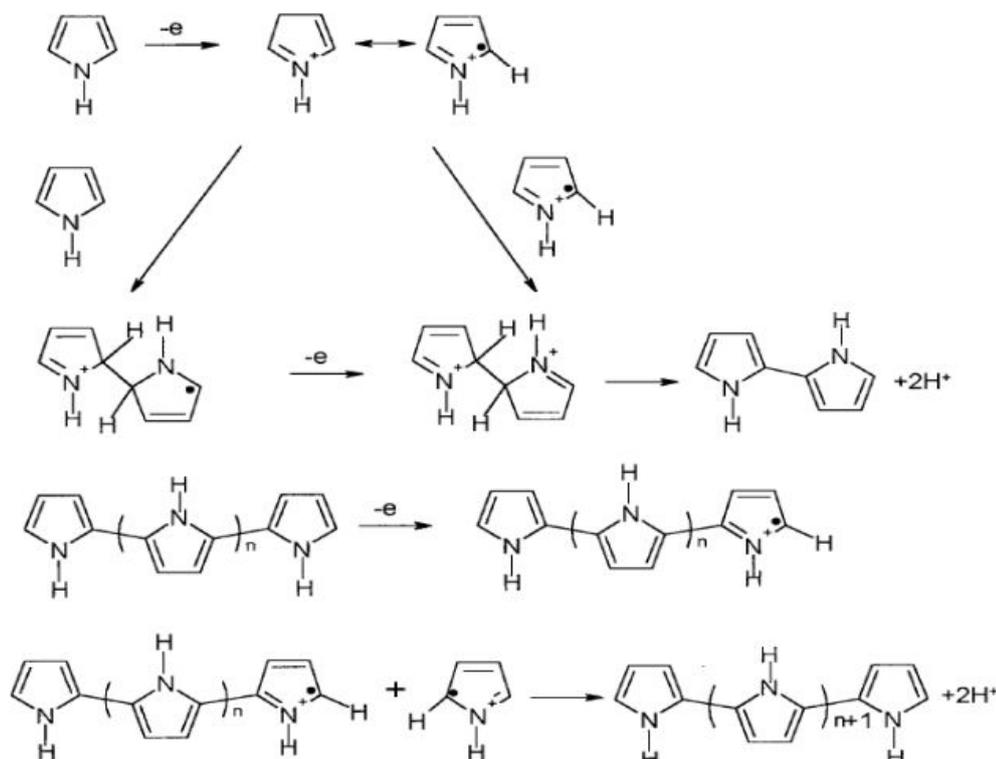


Figure I.3. Représentation du mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole [23].

I.3.4. Solubilité du polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique [28-29], la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel [30]. Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine [31], le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

I.3.5. Principales applications du polypyrrole

Le domaine des applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : textiles conducteurs, haut-parleurs transparents [32], microlithographie, accumulateurs électrochimiques, détecteur d'ions, capteurs bioélectrochimiques, et dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtement).

I.4. Généralités sur les matériaux composites

I.4.1. Définitions

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes. Les composites sont le plus souvent constitués d'une matrice dans laquelle nous dispersons de façon contrôlée ou non des renforts (Figure I.4). La matrice maintient les renforts et assure les transferts de charge, tandis que les renforts apportent principalement leurs caractéristiques mécaniques élevées [33, 34].

Cette association a pour but d'obtenir un matériau dont les propriétés spécifiques sont supérieures à celles des composants pris séparément. Le concept de matériau composite, par le choix des constituants et de leurs proportions respectives, ainsi que par le choix de la forme, des dimensions et de la disposition des renforts, permet donc de concevoir un matériau présentant les caractéristiques spécifiques recherchées.

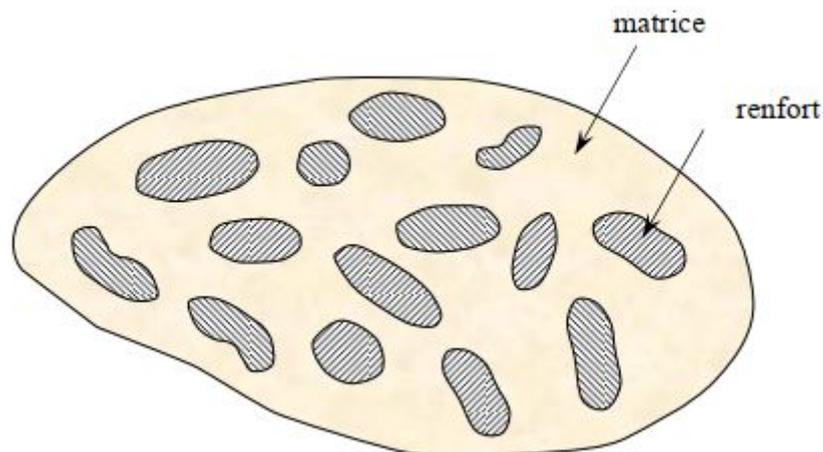


Figure I.4. Schéma d'un matériau composite [34].

I.4.2. Classification des matériaux composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qu'on peut classer soit selon la forme des composants ou suivant la nature des composants (Figure I.5) [35].

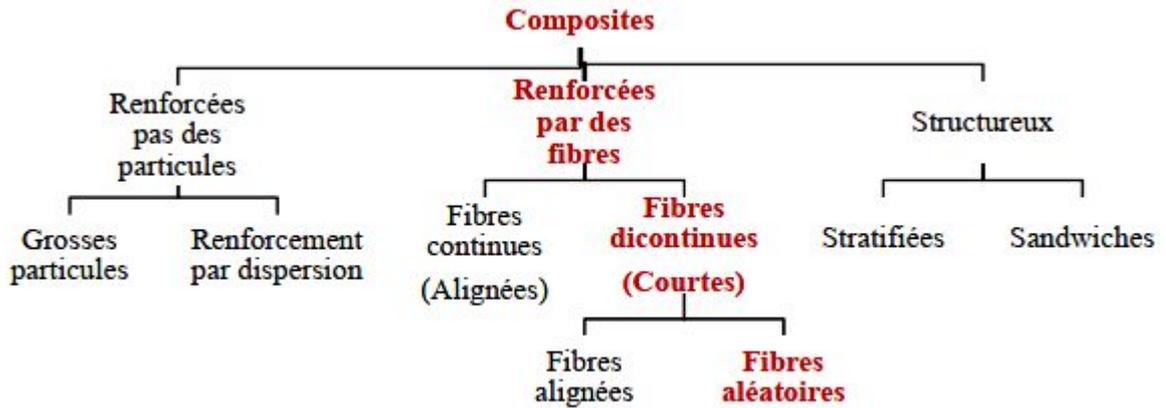


Figure I.5. Classification schématique des différents types de composites.

I.4.2.1. Selon la géométrie

A. Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan [35].

B. Composites à particules

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques [36].

C. Composites structuraux

La fabrication d'un renfort peut se faire avec des fibres dispersées au hasard ou orientées dans une ou plusieurs directions. Des axes de renforcement peuvent être définis

par le croisement de fils (le tissage). Des structures 3D ont également été développées afin d'améliorer le renforcement du matériau et d'apporter une solution aux problèmes de délaminage [36].

I.4.2.2. Selon la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés et divers renforts sont associés à ces matrices. Seules certaines associations entre matrices et fibres sont possibles et elles ont actuellement un usage industriel, d'autres faisant l'objet d'un développement dans les laboratoires de recherche (Tableau I.1).

A. Les composites à matrices organiques (CMO)

Ils constituent, des volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.

B. Les composites à matrices céramiques (CMC)

Ils sont réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire.

C. Les composites à matrices métalliques (CMM)

La matrice métallique est constituée par exemple d'aluminium, de magnésium, de zinc ou de nickel. Le renfort est soit de nature métallique (fils d'acier) ou céramique (carbone, alumine, poudre de diamant) [36].

Tableau I.1. Exemples de matériaux composites, pris au sens large [34].

Type de composite	Constituants	Domaines d'application
1. Composites à matrices organiques Papier, carton Panneaux de particules Panneaux de fibres Toiles enduites Matériaux d'étanchéité Pneumatiques Stratifiés Plastiques renforcés	Résine/charges/fibres cellulosiques Résine/copeaux de bois Résine/fibres de bois Résines souples/tissus Elastomères/bitume/textiles Caoutchouc/toile/acier Résine/charges/fibres de verre, de carbone, etc. Résine/microsphères	Imprimerie, emballage, etc Menuiserie Bâtiment Sports, bâtiment Toiture, terrasse, etc Automobile Domaines multiples
2. Composites à matrice minérale	Ciment/sable/granulat Carbone/fibres de carbone Céramique/fibres céramiques	Génie civil Aviation, espace, sports, biomédecine, etc. Pièces thermomécaniques
3. Composites à matrice métallique	Aluminium/fibres de bore Aluminium/fibres de carbone	Espace
4. Sandwiches { Peaux Ames	Métaux, stratifiés, etc. Mousses, nids d'abeilles, balsa, plastiques renforcés, etc.	Domaines multiples

I.4.3. Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- leur légèreté ;
- Grande résistance à la fatigue ;
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur et de la corrosion ;
- Insensibilité aux produits chimiques ;
- Possibilité de prendre plusieurs formes (pièces complexes) ;

- Bonne tenue au feu (attention aux dégagements toxiques) ;

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- La sensibilité à la chaleur ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte [36].

I.5. Les matériaux composites à base de polymère-particules métallique

Les composites en polymères conducteurs contenant des métaux de transition ou des nanoparticules d'oxyde à l'intérieur de leur matrice ont attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de leurs applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs du stockage de l'énergie, en microélectronique et les capteurs chimiques et pour la protection contre la corrosion. Il a été trouvé que la conductivité et la sensibilité du polypyrrole peuvent être très améliorées par insertion de particules métalliques dans la matrice du polymère pour former un composite métal/polymère.

Ces matériaux combinent des propriétés de chaque composant et acquièrent souvent de nouvelles propriétés [37,38].

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse des composites polymère/métal [39]. L'électrodéposition est une technique efficace et largement utilisée, en raison du faible coût et la facilité d'utilisation, pour la préparation des particules du métal dans la couche du polymère conducteur ayant des applications potentielles dans la réalisation de nouveaux matériaux de haute technologie avec des propriétés spécifiques comme l'augmentation de la conductivité, les propriétés de détection particulières et catalytiques. Les méthodes d'électrodéposition sont basées sur la réaction d'oxydo-réduction spontanée entre les monomères et les ions métalliques présents dans la même solution [40, 41] ou sur la réaction se produisant à l'interface liquide-liquide [42, 43]. Les méthodes électrochimiques les plus utilisées pour la synthèse de matériaux composites sont : le dépôt électrolytique du polymère et des particules métalliques de deux solutions séparées (l'une contenant le monomère et l'autre que le sel métallique) [44, 45], et l'électro-oxydation du monomère dans une solution colloïdale contenant des particules

métalliques [46,47]. L'électrodéposition successive de deux composants indépendamment d'une solution est également possible [48].

Références

- [1] J. P. Baïlon, J.M. Dorlot, « Des matériaux ». 3^{ème} édition, Canada (2000).
- [2] H. Kausch, « Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques : Principes de mise en œuvre », page 485, presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse (2001).
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, page 578-580, (1977).
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. “MacDiarmid”, Physical Review Letters, 39 (1977)1098-1101.
- [5] A. G. “MacDiarmid”, Synthetic Metals, 125 (2001) 11-22.
- [6] A. E. Taouil, thèse de l’université de Franche-Comté, Besançon (2011).
- [7] M. Quintin, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leur comportement vis-à-vis de l’insertion électrochimique de Lithium », thèse de Doctorat, université de Bordeaux (2006).
- [8] K. HADDAD, A. GUENAOUI, « Synthèse sonochimique et caractérisation d’un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique », mémoire de Master en génie des procédés, université de Bejaia (2017).
- [9] Z. Mandić, M. KraljićRoković, T. Pokupčić, ElectrochimActa. 54 (2009) 2941-2950.
- [10] J.C. Dubois, P. Michel, Polymères conducteurs, techniques de l’ingénieur, 1 (1993)1860.
- [11] A. Mollahosseini, E. Noroozian, « Synth.Met ».159 (2009) 1247-1254.
- [12] J. Petit jean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaach, M. Delamar, P.C. Lacaze, « Electroanal.Chem », 581(2005) 111-121.
- [13] J. Xu, Y. Yang, Y. Junsheng, Y. Jiang, « Appl.Surf.Sci ».255(2009)4329-4333.
- [14] Benhu Fan, XiaoguangMei, Kuan Sun, JianyongOuyang, Appl. Phys . 93 (2008)143.
- [15] S. Martins, «L’essor D’une Petite Entreprise Prestataire De Sport Et De Tourisme : Complexite Du Secteur, Logiques D’action Et Determinants De Sa Croissance », thèse de Doctorat, université Joseph Fourier (2007).

- [16] S. Mokrane, « Mise au point de matériaux à base de polypyrrole, étude de leur comportement électrochimique et leur activité électrocatalytique par suite de leur modification avec des nanoparticules de platine », thèse de Doctorat, université Ferhat Abbas- Sétif (2008).
- [17] O. Schütze, L. Jourdan, T. Legrand, EL- G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, *Polym. Adv Technol.* 19 (2008) 762-769.
- [18] L. Jourdan, O. Schütze, T. Legrand, El-G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, *Materials and Manufacturing Processes.* 24 (2009) 350 –357.
- [19] L. Olmedo, P. Hourquebie, P. Buvat, «An illustration of dielectric properties of conductive polymers. Antec'97 - Plastics Saving Planet Earth», *Conference Proceedings*, 1320-1324. Vols 1 - 3 (1997),
- [20] J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki, « Polymer science: Part A: Polymer Chemistry» (1988).
- [21] A. AKKOUCHE, «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», mémoire de Master, faculté de Médecine, université Laval Québec (2008).
- [22] C. MARAVAL, «Correlations structure/ Propriétés mécanique et électronique de composites conducteurs structuraux Polyepoxy- Polypyrrole - Tissu carbone», thèse de Doctorat, université de Paul Sabatier (1999).
- [23] J. HEINZE, «Electronically conducting polymers. Topic in current chemistry, electrochemistry IV vol», pages 1-47, Springer-Verlag (1990).
- [24] E. M. GENIES, G. BIDAN, A. F. DIAZ, «Spectroelectrochemical study of polypyrrole films», Pages 101-113, *Journal of electroanalytical chemistry* (1983).
- [25] R. J. WALTMAN, J. BARGON, « Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of the chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology», pages 76-95, *Canada Journal of Chemistry* (1986).
- [26] P. AUDBERT, Al, « Electrochemical oxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms », pages 11923-11929, *Journal of physical chemistry* (1995).

- [27] A. F. DIAZ et Al, « Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers », pages 355-361, Journal of electroanalytical Chemistry (1981).
- [28] C. Y. Kim, J. Y. Lee, D. Y. Kim, Patent, 5,795,953 (1998).
- [29] I. W. Kim, J. Y. Lee, H. Lee, “Synthetic Metals”, 78,117 (1996).
- [30] G. J. Lee, S. H. J. Lee, “Appl. Poly. Sci”, 84, 2583 (2002).
- [31] Z. Qi, P. G. Pickup, “Chem. Mater”, 9, 2934 (1997).
- [32] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Travas-Sejdic, « Biosensors and Bioelectronics », (2006).
- [33] J.M. Stellman. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail, 3^e Édition française, bureau international du travail Genève (2000).
- [34] JM. Berthelot, « Matériaux composites / comportement mécanique et analyse des structures ». 4^{ème} édition, Paris : Lavoisier (2005).
- [35] D. Gay, « Matériaux composites », 3^{ème} édition, Paris, Hermès (1991).
- [36] H. L. Boudjema, « Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables », thèse de Doctorat, université d’Oran 2, (2015).
- [37] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, « Electrochem. Commun », 12 (2010) 624.
- [38] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, «Thin Solid Films », 515 (2006) 1992.
- [39] J. L. Reddinger and J. R. Reynolds, «Synth. Met », 84 (1997) 225.
- [40] X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heinig, and K. T. Leung, Langmuir, 20 (2004) 5109.
- [41] T. Rapecki, Z. Stojek, M. Donten, «Electrochim. Acta», 106 (2013) 264.
- [42] A. Chen, H. Wang, X. Li, «Chem. Commun», 14 (2005) 1863.
- [43] S. Wang, G. Shi, Mater. «Chemi. Phys», 102 (2007) 255.
- [44] M. Gniadek, M. Donten, Z. Stojek, «Electrochim. Acta», 55 (2010) 7737.
- [45] M. Gniadek, S. Modzelewska, M. Donten, Z. Stojek, Anal. Chem., 82 (2010) 469.
- [46] Y. Li, G. Shi, J. Phys. Chem., 109 (2005) 23787.
- [47] A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat, «Synth. Met», 157 (2007) 53.

[48] M. Grzeszczuk, P. Poks, «Electrochim. Acta», 45 (2000) 4171.

[49] L. Coche et J.C.Moutet, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6887.

[50] L. Coche, thèse de doctorat, UJF, Grenoble (1989).

[51] M. Allemand, « Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre – palladium », Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.) en sciences de l'énergie et des matériaux, université du Québec (2011).

CHAPITRE II

MATERIELS, DISPOSITIFS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1. Introduction

Nous avons consacré ce chapitre à la description des conditions et des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés tout au long de ce travail pour l'élaboration de nos matériaux d'électrodes. Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nos échantillons sont également décrites dans ce chapitre.

II.2. Dispositif expérimental

II.2.1. Cellule électrochimique

Tout au long de notre travail, les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système formé de trois électrodes : électrode de travail, contre électrode (électrode auxiliaire) et électrode de référence. Les trois électrodes, sont placées dans un milieu électrolytique, solvant/électrolyte support (Figure II.1).

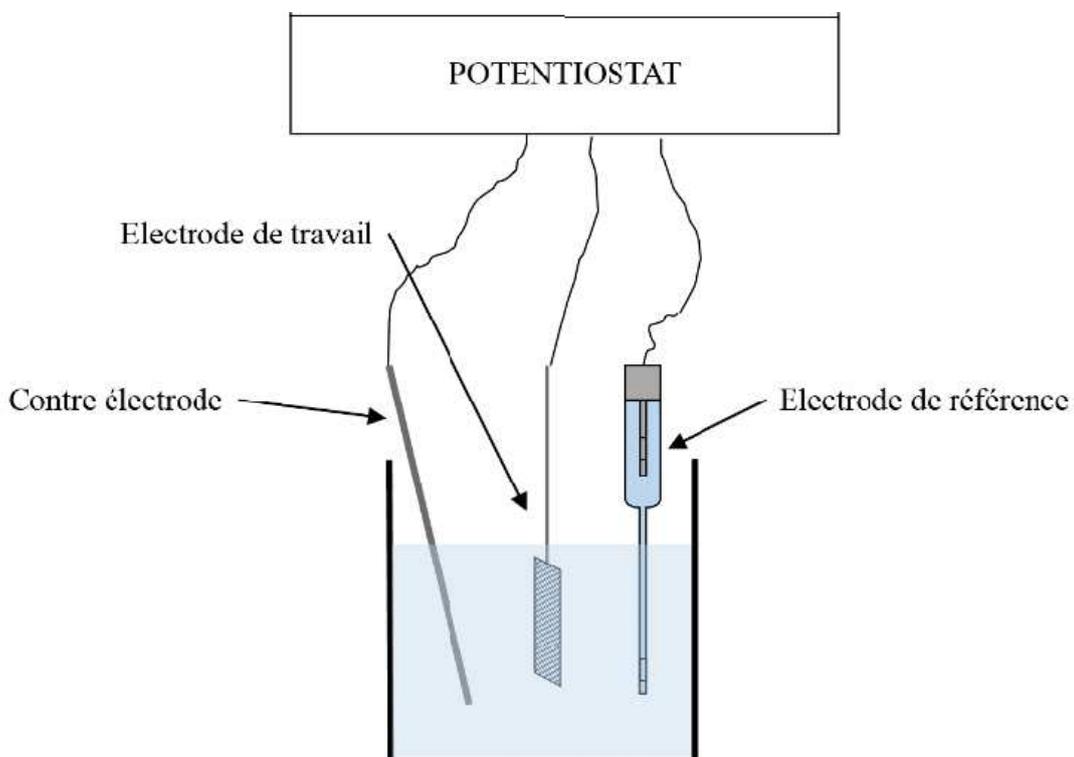


Figure II.1. Schéma de la cellule électrochimique.

II.2.1.1. Electrode de travail

L'électrode de travail utilisée est un support semi-conducteur en silicium type n (111) de surface de 1 cm^2 , sur lequel nous avons déposé le polypyrrole (Figure II.2).

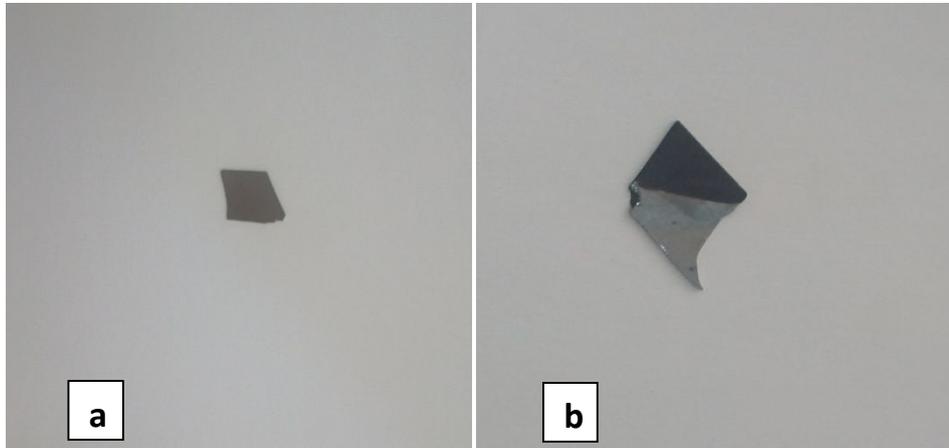


Figure II.2. Electrode de travail : (a) avant le dépôt de (PPy) et (b) après le dépôt de PPy.

-Traitement chimique de la surface du silicium

La surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à la surface de l'électrode de travail. Pour la déposition d'un métal sur un substrat semi-conducteur tel que le silicium, les conditions expérimentales (temps de déposition, traitement de surface,...etc.) doivent être bien déterminées pour avoir une surface stable durant tout le processus de déposition.

Avant chaque expérience électrochimique, nos substrats subissent un traitement préalable. Les plaques de silicium subissent un traitement chimique par une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 10%, pendant cinq minutes. Au cours de ce traitement, il est admis que la passivation de la surface du silicium par l'hydrogène est obtenue par l'immersion dans l'HF, et la formation des liaisons Si-Hx après la dissolution de la couche d'oxyde de silicium (SiO_2). Ces plaques sont ensuite dégraissées par l'acétone et l'éthanol, respectivement, pendant 10 minutes et puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée et séchées à l'air libre.

II.2.1.2. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), schématisée par la chaîne électrochimique : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, $\text{KCl}_{\text{saturé}}$ (Figure II.3). 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, son potentiel est de l'ordre de 0.244 V/ENH (Electrode Normal à Hydrogène) à 25°C.

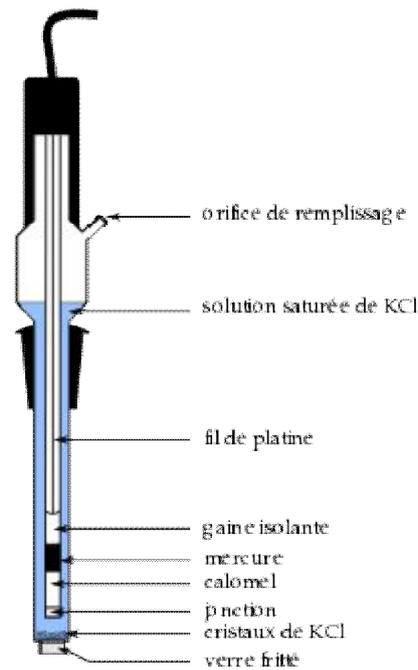


Figure II.3. Electrode de référence au calomel saturé.

II.2.1.3. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE)

La contre électrode (ou électrode auxiliaire) est constituée d'une grille de platine, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique (Figure II.4).



Figure II.4. Electrode auxiliaire en platine.

II.3. Produits et réactifs chimiques

II.3.1. Milieu organique

Nous avons utilisé en milieu organique l'acétonitrile (CH_3CN) comme solvant et le tétrabutylammonium (TBAP) comme sel support (10^{-1}M) ; afin d'annuler le courant de migration et d'augmenter la conductivité de la solution.

Le réactif utilisé est le monomère pyrrole de formule chimique ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) afin de former les dépôts de polymère.

II.3.2. Milieu aqueux

La solution de dépôt du palladium sur le polypyrrole se compose d'un sel de chlorure de palladium (PdCl_2) dissout dans une solution de KCl (10^{-1}M) et l'eau distillé comme solvant.

II.4. Techniques d'élaboration

II.4.1. Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique basée sur la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée (dans nos expériences, c'est le potentiel d'abandon de l'électrode de travail) aux bornes d'une cellule électrolyse et d'enregistrer la réponse en courant. Les courbes de polarisation $I=f(E)$ (ou courbes

intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimique mis en jeu [1]. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont présentées sur la Figure II-5 [2] :

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} [3].

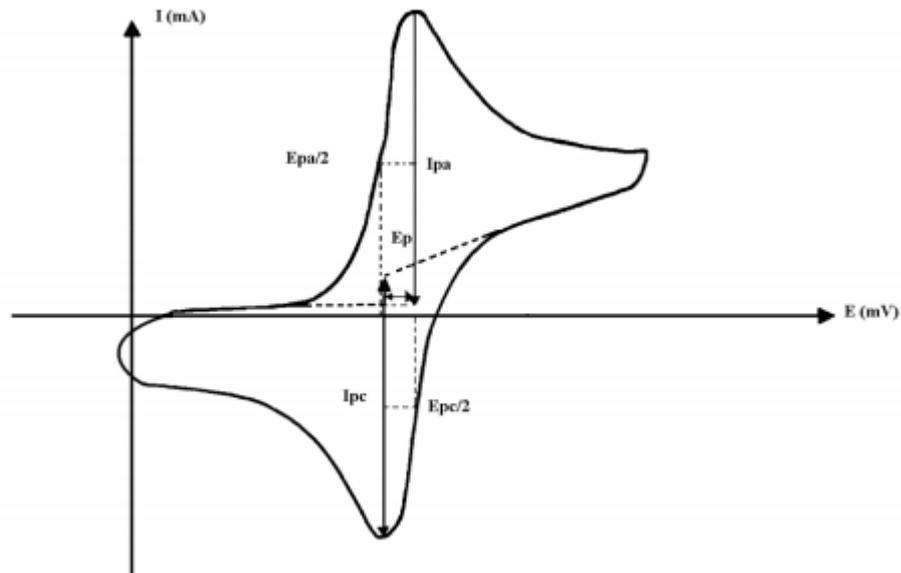


Figure II.5. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

II.4.2. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontanée en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou encore potentiel en circuit ouvert (E_{co}) [4].

II.4.3. Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre (courant nul) jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'aucune réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell [5].

$$i = \frac{nFD^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Où:

i : la densité de courant ($A.cm^{-2}$), n : le nombre d'électrons échangés, F : la constante de Faraday 96500 (C As), D : coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), C : la concentration ($mole.cm^{-3}$) et t : temps (s).

Le courant est une fonction linéaire de $t^{-1/2}$, cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion D de la pente de la droite. Dans le cas des systèmes hétérogènes sous contrôle de la diffusion, les valeurs élevées du courant initial est due à l'augmentation des germes sur la surface toute fois que la nucléation est impliqué. La forme d'une courbe courant-temps est présentée sur la (Figure II.6) [6].

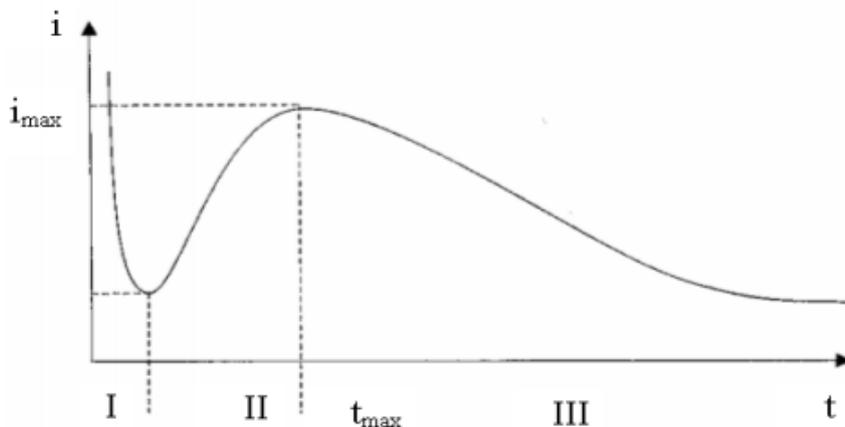


Figure II.6. Allure générale d'une courbe courant-temps.

- La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes.
- La partie II, le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur I_{max} au moment t_{max} .
- La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte

II.5. Techniques de caractérisation

Afin de caractériser nos échantillons, nous avons utilisé les différentes techniques expérimentales suivantes :

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) produit une image à partir des électrons réfractés par la surface de l'objet à analyser. Ce type de microscope a été utilisé pour examiner en détail la surface des micro-organismes. De nombreux MEB ont une résolution de 7 nm ou moins [7].

Pour créer une image, le MEB balaie la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau effilé d'électrons (Figure II.7). Quand le rayon touche une surface particulière, les atomes à la surface émettent un minuscule éventail d'électrons, appelés électrons secondaires, qui sont recueillis par un détecteur. Les électrons secondaires entrant dans le détecteur atteignent un scintillateur qui va émettre de la lumière, celle-ci sera transformée en courant électrique et amplifiée grâce à un photomultiplicateur. Le signal est numérisé et envoyé vers un ordinateur ou il peut être vu [8].

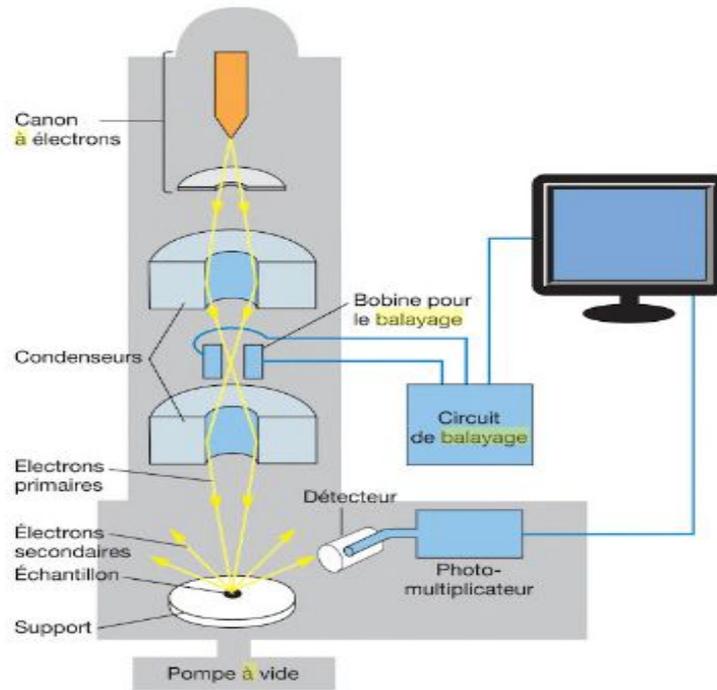


Figure II.7. Le microscope électronique à balayage.

II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi [11]. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$$2d \sin \theta = n \lambda \text{ (relation de Bragg)}$$

Où : d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [10].

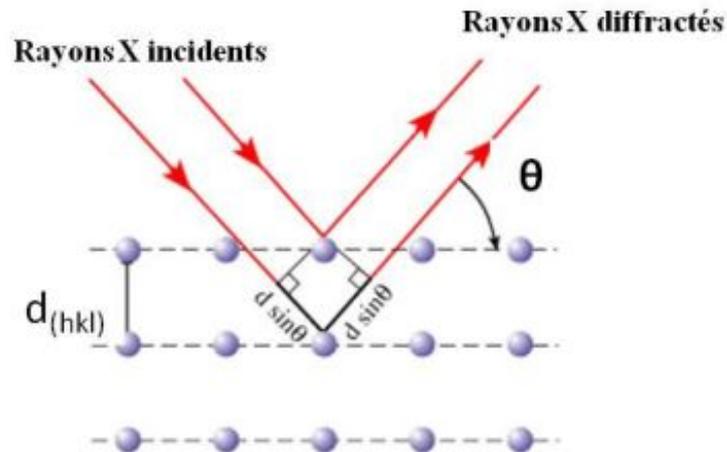


Figure II.8. Principe de la loi de Wulff-Bragg.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons résumé les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de nos matériaux d'électrodes, ainsi que les conditions expérimentales ayant permis une bonne reproductibilité des résultats.

Références

- [1] K. HADDAD, A. GUENAOUI, « Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique », mémoire de Master en génie des procédés, université de Bejaia (2017).
- [2] A. BAHLOUL, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂ », thèse de Doctorat, université Ferhat Abbas-SETIF (2011).
- [3] C. Largeot, « Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active », thèse de Doctorat, université Toulouse III - Paul Sabatier, France (2009).
- [4] A. RAIES, « Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone », thèse de Doctorat en Matériaux, université de PARIS-SACLAY (2015).
- [5] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), "Instrumental Methods in Electrochemistry ", Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [6] T. Uchina, y. Marihaua, h. Ikuta, J. "Electrochem". Soc. 43 (1996).
- [7] Willey, Sherwood, Woolverton, « Microbiologie de Prescott », page 38, de Boeck Supérieur, 5^{ème}, édition, Paris (2018).
- [8] B .Khaniche, « Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semi-conducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques », thèse de Doctorat, (2015).
- [10] A. Bouhali, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium », mémoire de Magistère, université de Constantine (2005).
- [11] S. Andreia J. Popescu, « Films Minces De Dioxyde De Titane Déposés Sur Titane Par Mocvd : Microstructure Et Biocompatibilité », thèse de doctorat, université de Toulouse (2008).

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise au point d'un matériau d'électrode fonctionnel à base de polypyrrole électrosynthétisé sur silicium dopé n et contenant des particules de palladium métalliques dédié à l'électroanalyse de l'acide ascorbique. Pour atteindre cet objectif, le concept de la modification de surface est adopté.

La mise au point de nos matériaux est effectuée en deux étapes : la première consiste à déposer par voie électrochimique un film de polypyrrole sur le silicium. Dans la deuxième étape, l'électrode obtenue est traitée par des particules métalliques de palladium (Pd). Le matériau ainsi obtenu est ensuite caractérisé par différentes techniques.

III.2. Électropolymérisation du pyrrole sur silicium

III.2.1. Etude de la stabilité de la solution de polymérisation

Avant toute expérience, l'électrode de travail subit soigneusement un traitement de dégraissage avec l'acétone et l'éthanol absolu, suivi d'un trempage de l'électrode dans une solution d'acide fluorhydrique à 10% pendant cinq minutes, puis elle est lavée avec de l'acide chlorhydrique 0,1 M et rincée à l'eau distillée.

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile 0,1 M en tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) sur une plaque de silicium de surface 1 cm^2 , avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le voltampérogramme cyclique obtenu (Figure III.1) montre un large domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte utilisés (- 2 V à + 2 V/ECS). Ce domaine de travail est favorable à l'étude électrochimique du monomère.

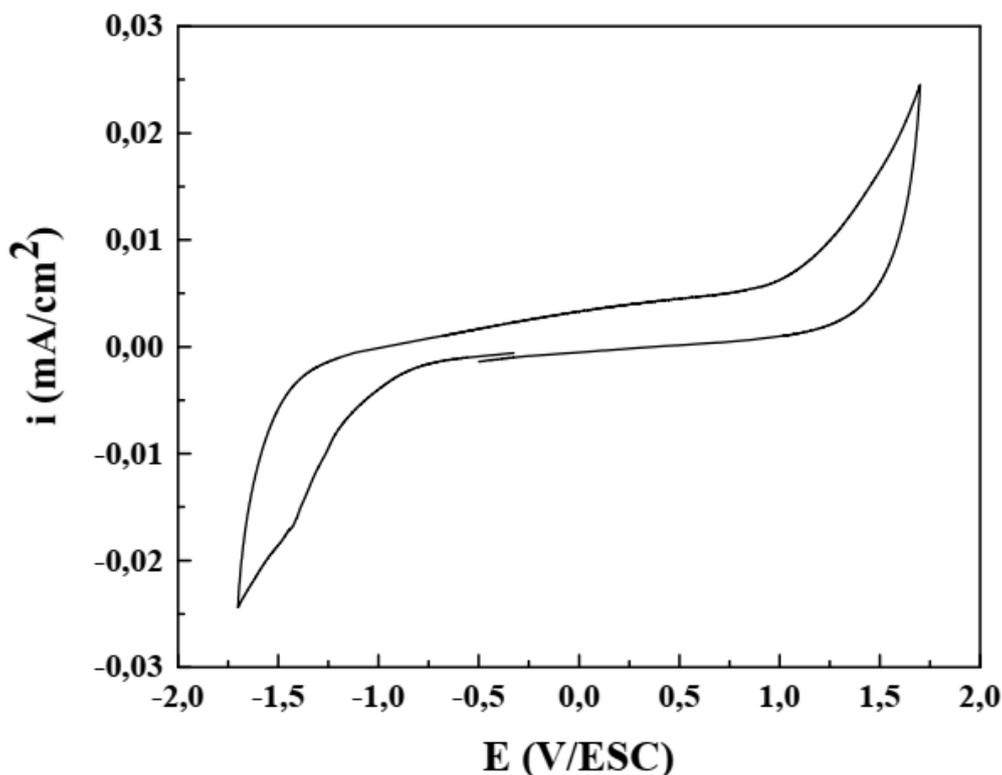


Figure III.1. Voltampérométrie cyclique enregistrée sur l'électrode de n-Si ($S=1 \text{ cm}^2$), dans la solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ 0,1 M. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

III.2.2. Electropolymérisation du monomère sur le silicium

Dans le but de déterminer les conditions opératoires pour l'électrodéposition d'un film de polymère à la surface d'un nouveau matériau à savoir le silicium, nous avons étudié par voltammétrie cyclique le comportement électrochimique de notre monomère en milieu organique sur une électrode de silicium. Comme l'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique, le domaine d'étude choisi est situé dans la zone anodique. La Figure III-2 montre le voltampérométrie relative à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ 10^{-1} M contenant $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ pyrrole sur une électrode de silicium ($S=1 \text{ cm}^2$), enregistré sur une gamme de potentiel compris entre - 1,0 et 1,5 V/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

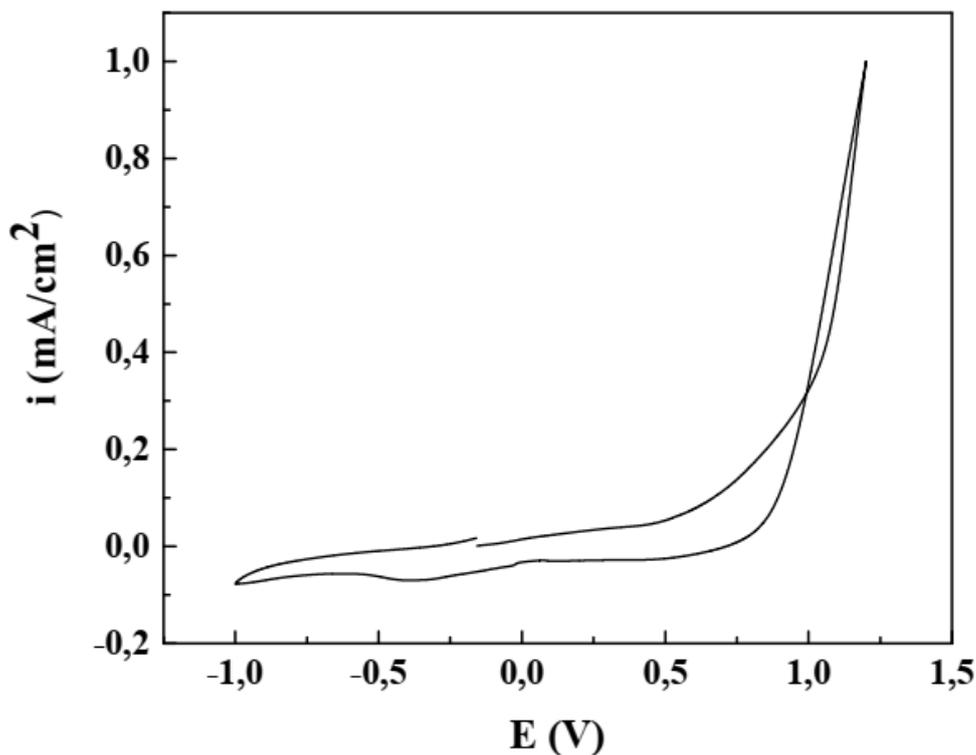


Figure III.2. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si dans le milieu $\text{CH}_3\text{CN/TBAP } 10^{-1}\text{M}$ contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

On observe lors du balayage de potentiel positif un pic très intense au voisinage de 1,1 V/ECS, correspondant à l'oxydation du monomère (Py) en son radical cation qui conduit à la formation du dimère adsorbé sur la surface de l'électrode. Durant le balayage retour, on constate un croisement caractéristique des phénomènes de nucléation-croissance du polypyrrole. On constate également un épaulement situé à -0,3 V/ECS relatif à la réduction du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation.

Au cours de l'enregistrement successif des voltampérogrammes comme il est présenté dans la Figure III.3, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus positives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus négatives. Le déplacement de ce potentiel est accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant des pics d'oxydation et de réduction. Cette augmentation des courants d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de polypyrrole à la surface de l'électrode de silicium.

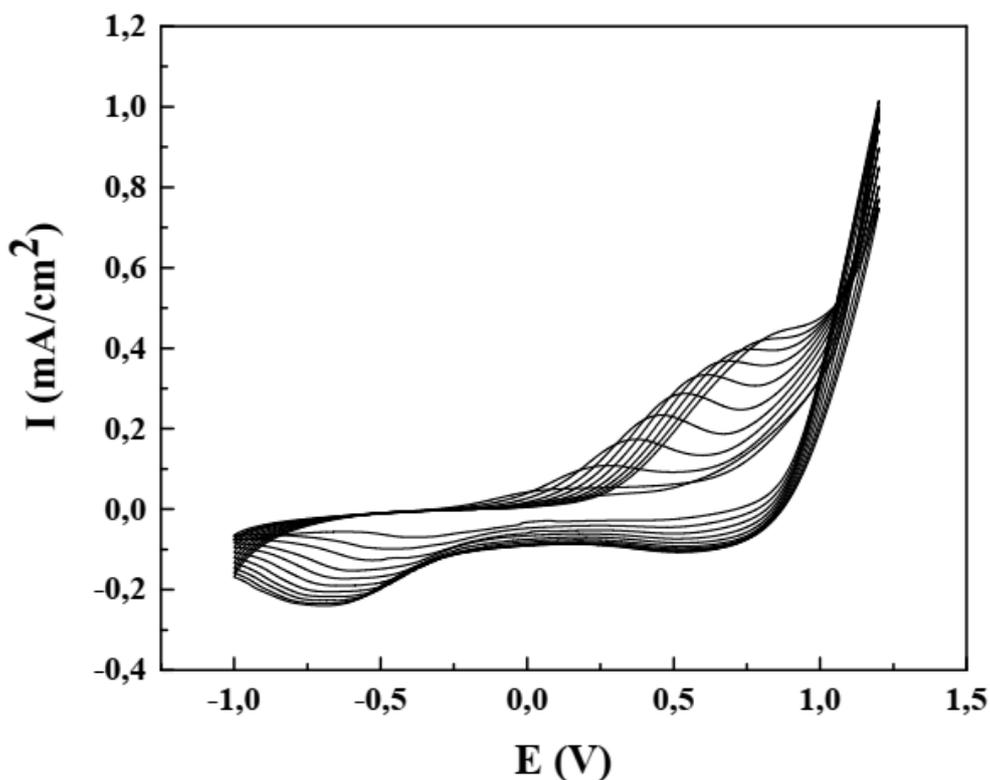


Figure III.3. Balayages répétitifs sur silicium dans $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ 0,1M contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

III.3. Electrodeposition du polymère en mode galvanostatique

Dans le but de former un film de polypyrrole épais, nous avons effectuée une électropolymérisation du pyrrole 5 mM sur une électrode de n-silicium en milieu acétonitrile 0,1 M en TBAP comme électrolyte support pour assurer la conductivité du milieu réactionnel, en imposant un courant de 0,4 mA pendant trois cents (300) secondes. La réponse électrochimique de l'électrode modifiée est montrée sur la Figure III.4.

Un dépôt de film de polypyrrole de couleur noire et dont la couche augmente avec le temps de déposition est observé à la surface de l'électrode.

La courbe enregistrée montre un processus en trois étapes : en première étape, le potentiel de l'électrode augmente très rapidement jusqu'à une valeur maximale. Cette augmentation de potentiel est attribuable à la charge de la double couche [1, 2]. Une fois le potentiel atteint son maximum (potentiel d'oxydation du monomère), la nucléation du polypyrrole débute. Ensuite, le potentiel décroît progressivement pour former enfin un

plateau stable dû à un régime stationnaire dans lequel l'électrodéposition du polypyrrole continue à se produire sur la surface de l'électrode [3-5].

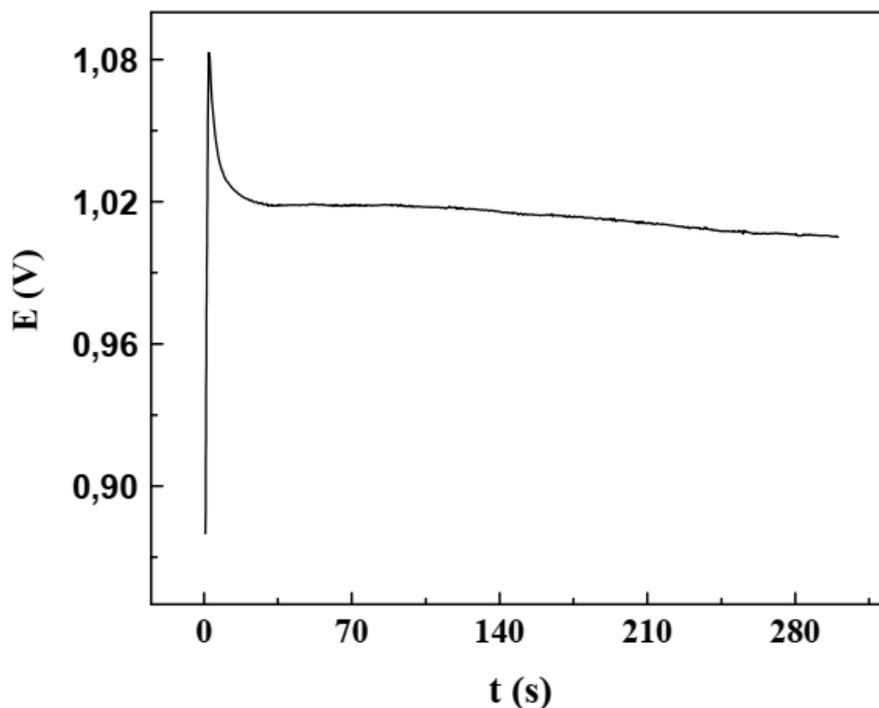


Figure III.4. Courbe $E = f(t)$ de polymérisation du pyrrole sur silicium en mode galvanostatique à courant imposé = $0,4 \text{ mA}$.

III.3.1. Influence du courant imposé

Pour étudier l'effet du courant imposé sur l'électrodéposition du polypyrrole, des expériences ont été effectuées en imposant différents courants anodiques et les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure III.5.

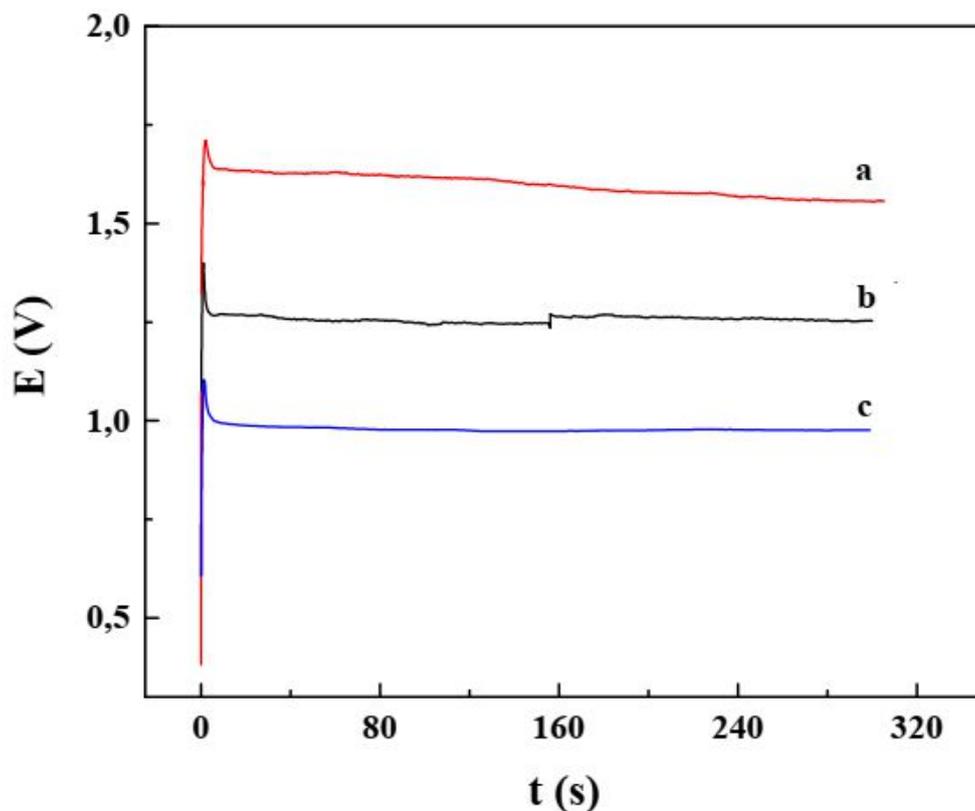


Figure III.5. Courbes potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à différents courants imposés : (a) 0,4 mA, (b) 0,3 mA et (c) 0,2 mA.

Les courbes obtenues sont semblables. En effet, la Figure III-5 montre que le potentiel d'oxydation du monomère augmente avec l'augmentation du courant imposé.

III.3.2. Caractérisation morphologique par MEB

Les films polymériques ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (Figure III.6).

La micrographie MEB du film de polypyrrole déposé sur silicium en utilisant le mode galvanostatique montre une morphologie de surface homogène caractérisée par une structure globulaire formée de globules homogènes distribués sur toute la surface du dépôt.

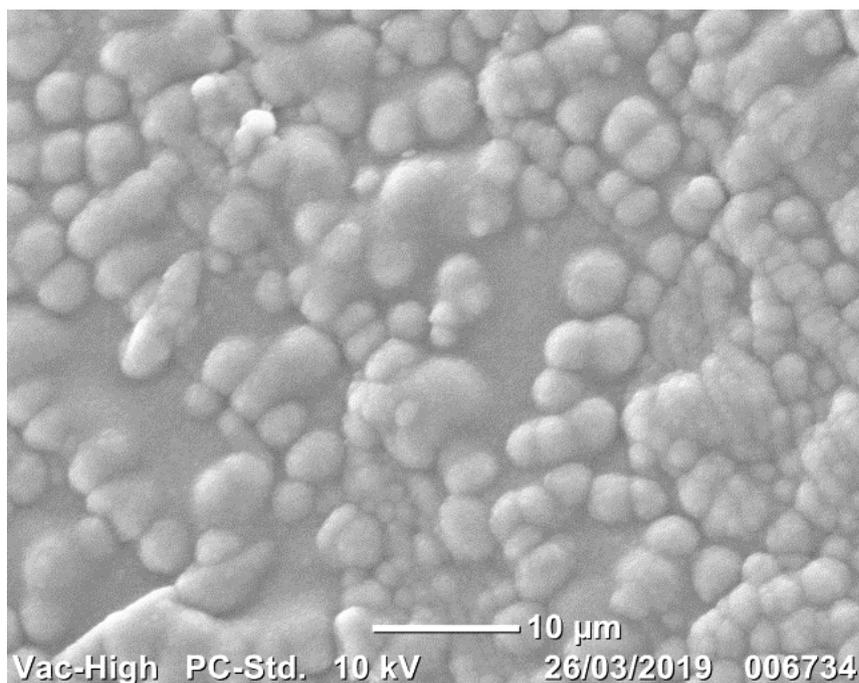


Figure III.6. Image MEB du film de PPy déposé sur silicium.

III.4. Etude de l'insertion du palladium dans les films de polymère

Après le dépôt du polymère sur le silicium par l'oxydation électrochimique du monomère dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en TBAP, l'électrode modifiée est immergée dans une solution aqueuse en sel métallique (0,01M PdCl₂) pour réaliser le dépôt de palladium par chronoampérométrie.

Avant de procéder à l'élaboration des matériaux composites à base de palladium et du polypyrrole, nous avons examiné la stabilité de notre solution aqueuse.

III.4.1. Stabilité de la solution d'électrodéposition

La Figure III.7 montre le voltammogramme cyclique enregistré sur Si dans une solution aqueuse de KCl 0,1 M en balayant le potentiel entre -1,6 et 1,6 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s. La courbe obtenue ne montre aucun pic d'oxydation ni de réduction dans tout le domaine de potentiel examiné. Ceci indique que le domaine de stabilité de notre sel support et solvant est large.

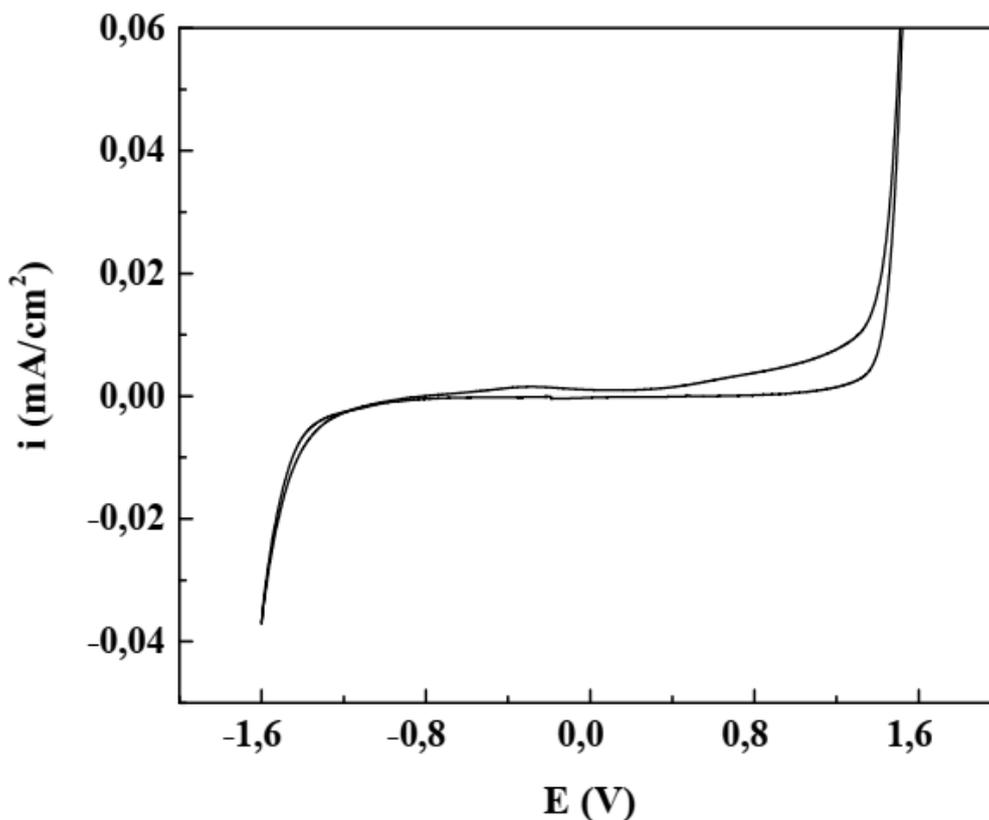
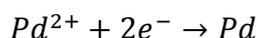


Figure III.7. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si, dans la solution aqueuse de 0,1 M en KCl. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

III.4.2. Etude du comportement électrochimique du palladium sur l'électrode de silicium

Nous avons étudié le comportement électrochimique des ions de palladium sur l'électrode modifiée Si/PPy par voltammétrie cyclique.

Le voltampérogramme enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre -1,8 et 1 (V/ ECS) montre que lors du balayage aller on observe un courant cathodique intense qui apparaît à un potentiel d'environ - 1 V/ECS. Ce pic est caractéristique d'un dépôt de palladium à la surface de l'électrode suivant la réaction de réduction :



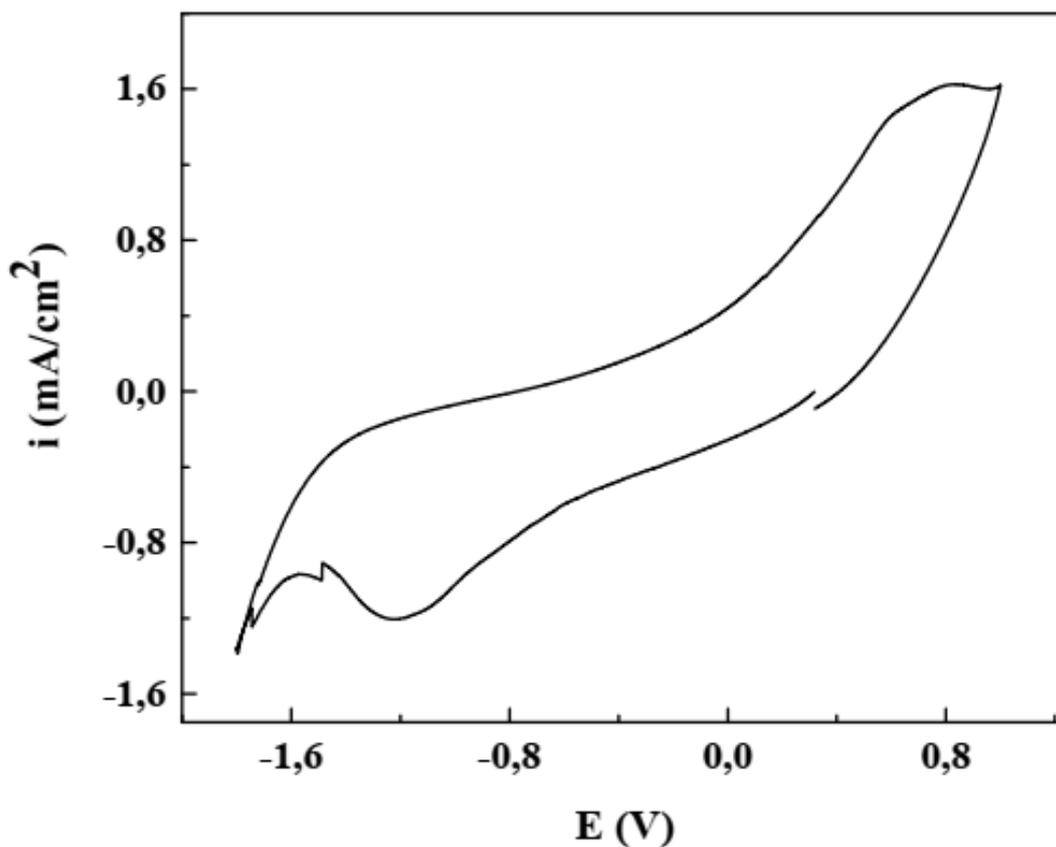


Figure III.8. Voltammogramme cyclique de l'électrode PPy/Si dans une solution de 0,01 M PdCl₂ + 0,1 M KCl, $v= 100$ mV/s.

III.4.2.1. Effet de la vitesse de balayage sur le comportement du palladium

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du palladium, nous avons réalisé une étude voltampérométrique à plusieurs vitesses de balayage à savoir 10, 20, 50 et 100 mV/s. Les courbes obtenues sont représentées dans la Figure III.9.

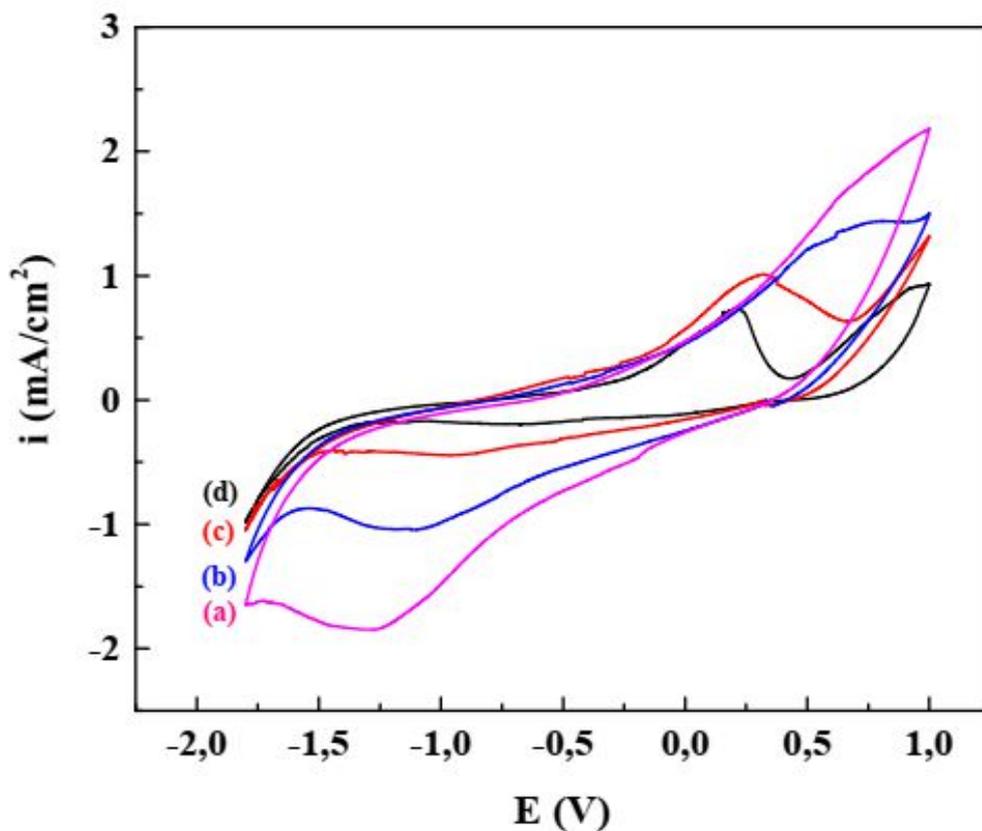


Figure III.9. Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique du palladium : (a) 100 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 20 mV/s et (d) 10 mV/s.

L'ensemble des courbes illustrées dans cette figure est caractérisée par un pic de réduction correspondant à la réduction du palladium bivalent en palladium métallique dont l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Le potentiel de réduction est observé vers -1 V/ECS pour une vitesse de balayage de 20 mV/s. Un déplacement de ces pics de réduction vers les potentiels positifs est observé quand on passe des fortes vitesses vers les faibles vitesses de balayage.

III.4.2.2. Etude de la cinétique du palladium

Les valeurs des différents potentiels des pics cathodiques (E_{pc}) ainsi que celles des courants de pics cathodiques i_{pc} sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de scan.

V (mV/s)	5	20	50	100
E_{pc} (V/ECS)	-0,745	-1	-1,21	-1,26
i_{pc} (mA/cm ²)	-0,204	-0,448	-1,22	-1,85
$V^{1/2}$	2,236	4,472	7,071	10

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage, indiquant que le régime est diffusionnel (Figure III.10).

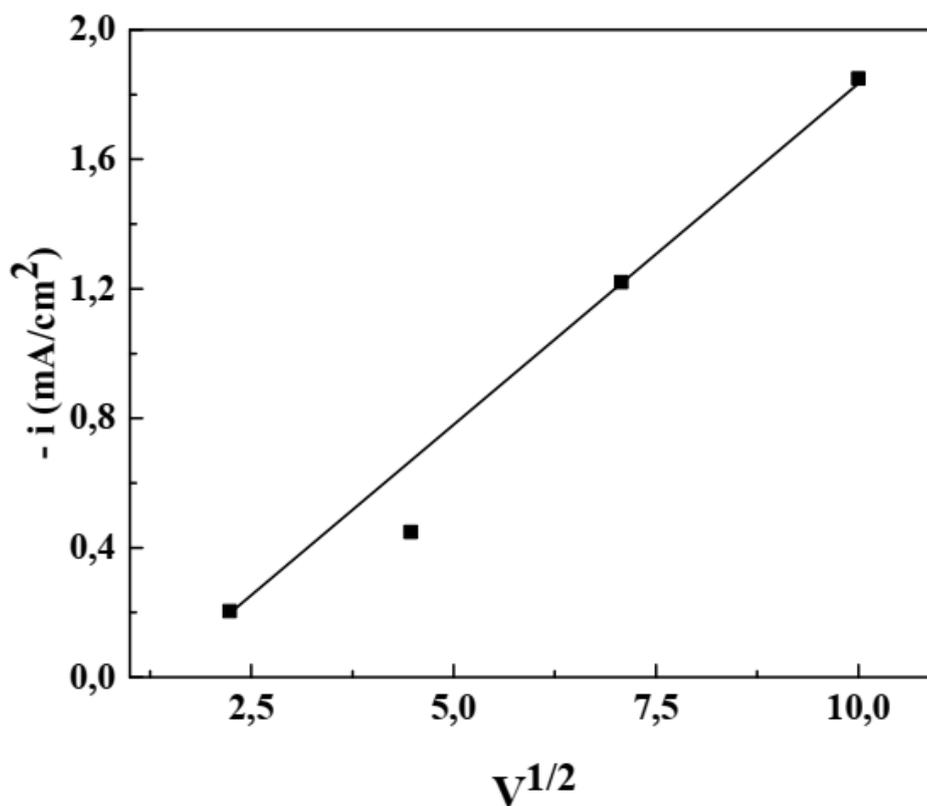


Figure III.10. Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.4.3. Electrodéposition du palladium sur silicium par chronoampérométrie

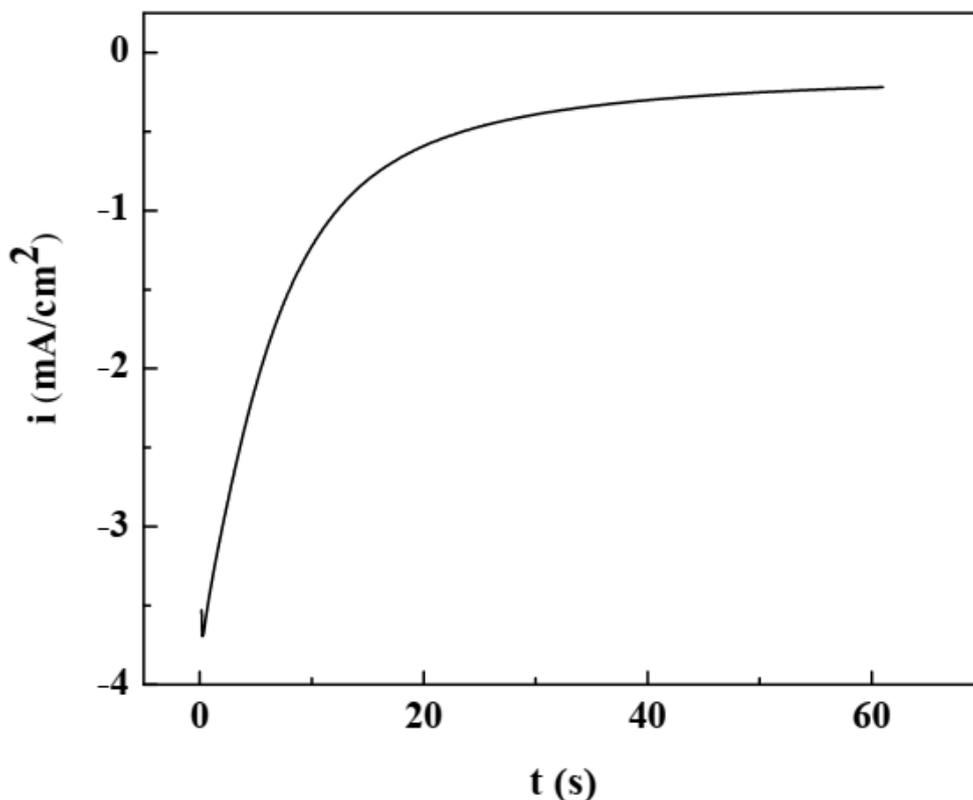


Figure III.13. Courbe courant-temps de l'électrodéposition du palladium sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution de chlorure de palladium 10^{-2} M et 10^{-1} M en KCl. ($E = -1$ V/ECS).

L'électrode PPy/Si est soumise à un potentiel de -1 V. L'électrodéposition a duré 60 s. La courbe correspondante est représentée sur la figure III-13. On constate d'après le chronoampérogramme $i = f(t)$ obtenu que le courant commence par une valeur cathodique intense qui correspond à la charge de la double couche, puis croît et atteint un maximum pour enfin se stabiliser conformément à la loi de Cottrell.

III.4.3.1. Effet du potentiel d'électrodéposition

Pour voir l'influence du potentiel cathodique sur l'électrodéposition du palladium sur la surface du polypyrrole, nous avons choisi quatre valeurs de potentiels cathodiques indépendants à savoir: - 0.9, - 1, -1.1 et - 1.2 V/ECS. Les courbes correspondantes sont représentées sur la Figure III.14.

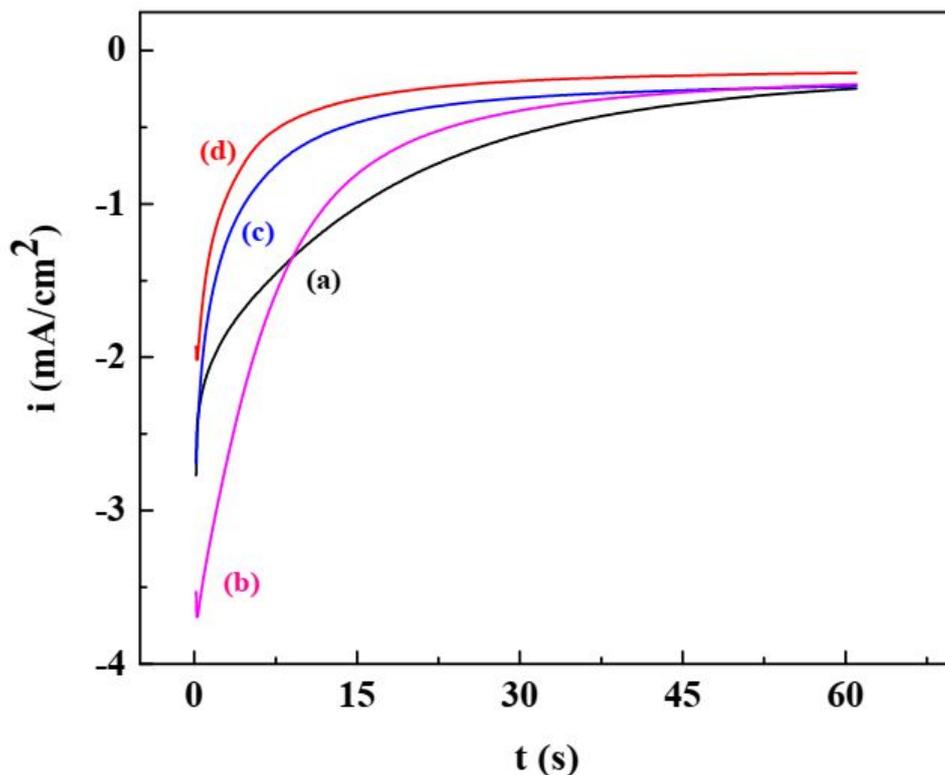


Figure III.14. Courbes de variation courant-temps de l'électrodéposition du palladium sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution de chlorure de palladium 0,01 M et 0,1 M en KCl à différents potentiels imposés : (a) $-0,9$; (b) -1 ; (c) $-1,1$ et (d) $-1,2$ V/ECS.

Les courbes obtenues présentent un comportement similaire. En effet, on observe sur l'ensemble des courbes que le courant commence par une valeur cathodique qui correspond à la charge de la double couche, puis croit et atteint un maximum. Ceci se traduit par la germination des grains de palladium sur la surface de l'électrode. On remarque ensuite, une stabilité après une vingtaine de secondes et qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé.

III.4.3.2. Caractérisation morphologique des dépôts de palladium

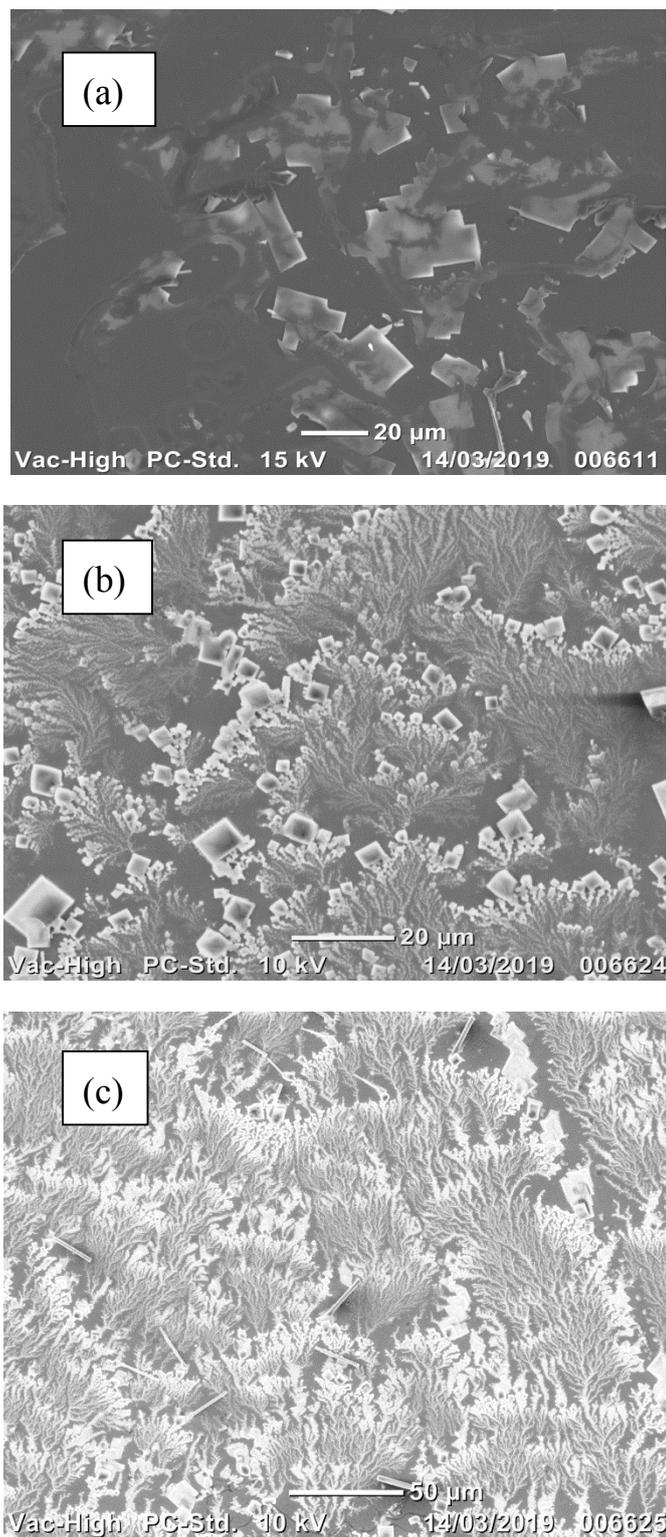


Figure III.15. Images MEB des films composites Pd-PPy préparés par déposition du palladium sur les films de PPy en mode potentiostatique pour différents potentiels imposés : (a) $E = -0,9$ V/ECS, (b) $E = -1,1$ V/ECS et (c) $E = -1,2$ V/ECS.

Après dépôt de film de polymère dans les mêmes conditions opératoire utilisées pour la préparation de l'électrode modifiée silicium/polymère, cette dernière est trempée dans une solution aqueuse de chlorure de palladium 0,01 M pour réduire les cations métalliques sur le film de polypyrrole à différents potentiels imposés. Les matériaux d'électrodes composites silicium/polypyrrole-palladium ainsi préparées ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage.

Les images obtenues (Figure III.15) montrent clairement la présence de particules de palladium de forme rectangulaire avec des tailles différentes déposées sur toute la surface de l'électrode.

Ces résultats montrent que le potentiel d'électroréduction influe considérablement sur la façon dont le palladium est déposé. En effet, pour le potentiel appliqué de - 0,9 V/ECS, les particules ont une taille moyenne. Nous remarquons qu'une partie de la surface de l'électrode modifiée reste nue (figure III.15.a). Lorsque le dépôt est réalisé à -1.1 V/ECS et - 1.2 V/ECS, la surface de l'électrode est totalement recouverte des particules de palladium de taille plus petite et plus dense suivant une orientation spécifique.

- Influence de la durée d'électrodéposition

Pour bien avoir l'effet du temps d'électrodéposition sur la morphologie du palladium, nous avons élaboré des dépôts de palladium pendant 5, 15 et 30 secondes à partir d'une solution 0,01 M PdCl₂ contenant 0,1 M de KCl. Les échantillons obtenus après dépôts de palladium ont été également caractérisés par MEB. Les images correspondantes sont présentées à la Figure III.16.

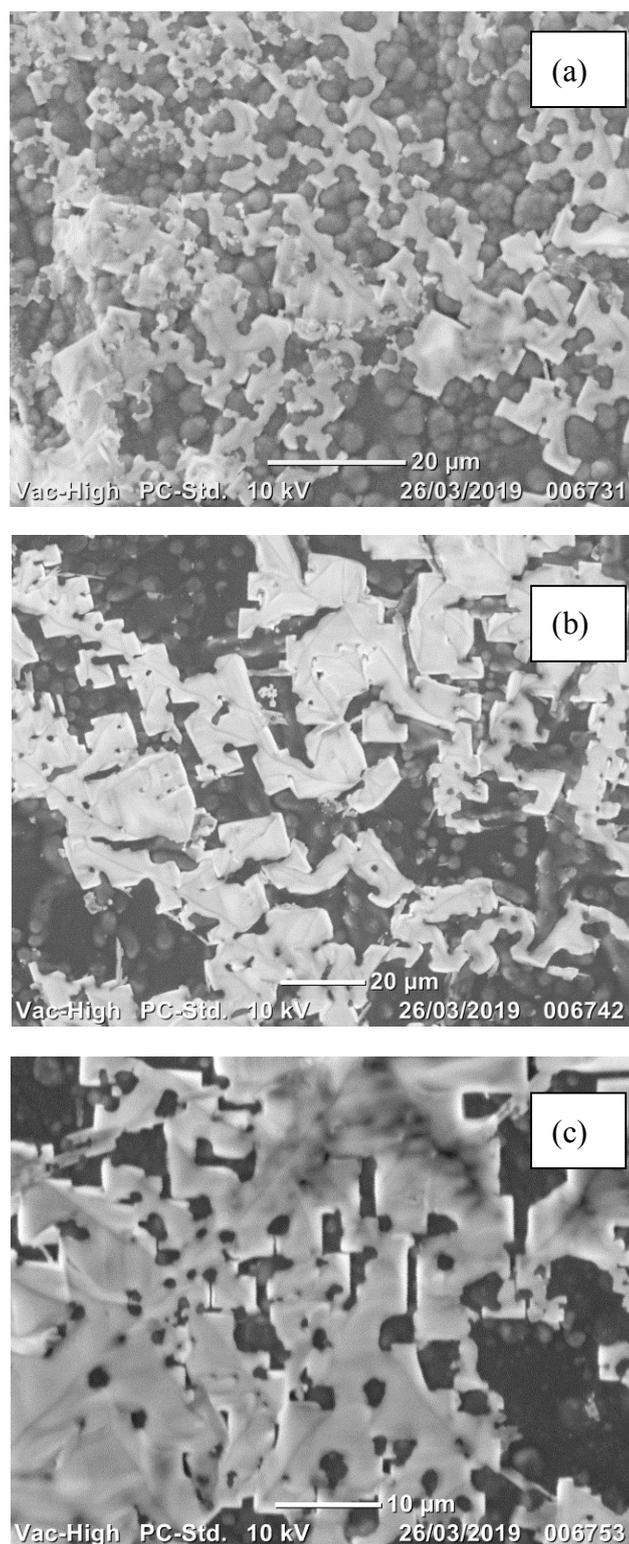


Figure III.16. Images MEB du film composite Pd-PPy préparé par dépôt du palladium sur PPy en mode potentiostatique (potentiel appliqué = -1,2 V/ECS) et pour différentes durées de déposition du palladium : (a) $t = 5$ s, (b) $t = 15$ s et (c) $t = 30$ s.

Ces images montrent les deux morphologies bien distinctes l'une de l'autre : une morphologie globulaire conférée au polypyrrole avec des globules de tailles presque identiques et une autre morphologie concernant les cristaux de palladium dispersés clairement en surface sur les globules du polypyrrole. En effet, les surfaces de polypyrrole sont plus occupées pour une durée d'électrodéposition de 30 secondes (image C). Ceci est bien évident car la quantité de charge consommée est proportionnelle à la quantité de palladium déposée.

III.4.4. Analyse structurale aux Rayons X

Dans le but de confirmer la présence de particules de palladium sur le film de polymère et de prévoir sa structure cristalline, une caractérisation a été effectuée par diffraction aux rayons X. Le spectre résultant nous donne des informations sur la phase cristallographique de palladium et l'orientation cristalline préférentielle du film déposé.

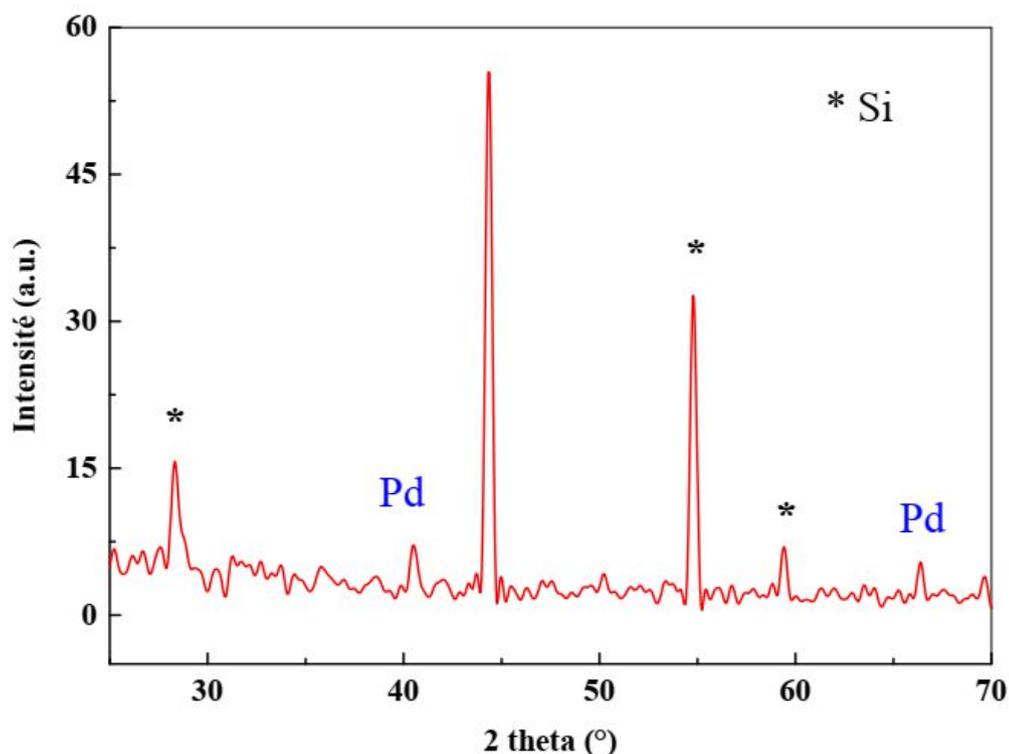


Figure III.17. Spectre DRX du film composite Pd-PPy préparé par dépôt du palladium sur PPy en mode potentiostatique. Potentiel appliqué = -1,2 V/ECS , durée de déposition $t = 5$

s.

Dans la Figure III.17 est représenté le spectre de diffraction des rayons X d'une couche de palladium électrodéposé sur du silicium type n à un potentiel imposé ($E = -1,2$ V/ECS) par chronoampérométrie, dans une solution de chlorure de palladium 0.01 M.

Ce spectre se caractérise par la présence de deux pics peu intense caractéristiques du palladium, le premier vers 40° et le second pic au voisinage de 68° correspondant aux plans (111) et (220) respectivement de la phase cubique faces centrées. Les autres trois pics qui apparaissent sont caractéristiques du substrat silicium vers 28° , 54° et 59° .

III.5. Etude de la réactivité électrochimique de l'électrode Pd-PPy/Si

III.5.1. Comportement de l'électrode Pd-PPy/Si en présence de l'acide ascorbique

Le comportement électrochimique de l'électrode Pd-PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique est étudié par la technique de voltammétrie cyclique dans un tampon phosphaté (PBS).

La Figure III.18 présente les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur l'électrode Pd-PPy/Si dans le tampon phosphaté PBS 0,1 M en l'absence et en présence de l'acide ascorbique avec une vitesse de balayage 10 mV/s.

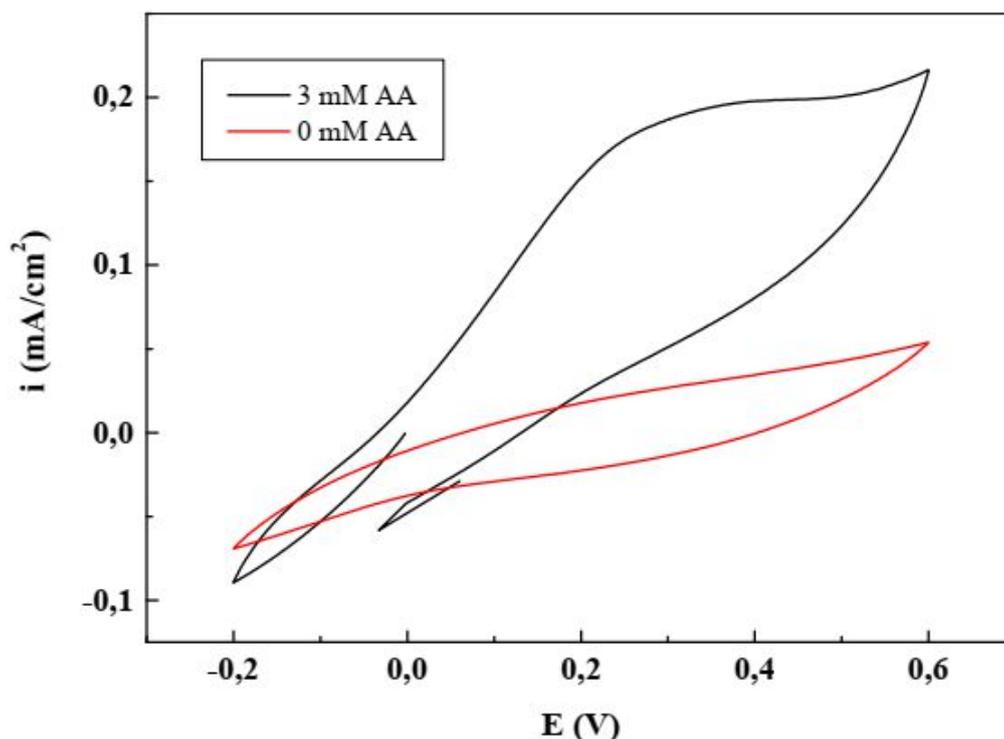


Figure III.18. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Pd-PPy/Si en l'absence et en présence de l'acide ascorbique en milieu tampon phosphaté.

On constate qu'en l'absence d'acide ascorbique, aucun pic de réduction ni d'oxydation n'est observé dans tout le domaine de potentiel examiné, ce qui signifie que l'électrolyte support PBS est stable dans la gamme de potentiel choisie, il est donc approprié à notre étude électrochimique. Tandis que, lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide ascorbique dans la solution, un pic d'oxydation intense est enregistré à environ 0,3 V/ECS. Ce pic est attribué à l'oxydation de l'acide ascorbique sur la surface de l'électrode Pd-PPy/Si.

III.5.2. Effet de la vitesse de balayage de potentiel

La Figure III.19 (a) montre les courbes de voltammétrie cyclique relatives à l'oxydation de l'acide ascorbique sur l'électrode Pd-PPy/Si avec différentes vitesses de balayage. En augmentant la vitesse de balayage, on constate que l'intensité du pic d'oxydation augmente avec un petit déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives.

La Figure III.19 (b) montre le tracé du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. On constate que l'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, suggérant que la réaction

d'oxydation de l'acide ascorbique sur la surface de l'électrode Pd-PPy/Si est contrôlée par un régime de diffusion.

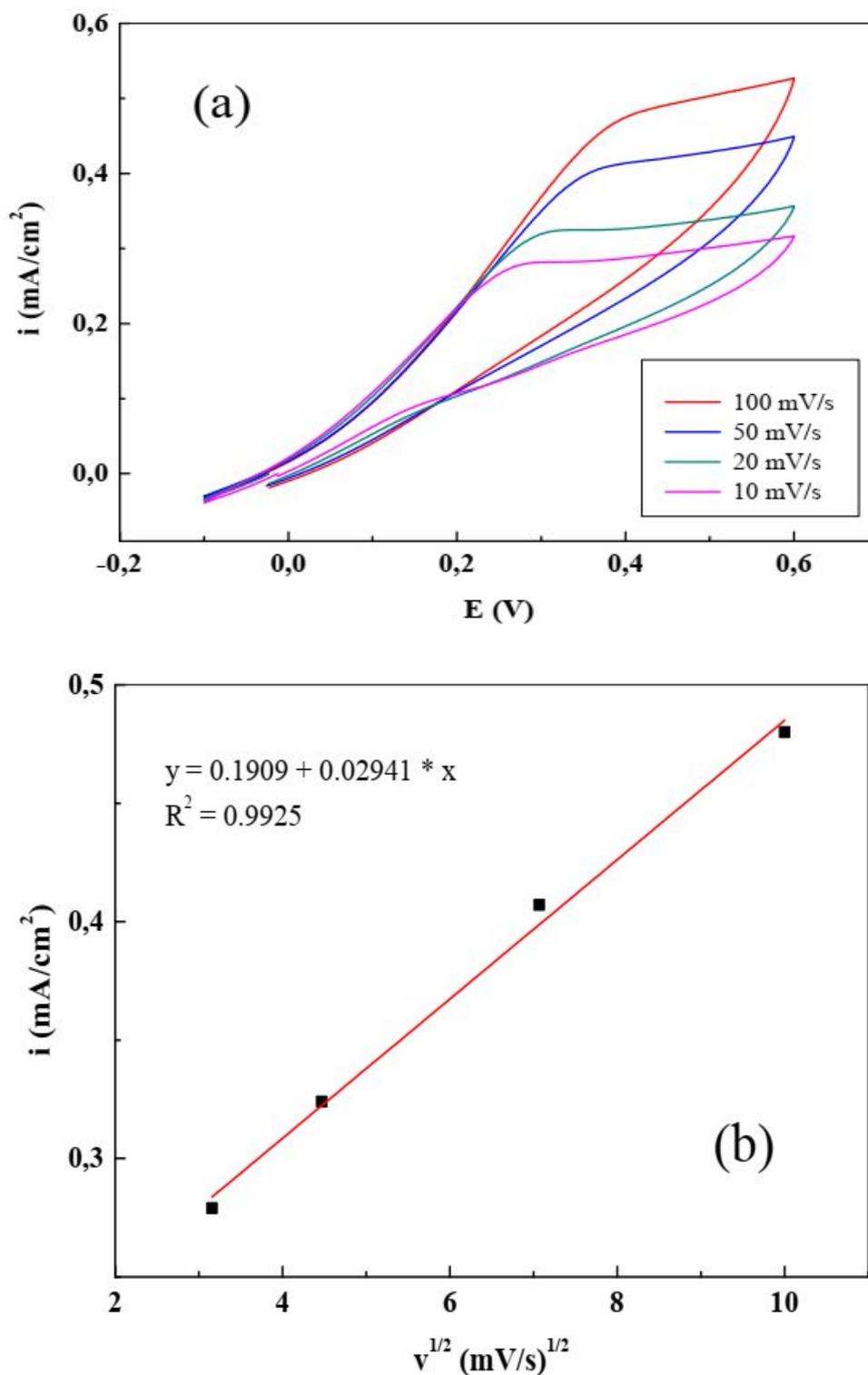


Figure III.19. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Pd-PPy/Si à différentes vitesses de scan (v) dans le PBS 0,1 M, pH 7,0 contenant l'acide ascorbique. (b)

Variation de l'intensité du pic d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction de la racine carrée de v .

III.5.3 Effet de la concentration d'acide ascorbique

La Figure III.20 montre l'évolution de la réponse de l'électrode Pd-PPy/Si avec des concentrations croissantes d'acide ascorbique injecté dans la solution. On peut voir sur cette figure que chaque ajout d'acide ascorbique provoque une augmentation importante du courant, ce qui signifie un comportement électrocatalytique de notre électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique.

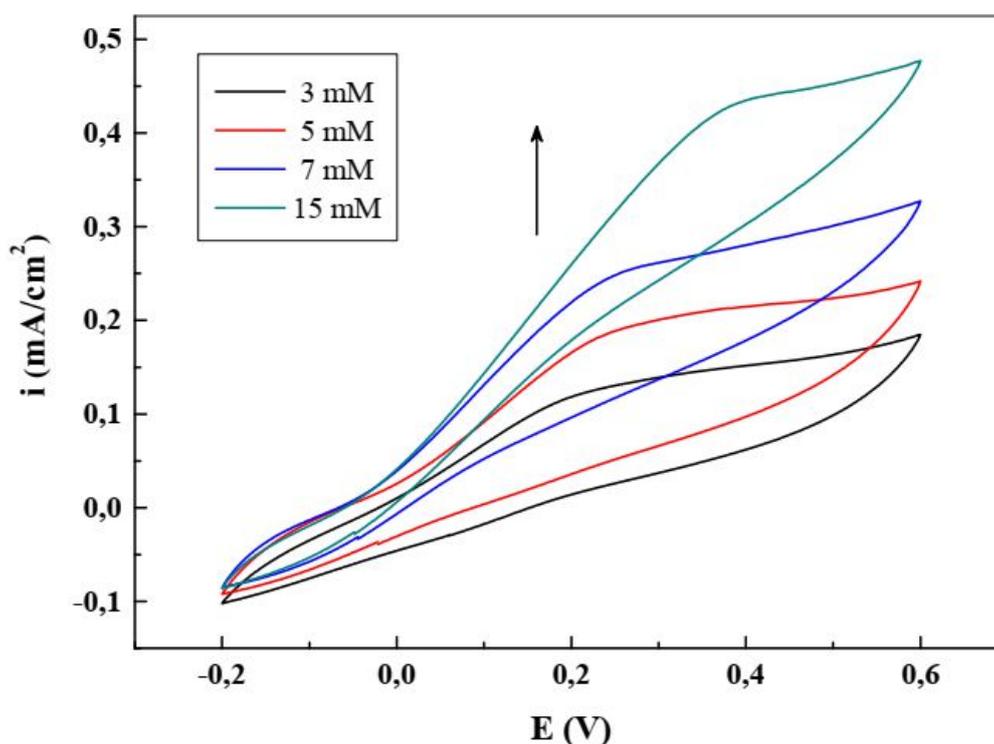


Figure III.20. Variation du courant de pic anodique enregistré sur l'électrode Pd-PPy/Si en fonction de la concentration de l'acide ascorbique.

III.6. Conclusion

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes de silicium modifiées par un film de polymère et contenant des particules métalliques du palladium obtenues par électroréduction.

L'électrodéposition du palladium à la surface de n-Si/PPy est réalisée par la réduction électrochimique des ions de chlorure de palladium en milieu aqueux.

Le dépôt des films de polypyrrole à la surface de silicium est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique, microscopie électronique à balayage (MEB) et Diffraction des rayons X (DRX).

Le matériau proposé montre une réponse linéaire dans la gamme de concentration en acide ascorbique variant entre 3 et 15 mM.

Références

- [1] F. A. Harras, M. S. Salem, T. Sakka, Y. H. Ogata, « *Electrochimica* », Acta. 53 (2008) 3734.
- [2] N. Sheng, M. Ueda, T. Ohtsuka. “Progress in Organic Coatings”, 76 (2013) 328.
- [3] H. Mathieu, 4^e Edition MASSON, Paris (1998).
- [4] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. « Chimie des Solutions », Québec (1985).
- [5] N. Loucif, « Élaboration d'une électrode modifiée à base d'un film mince composite cuivre-polypyrrole dédiée à l'électroanalyse », mémoire de master, (2016).
- [6] H. Shirakawa, et al, Phys.Rev.Lett. 39 (17)(1977) 1098 – 1101.
- [7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 16 (1977) 578-580.
- [8] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 14 (1979) 635-636.
- [9] M. Quintin, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique de Lithium », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2006).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail était d'élaborer et de caractériser un matériau d'électrode composite à base de PPy déposé sur un support semi-conducteur qui est le silicium et contenant des particules métalliques de palladium. Cette électrode est dédiée à l'électroanalyse, en particulier, à la détection de l'acide ascorbique.

Lors de cette étude, nous avons étudié le comportement électrochimique du support Si et silicium recouvert de PPy (PPy/Si) dans une solution organique de l'acétonitrile (CH_3CN) en utilisant trois modes de synthèse différents : chronopotentiométrie, chronoampérométrie et voltammétrie cyclique, afin de montrer les caractéristiques électrochimiques du film PPy. Nous avons également optimisé les paramètres de synthèse électrochimique de PPy sur le silicium tels que, le type de dopant, le temps de diffusion du monomère et le temps de polymérisation.

Les résultats obtenus par la voltammétrie cyclique ont montré que la polymérisation de PPy par voie électrochimique s'est effectuée avec succès et rapidement en obtenant un bon film adhérent couvrant toute la surface du silicium.

Les analyses MEB ont montré une dispersion normale des globules de polypyrrole sur la surface tout en respectant le temps de l'électropolymérisation.

Par la suite, nous avons modifié l'électrode PPy/Si par électrodéposition de plusieurs microparticules métalliques du palladium (Pd) en vue d'améliorer son activité électrocatalytique.

La déposition des microparticules de palladium sur la surface de l'électrode (Pd-PPy/Si) a amélioré, d'une manière significative, ses performances et a augmenté sa conductivité.

L'analyse DRX a montré les pics de diffraction relatifs au silicium amorphe et aux différentes particules métalliques déposées.

L'électrode élaborée a été utilisée pour la détection voltammétrique de l'acide ascorbique dans le tampon phosphaté 0,1 M, pH 7,0.

Les résultats obtenus ont montré que l'électrode proposée permet le dosage de l'acide ascorbique dans une gamme de concentration qui s'étend de 0.5 à 3.5 mM et avec une limite de détection de 0,2 mM.

Cette étude a montré que l'activité électrocatalytique de ces électrodes est notablement influée par la morphologie des films métalliques déposés.

Enfin, on conclut que les matériaux composites à base de polypyrrole contenant des particules de palladium, étudiés dans ce travail, ayant des propriétés conductrices intéressantes, peuvent être explorés dans des applications futures telles que dans le domaine de la catalyse, de l'électronique et du stockage de l'énergie,

Perspectives

Il serait souhaitable d'approfondir cette étude par l'utilisation d'autres techniques de caractérisation (XPS, ATG, Raman, AFM, etc...), d'autres semi-conducteurs élémentaires (Germanium, Diamant...) ou composites (Carbure de silicium (SiC), Silicium-germanium (SiGe)), d'autres techniques de synthèse de PPy et d'autres techniques de déposition des particules métalliques. Il serait souhaitable aussi de modifier ce matériau par d'autres oxydes métalliques comme Co_3O_4 , CuO, Cu_2O , ZnO... et d'étudier d'autres applications, en particulier dans le domaine de stockage de l'énergie (supercondensateurs), capteurs de gaz, microphotographie, etc.

RESUME

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau d'électrode modifiée par dépôt de films composites à base d'un polymère conducteur, le polypyrrole, contenant des particules métalliques, le palladium, dispersé sur sa surface.

Pour l'élaboration de nos matériaux, nous avons adopté un procédé électrochimique en deux étapes séparées : (i) déposition du film de polypyrrole sur silicium par électropolymérisation du monomère pyrrole en milieu organique, et (ii) dispersion des particules de palladium dans le film polymère par réduction électrochimique directe des ions Pd^{2+} en milieu aqueux. Les dépôts synthétisés sont caractérisés par MEB et DRX. La réactivité électrochimique de l'électrode élaborée, notée Pd-PPy/Si, a été examinée par voltammétrie cyclique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu tampon phosphaté.

Mots clés : Matériaux composites, polypyrrole, palladium, acide ascorbique.

ABSTRACT

The objective of this work is the development and characterization of a modified electrode material by deposition of composite films based on a conductive polymer, polypyrrole, containing metal particles, palladium, dispersed on its surface. . For the elaboration of our materials, we adopted an electrochemical process in two separate steps: (i) deposition of the polypyrrole film on silicon by electropolymerization of the pyrrole monomer in organic medium, and (ii) dispersion of the palladium particles in the film polymer by direct electrochemical reduction of Pd^{2+} ions in aqueous medium. The synthesized deposits are characterized by SEM and XRD. The electrochemical reactivity of the elaborate electrode, denoted Pd-PPy / Si, was examined by cyclic voltammetry with respect to the oxidation of ascorbic acid in a phosphate buffer medium.

Key words: Composite materials, polypyrrole, palladium, ascorbic acid.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير وتوصيف مادة القطب المعدلة من خلال ترسيب الأفلام المركبة القائمة على بوليمر موصل , بولي برول , يحتوي على جزيئات معدنية , بالاديوم , مشتتة على سطحه.

من أجل إعداد موادنا , اعتمدنا عملية كهروكيميائية في خطوتين منفصلتين: (1) ترسيب فيلم بولي برول على السيليكون من خلال بلمرة الكترونية لمونومير بيرول في وسط عضوي , و (2) تشتت جزيئات البالاديوم في الفيلم بوليمر عن طريق الاختزال الكهروكيميائي المباشر لأيونات Pd^{2+} في وسط مائي. تتميز الرواسب المركبة بـ SEM و XRD تم فحص التفاعل الكهروكيميائي للقطب التفصيلي , الذي يشار إليه بـ Pd-PPy / Si بواسطة قياس الجهد الدوري فيما يتعلق بأكسدة حمض الأسكوربيك في وسط عازلة للفوسفات.

الكلمات الرئيسية: المواد المركبة , البولي برول , البالاديوم , حمض الأسكوربيك.