



Mémoire de fin d'étude

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

Filière : Chimie
Option : Analyse et Contrôle

ÉLABORATION D'UNE ELECTRODE MODIFIÉE A BASE D'UN FILM MINCE COMPOSITE CUIVRE-POLYPYRROLE DEDIÉE A L'ELECTROANALYSE

Préparé par : LOUCIF Noussaiba

Soutenu le : 01 / 07/ 2017

Devant le jury :

Président : KHELADI Mohamed Redha
Rapporteur 1 : CHIKOUCHE Imene
Rapporteur 2: DEHCHAR Charif
Examineur : THABTI Salima

MCA Univ. de BBA
MCB Univ. de BBA
MRB UDCMA-Sétif
MCB Univ. de BBA

Année universitaire : 2016 /2017

Dédicaces

Au terme de ce modeste travail, je voudrai en premier lieu exprimer ma profonde gratitude à Dieu qui m'a donné la force et la patience pour réaliser ce travail.

*Il est naturel que ma pensée la plus forte aille vers ma mère «**Farida**», à qui je dois la vie et une part essentielle de ma personnalité. Qu'elle sache que l'amour qu'elle me donne continue à m'animer et me permet d'envisager l'avenir comme un défi.*

*Ce travail est dédié à mon père «**Azzedine**», décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une jeune fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !*

**A ceux qui ont rempli mon existence de gaieté, de joie de vivre et qui n'ont cessé de m'apporter leur soutien : mes frères : Abdennour, Amine, Zakaria & mes sœurs : Nour el houda ,Khadidja,*

**A ma tante saliha , cousins et cousines surtout : Ahlem*

**A mon très cher oncle kamal*

**A toutes mes amies et surtout : Djihad, Afaf, Khansa.*

**A tous ceux qui me sont chers.*

Noussaila

2016-2017

Remerciements

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage qu'il m'a donné pour mener à bien et jusqu'au bout ce modeste travail.

Je tiens en premier lieu à exprimer ma plus grande reconnaissance et ma gratitude à ma directrice de mémoire

***Dr. CHIKOUCHE IMENE** pour la qualité de son encadrement, ses compétences. Je la remercie pour ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire. Je la remercie de m'avoir fait confiance, de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.*

A mon Co-encadreur, Dr. DEHCHAR CHARIF

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à mon co-encadreur à qui j'exprime ma gratitude pour sa gentillesse, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer

Au Président de jury, Dr. KHELADI MOHAMED REDHA

Je suis très sensible à l'honneur que vous me faites en présidant le jury. Veuillez trouver ici, l'expression de mon profond respect et de ma gratitude.

A mon examinatrice, Dr. THABTI SALIMA

Je vous remercie de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce mémoire. Veuillez trouver ici l'expression de mon profond respect et de ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du département des Sciences de la matière, notamment les enseignants qui ont participé à ma formation.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Etude bibliographique

- Figure I.1 :** Illustration dans le modèle des bandes des différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs.....4
- Figure I.2.** Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur.....5
- Figure I.3.** Exemples de polymères aromatiques et leurs conductivités électriques.....6
- Figure I.4.** Structure du polypyrrole.....8
- Figure I.5.** Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole.....11

CHAPITRE II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

- Figure II.1.** Schéma du dispositif électrochimique utilisé pour les essais électrochimiques.....20
- Figure II.2.** Constitution d'une électrode de référence au calomel saturé.....21
- Figure II.3.** Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25 C°.....22
- Figure II.4.** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques..23
- Figure II.5.** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.25
- Figure II.6.** Schéma simplifié d'un Microscope à Force Atomique.....28
- Figure II.7.** Les différentes formes du cantilever : (a) forme rectangulaire ; (b) forme en V.....29
- Figure II.8.** Schéma représentatif du principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.....30
- Figure II.9.** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant des rayons X.....31

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Figure III.1. Voltampérogrammes cycliques enregistré sur l'électrode de n-Si ($S=0.5 \text{ cm}^2$), dans la solution de $\text{CH}_3\text{CN}/ \text{TBAP}$ 0.1 M. Vitesse de scan = 100 mV/s.....	34
Figure III.2. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si dans le milieu CH_3CN , TBAP contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de scan = 100 mV/s.....	34
Figure III.3. Balayages répétitifs sur silicium dans CH_3CN , TBAP contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de scan = 100 mV/s.....	35
Figure III.4. Chronoampérogramme d'électrodéposition du PPy sur n-Si à $E = 1.1 \text{ V}$	36
Figure III.5. Electropolymérisation sur silicium du monomère pyrrole par la méthode potentiostatique dans l'acétonitrile et 0.1 M TBAP à différents potentiels imposés : (a) 0.9 V, (b) 1 V, (c) 1.1 V et (d) 1.2V.....	37
Figure III.6. Image MEB du film de PPy déposé sur silicium par la méthode potentiostatique.....	37
Figure III.7. Courbe $E = f(t)$ de polymérisation du pyrrole sur silicium en mode galvanostatique. Courant imposé = 0.3 mA/cm^2	38
Figure III.8. Image MEB du film de PPy déposé sur silicium en mode galvanostatique.....	39
Figure III.9. Courbes potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à différents courants imposés : (a) 0.2 mA, (b) 0.3 mA et (c) 0.4 mA.....	39
Figure III.10. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si ($S=0.5 \text{ cm}^2$), dans la solution aqueuse de 0.1 M en KCl. Vitesse de scan = 100 mV/s.....	40
Figure III.11. Voltammogramme cyclique de l'électrode PPy/Si dans une solution de 0.05 M CuCl_2 + 1 M KCl, $v = 20 \text{ mV/s}$	41
Figure III.12. Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique du cuivre : 100 mV/s, (b) 70 mV/s, (c) 50 mV/s et (d) 20 mV/s.....	42
Figure III.13. Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	43

Figure III.14. Voltammogrammes cycliques tracés sur une électrode modifiée de PPy/Si à différentes concentrations de la solution de cuivre : (a) 10^{-1} M, (b) $5 \cdot 10^{-2}$ M et (c) $5 \cdot 10^{-3}$ M. $v=50$ mV/s.....	44
Figure III.15. Courbe courant-temps de l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution de chlorure de cuivre 5×10^{-2} M et 10^{-1} M en KCl. $E = -1$ V/ECS.....	45
Figure III.16. Courbes de variation courant-temps de l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution de chlorure de cuivre 5×10^{-2} M et 10^{-1} M en KCl à différents potentiels imposés : (a) - 0.9, (b) - 1, (c) - 1.1 et (d) - 1.2 V/ECS.....	46
Figure III.17. Micrographie MEB du cuivre électrodéposé sur le polypyrrole à -1.1 V pendant 60 s.....	47
Figure III.18. Micrographies MEB d'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PPy/Si à $E = -1.1$ V, pendant : (a) 60 s et (b) 120 s.....	48
Figure III.19. Image AFM en 2D d'électrodéposition de cuivre sur le polypyrrole/silicium à $E = -1$ V, $t = 3$ min.....	49
Figure III.20. Images AFM en 2D d'électrodéposition du cuivre sur le polypyrrole/silicium à différents potentiels appliqués : (a) -1V, (b) -1.1V et (c)1.2 V.....	50
Figure III.21. Images AFM en 3D d'électrodéposition de cuivre sur le polypyrrole/silicium à différents potentiels (a) -1, (b) -1.1 et (c) 1.2 V.....	52
Figure III.22. Diffractogramme RX du matériau Cu-PPy/Si élaboré.....	53
Figure III.23. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Cu-PPy/Si en l'absence et en présence de l'acide ascorbique en milieu tampon phosphaté.....	54
Figure III.24. Courbe $i = f(t)$ après injection de l'acide ascorbique. Potentiel imposé = 0.3 V.....	55
Figure III.25. Courbe courant-temps après injections successives d'acide ascorbique dans la solution tampon phosphaté. Potentiel imposé = 0.3 V.....	56
Figure III.26. Courbe de calibration de l'électrode Cu-PPy/Si pour le détection de l'acide ascorbique.....	56

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre.....	12
---	----

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Tableau III.1. Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de scan.....	42
--	----

Tableau III.2. La taille moyenne des cristallites déterminée à partir de la position angulaire correspond à (111) du dépôt de Cu.....	53
--	----

Tableau III.3. Distances inter-réticulaires (d_{hkl}) mesurées par DRX et paramètres de la maille.....	53
---	----

Sommaire

Sommaire

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

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur les polymères conducteurs	3
I.2.1. Conductivité électrique des polymères organiques, théorie des bandes	4
I.2.2. Processus de dopage.....	5
I.2.3. Applications des polymères organiques conducteurs.....	6
I.2.3.1. Revêtements anti-corrosion	7
I.2.3.2. Supercapacités	7
I.2.3.3. Anodes à base de polypyrrole.....	7
I.2.3.4. Capteurs	7
I.2.4. Le polypyrrole	8
I.2.4.1. Synthèse du polypyrrole	9
I.2.4.2. Mécanisme de synthèse du polypyrrole.....	10
I.3. Généralités sur le cuivre.....	11
I.3.1. Description et propriétés du cuivre et ses alliages	12
I.3.2. Applications du cuivre et ses alliages	12
I.4. Matériaux composites à base de polymères conducteurs	13
I.4.1. Définition d'un matériau composite.....	13
I.4.2. Exemples de composites polypyrrole/espèces actives et modes de synthèse	13
I.5. Conclusion	15
Références	16

CHAPITRE II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Introduction	20
II.2. Techniques d'élaboration et conditions expérimentales.....	20
II.2.1. Dispositifs électrochimiques	20
II.2.2. Electrodes.....	20
II.2.3. Solvants et réactifs	21
II.2.4. Techniques électrochimiques.....	22
II.2.4.1. Voltammétrie cyclique	23

- Principe	23
- Critères d'analyse des différents systèmes en voltammétrie	24
II.2.4.2. Chronoampérométrie.....	24
II.2.4.3. Chronopotentiométrie.....	26
II.3. Techniques de caractérisation.....	27
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)	27
a) Schéma de principe et fonctionnement de l'AFM	28
b) modes de fonctionnement de L'AFM.....	29
- Mode contact.....	29
- Mode non-contact	29
- Mode tapping (intermittent).....	30
II.3.3. Diffraction des rayons X.....	30
- Principe	30
II.4. Conclusion.....	32
Références	32

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	33
III.2. Electrodeposition du polypyrrole sur silicium	33
III.2.1. Expériences préliminaires.....	33
III.2.1.1. Stabilité de la solution de polymérisation.....	33
III.2.1.2. Comportement électrochimique du pyrrole sur silicium	34
III.2.2. Polymérisation du pyrrole en mode potentiostatique	35
- Effet du potentiel appliqué	36
III.2.3. Polymérisation du pyrrole en mode galvanostatique.....	38
- Effet du courant imposé.....	39
III.3. Electrodeposition du cuivre.....	40
III.3.1. Stabilité de la solution d'électrodeposition	40
III.3.2. Comportement électrochimique du cuivre sur le polypyrrole	40
III.3.3. Effet de la vitesse de balayage sur le comportement du cuivre.....	41
III.3.3.1. Etude de la cinétique du cuivre.....	42
III.3.4. Effet de la concentration.....	43
III.3.5. Dépôt du cuivre sur PPy par chronoampérométrie.....	44
III.3.6. Effet du potentiel d'électrodeposition	45

III.3.7. Caractérisation morphologique des électrodépôts de cuivre	46
III.3.7.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
- Influence de la durée de l'électrodéposition sur la morphologie du cuivre	47
III.3.7.2. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)	48
- Effet du potentiel imposé sur la morphologie du cuivre.....	49
III.3.8. Caractérisation par DRX	52
III.4. Etude de la réactivité électrochimique de l'électrode Cu-PPy/Si	54
III.4.1. Comportement de l'électrode Cu-PPy/Si en présence de l'acide ascorbique.....	54
III.4.2. Effet de la concentration d'acide ascorbique.....	55
III.4.3. Courbe de calibration de l'électrode.....	56
III.5. Conclusion.....	57
Références	57
Conclusion générale	58

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, le développement et la mise au point de nouveaux matériaux d'électrode pour des applications en électrocatalyse et en électroanalyse sélective ont connu un intérêt grandissant [1]. Cet intérêt s'est grandement accentuée ces derniers temps grâce à la mise au point de nouvelles techniques d'élaboration et de caractérisation plus sophistiquées.

Les premiers travaux concernant la modification de la surface d'une électrode remontent au début des années 70, Lane et Hubard [2] ayant montré l'influence de la modification de la surface d'une électrode de platine par adsorption de dérivés éthyléniques sur la cinétique de réactions électrochimiques. A la même époque, Murray et ses collaborateurs ont développé un procédé permettant de fixer une monocouche de réactif sur la surface d'une électrode par formation des liaisons covalentes entre les oxydes de surface et le réactif [3].

Les recherches se sont rapidement orientées vers la préparation d'électrodes modifiées par des espèces déposées sous forme de multicouches, ce qui est facilement réalisé par le dépôt de films de polymères. Ces électrodes modifiées sont plus stables et sont caractérisées par une concentration plus importante en sites actifs sur l'électrode.

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

Ce travail de Master est une contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes par dépôt de films minces composites à base d'un polymère conducteur, le polypyrrole, électrogénéré sur silicium et puis fonctionnalisé par une dispersion sur sa surface de microparticules d'un métal de transition, le cuivre.

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

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur les polymères organiques conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole et ses applications ;

- Le second chapitre décrit les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisées ;

- Le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation du matériau composite à base de cuivre-polypyrrole.

Enfin, une synthèse sur les résultats obtenus, ainsi que quelques perspectives qui se sont dégagées pour la continuité de ce travail, sont discutées dans la partie conclusion générale.

CHAPITRE I :

Etude bibliographique

I.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre étant principalement de donner quelques éléments bibliographiques concernant les polymères conducteurs et leur modification par incorporation de microparticules métalliques. Il est axé sur trois parties principales :

Tout d'abord, des notions sur les polymères organiques conducteurs, leur dopage, leur principe de conduction et leurs applications sont décrits. Une attention particulière est apportée au polymère conducteur utilisé dans notre étude, le polypyrrole.

La seconde partie donne une description générale du métal de transition utilisé dans notre travail, le cuivre.

Nous clôturons ce chapitre par quelques exemples des matériaux composites à base de polymères conducteurs et leurs modes de synthèse.

I.2. Généralités sur les polymères conducteurs

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples, appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications, par exemple, ils sont largement utilisés dans l'industrie de l'emballage, les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, etc.

A la différence des métaux, les polymères sont connus pour leurs propriétés d'isolation électrique (conductivité de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-16} S/m). Mais ce point de vue a changé depuis la découverte en 1977 de A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H. Shirakawa [6] du premier polymère conducteur, *le polyacétylène*, de couleur argentée. En effet, cette découverte a ensuite donné naissance à une nouvelle famille de polymères moins connue, mais aussi importante : *les polymères organiques conjugués*. Ces derniers se différencient des premiers types de polymères par la présence de liens délocalisés (souvent dans un groupe aromatique) qui forment une structure similaire à celle du silicium.

I.2.1. Conductivité électrique des polymères organiques, théorie des bandes

Un certain nombre d'approches ont été utilisées pour expliquer l'origine de la conductivité dans les polymères conducteurs. En 1985, Bredas et Street [7] ont utilisé *la théorie des bandes* des solides pour étudier la conductivité des polymères conducteurs.

Selon cette théorie, les matériaux peuvent être classés en trois catégories : des isolants, des semi-conducteurs et des conducteurs. Il existe deux types de bandes d'énergie à savoir, la bande de valence correspondante à des niveaux d'énergie électroniques occupés et la bande de conduction correspondante à des niveaux d'énergie inoccupés. La différence d'énergie E_g entre les deux bandes est appelée la bande interdite, comme le montre la figure I.1.

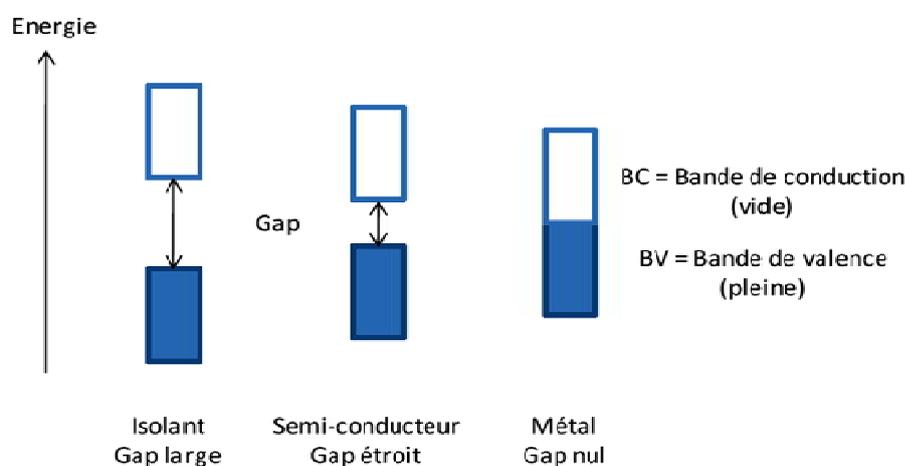


Figure I.1. Illustration dans le modèle des bandes des différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

La conductivité résulte donc de la transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Pour les conducteurs, la bande de valence se chevauche avec la bande de conduction partiellement remplie d'électrons ($E_g = 0 \text{ eV}$). Pour les semi-conducteurs, l'énergie de gap n'est pas nulle ($E_g \sim 1.0 \text{ eV}$). Par conséquent, les électrons peuvent être excités à partir de la bande de valence à la bande de conduction. Cependant, pour les isolants, les électrons dans la bande de valence sont séparés de la bande de conduction par une large bande interdite ($E_g \geq 10 \text{ eV}$), et par conséquent, il est difficile d'exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Les polymères conjugués possèdent une structure de bande caractéristique, avec des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires liantes de (type π) se trouvant dans la bande de valence, et des orbitales moléculaires anti-liantes (de type π^*) situées dans la bande de conduction [8]. La zone

comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est la bande interdite. Tout comme dans le cas des solides, pour qu'il y ait conduction électronique, les électrons doivent passer de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi franchir cette bande interdite (figure I.2).

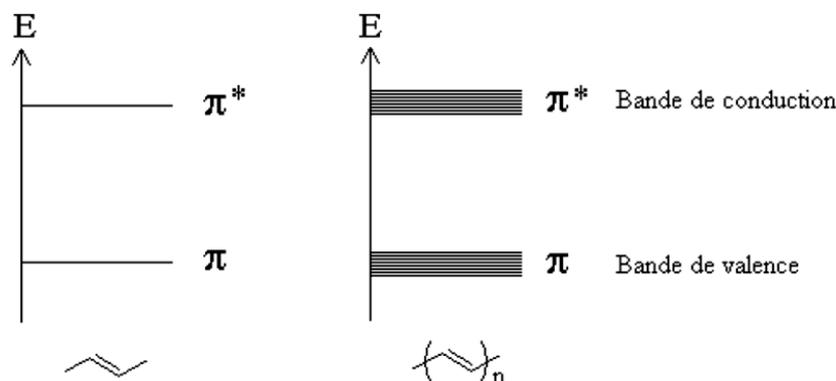


Figure I.2. Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur.

Bredas et Street ont établi que l'énergie de gap pour les polymères conducteurs était autour de 1.0 eV, c'est pourquoi les polymères conducteurs ont été classés comme des semi-conducteurs. Toutefois, la conductivité associée aux polymères conducteurs ne peut pas être entièrement expliquée avec ce modèle de la théorie des bandes.

De façon générale, pour qu'un polymère organique soit conducteur il suffit qu'il soit conjugué, c'est-à-dire que sa chaîne principale comporte une alternance de liaisons simples et doubles, et qu'il soit « dopé », ce qui consiste à modifier sa structure électronique par oxydation ou par réduction pour apporter sur sa chaîne des électrons ou créer des trous. Ainsi, les porteurs de charges formés peuvent se déplacer le long de la chaîne du polymère d'où son comportement conducteur.

La conductivité des polymères organiques dépend donc de la délocalisation des électrons le long du squelette et du dopage par des ions métalliques.

I.2.2. Processus de dopage

Comme mentionné précédemment, les polymères conjugués dans leur forme neutre sont isolants ou semi-conducteurs. Pour qu'ils deviennent de bons conducteurs électroniques, il est nécessaire d'introduire des défauts électroniques directement dans le système π conjugué de la chaîne principale du polymère. Par la suite, lors de l'application d'un champ électrique, le transport de ces défauts de charges le long de la chaîne principale et entre les chaînes du polymère induira la conductivité du matériau.

C'est à l'aide de processus d'oxydo-réduction qu'il est possible d'introduire des charges dans les polymères conjugués. Ces processus sont communément appelés dopage.

Il existe deux types de dopage, le dopage p et le dopage n : le dopage p consiste à introduire des défauts électroniques positifs dans la chaîne principale du polymère, c'est-à-dire que ce dernier est sous sa forme oxydée. Le dopage n, quand a lui, fait intervenir des défauts négatifs et le polymère est sous sa forme réduite [9]. Afin de maintenir la neutralité du polymère, les charges générées le long de sa chaîne principale au cours de son oxydation ou de sa réduction, sont compensées par l'incorporation d'espèces anioniques ou cationiques dans la matrice du polymère. Ces derniers sont donc l'élément déterminant du caractère conducteur ou isolant du polymère [10].

Dans certaines conditions, un polymère π -conjugué possède une conductivité électrique équivalente à celle des métaux (Figure I.3).

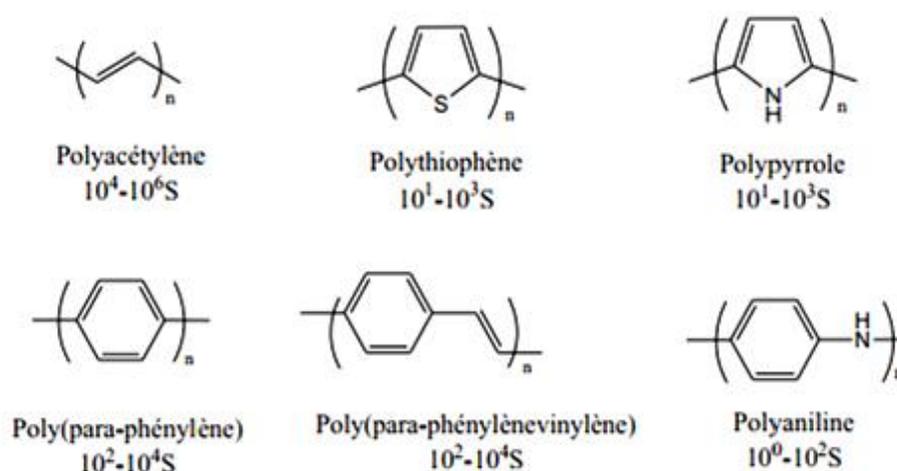


Figure I.3. Exemples de polymères aromatiques et leurs conductivités électriques [10].

Parmi ces polymères, le polypyrrole (PPy) semble être un meilleur candidat en raison de sa forte stabilité chimique, son bas coût et sa simple synthèse.

I.2.3. Applications des polymères organiques conducteurs

Les domaines d'application des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole sont extrêmement vastes, principalement grâce à la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : textiles conducteurs, haut-parleurs transparents, microlithographie, accumulateurs électrochimiques, détecteur d'ions, capteurs bioélectrochimiques, protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements), etc. [11].

I.2.3.1. Revêtements anti-corrosion

Les polymères conducteurs peuvent être déposés sur différents métaux actifs dans le but de les protéger contre la corrosion [12-14].

Récemment, les composites à base de polymères conducteurs sont considérés comme revêtements potentiels dans la protection contre la corrosion des métaux. En effet, il a été rapporté que l'incorporation de particules telles que $Zn_3(PO_4)_2$ [15], Cu [16], Pt [17], etc. dans une matrice de PPy, améliore considérablement la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques des métaux tels que le fer, l'acier, l'aluminium et ses alliages, le zinc, etc. Le mécanisme de protection repose sur le maintien de l'état passif du substrat via une protection anodique procurée par le PPy.

I.2.3.2. Supercapacités

Ce sont des dispositifs de stockage d'énergie ayant de fortes puissances comprises entre celles des batteries et des condensateurs. Leur principe de fonctionnement est analogue à celui d'un condensateur à la différence que le stockage d'énergie s'effectue par accumulation des ions à l'interface matière active/électrolyte. Le matériau d'électrode le plus répandu actuellement est le charbon actif qui possède une très grande surface spécifique. Pour améliorer les performances des matériaux d'électrodes, des composites à base de polymères conducteurs organiques ont été explorés. La majeure partie des composites est basée sur une matrice de PPy dans laquelle sont insérés des nanotubes de carbone [18, 20].

I.2.3.3. Anodes à base de polypyrrole

Plusieurs études récentes montrent que des anodes préparées à base de PPy sont utilisées dans les piles à combustibles utilisant l'oxydation directe d'alcool [21].

I.2.3.4. Capteurs

Les capteurs et biocapteurs, très connus dans le domaine de l'environnement, de la médecine et de la biologie, constituent un autre domaine qui s'avère très intéressant pour l'application des polymères conducteurs [22]. Pour cette application, le film polymère peut être utilisé directement en tant que couche sensible de l'électrode. Il permet via les groupements fonctionnels qu'il porte d'établir des interactions spécifiques avec des molécules cibles de son environnement.

D'autres travaux ont porté sur le développement de films composites en utilisant le polymère organique en tant que matrice pour incorporer une autre espèce possédant une réactivité spécifique vis-à-vis l'espèce à détecter. Dans ce contexte, des composites à base de polyaniline et d'oxyde d'étain (SnO_2) ont été développés pour la détection de l'acétone et l'éthanol [23]. D'autres composites sont utilisés dans le domaine biologique tels que les composites polyaniline-nanotubes de carbone comme détecteur de cholestérol [24], PPy-Ag pour la détection de H_2O_2 [25], et (PP-Au) pour la détection de l'ADN [26].

Il a été établi que la méthode de fonctionnalisation des films polymères affecte notablement les performances analytiques du capteur. Par exemple, les nanocomposites PPy- Fe_3O_4 synthétisés en émulsion dans une solution possèdent une grande sensibilité aux gaz (O_2 , N_2 et CO_2) [27], cependant, les nanocomposites PPy- Fe_3O_3 synthétisés par voie sol-gel ont la spécificité de détecter les gaz (CO_2 , N_2 et CH_4) [28].

I.2.4. Le polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de monomère pyrrole de structure hétérocyclique aromatique (figure I.4) [29]. Cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [30]. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée.

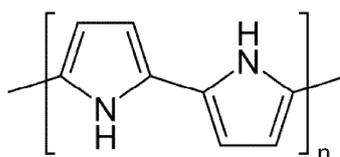


Figure I.4. Structure du polypyrrole.

Il est considéré comme le polymère conducteur le plus attrayant en raison de sa haute conductivité, sa stabilité en milieux organique et aqueux, sa synthèse simple et non coûteuse, sa résistance mécanique et sa biocompatibilité. Son monomère, le pyrrole, a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson [31] en 1857, tandis que sa formule exacte n'a été élucidée qu'en 1870 par Bayer et Emmerling. La formule chimique du pyrrole est $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, et sa masse molaire est 67.09 g/mol.

La conductivité électrique et les propriétés électrochimiques et mécaniques du polypyrrole sont étroitement liées aux conditions de polymérisation telles que le solvant, le pH, le dopant, la température et la méthode de polymérisation.

la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuels [32]. Toutefois des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir [33].

I.2.4.1. Synthèse du polypyrrole

Comme tous les polymères conducteurs, le polypyrrole peut être synthétisé par voie chimique ou par voie électrochimique. Grâce à la bonne solubilité du pyrrole dans bon nombre de solvants, la synthèse du polypyrrole peut être réalisée en milieu aqueux [34,35], en milieux organique [36] ou encore en milieu liquide ionique [37]. En 1916, Angeli et Alessandri [38] ont réalisé pour la première fois la polymérisation par oxydation chimique du pyrrole en présence de peroxyde d'hydrogène. Le polypyrrole est obtenu sous forme de poudre noire, peu conductrice et amorphe. Par voie électrochimique, la polymérisation sur le platine du pyrrole dans l'acide sulfurique a été rapportée pour la première fois par Dall'Olio [39] en 1968. Diaz et Kanazawa [40,41] ont décrit en 1979 la polymérisation électrochimique du pyrrole sur une électrode de platine dans l'acétonitrile.

- Synthèse chimique

Elle consiste à faire réagir le monomère avec un agent oxydant (initiateur) tel que H_2O_2 , $FeCl_3$, $AlCl_3$, H_2SO_4 , PbO_2 , MnO_2 , HCl , ou $(NH_4)_2S_2O_8$. La réaction peut avoir lieu dans des milieux de natures différentes (aqueux ou organique). Le principal avantage de la voie chimique est l'obtention d'une grande quantité de poudre de polymère à faible coût de revient (rendement assez élevé). Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients parmi lesquels nous pouvons citer, par exemple, l'utilisation fréquente de solvants organiques toxiques et dans certains cas de catalyseurs [42], le degré de réticulation élevé qui conduit à un nombre important de défauts et réduit considérablement la conductivité du produit final, la présence de résidus réactionnels qui nécessitent de passer par plusieurs étapes de lavage et de filtration pour la récupération des poudres.

- Synthèse électrochimique

La synthèse du polypyrrole par électropolymérisation du monomère aboutit à la formation d'un film électroactif directement à la surface de l'électrode, le monomère subit une oxydation à la surface de l'électrode par l'application d'un potentiel anodique.

Plusieurs méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour l'électrodéposition du polypyrrole : à courant constant, à double saut de courant (méthode galvanostatique), à différence de potentiel contrôlée (potentiostatique) ou encore par balayage cyclique de potentiel (méthode potentiodynamique).

Parmi les avantages de ce procédé, nous pouvons citer le contrôle de la vitesse et de l'épaisseur du dépôt, le contrôle de l'état et du niveau de dopage, une meilleure conductivité, et l'absence de catalyseurs.

I.2.4.2. Mécanisme de synthèse du polypyrrole

Plusieurs mécanismes ont été établis dans la littérature. Cependant, celui proposé par Diaz ses collaborateurs [43] constitue le modèle le plus couramment cité et admis par la communauté scientifique :

Dans la première étape, le monomère pyrrole est oxydé pour former un radical cation. Le couplage des radicaux cations est suivi de la déprotonation du dimère, ce qui permet sa réaromatisation. A son tour, le dimère qui s'oxyde plus facilement que le monomère donne une forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le système aromatique est régénéré constamment par la perte de deux protons. Ainsi de suite, le processus continue jusqu'à la formation de chaînes polymériques de haut poids moléculaire. La chaîne polymérique porte une charge positive toutes les 3-4 unités, charge qui est compensée par un anion.

Le mécanisme proposé par Diaz est présenté sur la figure I.5 :

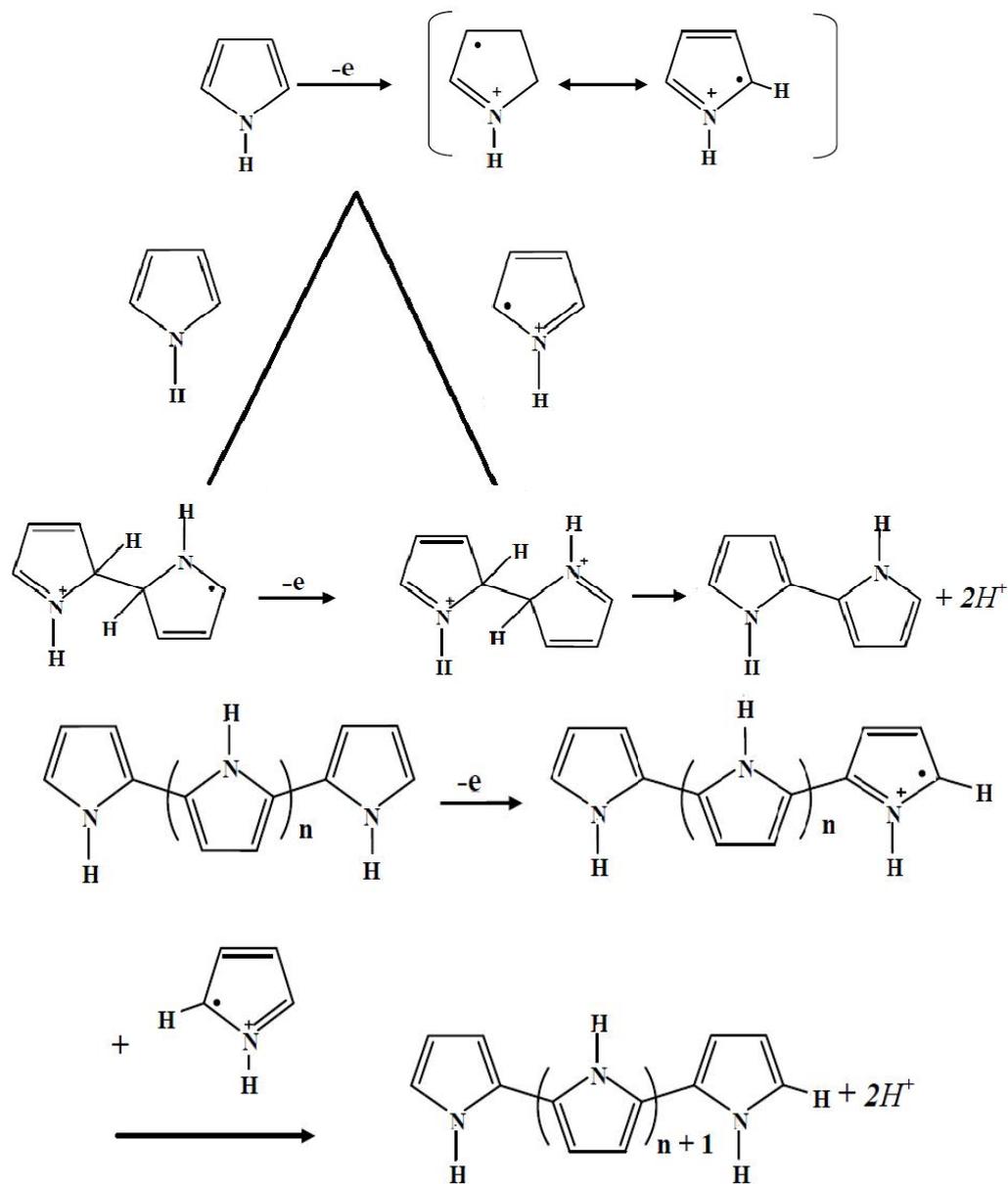


Figure I.5. Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole [43].

I.3. Généralités sur le cuivre

La découverte du cuivre et ses premières utilisations remontent au néolithique, environ 8000 ans av J. C. Déjà à l'époque, les contemporains de l'âge de la pierre connaissaient la malléabilité du métal, rencontré à l'état natif, qui permettait de fabriquer de façon simple des outils en les modelant par martelage [44].

I.3.1. Description et propriétés du cuivre et ses alliages

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Il est de couleur rougeâtre, il résiste à l'air et à l'eau mais il se patine lentement en présence de carbonate. Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou statues.

Le cuivre est un métal naturellement coloré, il est considéré le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Cependant, sa présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre est assez faible (55 g à la tonne). On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel et il est rarement utilisé pur.

Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité. Il offre à cet égard les meilleures caractéristiques après l'argent, métal plus rare et plus cher. Les principales caractéristiques du cuivre sont résumées dans le tableau I.1 [45].

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre.

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique	8920 Kg/m ³
Densité	8.94
Volume molaire	7.09 cm ³

I.3.2. Applications du cuivre et ses alliages

Grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion, le cuivre est utilisé dans de nombreux domaines :

- Dans l'industrie électrique, comme la distribution de l'énergie électrique, la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques. A titre d'exemple, 95% des fils conducteurs d'un airbus sont en cuivre ;
- Dans l'industrie métallique telle que la fabrication de pièces de monnaie, les ustensiles de cuisine, la robinetterie, les pompes et canalisations d'eau de mer ;

- Aux laboratoires, on peut citer son utilisation comme cible dans les tubes à rayons X pour la diffraction sur poudres [46].

I.4. Matériaux composites à base de polymères conducteurs

I.4.1. Définition d'un matériau composite

On peut définir un composite comme un matériau composé de *différents éléments hétérogènes*. Les composites sont, en général, constitués d'une matrice qui assure la rigidité, la propriété électrique, etc. et d'une autre phase (appelée charge) qui a des propriétés spécifiques (magnétique, catalytiques, mécaniques, thermiques) que l'on souhaite retrouver dans le matériau composite [47].

I.4.2. Exemples de composites polypyrrole/espèces actives et modes de synthèse

Parmi les polymères conducteurs que l'on connaît, le polypyrrole attire beaucoup l'attention des chercheurs en raison de la facilité et de la flexibilité de sa synthèse (chimique ou électrochimique), de sa facilité de fonctionnalisation (dopage par différents anions ou modification du monomère par exemple), de sa conductivité mixte (ionique et électronique) élevée, de ses propriétés catalytiques et mécaniques intéressantes, et de sa grande stabilité sous divers environnements. Cependant, et afin d'améliorer certaines de ses propriétés et d'étendre ses domaines d'applications, de nombreuses espèces ont été introduites au sein de cette matrice poreuse.

Le PPy peut être modifié de différentes manières pour obtenir un matériau aux fonctions spécifiques. Juttner et ses collaborateurs [48] exposent certains procédés, comme notamment l'utilisation d'un dérivé du monomère produit par adjonction d'un groupement fonctionnel, la modification du contre-ion incorporé durant l'électropolymérisation, ou l'introduction de micro- ou de nanoparticules de métaux nobles ou d'oxydes métalliques à propriétés catalytiques reconnues.

La modification du PPy par des particules métalliques catalytiques nobles peut être menée par des techniques diverses. Nous exposons ci-dessous quelques procédés électrochimiques d'élaboration de matériaux composites sous forme de films (couches). Les couches composées de particules métalliques incrustées dans une matrice de PPy sont formées par un processus en deux étapes :

- Electropolymérisation du monomère suivi d'un dépôt électrochimique du métal à partir d'une solution contenant ses propres ions. Le dépôt électrolytique du métal par cette méthode mène à la formation de cristallites métalliques sur la surface du film de PPy, tandis que la quantité du métal

tend vers zéro à l'intérieur de film. En utilisant cette technique, les composites PPy/Pd [49, 50], PPy/Pt [51, 52], PPy/alliages de Pt [53], PPy/Ag [54] ont été synthétisés.

- Insertion des particules colloïdales métalliques au cours de l'électropolymérisation du monomère. Pour ce faire, une solution de particules métalliques nanodispersées est préparée séparément par une méthode chimique appropriée de réduction. À cette solution, le monomère est ajouté. Le PPy et les particules métalliques sont électrodéposés simultanément. Par ce procédé, le composite PPy/Pt par exemple a été préparé par Bose et ses collaborateurs [55] et Del Valle et ses collaborateurs [56].

- Electropolymérisation du PPy en présence d'un anion approprié du complexe métallique comme contre ion, puis réduction électrochimique de l'anion-complexe métallique. Ainsi sont préparés plusieurs composites tels que PPy/PtClO₄²⁻ [57], PPy /Fe(CN)₆³⁻ [58], PPy /Fe(CN)₆⁴⁻ [59].

- L'électrodépôt du PPy et des nanoparticules de métal simultanément à partir d'une solution contenant le monomère, le sel métallique comme source d'ions, un sel neutre comme électrolyte support et une faible quantité d'additifs appropriés afin de stabiliser le complexe métallique. Ce procédé a été rapporté et employé pour synthétiser les nanocomposites PPy/Au [60], PPy/ Ni [61], PPy/ Fe [62], PPy/Co [63].

Concernant les composites contenant une distribution de particules micro- ou nanométriques d'oxydes, l'incorporation se fait généralement à partir de solutions colloïdales contenant le monomère et des quantités appropriées de cet oxyde. Durant l'électrodépôt, les particules d'oxyde s'insèrent au sein du film sous l'effet de forces électrostatiques. La quantité d'oxyde incorporée varie d'un oxyde à l'autre et selon les conditions de synthèse [64, 65] et augmente vraisemblablement lorsque la solution colloïdale est agitée à des vitesses d'agitation croissantes. Des travaux ont élucidé l'effet de l'agitation sur la quantité de TiO₂ incorporé dans la matrice de PPy. Le taux de TiO₂ atteint jusqu'à 6.5% [66] et 17% en masse [67] sous l'effet d'une forte convection.

Pour des applications bien déterminées, des composites monocouches de PPy contenant des oxydes différents, tels que PPy /Fe₃O₄ [64, 65, 68] PPy /Fe₂O₃ [64], PPy /Al₂O₃ [69], PPy /TiO₂ [70-71], PPy /MnO₂ [72], PPy /RuO_x [73] ont été élaborés.

Par ailleurs, des films composites de type 'sandwich' (PPy//PPy/oxyde//PPy) sont obtenus par une méthode d'électrodépôt séquentielle. Dans ce contexte, deux bains électrolytiques A et B sont utilisés. D'abord, une première couche est réalisée dans le bain A contenant le monomère et le contre-ion, puis une deuxième dans le bain B similaire au bain A, mais contenant une quantité

appropriée d'oxyde. La troisième couche est déposée dans le bain A afin de confiner les particules d'oxyde dans la couche intermédiaire. A l'aide de ce procédé, plusieurs composites de type sandwich ont été synthétisés. Parmi ces travaux, nous pouvons citer ceux contenant des oxydes mixtes de type pérovskite et spinelle CoFe_2O_4 [74,75], $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ [76, 77], $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [78, 79], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [80], LaNiO_3 [81], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [82].

Outre la voie électrochimique, les composites (PPy /Oxyde) ont été aussi synthétisés par voie chimique. Ce qui aboutit, généralement, à des poudres où la morphologie est de type core/shell. Les composites PPy / Fe_3O_4 [83, 84], PPy / V_2O_5 [85], PPy/CuO [86], PPy/ CeO_2 [87] sont quelques exemples de cette classe.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, des notions fondamentales sur les polymères organiques conducteurs et les matériaux composites ont été introduites. Dans le chapitre suivant nous présentons les techniques d'élaboration et de caractérisation mises en œuvre pour développer nos matériaux composites à base d'un film de polypyrrole déposé sur silicium et contenant du cuivre.

Références

- [1] A. Merz, *Electrochemistry, IV, Topics in Current Chemistry*, Vol.152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) 90.
- [2] R. F. Lane et A. J. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401.
- [3] P. R. Moses, L. Wier et R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1882.
- [4] W. Heller et T. L. Pugh, *J. Polymer. Sci.*, 47 (1960) 203.
- [5] A. Malinauskas, *Synt. Met.*, 107 (1999) 75.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gua, A. G. MacDiarmid, *Phy. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [7] J. L. Bredas, G. B. Street, *Accounts of Chemical Research*, 18 (1985) 309.
- [8] R. S. Ptember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler, *Polymère*, 28 (1987) 574.
- [9] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev.* 50 , 5196 (1994).
- [10] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [11] M. Guergouri, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine (2012).
- [12] L. D. Arsov, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2 (1998) 699.
- [13] D. E. Tallman, Y. Pae, G. P. Bierwagen, *Corrosion* 55 (1999) 779.
- [14] S. Biallozor, A. Kupniewska, *Synthetic Metals* 155 (2005) 443.
- [15] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *Prog. Org.Coat.* 58 (2007) 64.
- [16] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2031.
- [17] S.U. Rahman, *Surf. Coat.Technol.* 205 (2011) 3035.
- [18] J. Wang, Y. Xu, X. Chen, X. Sun, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2981.
- [19] K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.*, 347 (2001) 36.
- [20] B. Ding, X. Lu, C. Yuan, S. Yang, Y. Han, X. Zhang, Q. Che, *Electrochim. Acta.* 62 (2012) 132.
- [21] B. Qu, Y.T. Xu, S.J. Lin, Y.F. Zheng, L.Z. Dai, *Synth. Met.* 160 (2010) 732.
- [22] K. Suri, S. Annapoorni, A.K. Sarkar, R.P. Tandon; *Sens. Actuators B* 81 (2002) 277
- [23] L. Geng, Y. Zhao, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu; *Sens. Actuators B* 120 (2007) 568
- [24] C. Dhand, S.K. Arya, M. Datta , B.D. Malhotra; *Anal. Biochem.* 383 (2008) 194

- [25] X. Qin, W. Lu, Y. Luo, G. Chang, X. Sun, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 785
- [26] E. Spain, T.E. Keyes, R.J. Forster, *Electrochim. Acta.* 109 (2013) 102
- [27] R.P. Tandon , M.R. Tripathy , A.K. Arora , Surat Hotchandani; *Sens. Actuators B* 114 (2006) 768
- [28] K. Suri, S. Annapoorni, A.K. Sarkar, R.P. Tandon; *Sens. Actuators B* 81 (2002) 277
- [29] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 333 (1992) 235
- [30] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie and G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev* , (2000), 29, 183-293.
- [31] T. Anderson, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh.* 21 (1857)
- [32] Z. Qi, P.G. Pickup, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2934.
- [33] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Travas-Sejdic, *Biosensors & Bioelectronics*, 2006, 21 (9), 1727.
- [34] R. Y. Qian, J. J. Qiu, *Polym. J.* 19 (1987) 157
- [35] S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 229
- [36] T.F. Otero, E. Angulo *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 369
- [37] J.M. Pringle, J. Efthimiadis, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.B. Chaplin, S.B. Hall, D.L. Officer, G.G. Wallace, M. Forsyth, *Polymer* 45 (2004) 1447
- [38] L.A.A. Angeli, *Gazetta in*, Vol. 46 (Ed. ^Eds.: Editor), City, 1916, 283
- [39] A. Dall'olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances De l'Académie Des Sciences Série C.* 267 (1968) 433
- [40] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Com* (1979) 854
- [41] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* (1979) 854
- [42] N. Toshima, O. Ihata, *Synth. Met* 79 (1996) 165
- [43] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 101
- [44] B. Hassen Thèse de doctorat « Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques. » Université de Sétif, 2012
- [45] E. Fayad , Thèse de doctorat «Caractérisations optiques, morphologiques et électriques d'oligoanilines : Application pour les capteurs» Université de Nantes; (2002).
- [46] M. Pourbaix, „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions“ Pergamon Press, Oxford, 1966

- [47] D. Mezdour, Contribution à l'étude des propriétés électriques dans les matériaux hétérogènes, thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, 4-8(2011).
- [48] K. Jüttner, K.-M. Mangold, M. Lange, K. Bouzek, Russ. J. Electrochem. 40 (2004) 317
- [49] K.M. Mangold, F. Meik, K. Jüttner, Synt. Met.144 (2004) 221
- [50] G. Chen, Z. Wang, T. Yang, D. Huang, D. Xia, J Phys. Chem. B, 110 (2006) 4863
- [51] K. Bouzek, K.M. Mangold, K. Jüttner, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 501
- [52] F. Vork, E. Barendrech. Synth. Met.28 (1989) 121
- [53] I. Becerik, F. Kadirgan, Synth. Met. 124 (2001) 379
- [54] P-G. Su, Y-P. Chang, Sens. Actuators, B, 129 (2008) 915
- [55] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem., Vol. 333 (1992) 235*
- [56] M.A. Del Valle, F.R. Diaz, M.E. Bodini, T. Pizarro, R. Córdova, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 943
- [57] X. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, Synth. Met. 155 (2005) 95
- [58] M.H. Pournaghi-Azar, R. Ojani, J. Solid State. Electrochem. 4 (2000) 75
- [59] J.B. Raoof, R. Ojani, S. Rashid-Nadimi, Electrochim. Acta 49 (2004) 271
- [60] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, Electrochem. Commun. 12 (2010) 624
- [61] Y. Haseko, N.K. Shrestha, S. Teruyama, T. Saji, Electrochim. Acta, 51 (2006) 3652
- [62] M. Chipara, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Mater. Lett. 61 (2007) 2412
- [63] O. Ikeda, K. Okabayashi, H. Tamura, Chem. Lett. 12 (1983) 1821
- [64] A. Pailleret, N.T.L. Hien, D.T.M. Tranh, C. Deslouis, J. Solid State. Electrochem. 11 (2007) 1013
- [65] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, C. Deslouis, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) B560
- [66] S.C. Domenech, C.A. Ferreira, P.C. Lacaze, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 49
- [67] F. Beck, M. Dahlhaus, N. Zahedi, Electrochim. Acta 37 (1992) 1265
- [68] P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S.I. Córdoba de Torresi, R.M. Torresi, Electrochim. Acta 55 (2010) 6116
- [69] D.E. Tallman, K.L. Levine, C. Siripiom, V.G. Gelling, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5452
- [70] Y-C. Liu, J-M. Huang, C-E. Tsai, T.C. Chuang, C-C. Wang, Chem. Phys. Lett. 387 (2004) 155
- [71] P-G. Su, Y-P. Chang, Sens. Actuators, B, 129 (2008) 915
- [72] K-Q. Ding, F-M. Cheng, Synt. Met. 159 (2009) 2122
- [73] H. Lee, M.S. Cho, I.H. Kim, J.D. Nam, Y. Lee, Synt. Met 160 (2010) 1055

- [74] R.N. Singh, B. Lal, M. Malviya, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4605
- [75] M. Malviya, J.P. Singh, B. Lal, R.N. Singh, R.N. J. *New Mater. Electrochem. Syst.* 8 (2005) 223
- [76] H. Nguyen Cong, K.E. Abbassi, J.L. Gautier, P. Chartier, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1369
- [77] H. Nguyen Cong, K.E. Abbassi, P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A525
- [78] H. Nguyen Cong, V.D.L. Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 2389
- [79] J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V.D.L. Garza Guadarrama, H. Nguyen, Cong, P. Chartier, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 119
- [80] R.N. Singh, M. Malviya, A.S.K. Anindita Sinha, P. Chartier, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4264
- [81] R.N. Singh, M. Malviya, P. Chartier, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 10 (2007) 181
- [82] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 441.
- [83] R.N. Singh, M. Malviya, A.S.K. Anindita. *Ind. J. Chem.* 46A (2007) 1923
- [84] W. Chen, X. Li, G. Xue, Z. Wang, W. Zou, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 215
- [85] M.V. Murugendrappa, A. Parveen, M.V.N. Ambika Prasad, *Mater. Sci. Eng., A* 459 (2007) 371.
- [86] A. Galembeck and O.L. Alves, *Synth. Met.* 102 (1999) 1238.
- [87] R. Partch, S.G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai, S. Arajs, *J. Colloid Interface Sci.* 144(1991) 27.

CHAPITRE II :

Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons en premier lieu les protocoles opératoires, les conditions et les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés dans notre travail afin d'élaborer nos matériaux d'électrodes modifiées. En second lieu, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation structurale et morphologique.

II.2. Techniques d'élaboration et conditions expérimentales

II.2.1. Dispositifs électrochimiques

Tout au long de ce travail, nous avons utilisé le même montage à trois électrodes pour les expériences électrochimiques (figure II.1). Ce montage est constitué d'une électrode de travail, de référence et d'une contre électrode plongeant dans une solution électrolytique et reliées à un potentiostat-galvanostat de type EC-Lab SP300 et d'un ordinateur pour le pilotage des appareils et l'acquisition et le traitement des données. Ce type de montage peut-être utilisé dans les expériences à potentiel contrôlé ou à courant contrôlé.

La cellule que nous avons utilisée est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml. Cette cellule est munie d'un couvercle en plastique à cinq orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes.

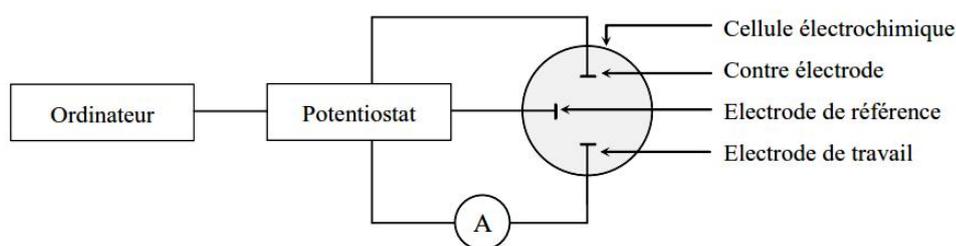


Figure II.1. Schéma du dispositif électrochimique utilisé pour les essais électrochimiques.

II.2.2. Electrodes

- L'électrode de travail, sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer, est en silicium (surface active = 0.5 cm^2) ;

- L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de marque Radiometer-Analytical. Le potentiel de cette électrode est constant et connu (0.24 V/ESH), ce qui permet de contrôler le potentiel à l'électrode de travail. Tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence. Les différents éléments qui constituent cette électrode sont présentés sur la figure II.2 [1] :

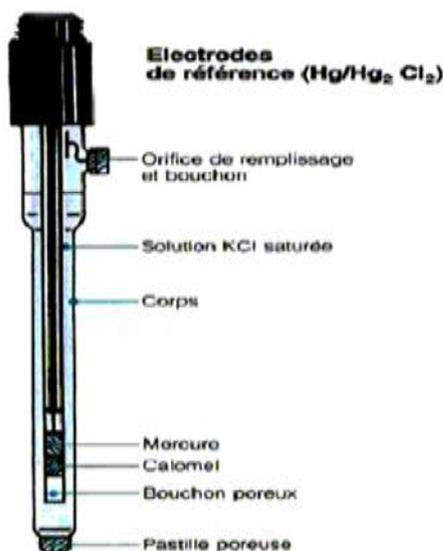


Figure II.2. Constitution d'une électrode de référence au calomel saturé.

- La contre électrode est en platine pour toutes les expériences électrochimiques. Elle permet de boucler le circuit électrique, donc le passage du courant dans la cellule électrochimique.

II.2.3. Solvants et réactifs

Dans notre élaboration des films composites Cu-PPy, les dépôts de PPy sur silicium sont réalisés en milieu organique. La solution de polymérisation est composée de 10 mM du monomère pyrrole (C₄H₅N) que nous avons dissous dans le solvant acétonitrile (CH₃CN) contenant une petite quantité de perchlorate de tetrabutyl ammonium (TBAP) comme sel support.

Quant aux dépôts de cuivre sur les films de PPy, ils sont réalisés en milieu aqueux. La solution de dépôt se compose d'un sel de chlorure de cuivre (CuCl₂) que nous avons dissous dans une solution aqueuse formée d'un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et de chlorure de potassium (KCl).

Le pH de la solution du cuivre a été maintenu à 3. Ce paramètre a été fixé à partir du diagramme de Pourbaix (figure II.3).

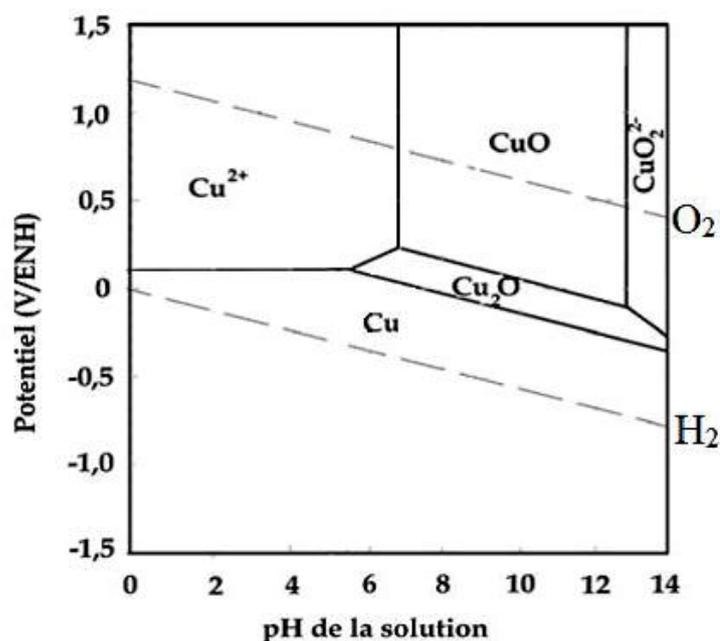


Figure II.3. Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25 C° [2].

Dans l'étude des propriétés électrocatalytiques de nos électrodes, nous avons utilisé des solutions contenant les espèces électroactives et un électrolyte support totalement dissocié. Ce dernier a pour but de saturer la solution de manière à favoriser le déplacement des espèces électroactives en mode de diffusion.

Les solutions électrolytiques que nous avons utilisées dans notre étude sont préparées à partir d'une solution tampon phosphate (PBS) 0.1 M de pH 7.0. Celle-ci est obtenue par dissolution dans de l'eau distillée de dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4) et d'hydrogénophosphate disodique (Na_2HPO_4).

II.2.4. Techniques électrochimiques

Nous présentons dans cette section les techniques électrochimiques que nous avons utilisées au cours de notre travail autant pour l'étude des différentes étapes impliquées dans les processus d'électrodéposition que pour la formation des dépôts eux-mêmes. Les méthodes principalement utilisées sont la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.

II.2.4.1. Voltammétrie cyclique

- Principe

La voltammétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Dans la voltammétrie cyclique, cette variation de potentiel repose sur un balayage linéaire aller-retour, permettant la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé.

Cette technique permet d'extraire un certain nombre de paramètres caractéristique du système électrode/électrolyte examiné, tel que le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance à la polarisation (R_p). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire à partir des courbes de voltammétrie cyclique (courbes densité de courant-potentiel) à l'aide d'un montage potentiodynamique à trois électrodes. E_{corr} correspond au potentiel à partir du quel le film de passivation s'altère et de ce fait la corrosion du matériau permet de déterminer l'intensité de courant critique (I_c) ou la densité de courant critique (i_c) qui sont les valeurs à atteindre pour passiver le matériau [3].

D'autres grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure II.4 :

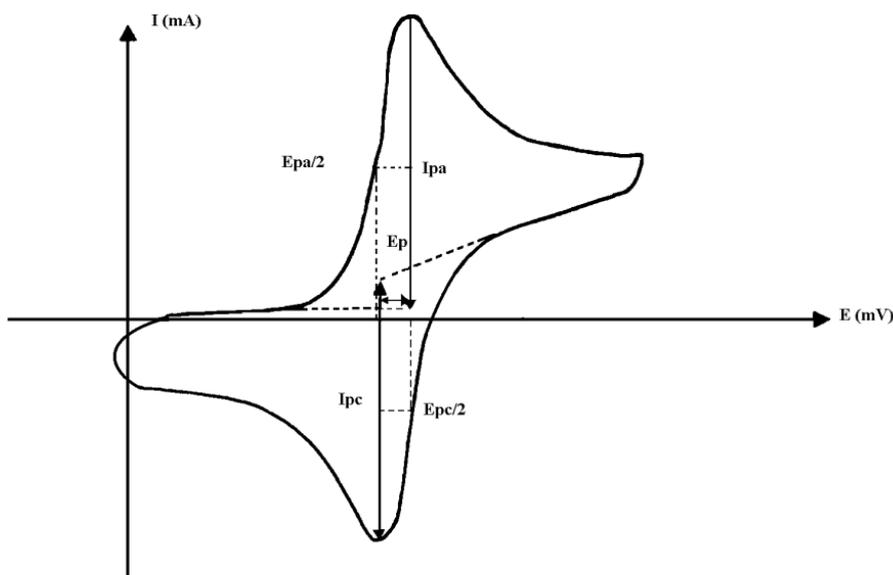


Figure II.4. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

Avec :

- I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- E_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

- Critères d'analyse des différents systèmes en voltammétrie

Les caractéristiques de la courbe (I , E) résultante dépendent du mécanisme réactionnel des espèces électroactives en présence.

L'évolution des pics cathodiques et anodiques pouvant apparaître sur l'allure du voltammogramme en fonction de la vitesse de balayage peuvent renseigner sur ce mécanisme [4]:

- ✓ Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic (E_p) est un transfert de charge contrôlé par diffusion.
- ✓ Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.
- ✓ Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- ✓ Si $E_p = f(\log v)$ est une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode n'est rapide ou de pente non nulle et égale à $-30/\alpha n$ (mV), il s'agit d'un transfert lent.
- ✓ Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ une droite ceci implique que le processus est semi-rapide. Dans ce cas, on note pour un processus régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

II.2.4.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et enregistrer les variations de courant 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 métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance

cristalline [5]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2}$$

Où :

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

Le schéma théorique (figure II.5) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante de la réaction de croissance du film déposé.

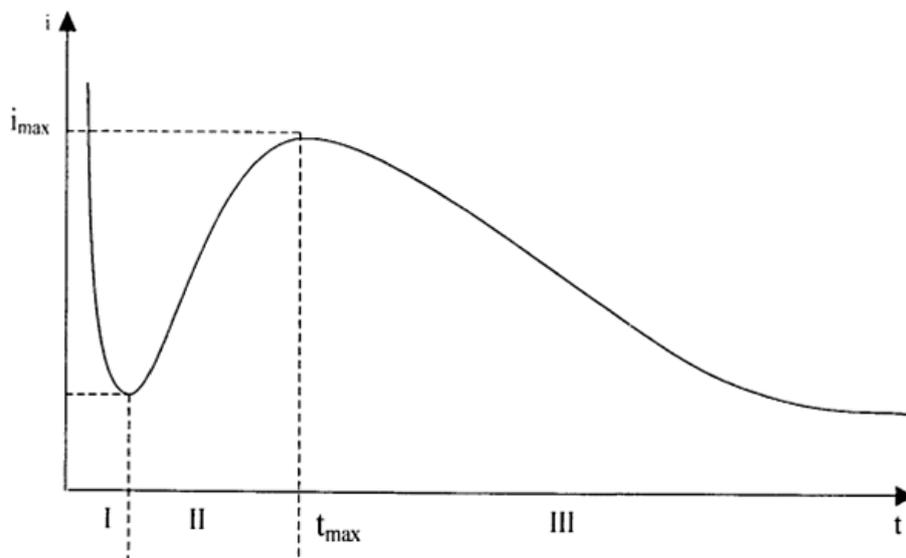


Figure II.5. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.2.4.3. Chronopotentiométrie

Cette technique consiste à imposer un courant constant et à suivre la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Cette variation de potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. Un temps de transition τ est déterminé, il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode [6].

Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail. En effet, chaque plateau observé correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions au sein de la solution vers la couche de diffusion, le temps de transition τ est relié à la densité de courant par la loi de Sand qui a pour expression :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{C} = 0.5 \times \pi^{0.5} nFD^{0.5}$$

Avec : i : la densité de courant ($A\ m^{-2}$) et τ : le temps de transition (s).

Lorsque cette relation est vérifiée, la limitation de la réaction par la diffusion est démontrée et permet le calcul du coefficient de diffusion. Conformément à la théorie de Berzins et Delahay pour des espèces réduites solubles, si le sens du courant est inversé au bout d'un temps ($\tau < t < 1.2 \tau$), le temps de transition en retour τ_r vaut :

$$\tau_r = 0.33 \times \tau$$

En revanche, si l'espèce réduite est insoluble, le temps de transition retour vaut alors :

$$\tau = \tau_r$$

Il est donc également possible de déterminer par la chronopotentiométrie à inversion de courant la nature de l'espèce réduite à l'électrode.

II.3. Techniques de caractérisation

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base. Nous présentons ci-après les techniques de caractérisation que nous avons utilisées au cours de notre travail.

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique microscopique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Son principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau électronique. La source d'électrons la plus utilisée est obtenue en chauffant un filament de tungstène en forme de pointe, par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau électronique qui est focalisé localement. L'efficacité de la source est définie par sa brillance, c'est-à-dire sa densité de mission électronique par unité d'angle. Les lentilles électrostatique et magnétiques affinent le faisceau, le corrigent et le focalisent sur la surface de l'échantillon par un balayage. Lors de l'interaction électrons primaire et matière des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis. Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons [7].

L'appareil utilisé dans notre étude est un microscope électronique à balayage numérique de type JEOL JSM 6830 avec filament de tungstène. Ce microscope se caractérise par une résolution jusqu'à 15 nm, une accélération de 0,1 à 30 KV et des agrandissements de 20 jusqu'au 3×10^6 .

II.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie AFM est un dérivé de la microscopie STM. Elle permet la détection des forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface des matériaux. Ces interactions qui dépendent beaucoup de la distance pointe-échantillon sont de type de Van der Waals. Ces forces sont faibles et trouvent leur origine dans les interactions instantanées entre les dipôles électriques des atomes ou des molécules. Si ces derniers ne sont pas polaires, les fluctuations de la densité électrique donnent naissance à des dipôles instantanés et les forces de Van der Waals apparaissent.

Comme dans le cas du STM, la pointe de l'AFM est supposée être terminée par quelques atomes ce qui permet d'étudier l'interaction interatomique.

Deux modes d'interaction sont possibles :

- **Mode attractif** : Lorsque la distance r entre la pointe et la surface est grande (quelques dizaines de nanomètres) par rapport à la distance d'équilibre r_0 .
- **Mode répulsif** : Lorsque la distance r est inférieure ou égale à la distance d'équilibre r_0 .

a) Schéma de principe et fonctionnement de l'AFM

La pointe, constituant l'élément essentiel de l'AFM est montée sur un microlevier, appelé cantilever (figure II.6), possédant les caractéristiques d'un ressort et devant avoir à la fois une faible raideur k et une grande fréquence de résonance. Le système levier/pointe est modélisé par une masse ponctuelle attachée à l'extrémité du ressort. La pointe est constituée d'un composé de nitrure de silicium (Si_3N_4) présentant de bonnes qualités mécaniques notamment la dureté.

Le déplacement de la pointe sur l'échantillon est assuré par une céramique piézoélectrique. Son mouvement fait osciller le cantilever éclairé initialement par un faisceau laser. Les déplacements du cantilever sont mesurés optiquement par la détection de la réflexion du faisceau laser. La réflexion est détectée par un système de Photodiodes. On peut avoir deux photodiodes comme on peut avoir quatre lorsqu'on désire mesurer les forces de friction causées par les mouvements de torsion du cantilever.

Le mouvement de la pointe balaie ligne par ligne une zone de surface et une cartographie de la zone explorée est ainsi obtenue.

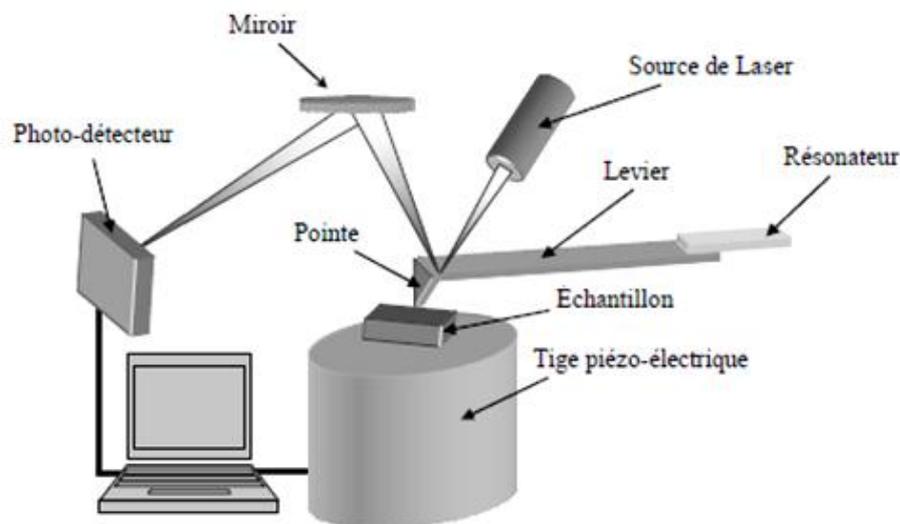


Figure II.6. Schéma simplifié d'un Microscope à Force Atomique.

Le cantilever est un bras de levier très mince possédant les caractéristiques d'un ressort. Sa forme peut être rectangulaire ou de forme en V (figure II.7).

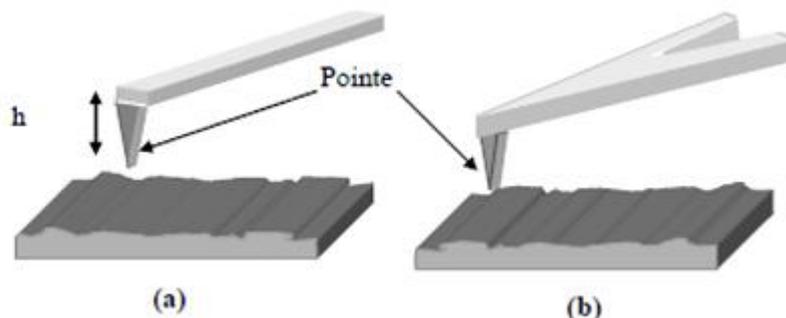


Figure II.7. Les différentes formes du cantilever : (a) forme rectangulaire ; (b) forme en V.

La raideur du cantilever est très faible (10^{-1} à 1 N/m) pour pouvoir détecter une faible interaction entre la pointe et l'échantillon (cette force est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-12} N).

La fréquence de résonance doit être grande (10 à 100 kHz) pour éviter de détecter les résonances venant des vibrations extérieures (bruit, marches, etc.).

b) modes de fonctionnement de L'AFM

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes [8] :

- Mode contact

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

- Mode non-contact

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

- Mode tapping (intermittent)

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon.

L'AFM concerne tous les types des matériaux qu'ils soient isolants, semi-conducteurs ou conducteurs.

Dans notre travail, les images AFM ont été réalisées à l'université de Sétif en utilisant un microscope de type MFP 3D Asylum Research Instrument en mode contact avec une fréquence de résonance moyenne de la pointe de 0.5 Hz/s. Cette technique nous a permis de visualiser la topographie surfacique des films déposés jusqu'à des détails micrométriques, ainsi d'avoir une estimation sur l'évolution de leurs rugosités.

II.3.3. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon [3].

- Principe

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon (Figure II.8).

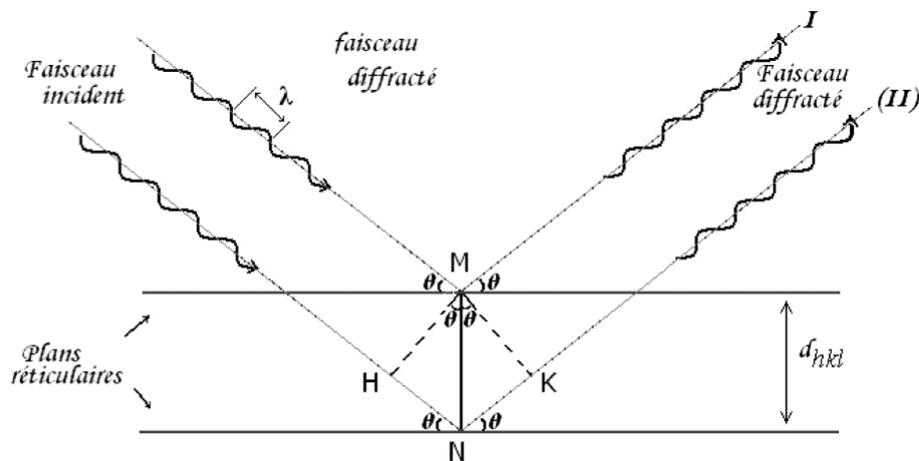


Figure II.8. Schéma représentatif du principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h , k et l .

Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré (Figure II.9). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [9] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\theta$$

Où θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes ; d_{hkl} distance entre les plans, λ Longueur d'onde des rayons X, n : Nombre entier positif (souvent égal à 1).

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille moyenne des cristallites (ou la taille des grains).

La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [10] :

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$$

Où : D Taille moyenne des cristallites (nm), β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré, θ : Position angulaire (angle de Bragg).

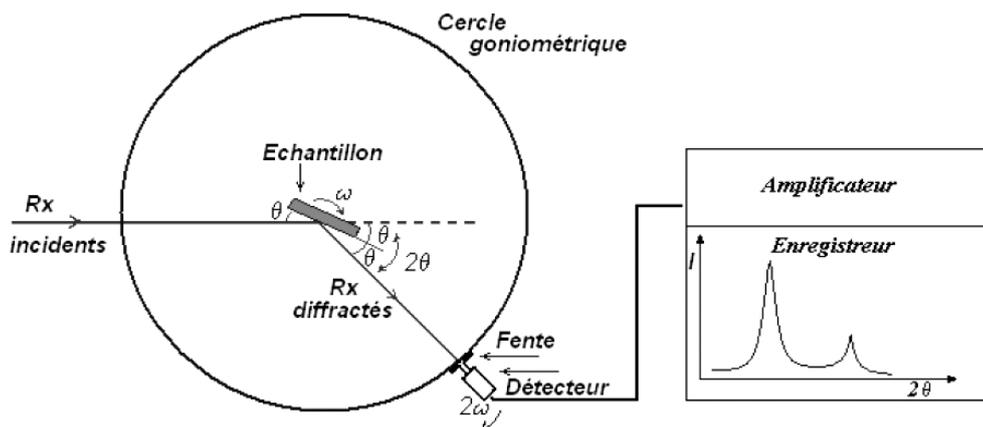


Figure II.9. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant des rayons X.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales utilisées dans ce travail pour élaborer et caractériser nos électrodes, ainsi que les conditions expérimentales ayant permis une bonne reproductibilité des résultats.

Références

- [1] B. Tremillon, « Electrochimie Analytique et Réaction en Solution », Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [2] M. Pourbaix, „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions“Pergamon Press, Oxford, 1966
- [3] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [4] M. Benaïcha, Thèse de Doctorat, Université Setif1, 2010
- [5] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993)
- [6] T. Uchina, y. Marihaua, h. Ikuta, J. Electrochem. Soc. 43 (1996).
- [7] A. BAHLOUL Thèse de Doctorat, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂ », 2011
- [8] HENRY MATHIEU 4^e Edition MASSON, paris, 1998.
- [9] P. Lavature, C. Jean. Mc Graw-Hill. Chimie des Solutions, Québec (1985)
- [10] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978)

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous présentons, en premier lieu, les résultats relatifs à l'élaboration et la caractérisation des films composites Cu-PPy déposés par voie électrochimique sur silicium. En second lieu, nous discutons les résultats de l'étude de la réactivité électrochimique de l'électrode ainsi élaborée (Cu-PPy/Si) vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu tampon phosphaté.

III.2. Electrodeposition du polypyrrole sur silicium

III.2.1. Expériences préliminaires

Dans notre travail, l'électrodeposition du polypyrrole sur le substrat de silicium a été étudiée premièrement par la technique de voltammétrie cyclique pour montrer les étapes de nucléation et de croissance entraînant le processus d'électropolymérisation. Dans un second temps, différents films de polypyrrole sont préparés dans des conditions différentes en utilisant deux modes de synthèse différents, à savoir le mode potentiostatique et galvanostatique.

III.2.1.1. Stabilité de la solution de polymérisation

Avant de procéder à l'électrodeposition des films de polypyrrole, nous avons tout d'abord examiné la stabilité de notre solution de synthèse. Pour cela, nous avons enregistré un voltammogramme cyclique sur le substrat de silicium dans l'acétonitrile contenant 0.1 M de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) en balayant le potentiel entre -1.0 et 1.25 V à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

La courbe obtenue (figure III.1) 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 et est favorable à l'oxydation du monomère pyrrole.

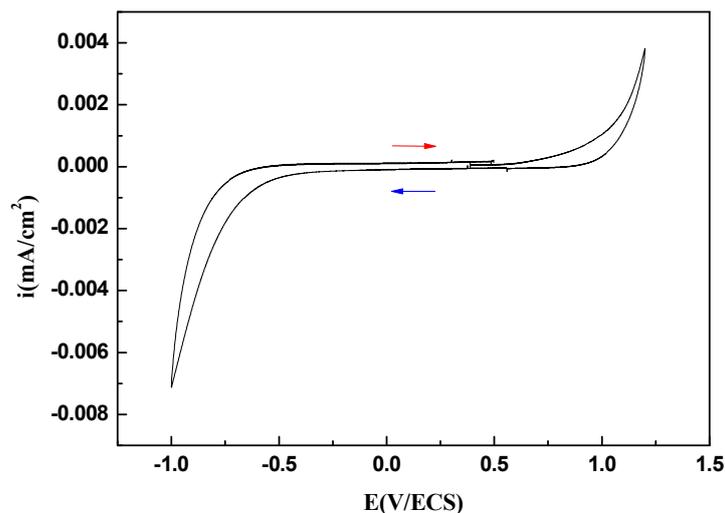


Figure III.1. Voltampérogrammes cycliques enregistré sur l'électrode de n-Si ($S=0.5 \text{ cm}^2$), dans la solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ 0.1 M. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

III.2.1.2. Comportement électrochimique du pyrrole sur silicium

Afin de délimiter le domaine de potentiel dans lequel nous allons élaborer les dépôts, nous avons effectué une étude préliminaire par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile contenant 0.1 M de TBAP et 5 mM du monomère pyrrole. Nous avons démarré le balayage en potentiel en partant du potentiel d'équilibre et en direction des potentiels anodiques. La courbe obtenue est présentée sur la figure III.2.

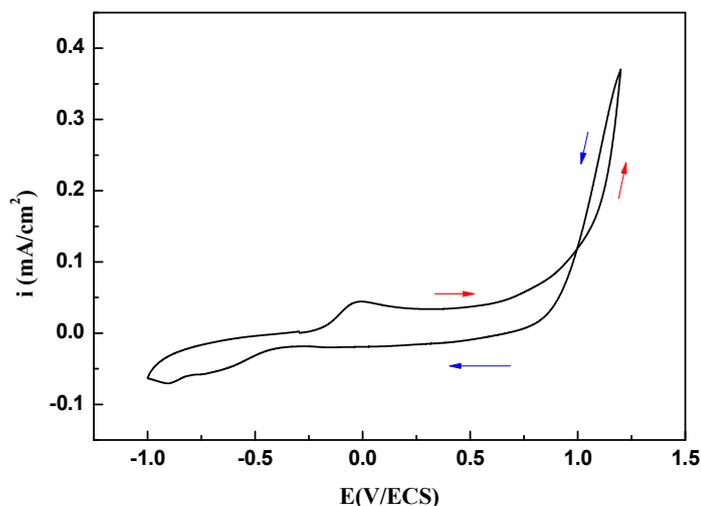


Figure III.2. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si dans le milieu CH_3CN , TBAP contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

Le voltammogramme montre, lors du balayage aller, un fort courant anodique au voisinage de 1.1 V que l'on attribue à l'oxydation irréversible du monomère pyrrole donnant lieu à la formation des premiers radicaux cations, puis à la formation d'un polymère (le polypyrrole) fortement adsorbé sur la surface de l'électrode. Au balayage retour, on constate la présence d'un épaulement de $-0,3\text{V}$ relatif à la réduction du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation. Le croisement observé entre les branches anodique et cathodique indique, selon plusieurs auteurs [1, 2], la formation d'une nouvelle phase et est souvent attribué aux phénomènes de nucléation-croissance du polypyrrole.

Au cours des enregistrements successifs des cycles (10 cycles), comme il est présenté sur la figure III.3, de nouvelles vagues d'oxydo-réduction de plus en plus intenses apparaissent. L'augmentation progressive des intensités d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de polypyrrole à la surface de l'électrode [3-6].

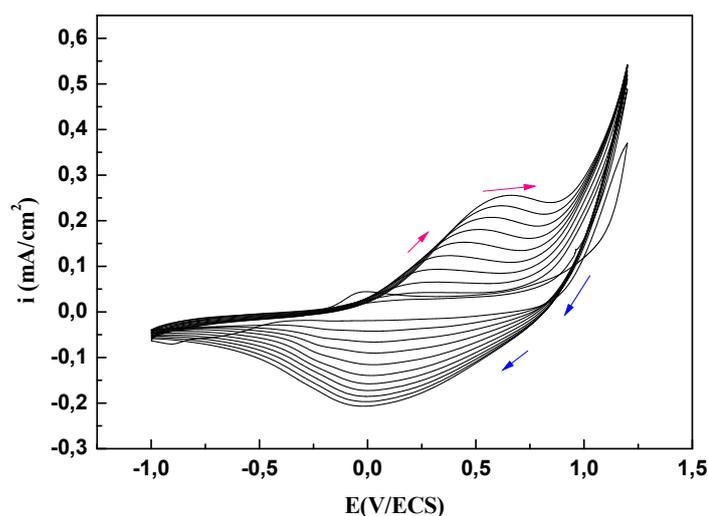


Figure III.3. Balayages répétitifs sur silicium dans CH_3CN , TBAP contenant 5 mM de pyrrole.

Vitesse de balayage = 100 mV/s.

On obtient à la fin de cette expérience, un film noir de polypyrrole déposé sur silicium.

III.2.2. Polymérisation du pyrrole en mode potentiostatique

Nous allons au cours de cette section étudier la formation de dépôts de polypyrrole par imposition d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence. Comme nous l'avons

vu au chapitre II, nous enregistrons durant ces expériences la variation du courant en fonction du temps.

Le potentiel de déposition que nous avons choisi est de 1.1 V. A partir du voltammogramme cyclique de la figure III.2, ce potentiel permet d'oxyder de façon continue le monomère sur silicium.

Nous reportons sur la figure III.4 l'évolution du courant en fonction du temps enregistrée durant l'électrodéposition en mode potentiostatique du polypyrrole sur silicium. Sur la courbe obtenue, on peut distinguer trois zones principales : après la charge de la double couche, la densité de courant augmente très rapidement et atteint une valeur maximale i_{max} au bout d'un temps très court ($t < 1$ s), ceci est attribué à la croissance d'une nouvelle phase et à l'augmentation du nombre de nucléis formés à la surface de l'électrode. Ensuite, la densité de courant décroît progressivement avec le temps vers un état stationnaire où elle reste inchangée.

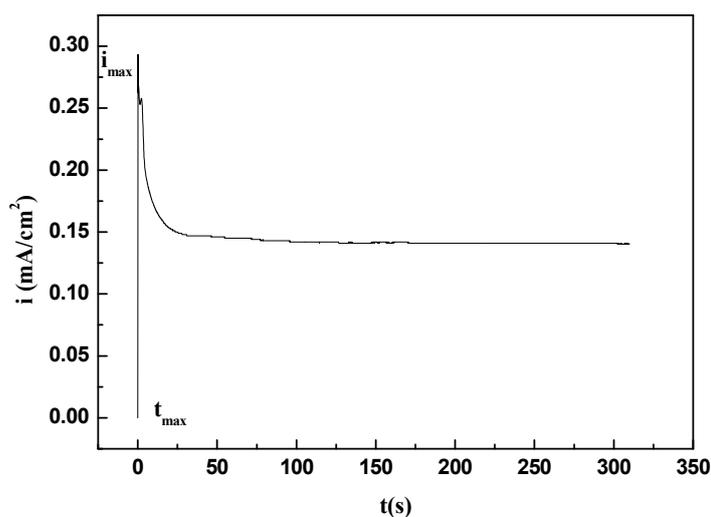


Figure III.4. Chronoampéromètre de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à $E = 1.1$ V.

- Effet du potentiel appliqué

Afin d'étudier l'influence du potentiel appliqué sur la croissance des dépôts de polypyrrole, nous avons suivi l'évolution du courant en fonction du temps après application de différents potentiels d'oxydation : 0.9, 1, 1.1 et 1.2 V. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.5.

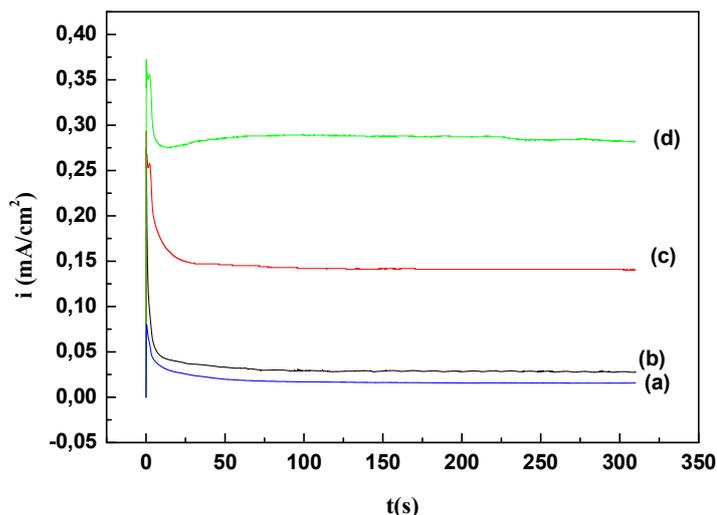


Figure III.5. Electropolymérisation sur silicium du monomère pyrrole par la méthode potentiostatique dans l'acétonitrile et 0.1 M TBAP à différents potentiels imposés : (a) 0.9 V, (b) 1 V, (c) 1.1 V et (d) 1.2V.

On constate que les courbes obtenues ont toutes la même allure. On constate également qu'au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, la densité de courant i_{max} augmente, ce qui influence la quantité de polymère déposé sur l'électrode. Ce résultat est en bon accord avec le voltammogramme de la figure III.2.

La micrographie MEB du film de polypyrrole déposé sur silicium en utilisant ce mode de polymérisation montre que la morphologie du film formé est caractérisée par une structure granulaire (figure III.6) ; la taille des grains est estimée comprise entre 1 et 3 μm .

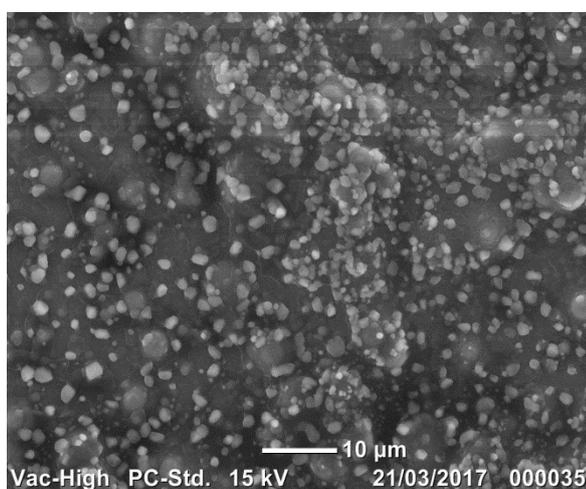


Figure III.6. Image MEB du film de PPy déposé sur silicium par la méthode potentiostatique.

III.2.3. Polymérisation du pyrrole en mode galvanostatique

La figure III.7 présente la courbe chronopotentiométrique relative à l'électropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique. L'intensité du courant appliqué est fixée à 0.3 mA/cm^2 et le temps d'électrodéposition est de 375 s.

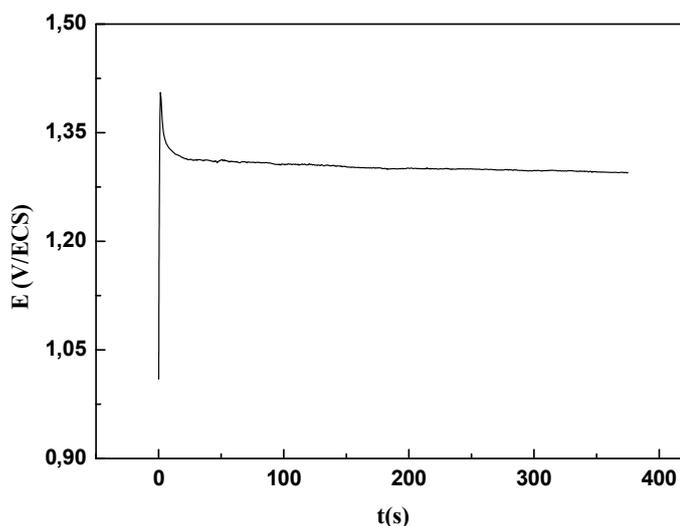


Figure III.7. Courbe $E = f(t)$ de polymérisation du pyrrole sur silicium en mode galvanostatique.
Courant imposé = 0.3 mA/cm^2

La courbe enregistrée montre un processus en trois étapes : en première étape, le potentiel de l'électrode augmente très rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale. Cette augmentation de potentiel est attribuable à la charge de la double couche [7]. Une fois le potentiel atteint son maximum, c'est-à-dire le 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 [8, 9].

La figure III.8 présente une image MEB du film de polypyrrole électrodéposé à la surface du silicium selon ce mode de synthèse.

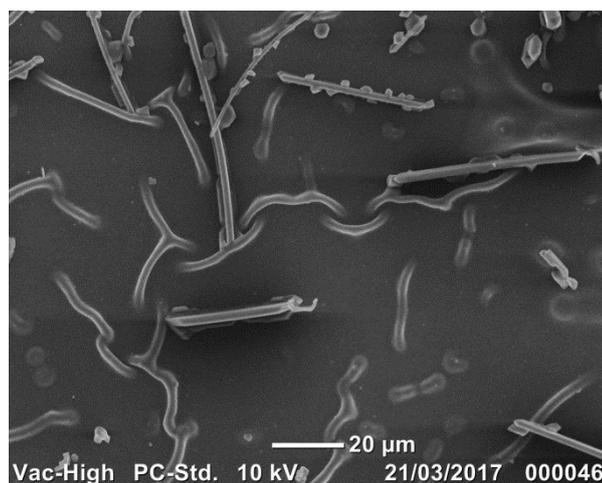


Figure III.8. Image MEB du film de PPy déposé sur silicium en mode galvanostatique.

On constate que le film de polypyrrole obtenu par cette méthode montre une morphologie de surface homogène caractérisée par une structure toroïdale formée de toroïdes homogènes distribuées sur toute la surface du dépôt. On constate également la présence de structures allongées qui ressemblent à des microtubes.

- Effet du courant imposé

Pour étudier l'effet du courant imposé sur le processus d'électropolymérisation, des expériences ont été effectuées en imposant différents courants anodiques. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.9.

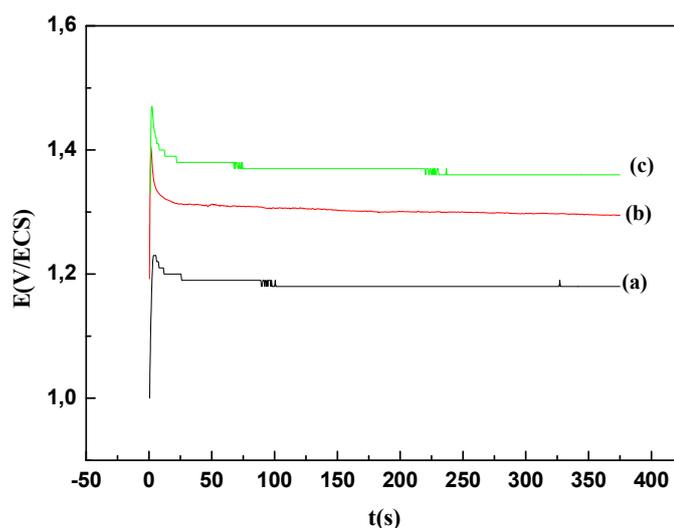


Figure III.9. Courbes potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à différents courants imposés : (a) 0.2 mA, (b) 0.3 mA et (c) 0.4 mA.

Les courbes obtenues sont pratiquement semblables en termes d'allure. On constate que le potentiel d'oxydation du monomère augmente avec l'augmentation du courant imposé. On remarque qu'après 50 secondes, on a une stabilisation du potentiel.

III.3. Electrodeposition du cuivre

La dispersion de microparticules de cuivre sur la surface du polypyrrole a été effectuée par électrodeposition potentiostatique.

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

III.3.1. Stabilité de la solution d'électrodeposition

La figure III.10 montre le voltammogramme cyclique enregistré sur Si dans une solution aqueuse de KCl 0.1 M en balayant le potentiel entre -1.5 et 1.5 V 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.

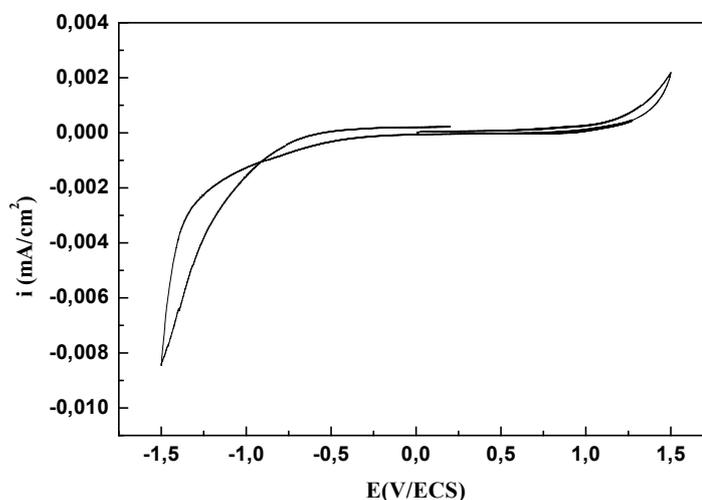


Figure III.10. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de n-Si ($S=0.5 \text{ cm}^2$), dans la solution aqueuse de 0.1 M en KCl. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

III.3.2. Comportement électrochimique du cuivre sur le polypyrrole

Pour choisir le potentiel d'électrodeposition du cuivre, Nous devons étudier le comportement électrochimique des ions de cuivre sur l'électrode de silicium recouverte d'un film de polypyrrole

par voltammétrie cyclique. Pour cela, nous avons tracé un voltammogramme cyclique sur l'électrode PPy/Si dans une solution aqueuse contenant 0.05 M en CuCl_2 et 1 M en KCl.

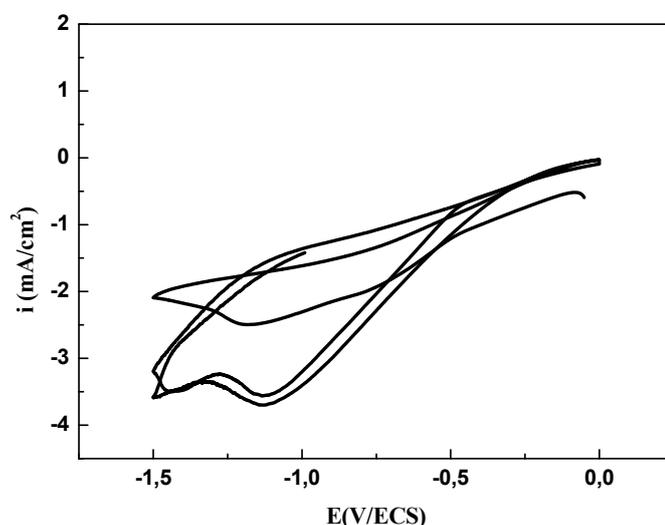


Figure III.11. Voltammogramme cyclique de l'électrode PPy/Si dans une solution de 0.05 M CuCl_2 + 1 M KCl, $v= 20$ mV/s.

Le voltampérogramme obtenu (figure III.11) présente un pic de réduction intense autour de -1.1 V correspondant à la réaction de réduction du cuivre bivalent en cuivre métallique qui se dépose sur le polypyrrole pour former une couche métallique de cuivre suivant la réaction : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$.

Aux balayages cycliques répétitifs, nous remarquons un léger déplacement du pic de réduction. Ceci est probablement dû à la formation du cuivre métallique à la surface du silicium modifié par le polypyrrole qui joue le rôle d'un catalyseur. Il est à noter que le dépôt du cuivre (couleur rouge brique) est confirmé même à l'œil nu.

III.3.3. Effet de la vitesse de balayage sur le comportement du cuivre

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur la réduction des ions cuivriques sur l'électrode polypyrrole/silicium, nous avons réalisé une étude par voltammétrie à différentes vitesses de balayage, à savoir : 20, 50, 70 et 100 mV/s.

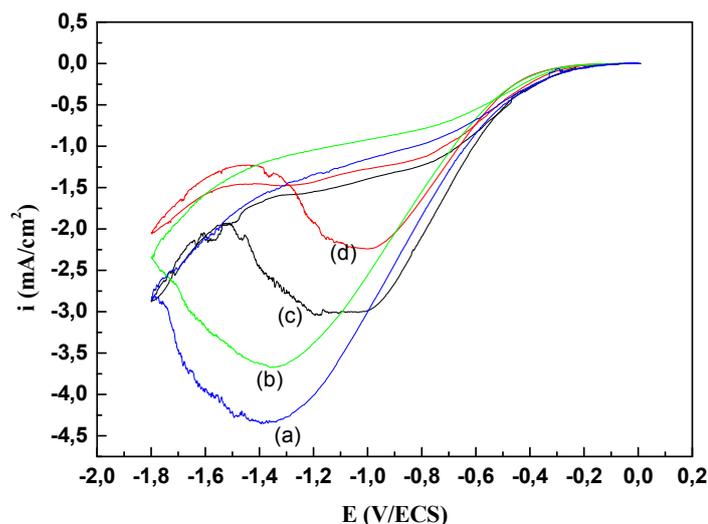


Figure III.12. Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique du cuivre :

(a) 100 mV/s, (b) 70 mV/s, (c) 50 mV/s et (d) 20 mV/s.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.12. L'ensemble des courbes est caractérisé par des pics de réduction du cuivre dont l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. On constate aussi, un déplacement du pic de réduction vers les potentiels les plus négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. A titre d'exemple, à 50 mV/s le pic de réduction du cuivre est observé à -1.1 V/ECS. Par contre, à 100 mV/s, le pic s'est déplacé vers -1.4 V/ECS.

III.3.3.1. Etude de la cinétique du cuivre

Les valeurs des différents potentiels des pics cathodiques (E_{pc}) ainsi que celles des courants des pics cathodiques i_{pc} sont regroupées dans le tableau 1.

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

v (mV/s)	20	50	70	100
i_{pc} (mA/cm ²)	-2.259	-3.106	-3.671	-4.341
E_{pc} (V/ECS)	-1.008	-1.080	-1.350	-1.387
$v^{1/2}$	4.472	7.071	8.366	10

A partir de ces valeurs, nous avons tracé la variation des courants de pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.13).

La variation de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite linéaire qui indique que le régime est diffusionnel.

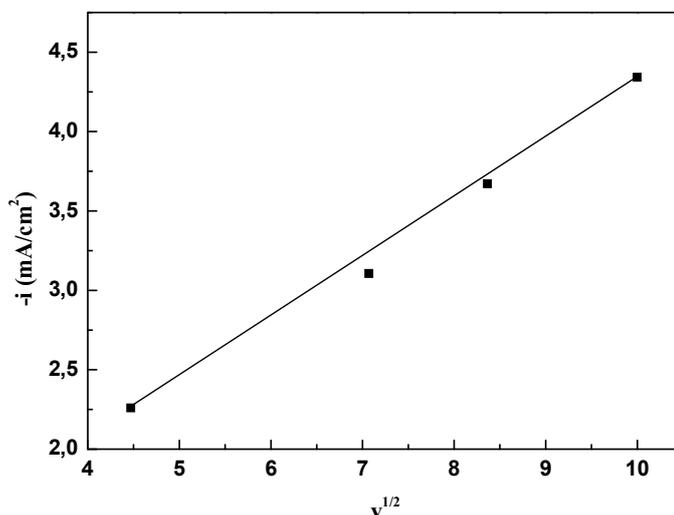


Figure III.13. Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.3.4. Effet de la concentration

Pour étudier l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du cuivre sur une électrode de polypyrrole/silicium, nous avons préparé différentes solutions de chlorure de cuivre pour tracer ensuite les courbes de voltammétrie cyclique correspondantes. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.14.

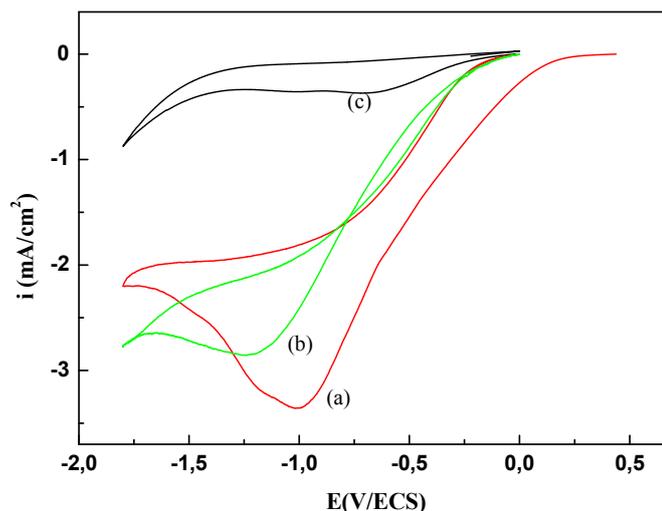


Figure III.14. Voltammogrammes cycliques tracés sur une électrode modifiée de PPy/Si à différentes concentrations de la solution de cuivre : (a) 10^{-1} M, (b) 5.10^{-2} M et (c) 5.10^{-3} M. $v=50$ mV/s.

On constate, d'après les courbes obtenues que l'intensité du pic de réduction des ions de cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution électrolytique.

Pour la concentration la plus basse, 5.10^{-3} M, l'intensité du courant mesurée est faible et le pic de réduction est très large et mal défini. Lorsque la concentration en Cu^{2+} augmente, le pic de réduction de Cu^{2+} apparaît de façon plus nette.

III.3.5. Dépôt du cuivre sur PPy par chronoampérométrie

Le dépôt du cuivre sur polypyrrole a été réalisé sous contrôle potentiostatique. L'électrode PPy/Si est soumise à un potentiel de -1 V. L'électrodéposition a duré 100 s. La courbe correspondante est représentée sur la figure III.15. 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.

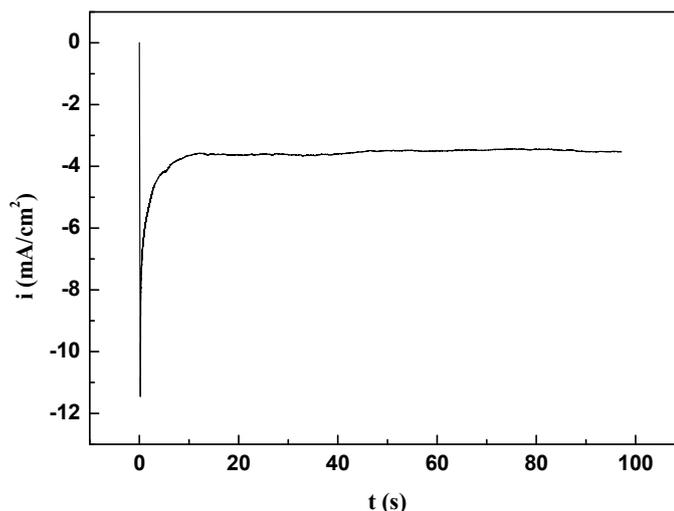


Figure III.15. Courbe courant-temps de l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution de chlorure de cuivre 5×10^{-2} M et 10^{-1} M en KCl. $E = -1$ V/ECS.

III.3.6. Effet du potentiel d'électrodéposition

Pour voir l'influence du potentiel sur l'électrodéposition du cuivre 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.16.

Les courbes obtenues présentent un comportement similaire. En effet, on observe sur l'ensemble des courbes que le courant commence par une valeur cathodique très intense qui correspond à la charge de la double couche, puis croit et atteint un maximum. Ceci se traduit par la germination des grains de cuivre sur la surface de l'électrode. On remarque ensuite, une diminution abrupte de la densité de courant pendant quelques secondes qui se stabilise après une vingtaine de secondes et qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell. Le saut de courant vers les valeurs maximales indique la formation d'une nouvelle phase.

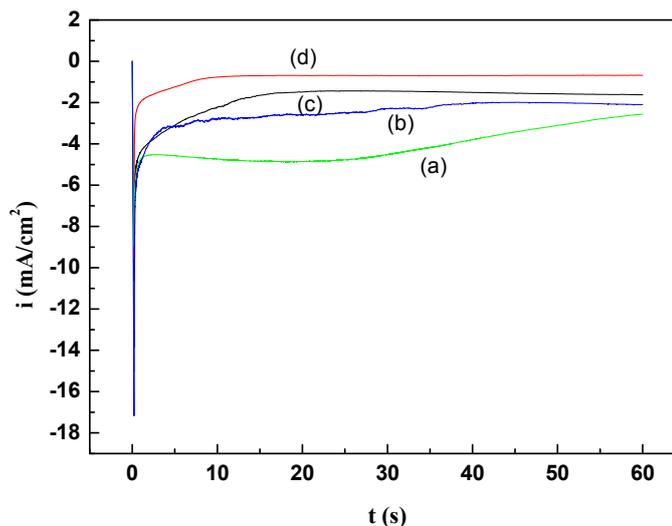


Figure III.16. Courbes de variation courant-temps de l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution de chlorure de cuivre 5×10^{-2} M et 10^{-1} M en KCl à différents potentiels imposés : (a) - 0.9, (b) - 1, (c) - 1.1 et (d) - 1.2 V/ECS.

III.3.7. Caractérisation morphologique des électrodépôts de cuivre

Pour caractériser la morphologie de nos électrodépôts, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage (MEB) et à la microscopie à force atomique (AFM).

III.3.7.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.17 présente une image MEB du dépôt de cuivre réalisé à -1.1 V/ECS sur PPy. Cette image révèle la présence de microparticules de cuivre en forme triangulaire dispersées sur la surface du film polymérique.

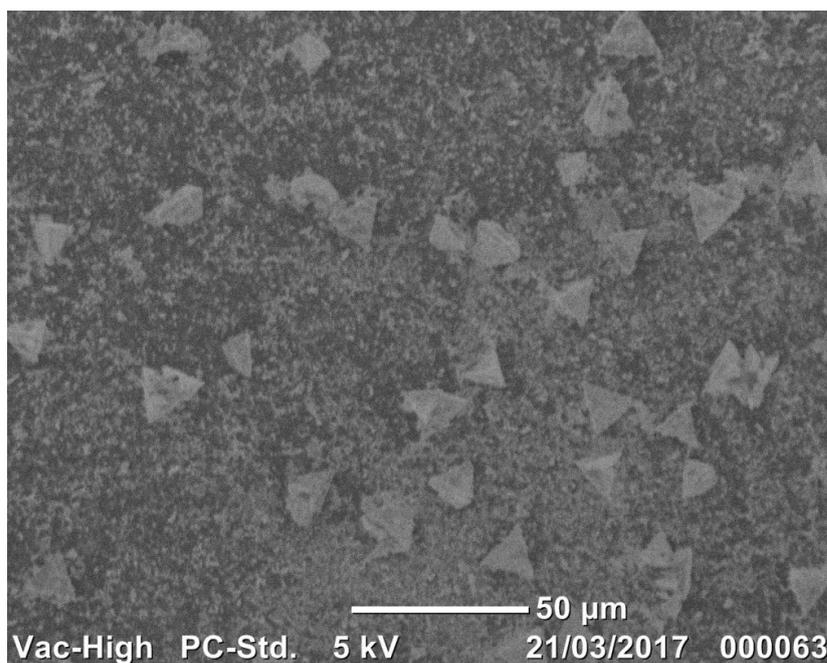


Figure III.17. Micrographe MEB du cuivre électrodéposé sur le polypyrrole à -1.1 V pendant 60 s.

- Influence de la durée de l'électrodéposition sur la morphologie du cuivre

Pour cette étude, nous avons réalisé des dépôts de cuivre sur PPy/Si à 60 et 120 secondes avec un potentiel de réduction de -1.1 V. La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer l'influence de la durée de déposition du cuivre sur la morphologie des films obtenus (figures III.18. a et b). Cette figure montre des dépôts de cuivre en microparticules couvrant la surface de polypyrrole. Nous constatons d'après cette figure qu'en augmentant la durée d'électrodéposition, le nombre de particules de cuivre augmente également. En effet, la micrographie b montre que le dépôt de 120 s est plus dense et compact.

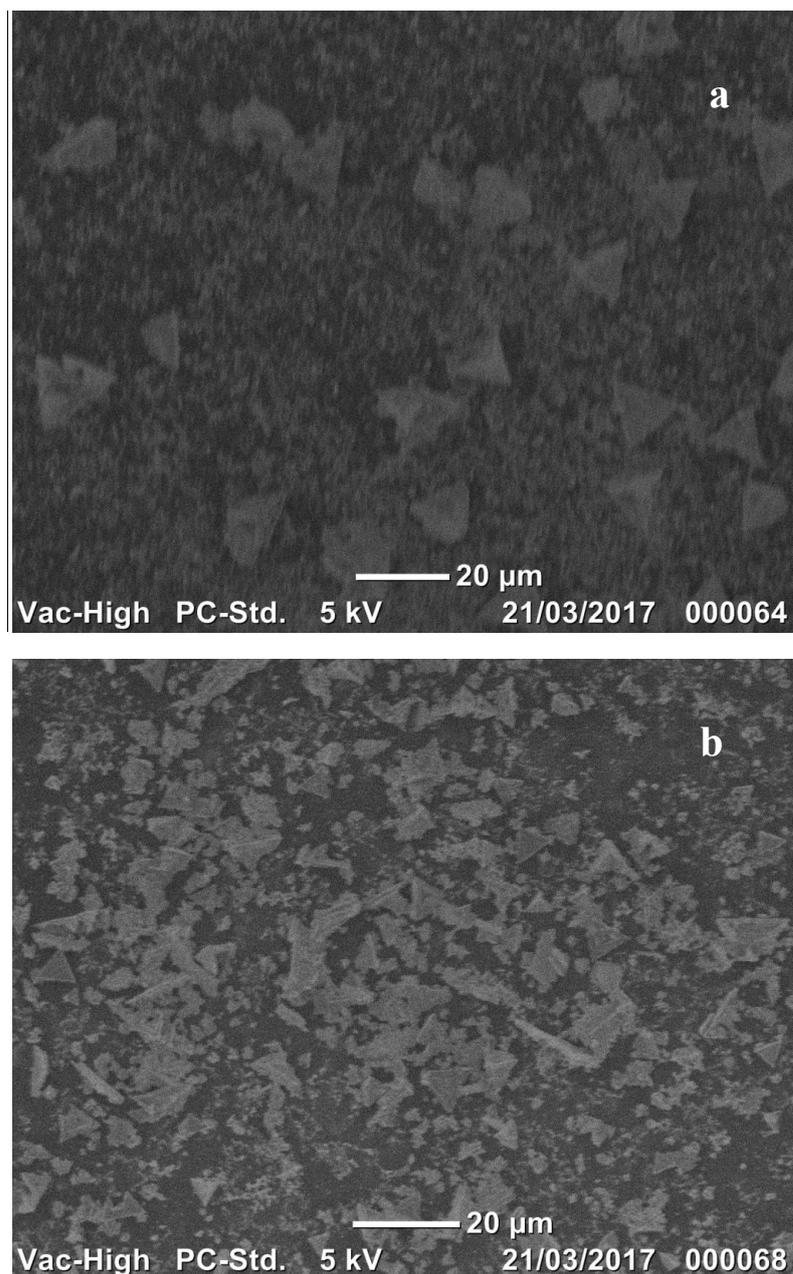


Figure III.18. Micrographies MEB d'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de PPy/Si à $E = -1.1$ V, pendant : (a) 60 s et (b) 120 s.

III.3.7.2. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

Un échantillon a été préparé après trois minutes de dépôt du cuivre sur polypyrrole à -1 V puis caractérisé par microscopie à force atomique. L'image obtenue est présentée sur la figure III.19.

L'image AFM en 2D du matériau montre une répartition homogène des atomes de cuivre sur la surface de PPy. Cette image montre également que les particules de cuivre ont tendance à s'orienter de façon quasi-parallèle sous forme de triangles de même taille presque, collées les une aux autres.

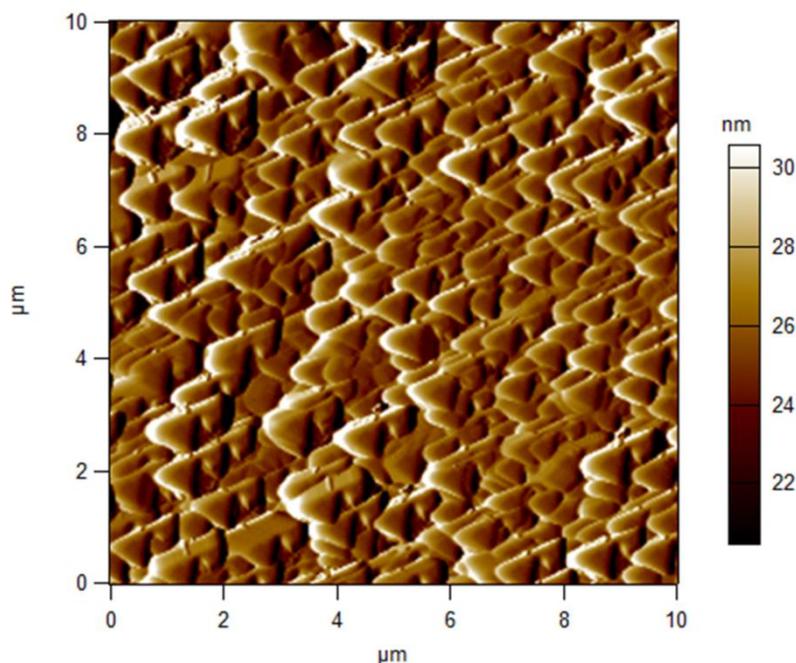


Figure III.19. Image AFM en 2D d'électrodéposition de cuivre sur le polypyrrole/silicium à $E = -1$ V, $t = 3$ min.

- Effet du potentiel imposé sur la morphologie du cuivre

Pour observer l'effet du potentiel imposé sur la morphologie du dépôt de cuivre, nous avons utilisé la microscopie à force atomique pour analyser trois échantillons préparés à différents potentiels cathodiques, à savoir : -1, -1.1 et -1.2 V/ECS. Les images obtenues sont présentées à la figure III.20.

Pour les trois échantillons, nous constatons la forme triangulaire correspondant aux microparticules du cuivre. En effet, pour le potentiel appliqué de -1 V, les particules ont une taille moyenne suivant l'axe Z de l'ordre de 30 nm. La mesure moyenne de la rugosité de cet échantillon donne une valeur de 62.46 nm. Nous remarquons qu'une partie de la surface de l'électrode modifiée reste nue (figure III.20.a). Lorsque le dépôt est réalisé à -1.1 V, la surface de l'électrode est totalement recouverte les particules de cuivre de taille plus grande et plus dense. Nous observons également sur cette image (figure III.20.b) une deuxième couche de cuivre qui commence à se former. La dimension en hauteur est multipliée par 2 et la rugosité obtenue $RMS = 145.83$ nm.

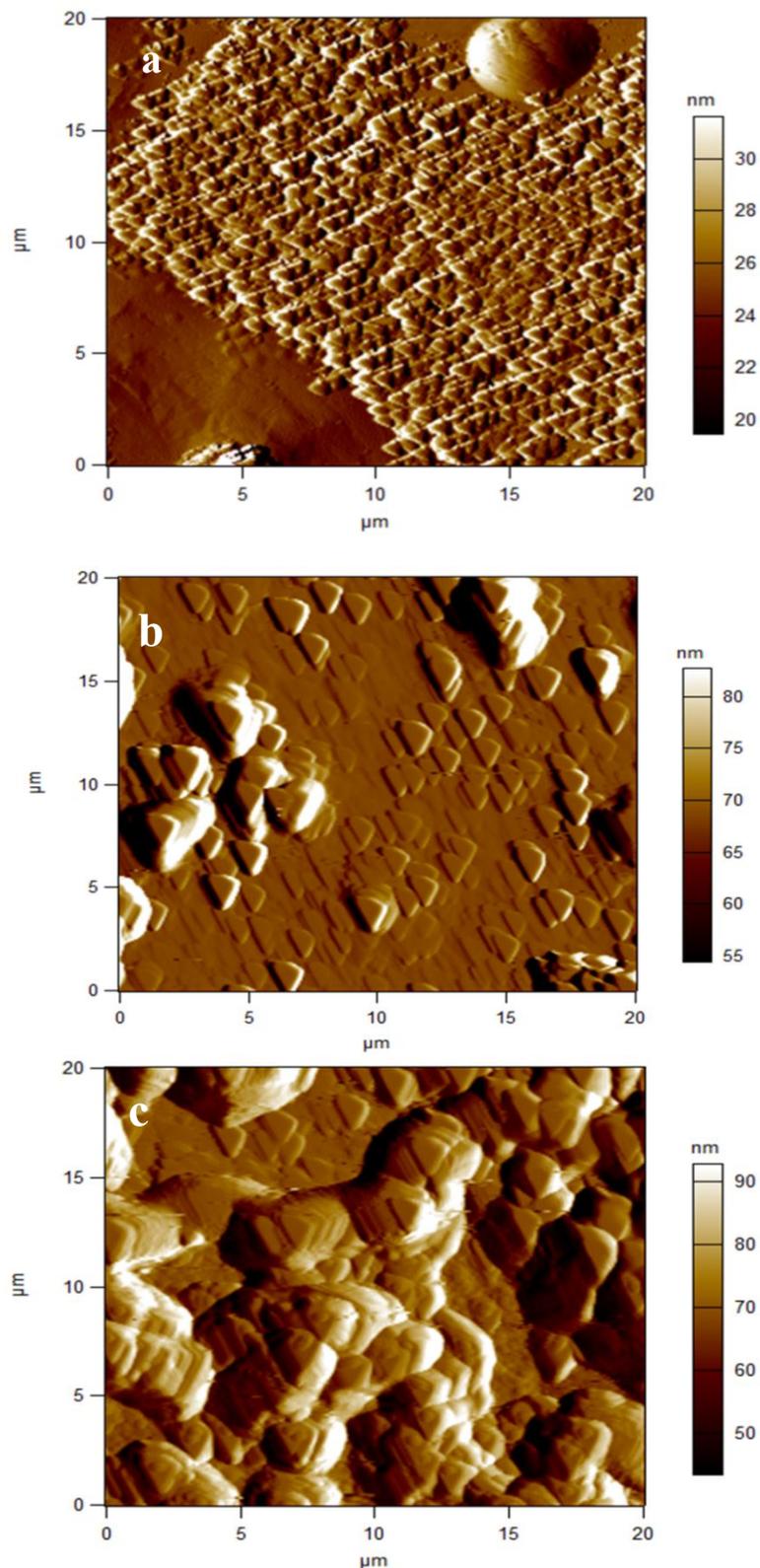
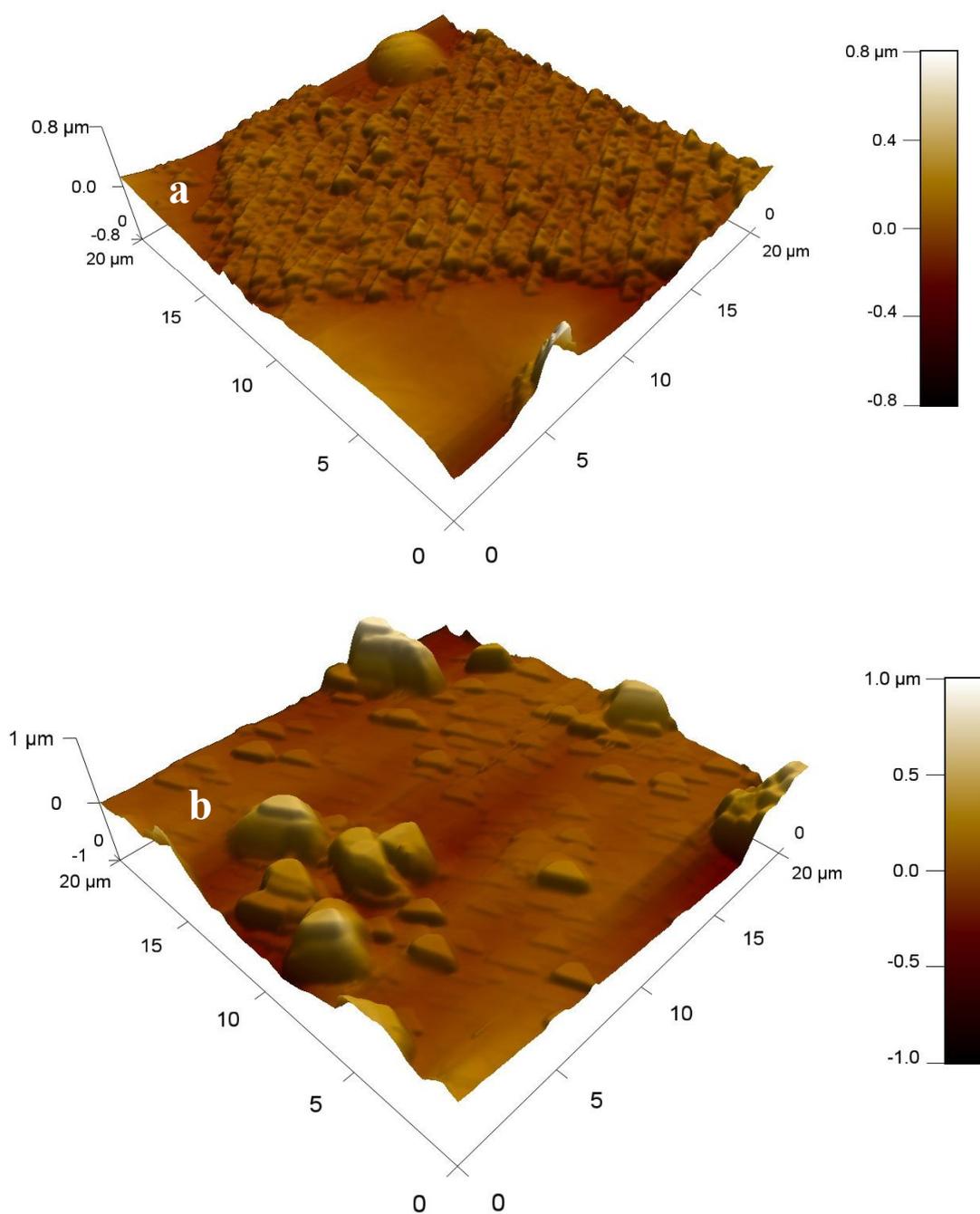


Figure III.20. Images AFM en 2D d'électrodéposition du cuivre sur le polypyrrole/silicium à différents potentiels appliqués : (a) -1V, (b) -1.1V et (c) -1.2 V.

Toutefois, nous distinguons sur l'échantillon préparé à -1.2 V une première couche qui est homogène, constituée de grains de tailles presque similaires mais plus grande que celles observées

pour les autres échantillons. Cette première structure est en grande partie recouverte d'une deuxième couche de cuivre, toujours dense formant des agrégats d'hauteur moyenne de l'ordre de 90 nm. On mesure une rugosité moyenne $RMS = 364.72$ nm.

Ces résultats montrent que le potentiel d'électroréduction influe beaucoup sur la façon dont le cuivre est déposé. En effet, nous constatons que l'agglomération devient de plus en plus importante à la surface du film de polypyrrole lorsque l'on augmente le potentiel d'électrolyse. Ainsi, la hauteur des grains et la rugosité du film obtenu augmente avec l'augmentation du potentiel de réduction.



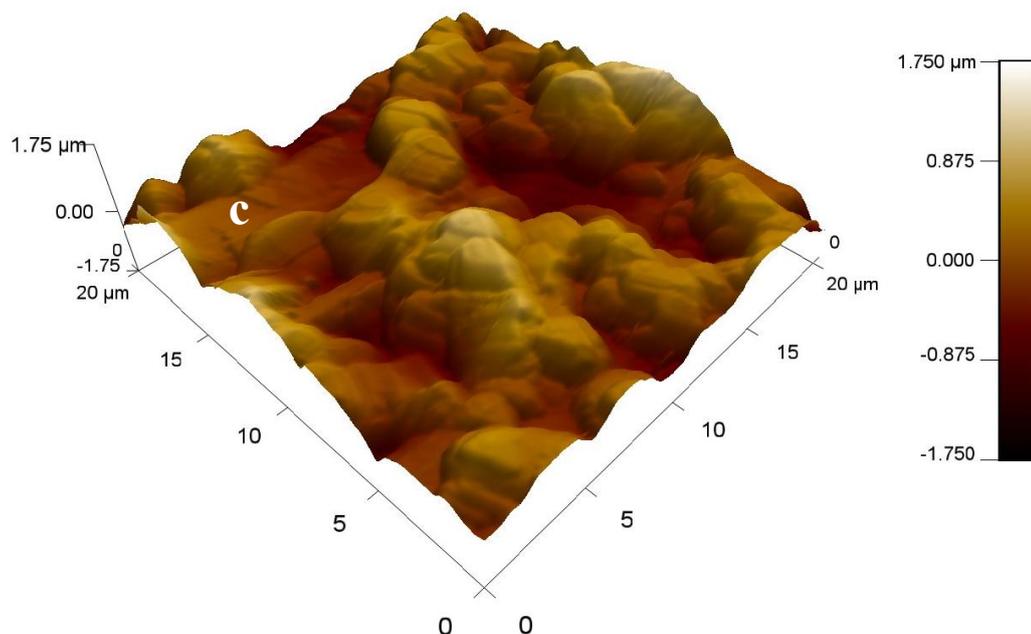


Figure III.21. Images AFM en 3D d'électrodéposition de cuivre sur le polypyrrole/silicium à différents potentiels (a) -1, (b) -1.1 et (c) -1.2 V.

III.3.8. Caractérisation par DRX

Afin de vérifier la présence et la pureté du cuivre déposé, une étude par DRX a été menée sur un matériau élaboré après 15 minutes de dépôt du cuivre sur la surface du polypyrrole. La figure III. 22. représente le diffractogramme obtenu.

A première vue, nous constatons la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui indique que l'échantillon est cristallisé. Par ailleurs, les raies localisées aux angles (2θ): 42.56° , 49.53° correspondent respectivement aux plans de diffractions (111) et (200) de la phase cubique à faces centrées du cuivre. Les autres pics qui apparaissent symbolisés par « * » correspondent au silicium. La taille moyenne des cristallites a été estimée par la formule de Scherrer pour le plan cubique face centré (111). Elle est de l'ordre de 79.2 nm.

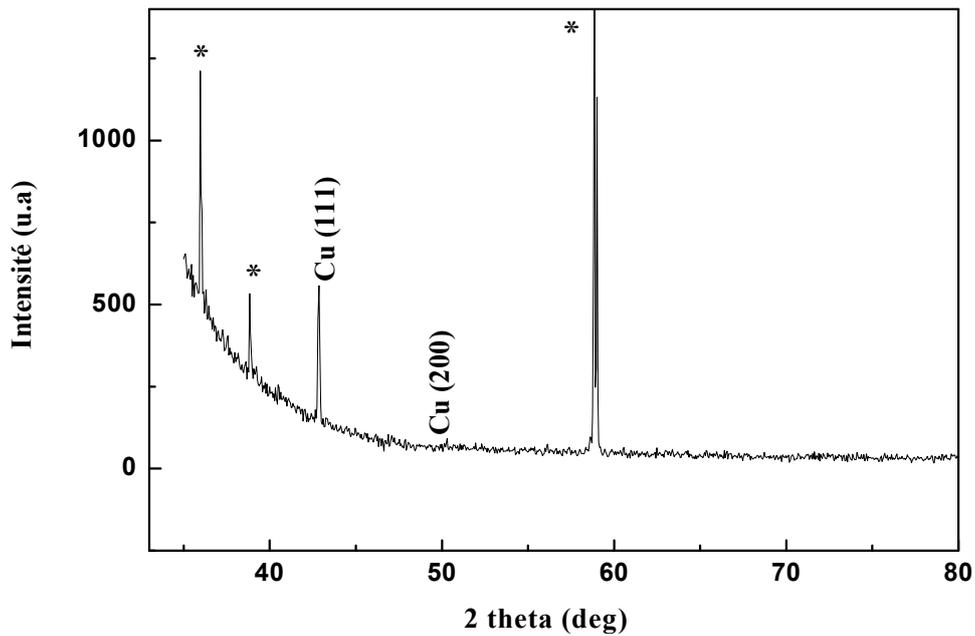


Figure III.22. Diffractogramme RX du matériau Cu-PPy/Si élaboré.

Tableau III.2. La taille moyenne des cristallites déterminée à partir de la position angulaire correspond à (111) du dépôt de Cu.

2θ (°)	Taille des cristallites (nm)
42.56	79.2

A partir des données de distance inter-réticulaires fournies par l’analyse DRX, nous avons calculé le paramètre de la maille (a), sachant que pour une maille cubique, on a :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

Le tableau III.3. présente les résultats obtenus.

Tableau III.3. Distances inter-réticulaires (d_{hkl}) mesurées par DRX et paramètres de la maille.

Plan (hkl)	(111)	(200)
d_{hkl} (Å)	2.1200	1.8360
Paramètre de maille (Å)	3.67	

III.4. Etude de la réactivité électrochimique de l'électrode Cu-PPy/Si

Nous allons au cours de cette section examiner la réactivité électrochimique de l'électrode Cu-PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique, l'une des vitamines hydrosolubles essentielles connue sous le nom de *vitamine C*.

III.4.1. Comportement de l'électrode Cu-PPy/Si en présence de l'acide ascorbique

La figure III.23 présente les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur l'électrode Cu-PPy/Si dans le tampon phosphaté PBS 0.1 M en l'absence et en présence de l'acide ascorbique.

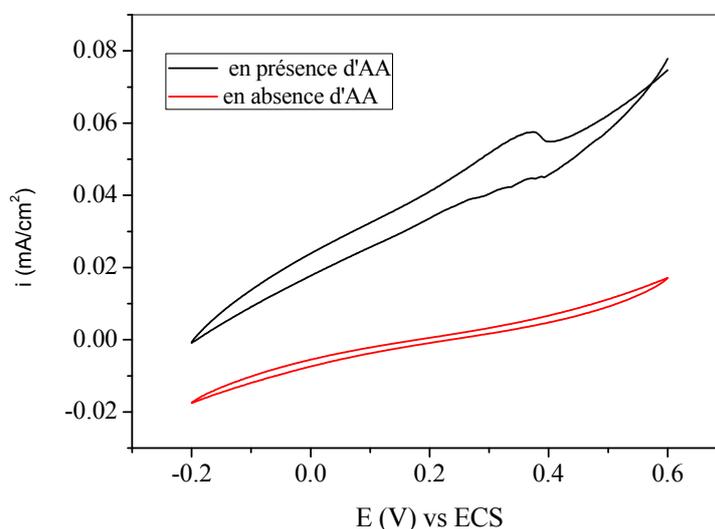


Figure III.23. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Cu-PPy/Si en l'absence et en présence de l'acide ascorbique en milieu tampon phosphaté.

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. Ce pic est attribué à l'oxydation de l'acide ascorbique sur la surface de l'électrode Cu-PPy/Si.

Pour confirmer l'activité de notre électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique, nous avons imposé le potentiel de 0.3 V à l'électrode, puis nous avons injecté une quantité d'acide

ascorbique dans la solution. Le potentiel de 0.3 V correspond au potentiel d'oxydation de l'acide ascorbique sur l'électrode Cu-PPy/Si. La courbe de chronoampérométrie qui en résulte est présentée sur la figure III.24.

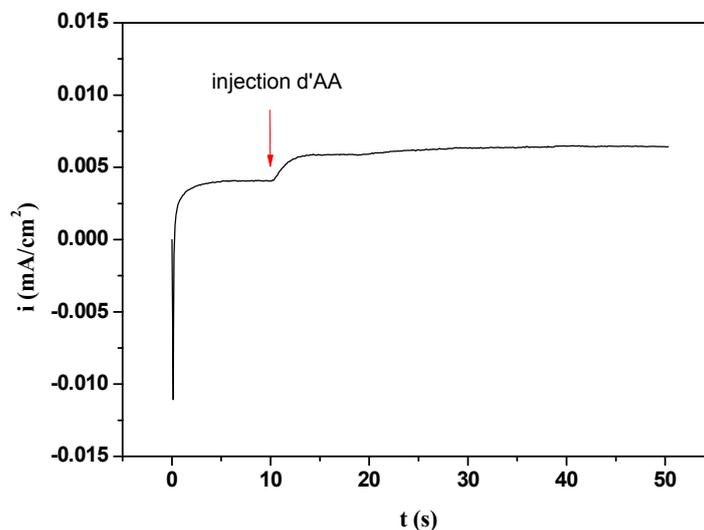


Figure III.24. Courbe $i = f(t)$ après injection de l'acide ascorbique. Potentiel imposé = 0.3 V.

D'après cette figure on peut constater qu'à peine qu'on a rajouté une petite quantité d'acide ascorbique dans la solution, une augmentation de l'intensité de courant traversant l'électrode a été enregistrée, ce qui confirme la réactivité de notre électrode pour l'oxydation de l'acide ascorbique.

III.4.2. Effet de la concentration d'acide ascorbique

La figure III.25 montre l'évolution de la réponse de l'électrode Cu-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.

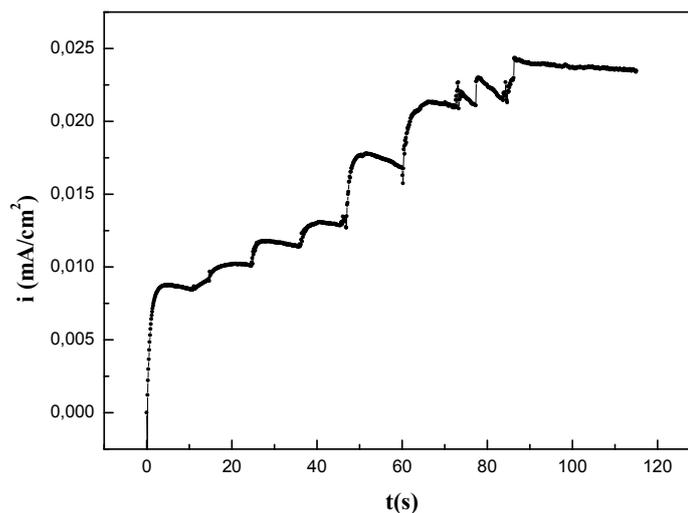


Figure III.25. Courbe courant-temps après injections successives d'acide ascorbique dans la solution tampon phosphaté. Potentiel imposé = 0.3 V.

III.4.3. Courbe de calibration de l'électrode

Le traitement des données de la figure III.25. nous a permis de corréler le courant du pic d'oxydation avec la concentration d'acide ascorbique en solution. La courbe de calibration correspondante est présentée sur la figure III.26.

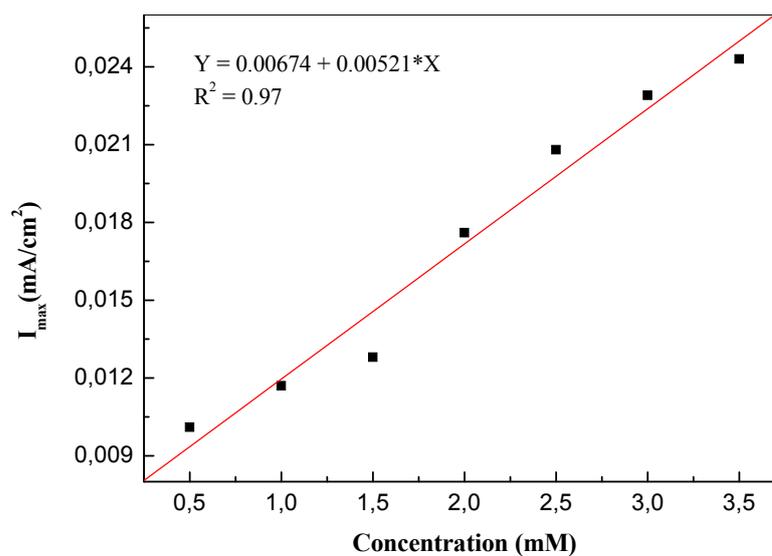


Figure III.26. Courbe de calibration de l'électrode Cu-PPy/Si pour le détection de l'acide ascorbique

Cette courbe présente une partie linéaire dans l'intervalle de concentration en acide ascorbique variant entre 0.5 et 3.5 mM. Cet intervalle correspond au domaine de linéarité de notre électrode pour la détection ampérométrique de l'acide ascorbique. La sensibilité qui correspond à la pente de cette partie linéaire est de $5.21 \mu\text{A}/(\text{cm}^2 \text{mM})$. La limite de détection de notre électrode est estimée à 0.2 mM.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'intérêt d'une procédure électrochimique simple basée sur la déposition de films minces de polypyrrole fonctionnalisés par une dispersion de particules de cuivre pour l'élaboration d'un capteur ampérométrique permettant la détection de l'acide ascorbique.

Le capteur proposé 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.

Références

- [1] L-Z. Fan, J. Maier. *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 937.
- [2] M. Zhou, J. Heinze. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 1733-1748.
- [3] C. Dehchar, I. Chikouche, R. Kherrat, S. Zougar, A. Zouaoui. *Surface Review and Letters* 24 (2017). DOI: 10.1142/S0218625X17501189.
- [4] U. Abaci, H. Y. Guney, U. Kadiroglu. *Electrochim. Acta* 96 (2013) 214.
- [5] R. Paisal, R. Martínez, J. Padilla, A. J. F. Romero. *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 6345.
- [6] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet. *Synth. Met.* 158 (2008) 453.
- [7] N. Sheng, M. Ueda, T. Ohtsuka. *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 328.
- [11] X. Li, I. Zhitomirsky, J. Power Sources, 221 (2013) 49.
- [12] I. Fernández, M. Trueba, C. A. Núñez, J. Rieumont. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 33 (2002) 121.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de master était le développement d'un matériau d'électrode modifiée à base d'un film mince composite cuivre-polypyrrole électrogénéré sur silicium. Ce matériau composite est dédié à l'électroanalyse, en particulier, à la détection de l'acide ascorbique.

Dans un premier temps, nous avons élaboré un matériau d'électrode modifiée par électrodéposition potentiostatique du cuivre sur polypyrrole en deux étapes. La première étape consiste en l'électrosynthèse du polypyrrole par électropolymérisation du monomère, le pyrrole, sur silicium par différentes techniques électrochimiques : potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique. La caractérisation morphologique par MEB a montré que la structure des films de polypyrrole varie sensiblement avec les conditions de synthèse. La deuxième étape est la déposition des microparticules de cuivre sur polypyrrole à potentiel appliqué. Les analyses MEB et AFM ont montré une dispersion homogène des microparticules de cuivre de forme triangulaires sur la surface de polypyrrole. L'analyse par DRX du film composite a révélé une structure cubique à faces centrées avec une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 79.2 nm.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons examiné la réactivité électrochimique de l'électrode Cu-PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique. 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.

En perspectives, on suggère une étude approfondie sur la réactivité et la sélectivité de l'électrode Cu-PPy/Si en présence d'autres espèces électroactives (interférents).

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau d'électrode modifiée par dépôt de films minces composites à base d'un polymère conducteur, le polypyrrole, contenant des microparticules d'un métal de transition, le cuivre, dispersées sur sa surface. Dans notre élaboration, 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 cuivre dans le film polymère par réduction électrochimique directe des ions cuivre en milieu aqueux. Les dépôts synthétisés sont caractérisés par MEB, AFM et DRX. La réactivité électrochimique de l'électrode élaborée, notée Cu-PPy/Si, a été examinée par chronoampérométrie vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu tampon phosphaté.

Mots-clés : *Acide ascorbique, composite, couche mince, cuivre, électrode modifiée, polypyrrole.*

Abstract

This work aims the elaboration and characterization of a modified electrode material based on composite thin films of a conducting polymer, polypyrrole, containing microparticles of a transition metal, copper, dispersed on its surface. A two-step electrochemical process was employed to synthesize the composite films: At first, PPy film was electrogenerated on silicon substrate from an organic solution of the pyrrole. Secondly, copper particles were electrodeposited on PPy/Si surface by electrochemical reduction of copper ions from a separate aqueous solution. The electrodeposits were characterized by SEM, AFM and XRD techniques. The electrochemical reactivity of the obtained electrode, Cu-PPy/Si, was examined by chronoamperometry technique towards the oxidation of ascorbic acid in phosphate buffer solution (PBS).

Key-words: *Ascorbic acid, composite, copper, modified electrode, polypyrrole, thin film.*

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير و إظهار خصائص الكترود مبدلة بوضع طبقات رقيقة مركبة, المصنوعة من البوليمر الناقل للكهرباء , البوليبيرول يحتوي علي الجزيئات من معدن انتقالي, النحاس, موزع على سطحه. خلال هذا العمل, اعتمدنا طريقة كهروكيميائية على مرحلتين : اولا ترسيب طبقة رقيقة من البوليبيرول على سيليسيوم عن طريق الالكتروبلمرة البيروول في وسط عضوي; ثانيا توزيع جزيئات النحاس في الطبقة الرقيقة للبوليمر عن طريق إرجاع كهروكيميائي مباشر لايونات النحاس في وسط مائي. المواد المحصل عليها تم فحصها ب MEB, AFM, DRX. الفعالية الكهروكيميائية للالكترود المصنعة *Cu-PPy/Si* تم اختبارها لدراسة أكسدة حمض الاسكوربيك.

كلمات مفتاحية : حمض الاسكوربيك, مركب, طبقة رقيقة, النحاس, الكترود مبدل, البوليبيرول.