

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE



SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des Sciences appliquées

Département de Génie des Procédés

Mémoire fin d'études

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par :

ABBASSI Halima Saadia et MOLAY OMAR Souda

Thème :

Matériau d'électrode composite à base de cuivre/étain

Pour l'électrocatalyse de l'H₂

Soutenu le : 11/06/2022

Devant le jury composé de :

Dr. ACHI Fethi

MCA (UKM Ouargla)

Président

Dr. BAKA Ouidad

MCB (UKM Ouargla)

Examinatrice

Dr. SELLOUM Djamel

MCA (UKM Ouargla)

Encadreur

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Je voudrais remercier Dieu Tout-Puissant qui a éclairé mon chemin et m'a permis de faire ce travail.

Dieu soit loué, qui nous a guidés, nous n'aurions pas été guidés, si Dieu ne nous avait pas guidés .

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Dr. Djamel SELLOUM pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.

Nous tenons à remercier chacun des membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

Et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à préparer et compléter ce mémoire.



Dédicace

Je teins c'est avec grande plaisir que je dédie ce modeste travail :

A l'être le plus cher de ma vie, ma mère.

A la personne qui m'a élevé, mon père.

À mes sœurs

« Chaima, Rejia, Soundos »

À mon frère

« Abd El Keddous »

A tous mes amis de promotion de 2^{ème} année Master Génie Chimie

Toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

ABBASSI Halima Saadia



Dédicace

À la source de force et de soutien dans la vie, mon père « Ibrahim » qui a sacrifié sa vie pour notre éducation.

À la source de tendresse, ma mère « Fraiha » qui, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de nous donner.

À mes chers : soeurs et Frères.

À toute ma grande famille Moulay Omar.

À tous mes amis et proches.



MOLAY MAR, Souda

Table des matières

Remerciements	II
Dedicace.....	III
Table des Matieres	V
Liste des Tableaux.....	VIII
Listes des Figures	IX
Liste des Abreviations.....	XI
Introduction	2
References Bibliographiques.....	4
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I. Etude Bibliographique	6
I.1. GENERALITE SUR LES SEMI-CONDUCTEURS.....	6
I.1.1. La notion des semi-conducteurs.....	6
I.1.2. Bandes d'énergie et les semi-conducteurs	6
I.1.3. Types des semi-conducteurs	7
I.1.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques.....	7
I.1.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques	7
I.1.3.2.1. Semi-conducteurs extrinsèques de type N	8
I.1.3.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques de type P	8
I.1.4. Quelques applications des semi-conducteurs.....	9
I.1.4.1. Les applications en électronique.....	9
I.1.4.2. Les applications optoélectroniques	9
I.1.4.2.1. Détecteurs de radiation électromagnétique	9
I.4.2.2. Les émetteurs de radiation électromagnétique	9
I.2. GENERALITE SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS.....	10
I.2.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs	10
I.2.2. Structure des polymères conducteurs.....	11
I.2.2.1. Structure chimique	11
I.2.2.2. Structure électronique.....	11
a) Polymères conducteurs électroniques :.....	12
b) Polymères conducteurs ioniques :	12
I.2.4. Application des polymères conducteurs	12
I.3. GENERALITES SUR LA POLYANILINE.....	13
I.3.1. Introduction	13
I.3.2. Formes de la polyaniline	14
I.3.3. Propriétés et applications de la polyaniline	15
I.4.1. Généralité sur le cuivre	16

I.4.1.1. Introduction.....	16
I.4.1.2. Caractéristique physique et chimique de cuivre.....	16
I.4.1.3. Les alliages de cuivre	17
I.4.2. Généralité sur l'étain.....	18
I.4.2.1. Introduction.....	18
I.4.2.2. Propriétés physique et chimique de l'étain	19
I.4.2.3. Les alliages de l'étain	19
I.5. GENERALITES SUR LES ELECTRODES MODIFIEES	20
I.5.1. Introduction	20
I.5.2. Types d'électrodes modifiées	20
I.5.2.1. Electrodes modifiées par un film métallique.....	20
I.5.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymère.....	20
I.5.2.3. Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules métalliques	21
I.5.3. Application des électrodes modifiées	21
I.6. GENERALITES SUR LA CATALYSE	21
I.6.1. Les différents types de catalyse	22
I.6.1.1. La catalyse homogène.....	22
I.6.1.2. La catalyse hétérogène	22
References Bibliographiques.....	23
Chapitre II: Techniques et Conditions Experimentales	
II. Techniques et Conditions Experimentales.....	27
II.1. TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	27
II.1.1. La voltammétrie cyclique(VC)	27
II.1.1.1. Définition.....	27
II.1.1.2. Principe de la voltammétrie cyclique	28
II.1.1.3. Avantages de la voltammétrie cyclique.....	29
II.1.1.4. Voltammétrie linéaire	29
II.1.2. Chronoampérométrie (CA).....	30
II.1.3. Impédance.....	31
II.1.3.1. Principe de la méthode.....	32
II.1.3.2. Avantages de la méthode	33
II.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES	34
II.2.1. Montage et appareillage électrochimique.....	34
II.2.2. Electrodes	34
II.2.3. Produits chimiques	35
References et Bibliographiques.....	36

Chapitre III: Resultats Et Discussion

III. Étude Electrochimique.....	39
III.1. TECHNIQUE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYANILINE CONTENANT DES PARTICULES DES METAUX (Cu, Sn, ALLIAGE Cu-Sn).....	39
III.2. ELECTRODEPOSITION D'ETAIN SUR UNE ELECTRODE D'OR	39
III.2.1. Essai à blanc.....	39
III.2.2. Voltammétrie cyclique	40
III.2.2.1. Effet du nombre de cycle sur la quantité d'étain formée.....	41
III.2.2.2. Effet de la concentration de la solution sur la quantité de (Sn) formée	42
III.2.2.3. Effet du pH du milieu sur la quantité de (Sn) formée.....	44
III.2.2.4. Effet de la vitesse de balayage sur la quantité (Sn) formée	45
III.2.3. Chronoampérométrie.....	46
III.3. ELECTRODEPOSITION DE CUIVRE SUR UNE ELECTRODE D'OR	47
III.3.1. Voltammétrie cyclique	47
III.3.2.1. Effet du nombre de cycle sur la quantité du cuivre (Cu) formée.....	48
III.3.2.2. Effet de la concentration de la solution sur la quantité du cuivre (Cu) formée.....	49
III.3.2.3. Effet du pH du milieu sur la quantité du cuivre (Cu) formée	50
III.3.2.4. Effet de la vitesse de balayage sur la quantité du cuivre (Cu) formée.....	51
III.3.3. Chronoampérométrie.....	53
III.3.3.1. Effet du potentiel imposé sur la quantité du cuivre (Cu) formée.....	54
III.4. ÉLECTROPOLYMERISATION DU MONOMERE ANILINE	55
III.4.1. Voltammétrie cyclique	55
III.5. ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE (Cu/Sn) SUR L'OR.....	56
III.5.1. Voltammétrie cyclique de l'alliage (Cu/Sn) sur l'Or	56
III.6. ELABORATION D'UN MATERIAU A BASE D'OR/PAN/CU PAR DEUX METHODES ET LEUR APPLICATION DANS L'ELECTROCATALYSE DE REACTION DE REDUCTION DE L'HYDROGENE	57
III.7. ELABORATION D'UN MATERIAU A BASE D'OR/PAN/SN PAR DEUX METHODES ET LEUR APPLICATION DANS L'ELECTROCATALYSE DE REACTION DE REDUCTION DE L'HYDROGENE	59
III.8. ELABORATION D'UN MATERIAU A BASE D'OR/PAN/CU-SN PAR METHODE INDIRECTE ET LEUR APPLICATION DANS L'ELECTROCATALYSE DE REACTION DE REDUCTION DE L'HYDROGENE	61
III.9. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IMPEDANCE DU MATERIAU COMPOSITE	62
III.9.1. comparaison des matériaux composites	62
Conclusion.....	64
Conclusion Generale	65
Resume	66

Liste des tableaux

Titre	Pages
Tableau I.1 propriétés chimiques de cuivre.....	16
Tableau I.2 propriétés physiques de cuivre.....	17
Tableau I.3 propriétés physique-chimique de l'étain.....	19
Tableau III.1 Valeurs de i_{pa} à différentes vitesses des balayages appliqués lors de l'électrodéposition.....	45
Tableau III.2 Valeurs de i_{pc} à différentes vitesses des balayages appliqués lors de l'électrodéposition de cuivre (+II).....	52
Tableau III.3 Valeurs de conductivité électrique des électrodes.....	63

Listes des figures

Titre	Pages
Chapitre I	
Figure I.1 les bandes d'énergie.....	06
Figure I.2 La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux.....	07
Figure I.3 Semi-conducteur extrinsèque de type N.....	08
Figure I.4 Semi-conducteur extrinsèque de type P.....	09
Figure I.5 Le principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs.....	10
Figure I.6 Structure chimique de quelques polymères conducteurs.....	11
Figure I.7 Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	13
Figure I.8 Formule générale de la polyaniline.....	14
Figure I.9 Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base.....	15
Figure I.10 La Forme en cuivre métallique.....	16
Figure I.11 Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C.....	18
Figure I.12 Diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C.....	20
Chapitre II	
Figure II.1 L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	28
Figure II.2 Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle	31
Figure II.3 Circuit électrique équivalent de Randles.....	32
Figure II.4 Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.....	33
Figure II.5 Schéma de montage expérimental du système électrochimique.....	35
Figure II.6 Photo de montage expérimentale du système électrochimique.....	35
Chapitre III	
Figure III.1 Courbe de voltamétrie cyclique sur une électrode d'or ($S=0,07\text{cm}^2$) pour 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) à vitesse de balayage $V=100\text{ mV/s}$	40
Figure III.2 Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain tracée sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en SnCl_2 et 0,4 M en KC.....	41
Figure III.3 Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain par des balayages successifs sur une électrode d'Or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en SnCl_2 et 0,4 M en KCl à $V=100\text{ mV/s}$	42
Figure III.4 Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain (+II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 0.4 M en KCl et SnCl_2 de différentes concentrations: $25 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} M	43
Figure III.5 Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain (+II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-3} M en SnCl_2 et 0,4 M en KCl à différents pH : 2, 3 et 4.....	44
Figure III.6 Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 0,005 M en SnCl_2 et 0,4 M en KCl, pH 2, à différentes vitesses de balayage : (20,30, 50,70 et 100 mV/s).....	45
Figure III.7 Variation de densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	46

Figure III.8 Courbes de Chronoampérométrie d'électrodéposition d'étain (II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse $0,005 \text{ M}$ en SnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents potentiels imposés : $- 600, - 650$ et $- 700 \text{ mV/ECS}$	47
Figure III.9 Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracée sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl	48
Figure III.10 Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) par des balayages successifs sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse $0,01 \text{ M}$ en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à $V=50 \text{ mV/s}$	49
Figure III.11 Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses $0,4 \text{ M}$ en KCl et CuCl_2 de différentes concentrations: $10^{-3}, 5*10^{-3}, 10^{-2}$ et $5*10^{-2} \text{ M}$	50
Figure III.12 Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-3} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents pH 2, 3, 4, 5 et 6.....	51
Figure III.13 Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-2} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différentes vitesses de balayage : 20, 50, 70 et 100 mV/s	52
Figure III.14 Variation de densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	53
Figure III.15 Courbe de Chronoampérométrie d'électrodéposition du cuivre (+II) tracée sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl	54
Figure III.16 Courbes de Chronoampérométrie d'électrodéposition du cuivre (II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents potentiels imposés : 200, 250 et 300 mV/ECS	55
Figure III.17 Courbe de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation de monomère par des balayages successifs (10 cycles) sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse $0,5 \text{ ml}$ en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et $0,5 \text{ M}$ en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à $v=50 \text{ mV/s}$	56
Figure III.18 Voltammétrie Cyclique d'une solution de l'alliage (Cu/Sn 50/50) KCl ($0,4 \text{ M}$), $v=100 \text{ mV/s}$, $\text{pH}=2$, balayage répétitifs (10 cycles).....	57
Figure III.19 voltammétrie cyclique de l'électrodéposition de Cu sur Or/polyaniline par méthode indirecte (A) et par méthode directe (B), courbe de polarisation de la réaction de réduction de l'hydrogène électrocatalysé par le cuivre (C)	58
Figure III.20 voltammétrie cyclique de l'électrodéposition de Sn sur Or/polyaniline par méthode directe (A) et par méthode indirecte (B), courbe de polarisation de la réaction de réduction de l'hydrogène électrocatalysé par l'étain (C)	60
Figure III.21 voltammétrie cyclique de l'électrodéposition de l'alliage Cu/Sn sur Or/polyaniline par méthode indirecte (A), courbes de polarisation de la réaction de réduction de l'hydrogène électrocatalysé par les différentes électrodes modifiées (B).....	61
Figure III.22 Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse $0,4 \text{ M}$ en KCl , sur les électrodes : PAN, Or/Cu, Or/Sn, Or/PAN/Cu directe, Or/PAN/Sn directe, Or/PAN-Cu indirecte 5min, Or/PAN-Sn indirecte 4 min et Or/PAN-Cu/Sn indirecte 5 min.....	63

Liste des abréviations

ER	Electrode de reference
ET	Electrode de travail
EC	contre electrode
ECS	Électrode calomel saturée
eV	Électronvolt
HOMO	HighestOccupiedMolecular Orbital
LUMO	LowestunoccupiedMolecular Orbital
PCE	Polymères conducteurs extrinsèques
PCI	Polymères conducteurs intrinsèques
Ppy	Polypyrrole
PPP	Polyparaphénylène
PAN	Polyaniline
PTh	Polythiophene
pH	Potentiel d'hydrogène
VC	Voltammétrie cyclique
CA	Chronoampérométrie
S	Siemens
Ω	Ohm
δ	Conductivité électrique
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction des rayons

Introduction Générale

Introduction

L'électrochimie est une discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité, elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges électriques (électrons). La réaction qui se produit à l'interface métal/solution se fait généralement par oxydation ou réduction séparément, ce qui provoque le transfert électrique pour former un courant électrique [1].

Les scientifiques ont accordé une grande attention aux polymères conducteurs électroniques afin d'économiser moins d'énergie et moins d'argent. Lorsque les particules métalliques (Zn, Cu, Sn...) pénètrent dans le film de polymère produit ce qu'on appelle un matériau composite [1].

La structure de l'interface électrode-électrolyte où s'effectue la réaction électrochimique a une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit sur l'électrode [1-2]. Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode-électrolyte permet d'améliorer et contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique [3]. Ceci est rendu possible grâce à la modification de la surface d'une électrode sur laquelle est fixée une espèce chimique [4].

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir les champs d'applications électroniques et électrochimiques ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques [5-6], les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution), et l'optique non linéaire.

Le cuivre et l'étain jouent un rôle important en tant que dépolariseurs cathodiques dans les batteries Leclanché et sont ainsi utilisés comme électrocatalyseurs de la réaction de réduction de l'hydrogène. C'est pourquoi, dans ce cadre, nous apporterons notre contribution en nous concentrant dans un premier temps sur l'étude et le développement d'électrodes modifiées par incorporation de particules de cuivre et d'étain dans un film de polyaniline par électrodéposition d'ions.

L'objectif de ce mémoire est de préparer par voie électrochimique un matériau d'électrode à base d'une électrode Or/polyaniline/Cuivre/Etain utilisée dans l'électrocatalyse de la réaction de

réduction de l'hydrogène. Pour ce faire, nous avons tout d'abord déposé la polyaniline sur Or par électropolymérisation puis déposé le cuivre ou/et l'étain sur l'électrode modifiée Or/PAN par deux méthodes, la première c'est un dépôt direct de métal sur Or/PAN et la deuxième c'est dépôt indirect qui nécessite un trempage de l'électrode Or/PAN dans une solution contenant le sel métallique CuCl_2 ou SnCl_2 ou les deux, suivit d'une réduction des ions métalliques incorporés dans le film de polymère pour former des microparticules de métal dans le film de PAN.

Le mémoire est divisé en trois chapitres principaux : le premier est consacré à une étude bibliographique sur les semi-conducteurs, les polymères organiques conducteurs, la polyaniline le cuivre et l'étain, les électrodes modifiées et sur l'électrocatalyse.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des conditions expérimentales et les techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique, Chronoampérométrie, Impédance) utilisées dans l'électrodéposition.

Dans le dernier chapitre, nous présentons des résultats expérimentaux liés à l'étude de l'incorporation de particules de Cu-Sn dans le film de polyaniline par voltammétrie cyclique et par chronométrie. Nous avons donc étudié l'effet de certains paramètres tels que la concentration, le pH et la vitesse de balayage en milieu d'électrodéposition.

A la fin, nous résumerons les résultats de ce travail en conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] F. Charef, Article « Elaboration d'un nouveau matériau composite carbone /polymère/ MnO₂ pour générateur électrochimique », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2011).
- [2] R. MOSES, L. WIER et R. W. MURRAY ;Anal.Chem., 47 (1975) 1882.
- [3] J.L. Anderson, L.A. Coury-Jr, J. Leddy, Anal.Chem., 70 (1998) 519.
- [4] B.Ketfi, Thèse de doctorat « Préparation de complexes de métaux de transition base de schiff-application a l'électro catalyse », Université de Ferhat Abbas–Setif 1 (2017).
- [5] EMIRKHANIAN Ri; Thèse doctorat :<< propriétés électrochimiques et mécanique de fibre de polyaniline : Limites d'utilisation comme actionneurs>> ; Ecole Centrale de Lyon ; 2005.
- [6] NgocNhan HOANG; Thèse doctorat : << Réalisation et caractérisation de structure composite Polyaniline – Polyurthane dans le domaine micro-ondes, modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique >> ; Université de Bordeaux, 2005.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Etude bibliographique

I.1. Généralité sur les semi-conducteurs

I.1.1. La notion des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau aux propriétés physico-chimiques bien définies qui suivent des lois typiques, et le fonctionnement de tous les composants et dispositifs est étroitement lié à l'utilisation de ces semi-conducteurs [1].

I.1.2. Bandes d'énergie et les semi-conducteurs

La théorie des bandes peut être utilisée pour expliquer le comportement des semi-conducteurs ainsi que celui des métaux et des matériaux isolants. Ce modèle stipule qu'un atome dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergie comprises dans des intervalles particuliers appelés « bandes », plus précisément des « bandes autorisées », qui sont séparées par d'autres « bandes » appelées « bandes d'énergie interdites » ou « bandes interdites » [1].

Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier:

- ❖ bande de valence
- ❖ bande de conduction

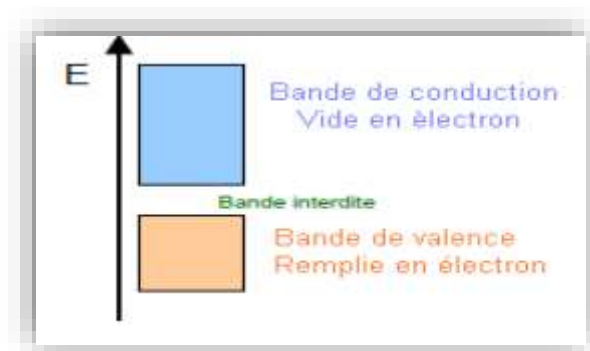


Figure I.1. les bandes d'énergie.

Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent [1].

Ainsi, les électrons peuvent être transférés directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants, les deux bandes sont séparées par une bande interdite, souvent désignée par son équivalent anglais plus court « gap ».

La seule différence entre les semi-conducteurs et les isolants est la largeur de cette bande interdite, qui leur confère leurs propriétés respectives.

Dans les isolants, cette valeur est si élevée (environ 6 ev pour le diamant) que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs, cette valeur est plus faible (1,12 ev pour le silicium, 0,66 ev pour le germanium et 2,26 ev pour le phosphore de gallium) [2].

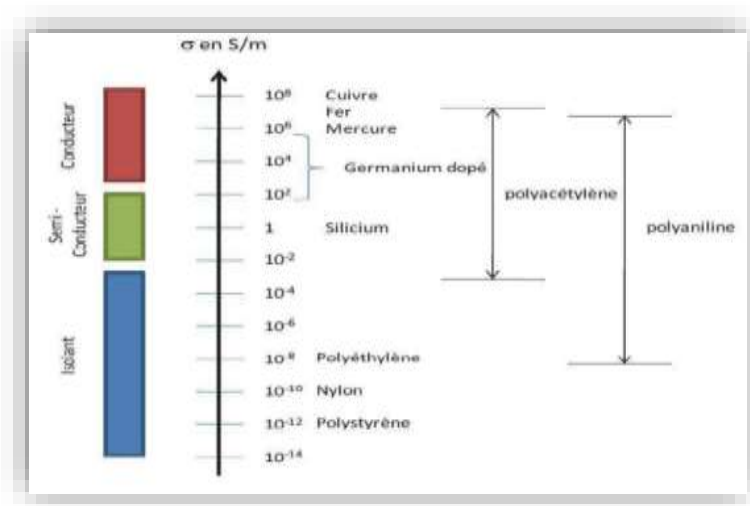


Figure I.2. La conductivité électrique à température ambiante de quelques type de matériaux.

I.1.3. Types des semi-conducteurs

Seul semi-conducteur peut essence soit naturel (pur) contrairement le Silicium et le Germanium soit extrinsèque (dopé) contrôlée résistivité à l'ajout incontinent impuretés [3].

I.1.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs très purs et bien cristallisés avec des réseaux parfaitement périodiques avec des niveaux d'impuretés très faibles (moins de 1 atome pour 10¹³ atomes d'éléments semi-conducteurs). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température [4].

I.1.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Les semi-conducteurs extrinsèques sont créés en ajoutant des atomes d'impuretés aux matériaux intrinsèques. L'ajout d'impuretés à une substance afin de contrôler ses caractéristiques de fonctionnement est appelé dopage [5]. Les propriétés électriques peuvent être modifiées, ainsi les propriétés chimiques des atomes introduits vont changer la concentration des électrons et des trous.

L'introduction de ces dopants perturbe la bande interdite, et selon le type de dopage, un deux types de semi-conducteurs sont distingués [6].

I.1.3.2.1. Semi-conducteurs extrinsèques de type N

Les dopants de type N sont connus comme donneurs (ex : arsenic, phosphore, antimoine), car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec le matériau intrinsèque dans lequel ils ont été placés [7]. Ce dopage augmente la densité des électrons dans le matériau semi-conducteur.

Dans les semi-conducteurs de type N les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires [8].

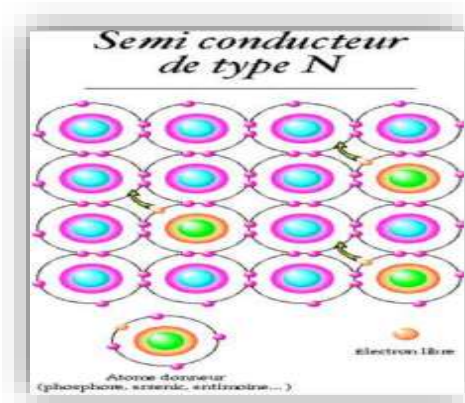


Figure I.3.Semi-conducteur extrinsèque de type N [8].

I.1.3.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques de type P

Les dopants de type P sont connus comme accepteurs (ex: bore, gallium, aluminium, indium), car ils sont des éléments ou des composés ayant trois ou moins d'électrons de valence et acceptent des électrons, forment des liaisons covalentes avec quatre ou plusieurs de leurs cinq trous [9]. Ce dopage augmente la densité des trous dans le matériau semi-conducteur.

Dans les semi-conducteurs de type P les trous sont majoritaires et les électrons minoritaires [8].

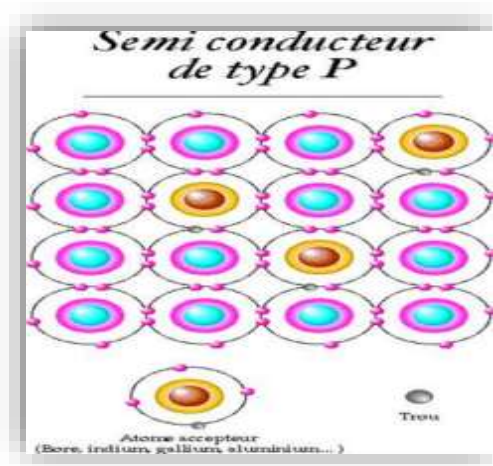


Figure I.4. Semi-conducteur extrinsèque de type P [8].

I.1.4. Quelques applications des semi-conducteurs

L'avènement de l'ère du semi-conducteur a révolutionné le développement technologique, ils sont utilisés dans un large éventail d'appareillages.

Le rythme vertigineux des percées technologiques survenues dans le domaine des semi-conducteurs a donné lieu à des systèmes électroniques de plus en plus complexes.

Comprendre les concepts de base des semi-conducteurs et leurs comportements microscopiques et l'utiliser à l'échelle macroscopique pour donner naissance à des dispositifs électroniques avec des performances compétitives [10].

I.1.4.1. Les applications en électronique

Utiliser la propriété majeure des semi-conducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, switches, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable [11].

I.1.4.2. Les applications optoélectroniques

I.1.4.2.1. Détecteurs de radiation électromagnétique

- ❖ Détecteurs d'ultra violet.
- ❖ Les détecteurs photovoltaïques [12].

I.1.4.2.2. Les émetteurs de radiation électromagnétique

- ❖ Les diodes électroluminescentes.
- ❖ Les lasers.

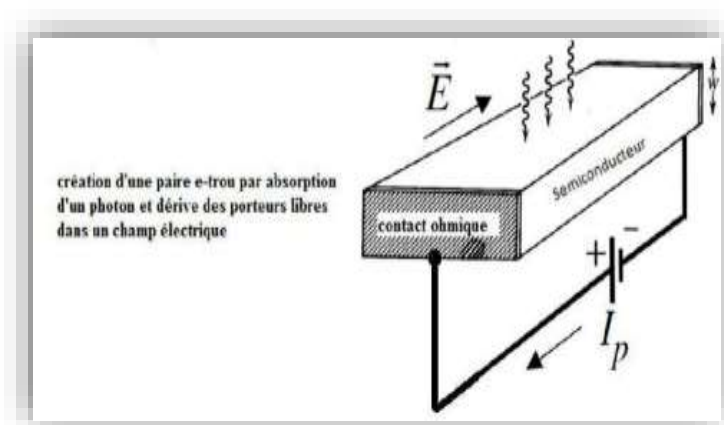


Figure I.5. Le principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs.

I.2. Généralité sur les polymères organiques conducteurs

I.2.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs

La découverte des polymères conducteurs électroniques est habituellement attribuée en 1977 à Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger qui sont récompensés par le prix Nobel en chimie, en 2000, pour leurs rôles dans le développement de ce type de polymères [13-14-15]. Leur point de départ était lié à l'obtention accidentelle, en 1967 de polyacétylène sous forme de film, qui avait montré une conductivité presque équivalente à celle des métaux dans son état oxydé [16,17], ils se sont rendus compte qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteurs d'électrons. Il s'agit tout simplement du phénomène de dopage, qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [16]. Cette découverte a contribué au développement d'autres polymères conjugués stables et ayant des conductivités électriques élevées tels que : poly (para-phénylène) (PPP) [18], le polythiophène (PTh) [19] ou le polypyrrole [20].

La (figure I.6) représente la structure de quelques polymères conducteurs les plus utilisés :

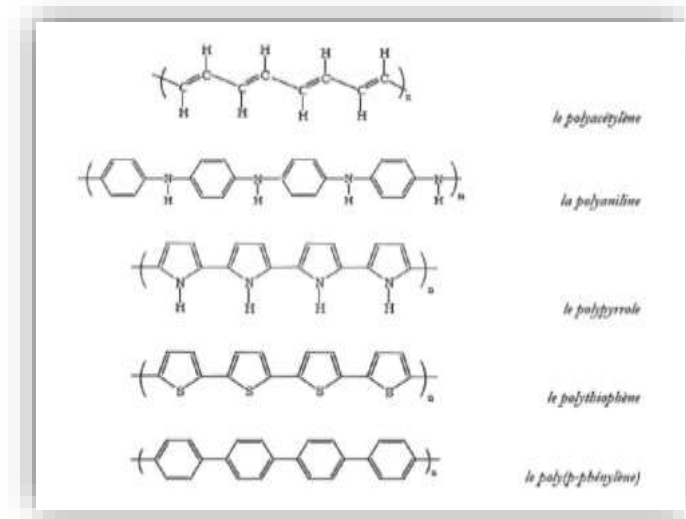


Figure I.6. Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

I.2.2. Structure des polymères conducteurs

I.2.2.1. Structure chimique

Les polymères conjugués sont caractérisés par une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Du fait du fort couplage électron/phonon, cette structure chimique est énergétiquement plus favorable que la délocalisation complète des électrons (électrons π) formant la double liaison. La non-rigidité de la chaîne macromoléculaire portant les électrons π est à l'origine de ce couplage fort. Par conséquent, les polymères conjugués ne sont pas essentiellement des systèmes conducteurs, mais semi-conducteur.

I.2.2.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par des modèles de bande, similaires aux semi-conducteurs inorganiques. En réalité, les polymères sont composés d'un grand nombre d'unités (monomères). Chaque mode a des niveaux d'énergie discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne un mélange des niveaux d'énergie, résultant en plus d'états, puis un nombre infini de bandes consécutives de motifs [21]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction, Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

I.2.3. Types de polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

a) Polymères conducteurs électroniques :

Suivant le déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins grande de la substance, il existe deux types:

❖ Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

Ils sont constitués d'une matrice polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que le métal ou la poudres de carbone. On obtient alors un polymère la dite conduction (chargée) est assurée par la pénétration des particules introduites. Cette valeur de conductivité, limitées par la conservation des propriétés mécaniques du polymère «Hôte», taille 10 S.cm^{-1} [22-23].

❖ Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons π fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique.

b) Polymères conducteurs ioniques :

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [22].

I.2.4. Application des polymères conducteurs

Le champ d'application possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport électrique, l'électrochromisme, la microélectronique, le photovoltaïque.

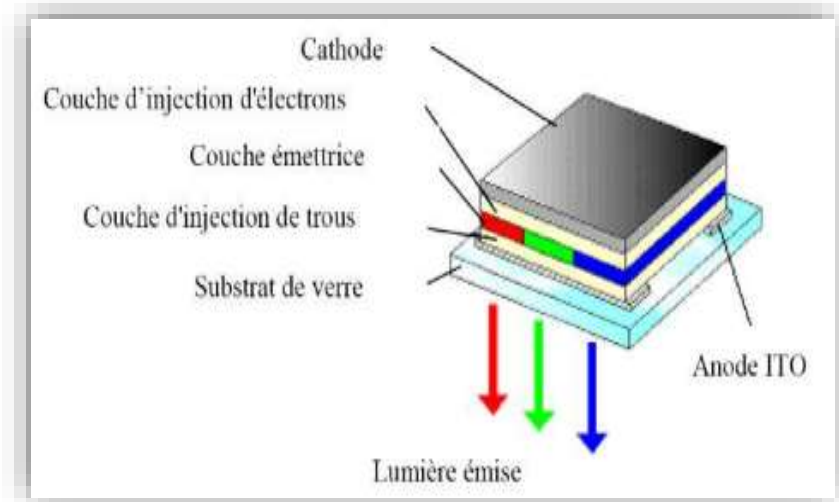


Figure I.7. Schéma d'une cellule typique de l'OLED.

I.3.Généralités sur la polyaniline

I.3.1. Introduction

Les polymères conducteurs constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymères (faible densité, mise en œuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...), parmi eux, la polyaniline [24]. En réalité, il ne s'agit pas d'un nouveau matériau, elle est connue depuis plus d'un siècle et demi. Elle était déjà évoquée par *Runge* en 1834. Plus tard, *Fritzche* [25] a entrepris les premières tentatives d'analyses de ces produits appelés « noirs d'aniline ». En 1910, la polyaniline a été décrite par Green et Wood head, comme colorant synthétique en textile [26].

Les propriétés de conduction de ce polymère étaient signalées pour la première fois dans les années 60. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 que la recherche sur la PAN a véritablement pris son essor [27].

La polyaniline constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base, par exemple par protonation depuis son état semi-oxyde [28].

La polyaniline (PAN) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10² S/cm. Ses

caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee et al [25-28].

I.3.2. Formes de la polyaniline

La polyaniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitué d'unités amines ($-NH-$) et imines ($=N-$), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [29]; elle peut être représentée sous la forme générale suivante [30]:

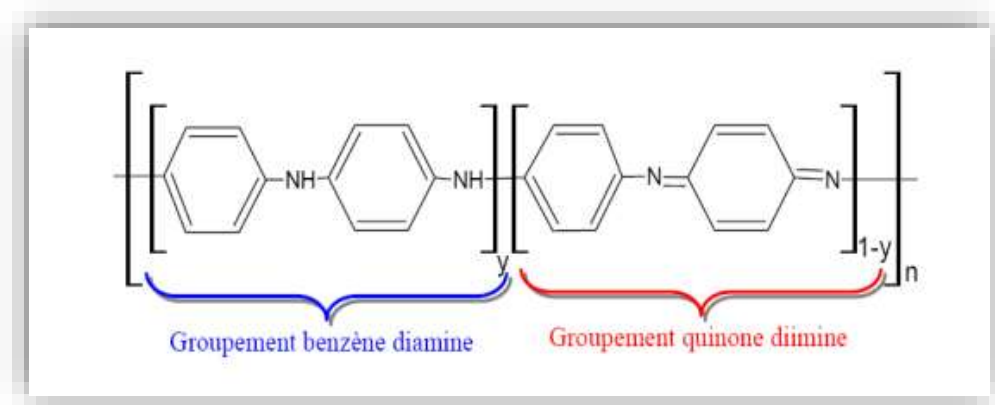


Figure I.8. Formule générale de la polyaniline.

La PAN existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (figure I.8), les trois états principaux sont :

- ❖ La Leucoéméraldine $y = 1$: solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- ❖ L'éméraldine base $y = 0.5$: un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la PAN.
- ❖ La Pernigraniline $y = 0$: solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [31].

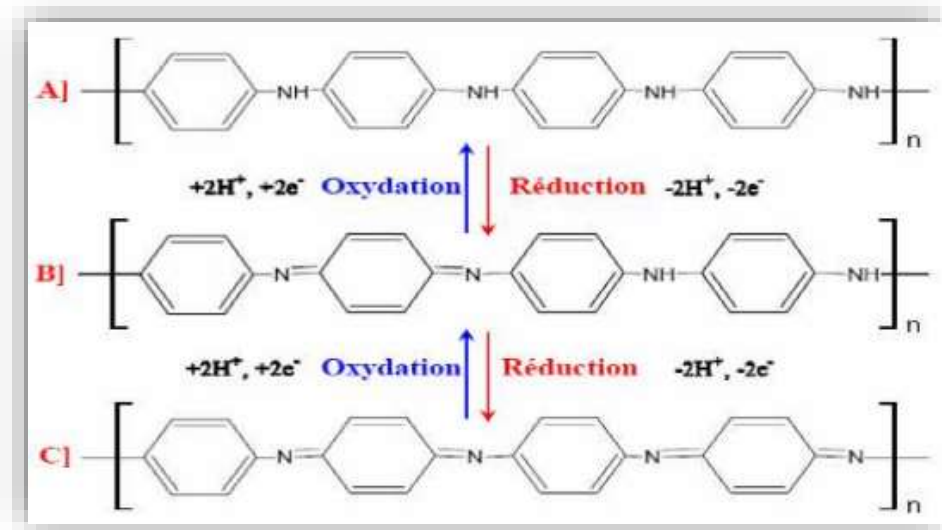


Figure I.9. Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base, (b) Eméraldine base, (c) Pernigraniline base [32].

I.3.3. Propriétés et applications de la polyaniline

La polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons π sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. Sachant cela, il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés électroniques et optiques de la PAN [33].

Afin de réaliser un matériau à haute conductivité, stable en atmosphère ambiante et qui répond aux propriétés mécaniques des plastiques traditionnels ; les efforts portent sur la méthode de polymérisation (en vue de la réduction du taux de défauts de conjugaison) par l'amélioration de la synthèse et la mise en œuvre de la PAN [34-35].

- ❖ Sous forme très conductrice, la polyaniline fut un absorbant aux fréquences micro-ondes pour la furtivité ; un matériau d'électrode pour les condensateurs [36].
- ❖ Sous forme semi-conductrice, un répartiteur de potentiel dans les câbles de transport de la haute tension, grâce à ses propriétés de conductivité non linéaire sous fort champ [34].
- ❖ Grâce à ses différents états d'oxydation, un détecteur des gaz toxiques.
- ❖ Enfin, par mélange avec des polymères isolants, soit un matériau antistatique, soit une solution à l'adaptation aux pièces en plastique des procédés électrostatiques de peinture, courants pour les pièces métalliques [32].

I.4.1. Généralité sur le cuivre

I.4.1.1. Introduction

Le cuivre est un élément chimique de symbole **Cu** du tableau périodique et est le premier élément de son groupe **IB** Nommé en son honneur, numéro atomique **29** Et son poids atomique **63.546 g/mol**. Le cuivre est métal rouge à cassure rose. La température de sa fusion : **1083 °C**. Il a un réseau cristallin cubique à faces centrées à équidistance **a=3.6074 Å** .La densité du cuivre est de **8.94 g/cm³** .Le cuivre possède les pulse grandes conductibilités thermique que est électrique (à l'exception de l'argent) .La résistivité électrique du cuivre est **0.0178 ohm.mm² /m** [37].



Figure I.10. La Forme en cuivre métallique.

I.4.1.2. Caractéristique physique et chimique de cuivre

Tableau I.1 : propriétés chimiques de cuivre [38].

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre , Cu ,29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 Kg/m ³ ,3
Densité	8.94
Volume molaire	7.09 cm ³
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Couleur	Cuivré, métallique

Tableau I.2 : propriétés physique de cuivre [38].

Etat de la matière	Solide
Température de fusion	1457.6 K(1084.6°C)
Température de vaporisation	2840 K
Volume molaire	$7.11 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Energie de vaporisation	300.3 KJ/mol
Energie de fusion	13.05 KJ/mol
Pression de la vapeur	0.0505 Pa à 1358 K
Vélocité du son	3570 m/s à 293.15 k
Résistivité électrique	$1.73 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$
Module d'élasticité	$12 \times 10^3 \text{ hbar}^4$
Susceptibilité magnétique	-0.086

I.4.1.3. Les alliages de cuivre

Les alliages de cuivre désignent un ensemble d'alliages où le cuivre est majoritaire. Les grandes familles de ces alliages sont [39] :

- ❖ **les cuivres faiblement alliés** : ces alliages de cuivre contiennent des éléments d'addition en faible quantité (2% maximum).
- ❖ **les laitons** : ce sont des alliages à base de cuivre et de zinc, contenant entre 5 et 45 % de ce dernier, avec d'autres éléments d'addition dont le plus courant est le plomb .
- ❖ **les bronzes** : ce sont des alliages à base de cuivre et d'étain, contenant entre 3 et 20 % de ce dernier.
- ❖ **les cupro-aluminiums** : ces alliages de cuivre contiennent de 4 à 15 % environ d'aluminium avec addition simultanée ou non de fer, nickel ou manganèse, à des teneurs maximales pour chacun de ces éléments de l'ordre de 5 %.
- ❖ **les cupro-nickels** : le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions.
- ❖ **les maillechorts** : ce sont des alliages de cuivre, de nickel et de zinc.

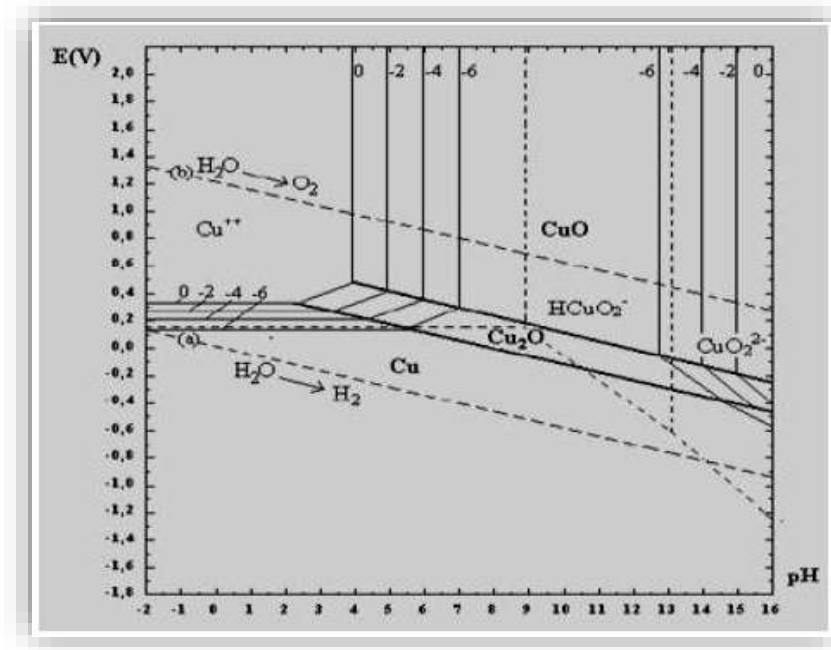


Figure I.11. Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C [40].

I.4.2. Généralité sur l'étain

I.4.2.1. Introduction

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole chimique **Sn** et de numéro atomique **50**, l'étain (Tin en anglais) appartient au groupe **IVA** occupant la cinquième période du tableau périodique. C'est un métal malléable, sa couleur argentée jaillit de brillance au contact de l'oxygène. moyennement ductile à température ambiante [41].

L'étain peut s'oxyder en **Sn²⁺** et **Sn⁴⁺** et il peut former des oxyde **SnO** et **SnO₂**, avec une prédominance de la forme **SnO₂**. Cependant, il est important d'évoquer que l'étain peut donner lieu à la formation d'hydroxyde stanneux **Sn (OH)₂** et stannique **Sn (OH)₄** par oxydation de l'étain dans des milieux légèrement acides, neutres ou alcalins sous certaines conditions.

I.4.2.2. Propriétés physique et chimique de l'étain

Tableau I.3 : propriétés physique-chimique de l'étain.

Nom, Symbole, Numéro	Etain, Sn,50
Série chimique	Métaux pauvres
Masse atomique	118,69 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,3 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	232 °C
Température d'ébullition	2270 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,162 nm
Rayon ionique	0,112 nm (Sn ⁺²) ; 0,070 nm (Sn ⁺⁴)
Isotopes	10
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Potentiel standard	- 0,136 V (Sn ²⁺ / Sn)

I.4.2.3. Les alliages de l'étain

On peut classer les alliages de l'étain en quatre groupes :

- ❖ les bronzes sont des alliages de cuivre et d'étain, jusqu'à 25 %.
- ❖ les alliages antifrictions contiennent de 60 à 90 % d'étain, de l'antimoine (de 5 à 15 %), du cuivre (de 5 à 10 %) et du plomb (jusqu'à 15 %).
- ❖ les soudures sont constituées par des alliages de métaux à bas point de fusion (étain et plomb en général). La soudure des plombiers contient 25 % d'étain, la soudure des chaudronniers et celle des zingueurs contient de 30 à 40 % d'étain. La soudure des ferblantiers contient de 45 à 65 % d'étain.
- ❖ les alliages d'ustensiles domestiques contiennent de l'étain et de l'antimoine (de 15 à 20 %), qui les rend plus durs mais qui est toxique ! Le métal anglais contient 10 % d'antimoine et environ 2 % de cuivre et de plomb.

Les caractères d'imprimerie étaient fabriqués avec 65 % de plomb, 25 % d'antimoine, 10 % d'étain. Les alliages très fusibles contiennent du bismuth, du cadmium, de l'indium, en plus de l'étain et du plomb.

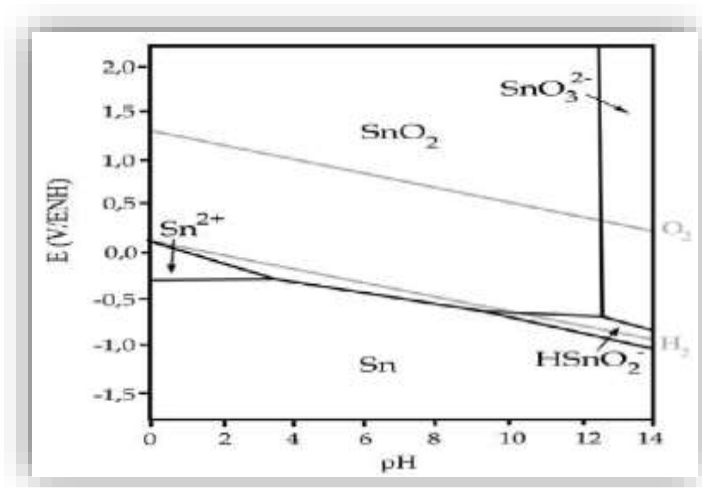


Figure I.12. Diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C [42- 43].

I.5. Généralités sur les électrodes modifiées

I.5.1. Introduction

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques [44].

I.5.2. Types d'électrodes modifiées

I.5.2.1. Electrodes modifiées par un film métallique

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposé électro-chimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation [45-46]. Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel.

I.5.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymère

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [47].

- ❖ **Le premier stade électrochimique de l'électro-synthèse:** Consiste à oxyder le monomère en un radical cation.
- ❖ **La seconde étape:** Est moins bien connue, pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations [48].

I.5.2.3. Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules métalliques

L'incorporation de microparticules métalliques dans les films de polymères est essentiellement réalisée selon deux méthodes.

Méthode A: Réduction directe de l'électrode modifiée dans une solution de sel métallique

Dans cette technique, l'incorporation du métal dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de sel métallique, sans passer par une étape indépendante d'échange d'ions.

Méthode B: Echange d'ions, puis réduction électrochimique

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse. Les anions s'échangent avec les contre ions initialement présents dans le film de polymère, puis une réduction électrochimique en milieu aqueux exempt d'ions électro-actif permet de précipiter le métal dans le film de polymère. Le processus d'incorporation peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité du catalyseur. Il est à noter que cette méthode conduit à une meilleure distribution des particules dans le film de polymère.

I.5.3. Application des électrodes modifiées

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques sont larges et nombreux, on peut citer par exemple:

- ❖ L'électro-catalyse.
- ❖ L'électro-analyse.
- ❖ L'électro-synthèse [49].

I.6. Généralités sur la catalyse

La catalyse représente une thématique incontournable de la chimie moderne. Elle occupe une place stratégique dans la recherche de procédés de synthèse plus écologiques, plus économiques en atomes et en énergie [50]. De façon générale, son but est de rendre possible en des temps raisonnables et des coûts accessibles des réactions qui, autrement se feraient infiniment lentement ou dans des conditions sévères. Elle permet également de sélectionner un

type de transformation parmi un grand nombre que peut subir un mélange réactionnel par accélération spécifique de cette réaction : c'est ce qu'on appelle la sélectivité [51].

I.6.1. Les différents types de catalyse

La nature ou bien le type de catalyse est caractérisée par deux points essentiels tout d'abord le type de catalyseur (molécules biologiques, métaux...), ainsi que les phases impliquées lors de la catalyse, donc on retrouve généralement trois grands types de catalyse :

I.6.1.1. La catalyse homogène

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse) le cycle catalytique fait intervenir des intermédiaires réactionnels formés à partir du catalyseur et d'un réactif et qui sont de nature différentes selon le type de catalyse homogène envisagée. L'efficacité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration en solution est élevée. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus [52].

I.6.1.2. La catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse, on parle de catalyse hétérogène. Les réactifs et le catalyseur n'évoluent alors pas dans la même phase. En catalyse hétérogène, la surface du catalyseur solide en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction. En effet, c'est à ce niveau que les espèces réagissent entre elles et se transforment pour finalement libérer les produits de la réaction. Cette surface en contact avec les réactifs est appelée surface active. Un catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande.

Certaines configurations permettent d'augmenter la surface active. C'est pourquoi on utilise souvent les catalyseurs sous des formes très divisées : poudres, mousses ou fils très fins tissés sous forme de toile et ce afin d'augmenter la surface de contact avec les solutions et réactifs mis en jeu.

La catalyse hétérogène constitue une alternative intéressante dans le contexte environnemental actuel et est plutôt respectueuse des principes de la chimie verte. Ce procédé est beaucoup utilisé en industrie pour des synthèses à grande échelle et offre de nombreux avantages : le catalyseur peut être isolé du milieu réactionnel en fin de réaction, le produit et le solvant ne sont pas contaminés par les métaux de transition, le catalyseur peut être recyclé pour une autre réaction, le support peut stabiliser les particules métalliques et réduire ainsi leur sensibilité à l'air et à l'oxygène, enfin, l'utilisation de ligands et d'additifs peut être supprimé dans certains cas [53-54].

Références bibliographiques

- [1] Bentria A.Djebbar et Djedidi A.Hakim, Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/polymère/métal, Note du maître, Ouargla, Université Kasdi Merbah ,(2018)p2.
- [2] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réaction en solution, Edit. Masson, Tome 2 (1993).
- [3] Chovet, A., & Masson, P. (2004). Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique - université de Marseille.
- [4] Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster , " Semiconducteurs ", VDM Publishing House Ltd., 2010.
- [5] Schiavo, D. (2012). Modeling Radiation Effects on a Triple Junction Solar Cell using Silvaco Atlas. Naval Postgraduate School Monterey CA.
- [6] Bechiri, A., & Bouarissa, N. (2006). Energy band gaps for the $GaxIn_{1-x}AsyP_{1-y}$ alloys lattice matched to different substrates. Superlattices and Microstructures, 39(6), 478-488.
- [7] SEGHIRI, S. E. (2018). Investigation théorique des propriétés fondamentales des composés semi-conducteurs binaires par la méthode FP-LAPW.
- [8] Atyaoui, A. (2013). Elaboration de TiO_2 sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique (Doctoral dissertation).
- [9] Bouarissa, N. (2001). Optoelectronic properties of $InAs_{1-x}P_x$ semiconducting alloys. Materials Science and Engineering: B, 86(1), 53-59
- [10] H. Mathieu, " Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques ", 4Ed , Masson, 1998.
- [11] André Moliton, " Electronique Et Optoelectronique Organiques ", collection télécom springer, 2011.
- [12] Pierre-André, Paratte et Philippe Robert , " Traité d'électricité , systèmes de mesures ", 1996.
- [13] Heeger, A. J, Rev. Mod. Phys.(2001)73. 681-700.
- [14] H. Shirakawa, H.Current, Appl.Phys.1(4-5)(2001) 281-286.
- [15] A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, A.G Shirakaw, The Nobel Prize in Chemistry (2000). (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/).
- [16] H. Shirakawa, et al, Phys.Rev.Lett. 39 (17)(1977) 1098 – 1101.
- [17] G. Anguera, Sánchez-García, D. AFINIDAD LXXI. 568 (2014) 251-262.

- [18] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, J. Chem. Phys. 71 (1979) 1506-1507.
- [19] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 16 (1977) 578-580.
- [20] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 14 (1979) 635-636.
- [21] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, et R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [22] S.M. Sze et K.K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3 éd., New Jersey Wiley, 2007.
- [23] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7 éd., Paris, Dunod, 1998.
- [24] S. MARTINS, tétra- et poly(aniline) dopées par des a n-alcanesulfoniques: structures et propriétés électroniques, Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble I, Chapitre I, (2007).
- [25] M. Nazef, Mémoire de magister, Université de Boumerdès (2005), 70 Pages.
- [26] S. Carayon, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005), 198 pages.
- [27] P. Rannou, Poly(aniline) : Synthèse, mise en œuvre et vieillissement, Thèse de L'Université Joseph Fourier-Grenoble I, chapitre I, (1998) p 26.
- [28] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., Metallic transport in polyaniline, Nature, 441, (2006) 65.
- [29] A. Pron, P. Rannou, Polymer science 27 (2002) 135.
- [30] Sandrine MARTINS, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, chapitre I, (2007) p13.
- [31] Jimmy Bouchard, mémoire de maîtresses sciences, l'Université Laval, Canada, (2000).
- [32] J.P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, Chapitre II, , (2004) p40.
- [33] W. Thongruang, "Properties of polymer blends filled with mixtures of conductive fillers", Thèse de Philosophie Doctorate (Ph. D.), North Carolina State University, USA. 2001.
- [34] J. Planes, "Composites à base de polymères conducteurs électroniques: Transport, Microstructure, Propriétés mécaniques", Thèse d'habilitation, Grenoble, France. 2000.
- [35] A. Laforgue, "Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs; Application au stockage de l'énergie", Thèse de Doctorat, Université Val de Marne – Paris XII, France. 2001.
- [36] S. Bakbak, "Structural manipulation of conjugated polymers", Thèse de Philosophie Doctorate (Ph.D.), Georgia Institute of Technology, USA, 2006.
- [37] Lakhtine. I : Métallographie et traitements thermiques des métaux ; 4ème Edition .Mir Moscou ,1986.

- [38] J.W. Hill, R.H. Petrucci, M. Dion et M. Lamoureux, Chimie Generale, Edition de nouveau pedagogiqueInc, Paris (2002).
- [39] Centre d'Information du Cuivre. Laitons et Alliages. Propriétés des alliages de cuivre. Paris : Edition 1992.
- [40] POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644 p.
- [41] Mahan, B.H., 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A.
- [42] House C.I. et Kelsall G.H., Potential-pH diagrams for the Sn-H₂O-Cl system, Electrochimica Acta, Vol. 29, 1459-64, (1984).
- [43] Brook P.A., Potential-pH diagrams at elevated temperatures, Corrosion Science, Vol. 12, 297-306, (1972).
- [44] K. Djafour & S. Lagsier, Mémoire de Master « Etude d'électro polymérisation de noir ériochrome T sur les électrodes », Université de Hamma Lakhdar – Oued (2015).
- [45] L. Coche, B. Ehuis, D. Limosin et J.-C. Moutet, J. Org. Chem. 55(1990) 5905.
- [46] A. Zouaoui, Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2001).
- [47] J.P. Evan, Adv. Electrochemical Sci. Eng. 1 (1990)75.
- [48] J. Heinze, Electrochemistry IV vol .152 (1990) 1-47.
- [49] S. Smail & B.Mimoune, Mémoire de master « Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/métal », Université de Kasdi Merbah – Ouargla (2017).
- [50] X. Lefèvre, « Complexes pinceurs de cobalt et de nickel : Synthèse, caractérisation, réactivité », Thèse doctorat, Université de Montréal (2010).
- [51] J. JOUBERT, « Approches modèles de la structure, de la réactivité et de la spectroscopie de complexes organométalliques greffés sur alumine gamma », Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Lyon (2006).
- [52] G. SCACCHI, M. BOUCHY, J.F FOUCAUT, Z. Orfan, R FOURNET, « Cinétique et Catalyse », Deuxième Edition, Pages 301 (2011).
- [53] P.T. ANASTAS, J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice Pages 135, 1998, Oxford University Press: New York.
- [54] C. ROSSY, « Préparation de catalyseurs bimétalliques hétérogènes et applications en synthèse », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2013).

Chapitre II: Techniques et Conditions Expérimentales

II. Techniques et Conditions Expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration d'un matériau d'électrode à base d'Or/polyaniline/Cu/Sn, puis les techniques expérimentales utilisées.

II.1. Technique électrochimique

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les techniques utilisées sont la voltammétrie cyclique, la Chronoampérométrie et l'impédance.

II.1.1. La voltammétrie cyclique(VC)

II.1.1.1. Définition

La voltammétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1].

La voltammétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérogramme les courbes d'oxydation et de réduction [2].

L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la (figureII.1).

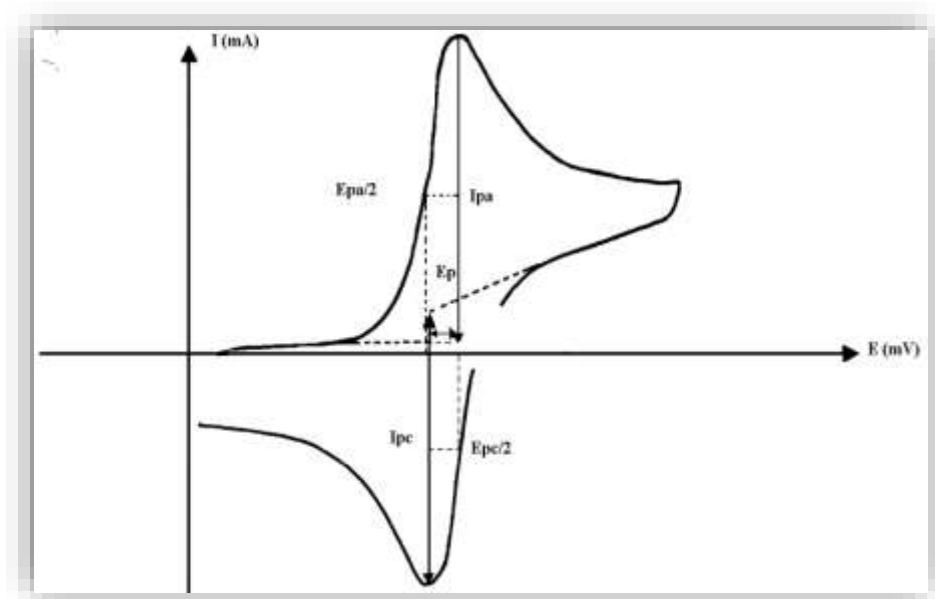


Figure II.1. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques [3].

Où:

I_{pa} : courants de pic anodique.

I_{pc} : courants de pic cathodique.

E_{pa} : potentiels de pic anodique

E_{pc} : potentiels de pic cathodique.

$E_{pa} / 2$: potentiels à mi-hauteur de pic anodique.

$E_{pc} / 2$: potentiels à mi-hauteur de pic cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [4].

II.1.1.2. Principe de la voltammétrie cyclique

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à appliquer, entre une électrode de travail et une électrode de référence, une tension triangulaire qui varie entre deux valeurs limites de potentiel E_i et E_f et à enregistrer le courant résultant. Le signal électrochimique obtenu est appelé voltammogramme [5].

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. La cellule électrochimique est constituée de :

- **Une électrode de travail:** qui est le siège des réactions électrochimiques. Notons que pour un système à trois électrodes l'électrode de travail se comporte tantôt comme une cathode, tantôt comme une anode suivant le sens de variation du potentiel.

- **Une électrode de référence:** de potentiel constant et connu, par rapport à laquelle un potentiel est imposé à l'électrode de travail et les résultats des mesures électrochimiques sont donnés par rapport à cette électrode.
- **Une électrode auxiliaire:** encore appelé contre électrode, elle permet le passage du courant vers le circuit extérieur et permet aussi de quantifier le courant électrique généré par la réaction électrochimique [6].

II.1.1.3. Avantages de la voltammétrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la voltammétrie cyclique on peut citer :

- ❖ La rapidité de mesures.
- ❖ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ❖ L'étude de la réoxydation des produits formés sur les électrodes.
- ❖ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ❖ La possibilité d'étudier des réactions inverses [7.8].

II.1.1.4. Voltammétrie linéaire

La voltammétrie linéaire est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les courbes courant-tension en modes galvanostatique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel.

Les vitesses de balayage des potentiels, utilisées en voltammétrie sur électrodes tournantes, sont suffisamment faibles (de 0.1 à 0.5 v/mn) pour qu'à chaque instant s'établisse un état stationnaire dans la couche de diffusion.

Mais l'allure de la courbe de polarisation est modifiée si l'exploration des potentiels est réalisée à grande vitesse (de 0.1 à 100v/s). On opère alors sur une électrode fixe (disque métallique) dont on fait varier linéairement le potentiel

$$E = E_0 \pm V(t)$$

V: vitesse de balayage des potentiels.

Le potentiel de départ E_0 est choisi de telle façon qu'aucune substance ne soit électroactive.

La courbe de polarisation, appelée voltammogramme présente alors un pic de courant.

L'existence de ce pic est lié au fait que le régime de diffusion stationnaire ne s'établit pas dans la partie montante de la vague. Quand le potentiel atteint une valeur suffisante pour que la

réaction électrochimique se produise, du fait de la vitesse de balayage élevée, la substance électroactive.

Disparaît rapidement au voisinage de l'électrode : le gradient de concentration adopte une valeur initiale élevée, puis l'épaisseur de la couche de diffusion augmente.

Les deux caractéristiques d'un voltammogramme sont le courant de pic (i_p) et le potentiel de pic (E_p).

Le courant de pic est donné par l'équation de SEVICK-RANDLES [9-10] :

$$i_p = K A n^{3/2} D^{1/2} V^{1/2} C$$

A : surface de l'électrode.

V : vitesse de balayage des potentiels.

K : coefficient numérique.

C : concentration du substrat.

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

D : coefficient de diffusion.

II.1.2. Chronoampérométrie (CA)

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode offre un intérêt particulier dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet aussi, à l'aide des modèles théoriques, de mettre quantitativement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline [11]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [12].

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

avec:

i : Densité du courant appliquée (A/cm).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday(96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion(cm^2 / s).

C : Concentration(mol/l).

t : Temps(S).

La courbe courant-temps relative à la germination tridimensionnelle (Figure II.2) comprend trois zones distinctes [13-14].

Zone1: Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation.

Zone2: Correspond à la croissance des germes ainsi formés.

Zone3: fait état de la diffusion des ions dans la solution et traduit l'étape limite de la réaction de croissance des germes.

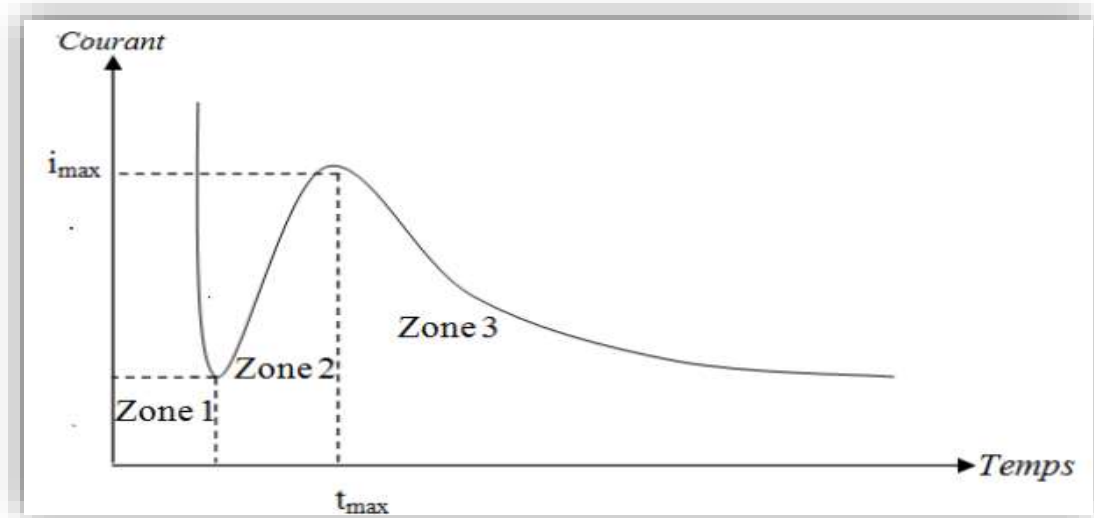


Figure II.2. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle[15].

II.1.3. Impédance

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en terme de circuits électriques équivalents. Ces «circuits» ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. À partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents[16].

II.1.3.1. Principe de la méthode

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique réponde à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E.\sin (\omega t)$$

Et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I.\sin (\omega t + \varphi)$$

Où:

φ : angle de phase ; ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z = e / i$$

Le modèle de Randles [17-18] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

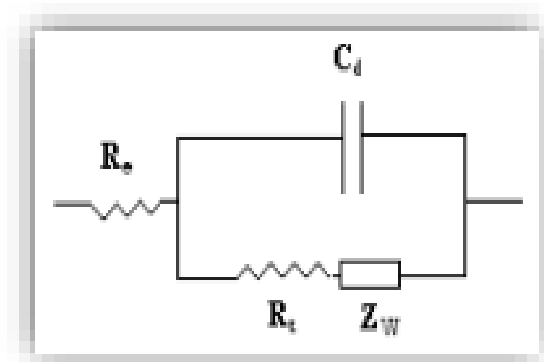


Figure II.3. Circuit électrique équivalent de Randles.

Ce circuit comprend :

R_e : résistance de l'électrolyte.

R_t : résistance de transfert de charge.

C_d : capacité de la double couche.

Z_w : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la (figure II.4).

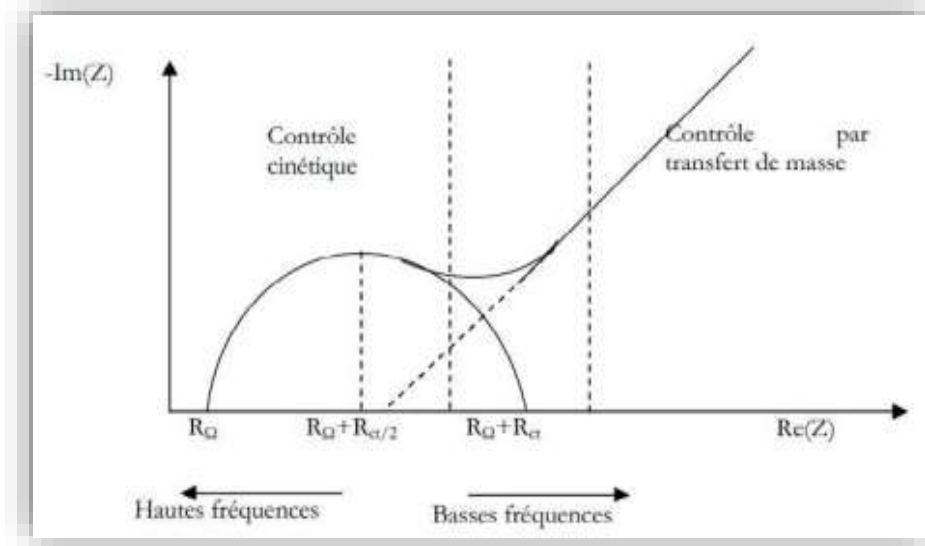


Figure II.4. Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_{Ω}). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_{\Omega} + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_{Ω}) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_t) [19].

La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

II.1.3.2. Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

- ❖ La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.

- ❖ Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvrent un champ d'application vaste tel que:

- a) La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs...) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques[20].

II.2. Conditions Expérimentales

II.2.1. Montage et appareillage électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées par un appareil Voltalab PGZ 301 piloté par un logiciel volta mastère 4 dans un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGZ 301. La cellule est en verre d'une capacité de 40 ml à trois électrodes. Cette cellule a été munie d'un couvercle en élastomère à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes. Le montage expérimental du système électrochimique est représenté sur la (figure II.5).

II.2.2. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes:

- a) **Electrode de travail (ET):** qui est un fil d'or, pour l'étude cinétique d'une surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$.
- b) **Electrode auxiliaire (contre électrode EC):** qui est un fil de platine.
- c) **Electrode de référence (ER):** à calomel saturé.

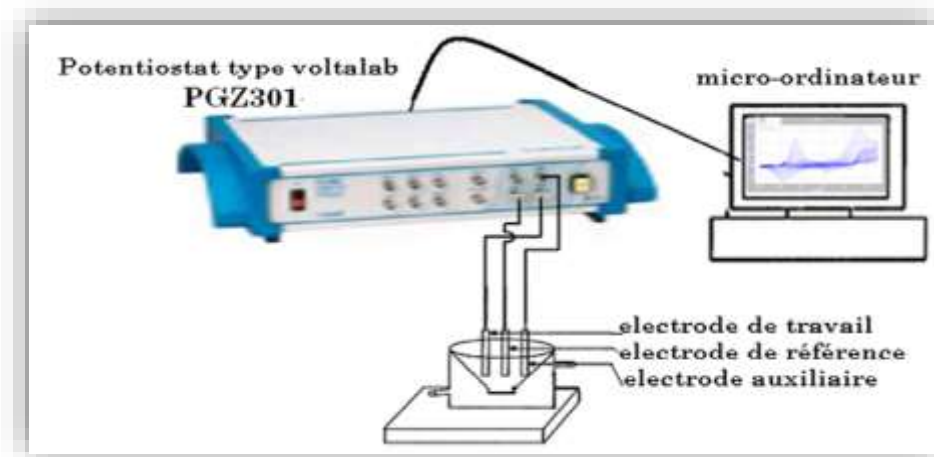


Figure II.5. Schéma de montage expérimental du système électrochimique.

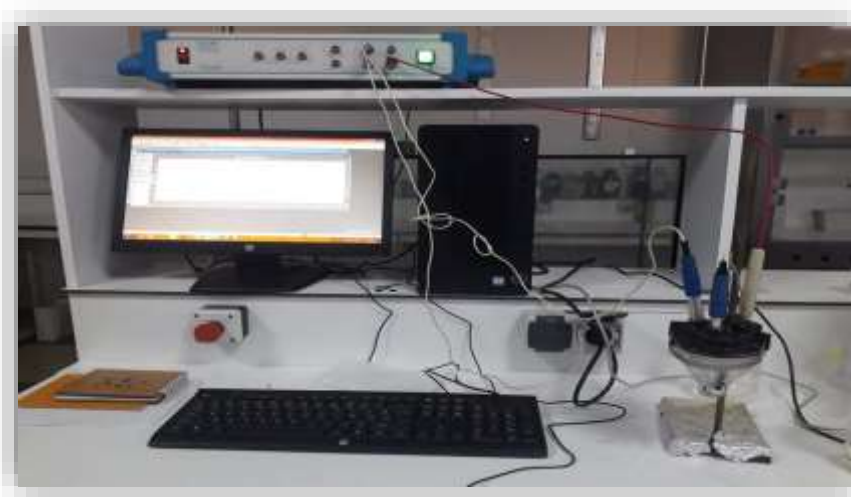


Figure II.6. Photo de montage expérimental du système électrochimique.

II.2.3. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont :

- ❖ Chlorure de cuivre (CuCl_2).
- ❖ Chlorure d'étain (SnCl_2).
- ❖ Chlorure de potassium (KCl).
- ❖ Hydroxyde de SODIUM (NaOH).
- ❖ Acide hydrochlorique (HCl).
- ❖ Acide sulfurique (H_2SO_4).
- ❖ Aniline.
- ❖ Eau distillée (H_2O).

Références et bibliographiques

- [1] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall, I. balberg, J. Appl. Phys.69(1991) 6728-6730.
- [2] B. Bouzidi, Mémoire de magister « dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces », Université de Ferhat Abbas – Setif 1.
- [3] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1997) 292-294.
- [4] M. Bouaoud, Mémoire de magister « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2014).
- [5]. M.R Meena,, and V. Sethi,. Antimicrobial activity of essential oils from spices.Journalof Food Science Technology, 31: 68-70 (1994).
- [6] S. Lankiang, Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et évaluation électro catalytique de catalyseurs pluri métalliques pour la cathode de la pile à combustible », Université de poitiers (2016).
- [7] Ela, M.A., El-Shaer, N.S. and Ghanem N.B. Antimicrobial evaluation and chromatographic analysis of some essential and fixed oils. Pharmazie, 51: 993-995.
- [8] L. Lamiri, Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques des films de copolymères issus du : bi thiophène et méthyle-2furanne », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2017).
- [9] ANDER , TALLEC, « électrochimie organique synthèse et mécanismes » ; ED Masson (1985), 59-63,77 et80.
- [10] Allen J. BARD et Larry R .FAULKNER, Electrochimie Principes, méthodes et applications ;MASSON (1983), 241-247.
- [11] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [12] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications". Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [13] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta.50 (2005) 2047.
- [14] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochem. Acta.51 (2005) 1941.

- [15] S. Zouggar & A. Fourar, Mémoire de master «Elaboration des couches minces de ZnO modifiées par Mn, Ni, Cu et étude de leur activité électro catalytique », Université de A. MIRA - Bejaïa (2016).
- [16] BENTRIA A.Djebbar & DJEDIDI A.Hakim, « Mémoire du master, Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/polymère/métal », Université KasdiMerbah - Ouargia (2018), page 30.
- [17] M Saremi, E Mahallati Volume 32, Issue 12, (2002) Note AC-1, p.1.
- [18] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters dans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York; 15 (1989).
- [19] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry; 91(1987) 6663.
- [20] S. Larfaillou, Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide, Thèse de Doctorat, Université de Paris-saclay (2015) 193.

Chapitre III: Résultats et discussion

III. Étude électrochimique

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre " I " et les différentes techniques utilisées dans le chapitre précédent, cette partie présente les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

- ❖ Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre la technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère contenant des particules de métal.
- ❖ Dans la deuxième partie nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'incorporation de particules des métaux (Cu, Sn, alliage Cu-Sn) sur une électrode d'Or par voltammétrie cyclique et par Chronoampérométrie ainsi que l'effet de certains paramètres tel que le nombre de cycles, la concentration de la solution, le pH du milieu de l'électrodéposition, la vitesse de balayage et le potentiel imposé.
- ❖ Dans la troisième partie, nous montrons une étude d'incorporation de monomère aniline sur une électrode d'Or par voltammétrie cyclique et Chronoampérométrie et l'effet du potentiel imposé.
- ❖ Dans la dernière partie, nous dévoilons les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'incorporation de particules des métaux (Cu, Sn, alliage Cu-Sn) dans le film de polyaniline par voltammétrie cyclique et par Chronoampérométrie et l'effet de certains paramètres tel que la durée de l'électropolymérisation de monomère aniline et la durée de trempage

III.1. Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polyaniline contenant des particules des métaux (Cu, Sn, alliage Cu-Sn)

Pour préparer une électrode modifiée par un film polymérique contenant des métaux (Cu, Sn) nous suivons la méthode d'immersion de l'électrode modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10^{-2} M en CuCl_2 et SnCl_2 suivi d'une oxydation électrochimique.

III.2. Electrodéposition d'étain sur une électrode d'or

III.2.1. Essai à blanc

Avant de commencer l'étude électrochimique **d'étain** sur le substrat, nous avons utilisé tout d'abord par voltammétrie cyclique une solution de 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) sans espèce électro active [chlorure **d'étain**(SnCl_2)] qui s'appelle **un essai à blanc** et ce pour confirmer que la réponse électrochimique obtenue vient de l'espèce électro active [cuivre / étain (CuSn)].

On plonge l'électrode de travail (Or) dans une cellule à trois électrodes qui contient juste le sel support (KCl) et on fait une étude par voltammétrie cyclique. La courbe obtenue est présentée sur la (figure III.1).

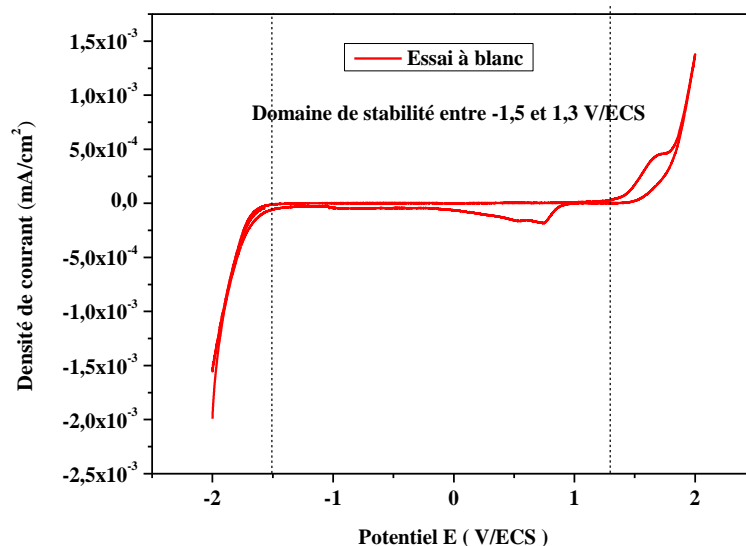
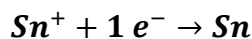
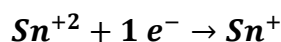


Figure III.1. Courbe de voltammétrie cyclique sur une électrode d'or ($S=0,07\text{cm}^2$) pour 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) à vitesse de balayage $V=100\text{ mV/s}$.

D'après la courbe présentée sur la (figure III.1), nous voyons un domaine de stabilité de potentiel comprise entre $[-1,5\text{ et }1,3\text{ V/ECS}]$.

III.2.2. Voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique **d'étain** a été étudié sur une électrode d'Or d'une surface égale à $0,07\text{ cm}^2$ par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M en chlorure **d'étain** (SnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support. La courbe (figure III.2) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre $[-1,4\text{ et }0,6\text{ V/ECS}]$. Elle est caractérisée par la présence d'un pic de réduction au voisinage de $0,5\text{ V/ECS}$ correspondant à la réduction **d'étain** (+II) en **étain** (+I) puis un deuxième pic vers $-1,2\text{ V/ECS}$ qui est attribué à la réduction **d'étain** (+I) en **étain** métallique suivant la réaction:



Au balayage retour, nous observons un pic d'oxydation au voisinage de -0,3 V/ECS correspondant à l'oxydation **d'étain** en **étain** (+I) et un pic au voisinage de 0 V/ECS qui correspond à l'oxydation **d'étain** (+I) en **étain** (+II) suivant la réaction:

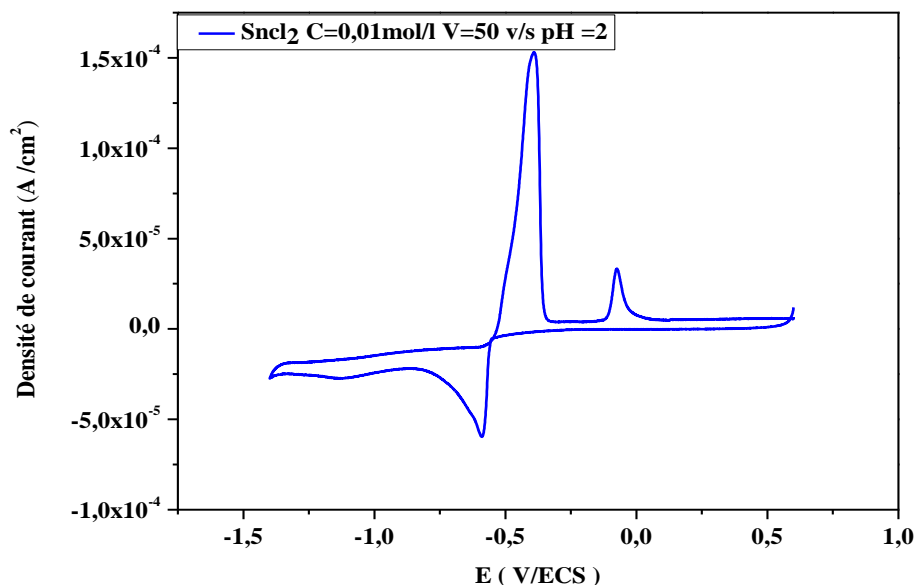


Figure III.2. Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain tracée sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en SnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl .

III.2.2.1. Effet du nombre de cycle sur la quantité d'étain formée

Dans cette partie nous avons suivi l'effet de cyclage sur le comportement électrochimique **d'étain** sur une électrode d'or par voltammétrie cyclique dans la même solution aqueuse ($0,01 \text{ M}$ en SnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl). L'évolution de la quantité **d'étain** formée en fonction du nombre de cycle est présentée sur la (figure III.3).

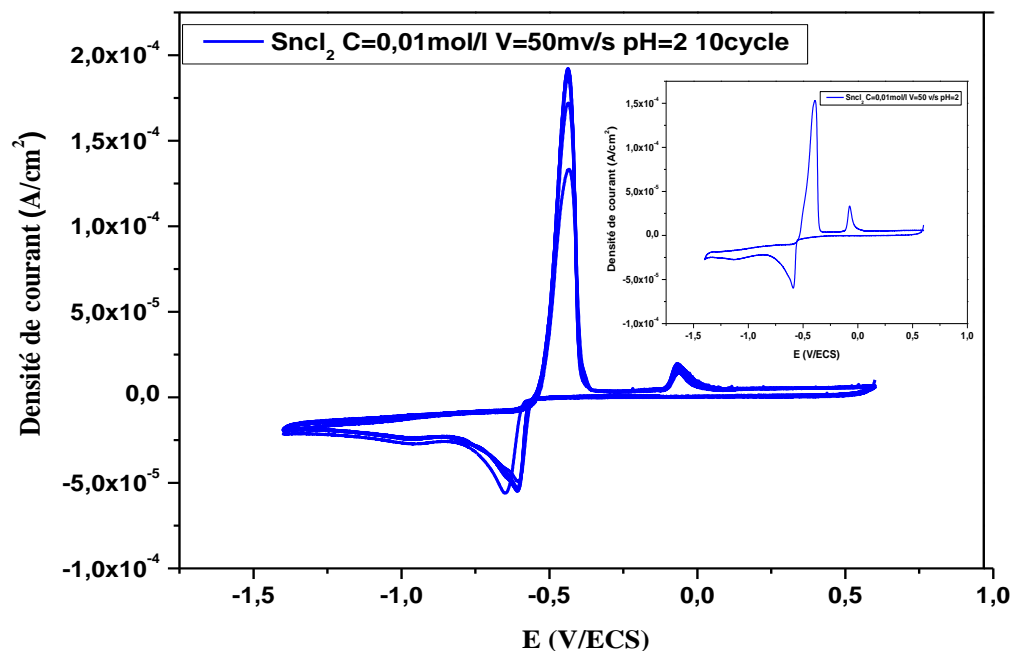


Figure III.3. Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain par des balayages successifs sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en SnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à $V=100 \text{ mV/s}$.

La courbe (figure III.3) présente le balayage successif de la voltammétrie cyclique d'étain sur une gamme de potentiel comprise entre $[-1,4 \text{ et } 0,6 \text{ V/ECS}]$. On voit l'apparition de deux pics d'oxydation et deux pics de réductions sur la courbe qui sont déjà expliqués.

L'augmentation continue de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film d'étain (Sn) déposé à la surface de l'électrode.

III.2.2.2. Effet de la concentration de la solution sur la quantité de (Sn) formée

Dans cette partie, différentes concentrations ($25 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} M) ont été étudiées pour voir leurs effets sur le comportement électrochimique du (SnCl_2). Sur la (figure III.4), nous présentons l'évolution de la quantité d'étain (Sn) formée en fonction de la concentration de la solution.

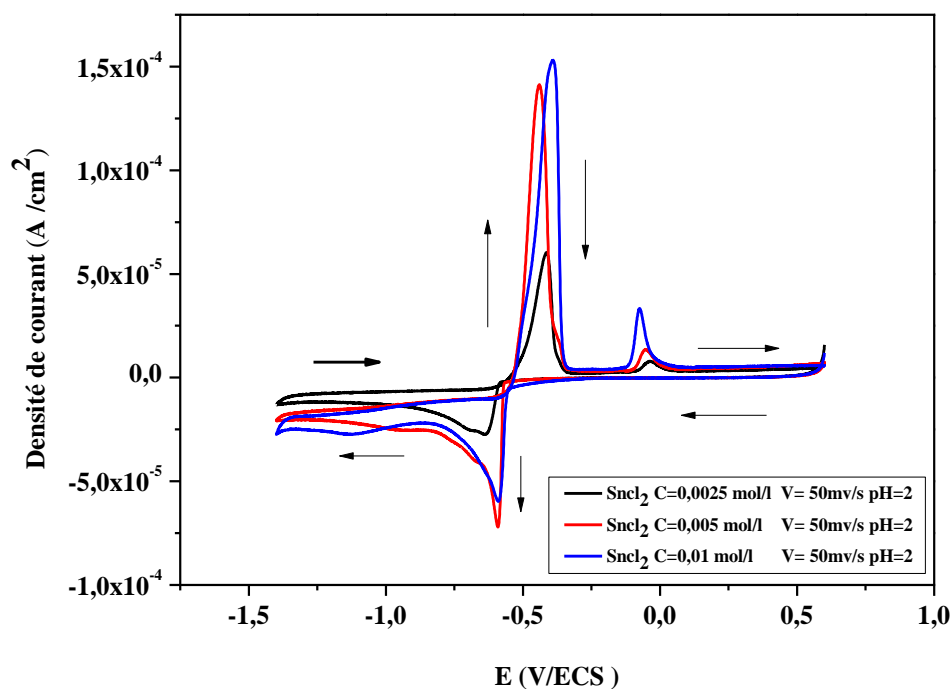


Figure III.4. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain (+II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 0.4 M en KCl et SnCl_2 de différentes concentrations: $25 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} M.

Les courbes (figure III.4) présentent la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre [-1.4 et 0,6 V/ECS]. Tous les voltammogrammes sont caractérisés par deux pics d'oxydation et deux pics de réduction avec des densités de courant différentes.

D'après les courbes on observe une augmentation de la quantité d'étain formée avec l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive (SnCl_2) puis se stabilise à 0,01 M. Ceci est expliqué par le fait que plus la concentration augmente plus la diffusion de l'espèce qui se dirige vers l'électrode est plus rapide donc la densité de courant augmente, c'est pourquoi la concentration 10^{-2} M a donné la meilleure réponse. Mais les pics d'oxydation et de réduction sont plus proche avec la concentration 0,01 M que 10^{-2} M donc la réaction est plus rapide avec une concentration de 0,01 M. Dans les étapes qui vont suivre la concentration sera fixé à 0,01M.

III.2.2.3. Effet du pH du milieu sur la quantité de (Sn) formée

Le comportement électrochimique de l'étain (+II) a été étudié sur une électrode d'Or par voltammétrie cyclique dans la même solution aqueuse à différents pH 2, 3 et 4 avec une concentration de 0,01 M. L'évolution de la quantité d'étain (SnCl_2) formée en fonction du pH du milieu est présentée sur la (figure III.5).

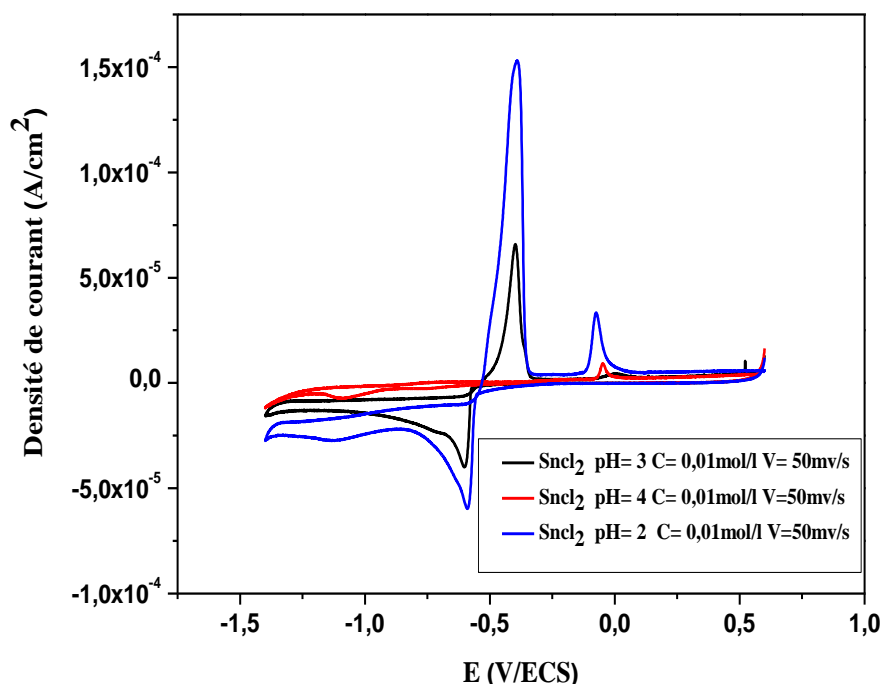


Figure III.5. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain (+II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-2} M en SnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents pH 2, 3 et 4.

La figure (III.5) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre $[-1.5 \text{ et } 0,6 \text{ V/ECS}]$. Nous remarquons que plus le pH diminue plus la hauteur de pic augmente.

A base du diagramme de **POURBAIX** de l'étain, il est clair que l'étain se dépose en milieu très acide donc l'intervalle de pH se situe entre [2 ou 4]. La meilleure réponse obtenue dans notre cas est avec un pH de 2.

III.2.2.4. Effet de la vitesse de balayage sur la quantité (Sn) formée

Nous avons étudié dans cette partie l'effet des vitesses de balayage (20,30, 50,70 et 100 mV/s) sur le comportement électrochimique d'étain (+II) dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M d'étain (SnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl). L'évolution de la quantité d'étain (SnCl_2) formée en fonction de la vitesse est présentée sur la (figure III.6).

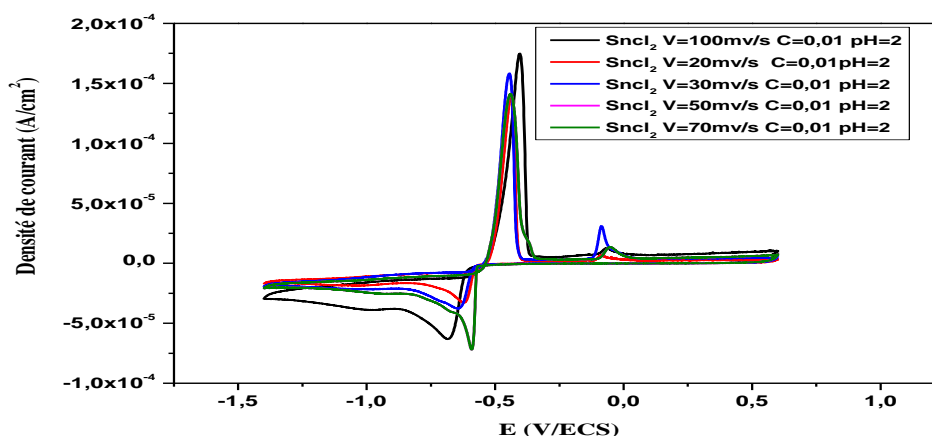


Figure III.6. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction d'étain (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 0,01 M en SnCl_2 et 0,4 M en KCl, pH 2, à différentes vitesses de balayage : (20,30, 50,70 et 100 mV/s).

Sur la (figure III.6) on remarque que la quantité maximale a été obtenue pour une vitesse de balayage de 100 mV/s. Ceci est expliqué par le fait que plus la vitesse de balayage augmente plus la diffusion des espèces qui se dirigent vers l'électrode est plus rapide, alors que lorsque la vitesse de balayage est plus lente la diffusion est plus lente.

Afin d'étudier la cinétique des réactions d'étain nous avons tracé les courbes de densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage. Les valeurs de différentes densités de courant des pics (i_{pc}) analysés sont portées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Valeurs de i_{pc} à différentes vitesses des balayages appliqués lors de l'électrodéposition.

Vitesse de balayage (mV/s)	20	50	70	100
i_{pc} (A/cm ²)	3.2308	7.0963	7.1658	6.3521
$V^{1/2}$ (mV/s)	4.47213	7,07106	8.3666	10

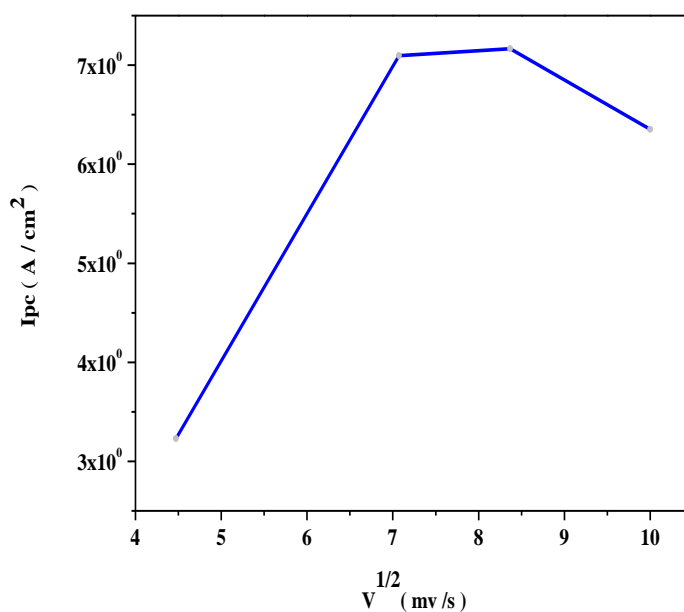


Figure III.7. Variation de densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

D'après la (figure III.7), on voit une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses du courant, donc le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.

III.2.3. Chronoampérométrie

Afin de confirmer le pic de formation de l'étain et étudié leur comportement électrochimique, nous avons utilisé la méthode de Chronoampérométrie. Le comportement électrochimique d'étain (+II) a été étudié sur une électrode d'Or de la surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$ par Chronoampérométrie dans une solution aqueuse contenant $0,01 \text{ M}$ en chlorure d'étain (SnCl_2) et $0,4 \text{ M}$ en chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support.

Le dépôt du film d'étain été obtenu à différents potentiels imposés : **-600**, **-650** et **-700** mV/ECS, dans une solution d'étain (+II) sur une électrode d'Or par Chronoampérométrie. L'évolution de la quantité d'étain (Sn) formée en fonction du potentiel imposé est présentée.

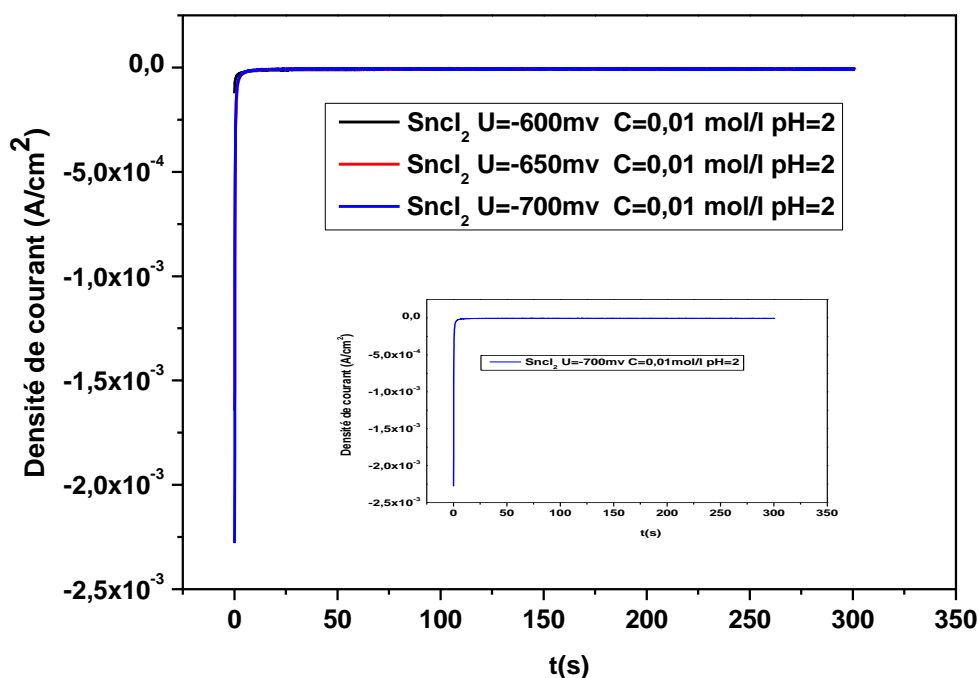


Figure III.8. Courbes de Chronoampérométrie d'électrodéposition d'étain (II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,01 M en SnCl_2 et 0,4 M en KCl à différents potentiels imposés : - 600, - 650 et - 700 mV/ECS.

Les courbes de Chronoampérométrie de l'électrodéposition d'étain (+II) montrent bien que la densité de courant augmente avec l'augmentation de potentiel imposé jusqu'à -700 mV/ECS puis une diminution de la densité de courant avec un potentiel imposé. La meilleure réponse est observée à potentiel -700 mV/ECS qui correspond au sommet du pic d'oxydation.

III.3. Electrodéposition de cuivre sur une électrode d'Or

III.3.1. Voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique du **cuivre** (+II) a été étudié sur une électrode d'or de la surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$ par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M en chlorure de **cuivre** (CuCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support.

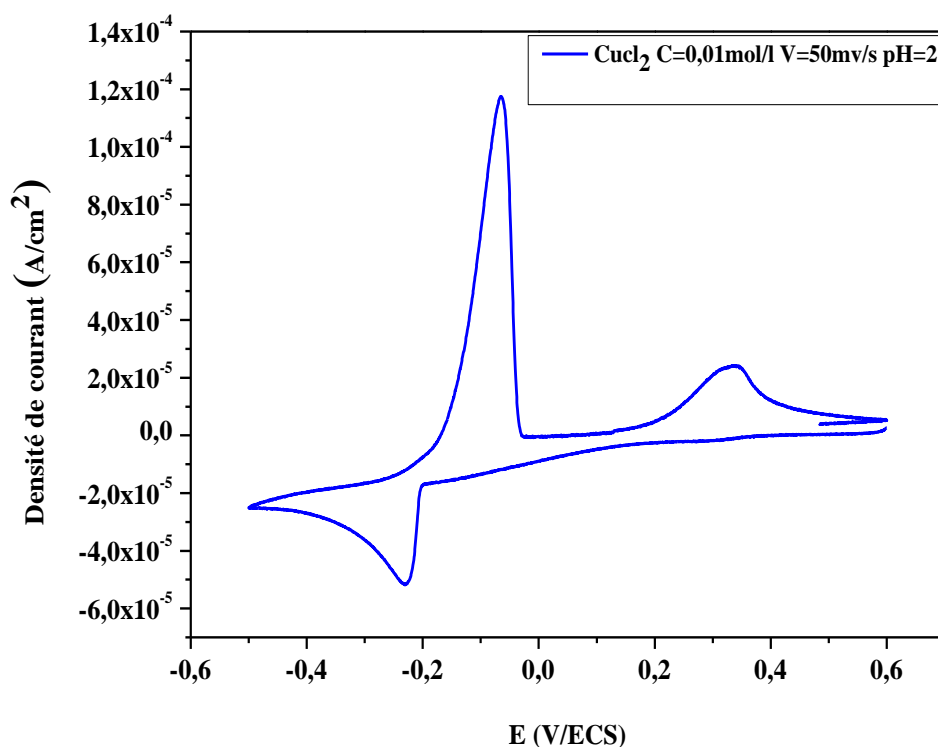


Figure III.9. Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracée sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en CuCl_2 et 0.4 M en KCl .

La courbe (figure III.9) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre $[-0,5 \text{ et } 0,6 \text{ V/ECS}]$. Elle est caractérisée par la présence d'un pic au voisinage de $-0,25 \text{ V/ECS}$ correspondant à la réduction de cuivre (+II) en cuivre métallique suivant la réaction:



Au balayage retour, on observe deux pics d'oxydation au voisinage de $-0,1$ et $0,25 \text{ V/ECS}$ qui correspondent à l'oxydation du **cuivre** en **cuivre** (+I) et à l'oxydation des ions de **cuivre** (+I) en **cuivre** (+II) respectivement suivant les réactions:



III.3.2.1. Effet du nombre de cycle sur la quantité du cuivre (Cu) formée

Dans cette partie nous avons suivi l'effet de cyclage sur le comportement électrochimique du cuivre (+II) sur une électrode d'Or par voltammétrie cyclique dans la même solution aqueuse

(0.01M en CuCl_2 et 0,4 M en KCl). L'évolution de la quantité de cuivre (Cu) formée en fonction du nombre de cycle est présentée sur la (figure III.10).

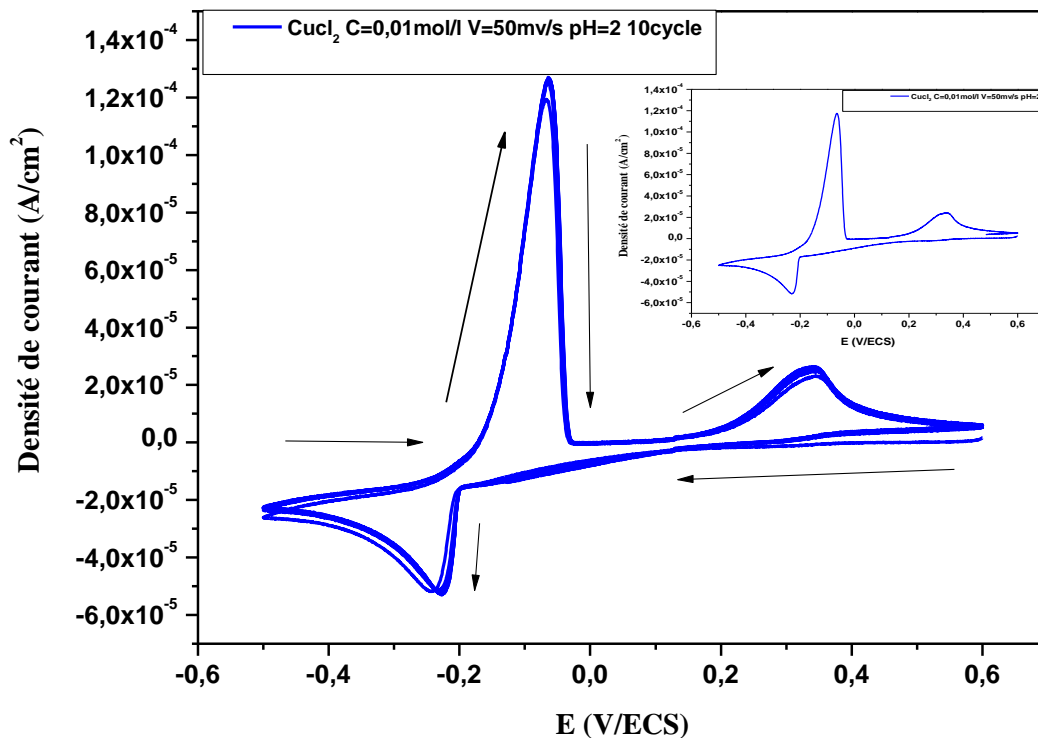


Figure III.10. Courbe de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) par des balayages successifs sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0.01 M en CuCl_2 et 0,4 M en KCl à $V=50 \text{ mV/s}$.

La courbe (figure III.10) présente le balayage successif de la voltammétrie cyclique du cuivre (+II) sur une gamme de potentiel comprise entre $[-0,5 \text{ et } 0,6 \text{ V/ECS}]$. L'augmentation continue de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction sans aucun déplacement s'explique par la croissance du film de **cuivre** déposé à la surface de l'électrode.

III.3.2.2. Effet de la concentration de la solution sur la quantité du cuivre (Cu) formée

Dans cette partie, différentes concentrations (10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} M) ont été étudiées pour voir leurs effets sur le comportement électrochimique du **chlorure de cuivre** (CuCl_2). Sur la (figure III.11), nous présentons l'évolution de la quantité du cuivre (Cu) formée en fonction de la concentration de la solution.

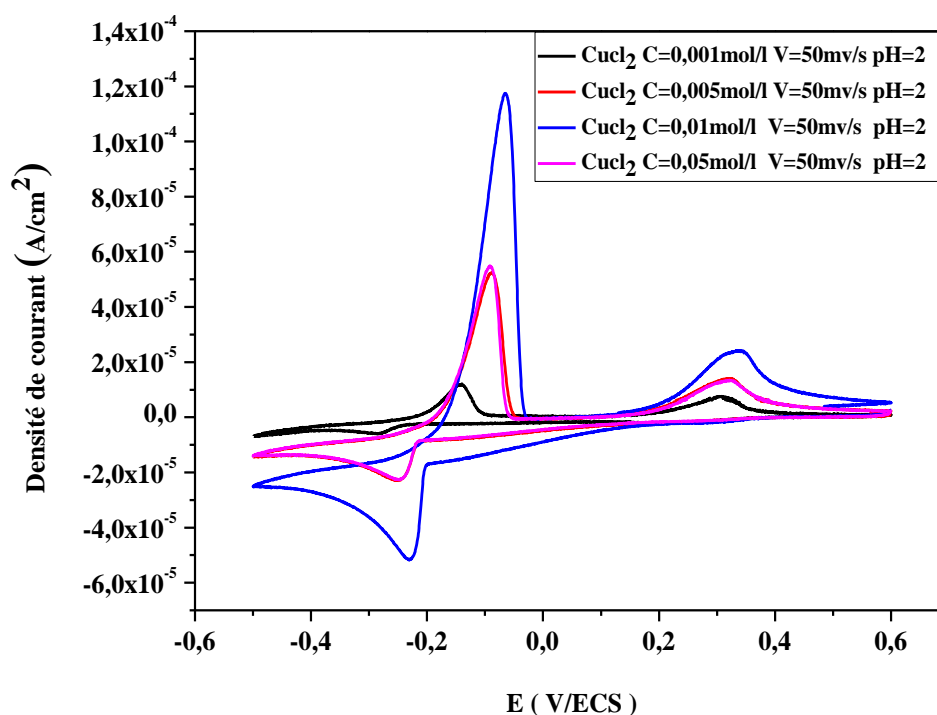


Figure III.11. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracées sur une électrode d'Or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 0.4 M en KCl et CuCl_2 de différentes concentrations: 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} M.

D'après les courbes on observe une augmentation des pics d'oxydation et de réduction en fonction de l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive CuCl_2 jusqu'à 10^{-2} M puis diminue après cette concentration. Ceci est expliqué par le fait que plus la concentration augmente plus la diffusion de l'espèce qui se dirige vers l'électrode est plus rapide, alors que si la concentration dépasse 10^{-2} M le transfert de charge devient plus lent à cause de l'encombrement des ions à l'électrode qui explique la diminution des pics à $5 \cdot 10^{-2}$ M. Donc la concentration 10^{-2} M a donné la meilleure réponse. Dans les étapes qui vont suivre la concentration sera fixée à 10^{-2} M

III.3.2.3. Effet du pH du milieu sur la quantité du cuivre (Cu) formée

Le comportement électrochimique du cuivre (+II) a été étudié sur une électrode d'Or par voltammétrie cyclique dans la même solution aqueuse à différents pH 2, 3, 4, 5 et 6. L'évolution de la quantité **du chlorure de cuivre** formée en fonction du pH du milieu est présentée sur la (figure III.12).

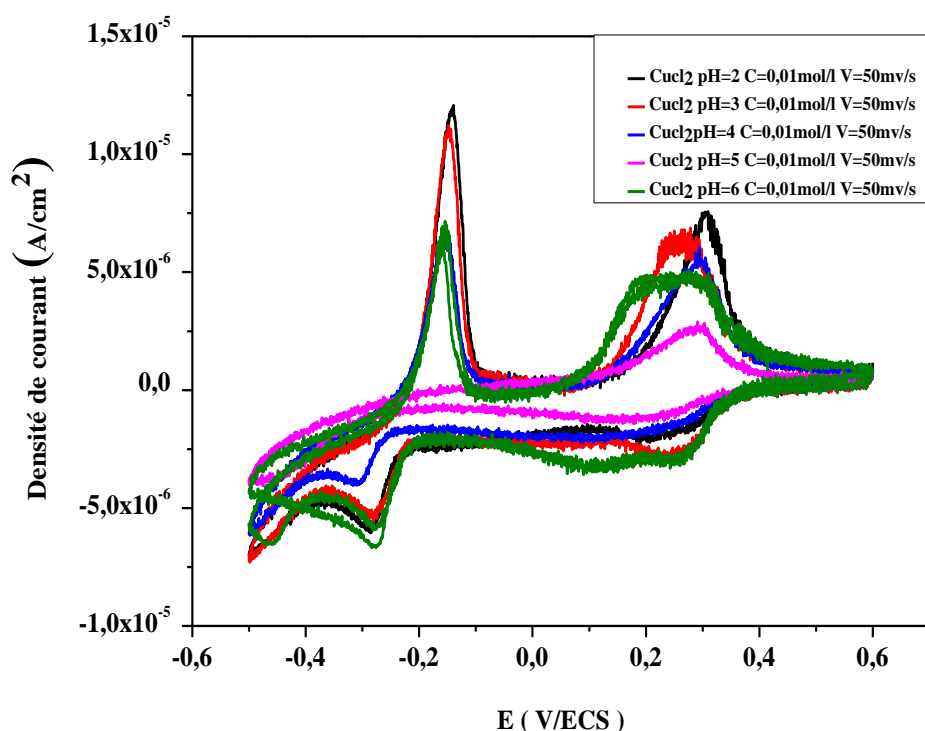


Figure III.12. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-2} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents pH 2, 3, 4, 5 et 6.

La (figure III.12) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre $[-0.5 \text{ et } 0.6 \text{ V/ECS}]$. En général, l'allure de la courbe ne change pas trop en fonction du pH. On remarque que plus le pH diminue plus la densité des pics augmente, qui est en concordance avec la littérature, en plus les métaux sont mieux déposés en milieu acide, plus le milieu est basique plus on forme plutôt les oxydes que les métaux. Donc le meilleur pH trouvé est 2.

III.3.2.4. Effet de la vitesse de balayage sur la quantité du cuivre (Cu) formée

Nous avons étudié dans cette partie l'effet des vitesses de balayage (**20,50,70 et 100 mV/s**) sur le comportement électrochimique du cuivre (+II) dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M en chlorure de cuivre (CuCl_2) et $0,4 \text{ M}$ en chlorure de potassium (KCl). L'évolution de la quantité du **cuivre** formée en fonction de la vitesse est présentée sur la (figure III.13).

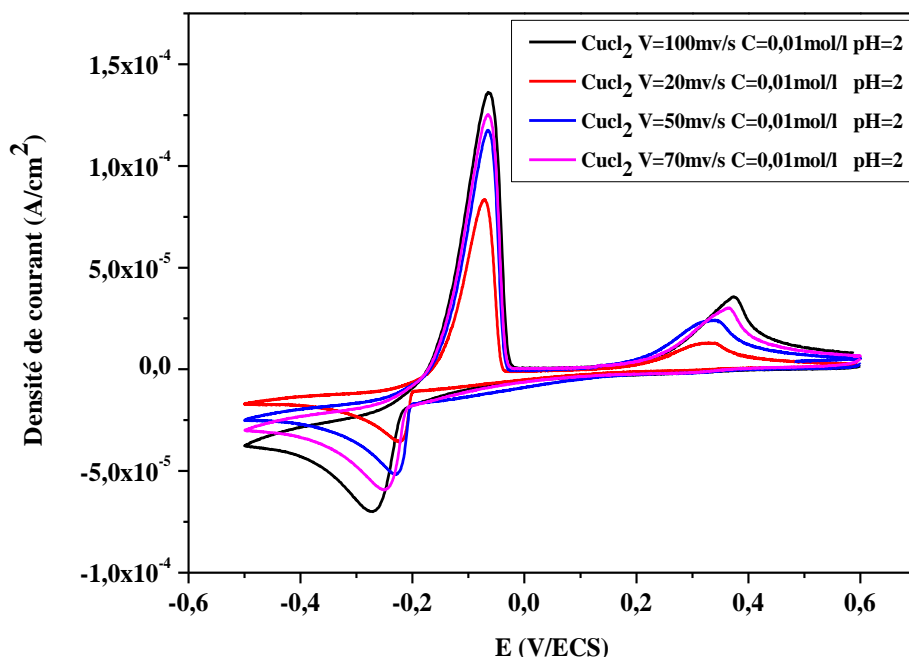


Figure III.13. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du cuivre (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-2} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différentes vitesses de balayage : **20, 50, 70 et 100 mV/s.**

Sur la (figure III.13) on remarque que la quantité maximale a été obtenue pour une vitesse de balayage de 100 mV/s . Ceci est expliqué par le fait que plus la vitesse de balayage augmente plus la diffusion des espèces qui se dirigent vers l'électrode est plus rapide, alors que lorsque la vitesse de balayage est plus lente la diffusion est plus lente.

Afin d'étudier la cinétique des réactions de cuivre nous avons tracé les courbes de densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage. Les valeurs de différentes densités de courant des pics (i_{pc}) analysés sont portées dans le (tableau III.2).

Tableau III.2. Valeurs de (i_{pc}) à différentes vitesses des balayages appliqués lors de l'électrodéposition de cuivre (+II).

Vitesse de balayage (mV/s)	20	50	70	100
i_{pc} (A/cm ²)	3,4962	5,1718	5,9014	7,01909
$V^{1/2}$ (mV/s)	4,47213	7,07106	8,3666	10

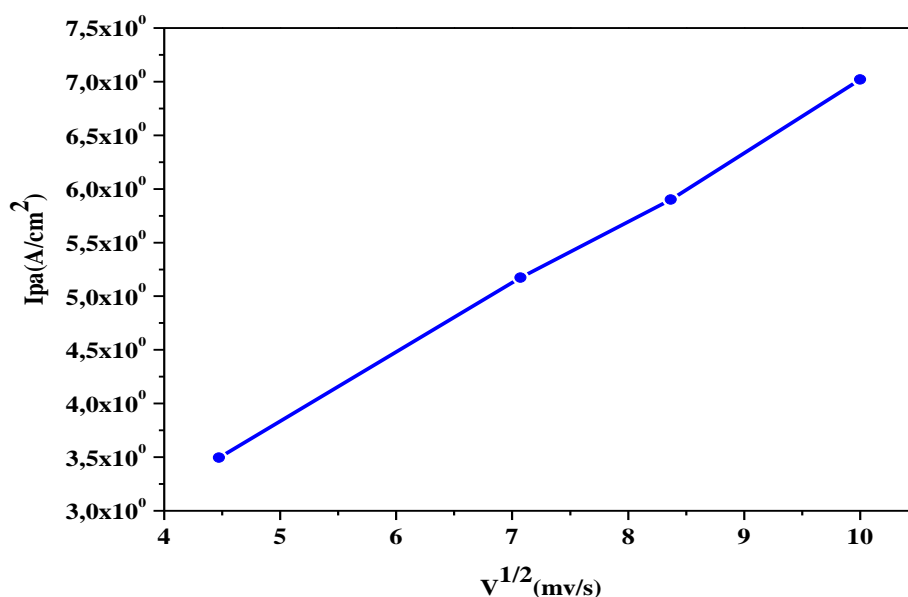


Figure III.14. Variation de densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

D'après la (figure III.14) on voit un droit qui ne passe pas par l'origine indique que le processus est un transfert de charge.

III.3.3. Chronoampérométrie

Le comportement électrochimique du cuivre (+II) a été étudié sur une électrode d'Or de la surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$ par Chronoampérométrie dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M en chlorure de cuivre (CuCl_2) et $0,4 \text{ M}$ en chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support. Le dépôt du film **du chlorure de cuivre** a été obtenu à potentiel imposé à -200 mV/ECS . La (figure III.15) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de temps comprise entre [0 et 300 s].

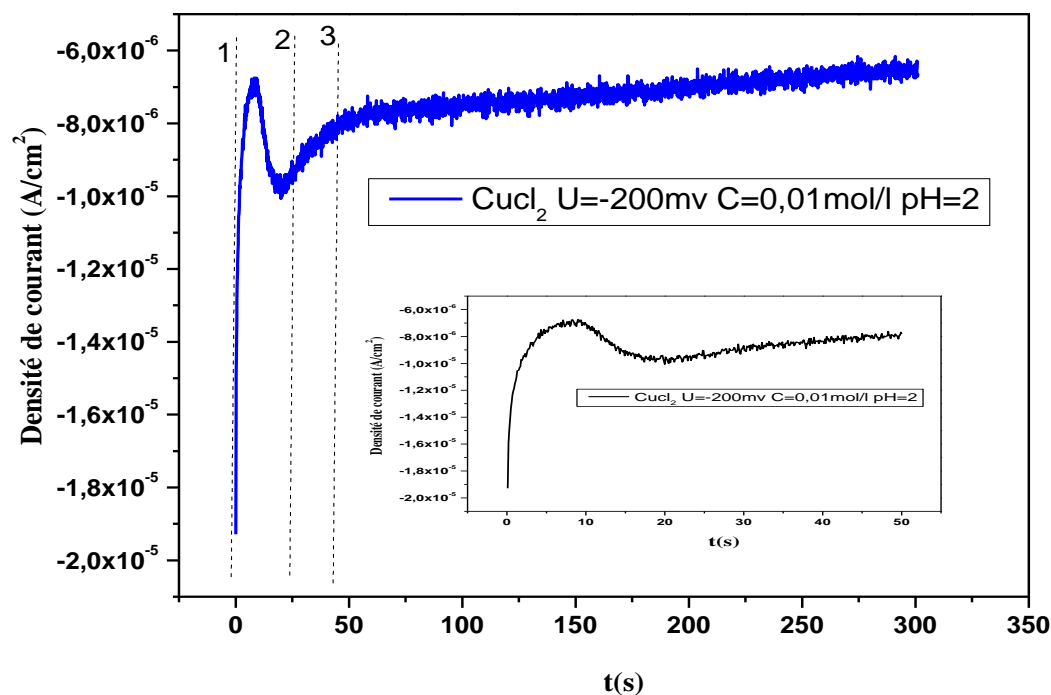


Figure III.15. Courbe de Chronoampérométrie d'électrodéposition du cuivre (+II) tracée sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en CuCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl .

La courbe de densité du courant en fonction de temps pour l'électrodéposition du cuivre (+II) comprend trois zones distinctes [figure (III.15)]:

Zone I : dans ce domaine on voit une diminution de la densité de courant dans la durée de temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : dans celui-ci on constate une forte augmentation de la densité de courant qui se traduit par la croissance des germes de cuivre sur la surface de l'électrode d'Or.

Zone III : on voit une diminution puis stabilisation de la densité de courant qui montre que le Cuivre a formé une couche épaisse et par conséquent une saturation de substrat.

III.3.3.1. Effet du potentiel imposé sur la quantité du cuivre (Cu) formée

Le dépôt du film **du cuivre** a été obtenu à différents potentiels imposés : -200 , -250 et -300 mV/ECS, dans une solution de cuivre (+II) sur une électrode d'Or par Chronoampérométrie. L'évolution de la quantité du cuivre formée en fonction du potentiel imposé est présentée sur la (figure III.16).

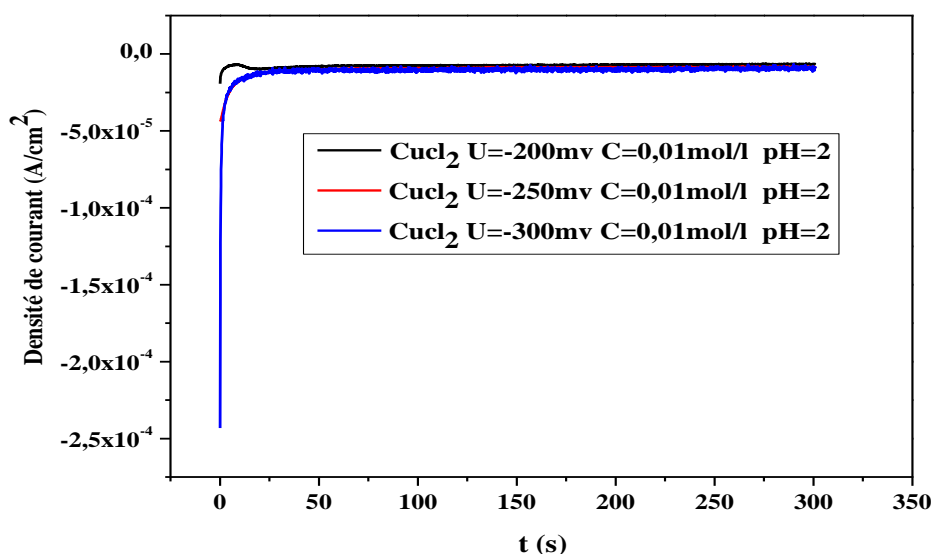


Figure III.16. Courbes de Chronoampérométrie d'électrodéposition du cuivre (II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en $CuCl_2$ et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents potentiels imposés : **-200, -250 et -300 mV/ECS.**

Les courbes de Chronoampérométrie de l'électrodéposition du cuivre (+II) montrent bien que la densité de courant augmente avec l'augmentation de potentiel imposé jusqu'à -200 mV/ECS . La meilleure réponse est observée à potentiel -200 mV/ECS qui correspondent au sommet du pic d'oxydation. Dans les étapes qui vont suivre le potentiel imposé sera fixé à -200 mV/ECS .

III.4. Électropolymérisation du monomère aniline

III.4.1. Voltammétrie cyclique

L'étude électrochimique du monomère aniline a été effectuée sur une électrode d'Or de la surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$ par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 5 ml en monomère aniline (C_6H_5N) et $0,5 \text{ M}$ en sulfate de sodium (Na_2SO_4) comme électrolyte support et 1 M en acide sulfurique (H_2SO_4). La (figure III.17) présente l'enregistrement successif de la voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 50 mV/s .

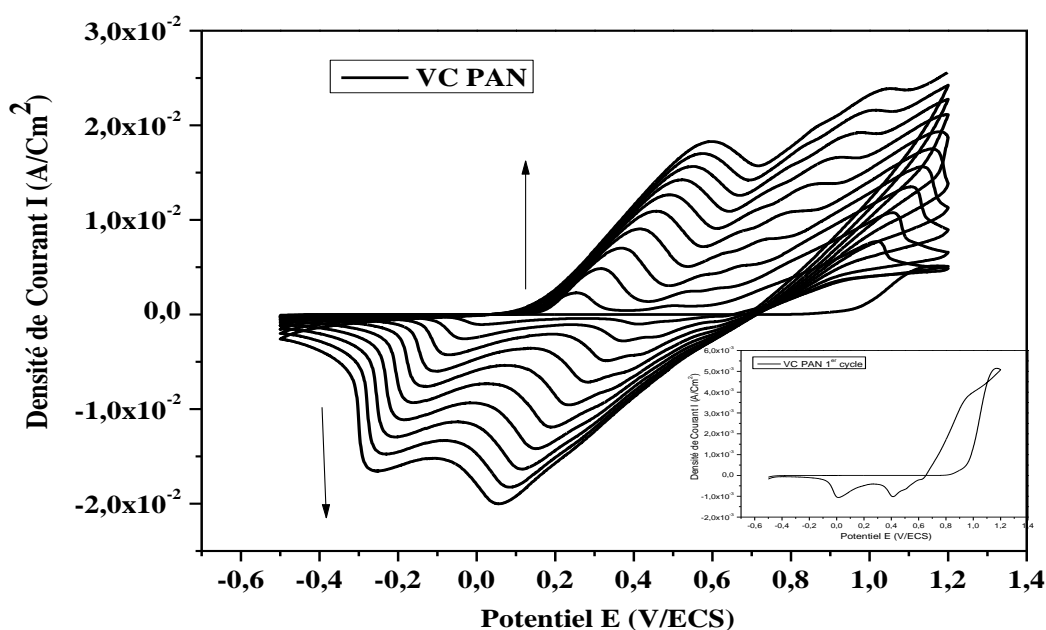


Figure III.17. Courbe de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation de monomère par des balayages successifs (10 cycles) sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à $v=50 \text{ mV/s}$.

La (figure III.17) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre [-0,5 et 1,2 V/ECS]. Elle est caractérisée par la présence de deux vagues d'oxydation au voisinage de [0,6 V/ECS] et [1,2 V/ECS] qui correspondent à l'oxydation de monomère en radical cation. Au balayage retour on observe deux vagues au voisinage de [-0,3 V/ECS] et [0,1 V/ECS] qui correspondent à la réduction radical cation en bimère. L'augmentation continue de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de polymère déposé à la surface de l'électrode d'Or.

III.5. Electrodeposition de l'alliage (Cu/Sn) sur l'Or

III.5.1. Voltammétrie cyclique de l'alliage (Cu/Sn) sur l'Or

Dans cette étude nous voulons déposer l'alliage Cuivre/Etain sur l'électrode d'Or, nous avons donc préparé une solution contenant les deux espèces électro actives en même temps avec un pourcentage molaire (Cu/Sn, 50/50). Ensuite nous avons étudié le comportement électrochimique de l'alliage (Cu, Sn) sur l'Or par voltammétrie cyclique. Le voltammogramme obtenu est représenté sur la (figure III.18).

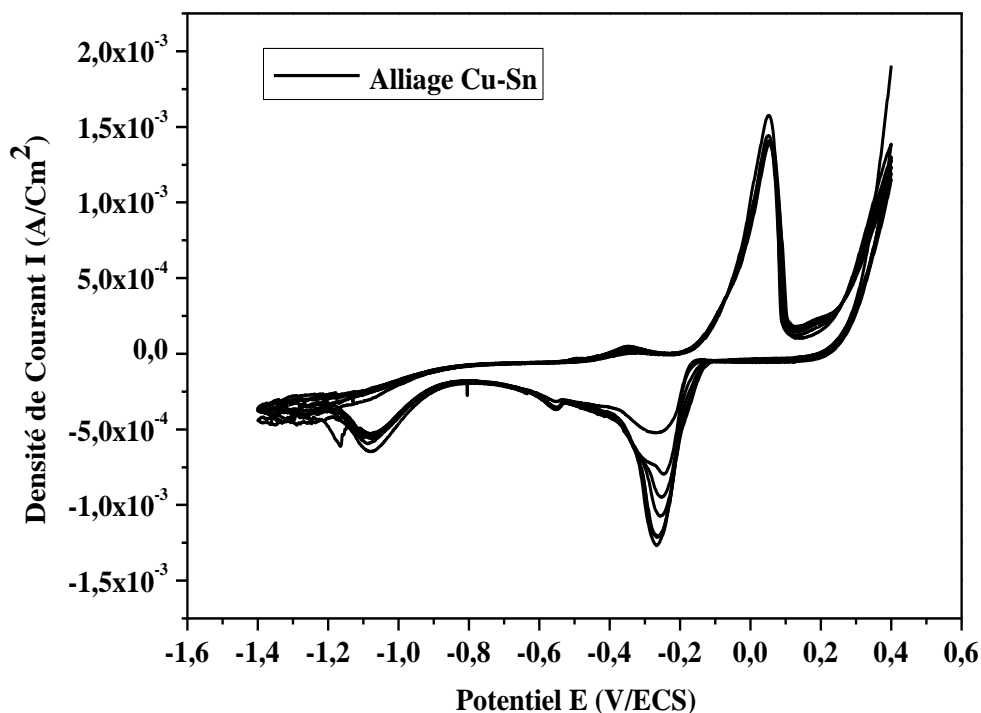


Figure III.18. Voltammétrie Cyclique d'une solution de l'alliage (Cu/Sn 50/50) KCl (0,4 M), $v=100$ mV/s, pH=2, balayage répétitifs (10 cycles).

D'après les courbes de voltammétrie cycliques montrées sur la (figure III.18) qui correspond à la variation du potentiel en fonction du courant, dans un intervalle de potentiel allant de -1,4 V/ECS à 0,4 V/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Sur la (figure III.18) on voit deux pics de réductions vers -0,25 et -1,1 V/ECS qui sont attribués probablement à la réduction du l'étain et de cuivre successivement. On voit ainsi un pic d'oxydation vers 0,078V/ECS qui est attribué probablement à l'oxydation de Cuivre et de l'étain.

En fonction de balayage successif nous remarquons une augmentation des pics d'oxydation et de réduction qui montre l'augmentation de la couche de l'alliage Cu/Sn.

III.6. Elaboration d'un matériau à base d'Or/PAN/Cu par deux méthodes et leur application dans l'électrocatalyse de réaction de réduction de l'hydrogène

Un électrode d'Or modifiée par le dépôt de film de polymère est plongée dans une solution de chlorure de cuivre 10^{-2} M pendant 2 ; 5 et 7 minutes pour permettre l'incorporation du cuivre (II) dans le film par interaction physique, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium exempte de cation Cu^{2+} par balayage de potentiel entre -1,4 et

-0,8 V/ECS (méthode indirecte), le pH de la solution égale à 2 (figure III.19.a). Le cuivre est ainsi déposé par la méthode directe en faisant une réduction directe de l'électrode Or/PAN dans une solution de CuCl_2 (méthode directe) (figure III.19.b). Enfin une application de ce matériau d'électrode à base d'Or/PAN/Cu a été faite pour catalyser la réaction de réduction de l'hydrogène (figure III.19.c).

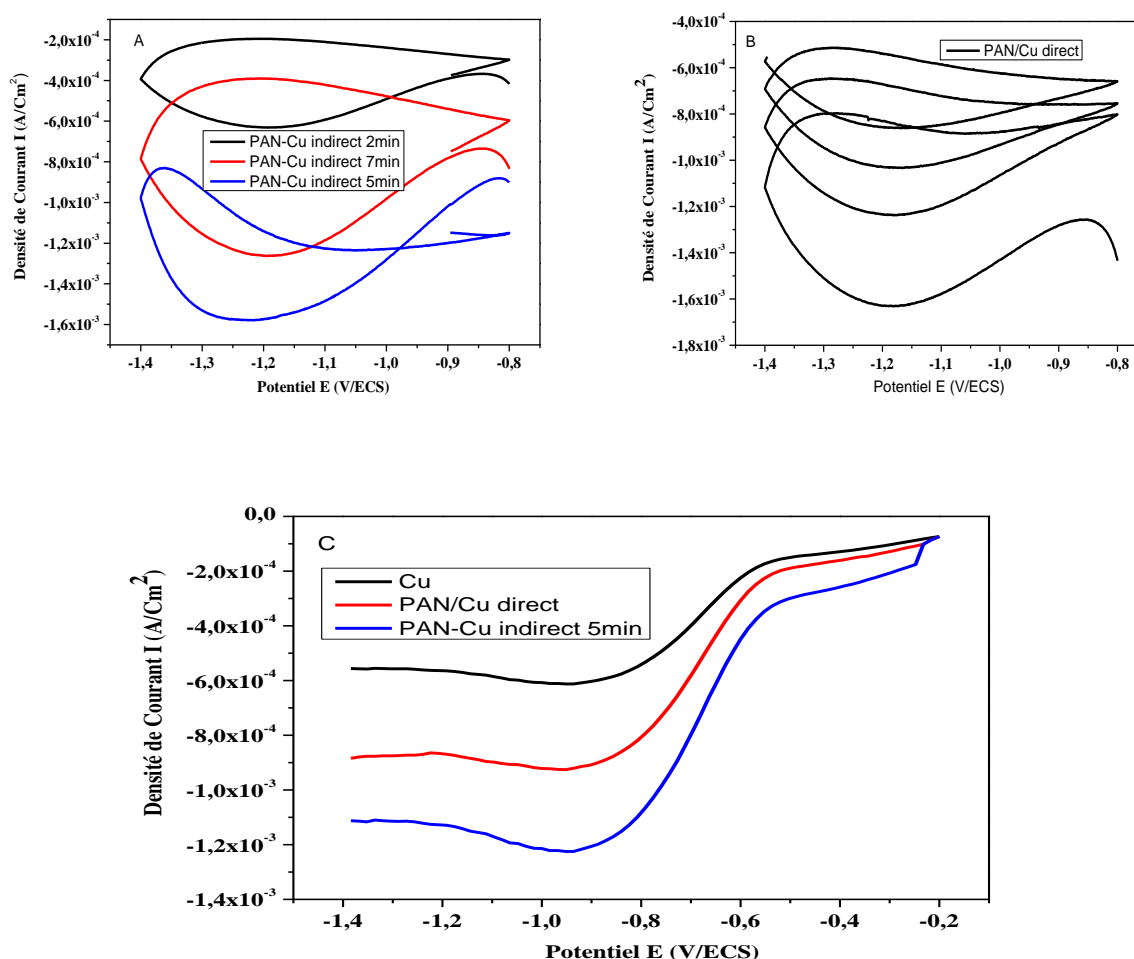


Figure III.19. voltammétrie cyclique de l'électrodéposition de Cu sur Or/polyaniline par méthode indirecte (A) et par méthode directe (B), courbe de polarisation de la réaction de réduction de l'hydrogène électrocatalysé par le cuivre (C).

Le voltammogramme de réduction du cuivre présente un large pic intense vers -1,2 V/ECS attribué à la réduction du cuivre (II) en cuivre métallique dans le film de polyaniline (figure III.19.A), d'après ce voltammogramme nous remarquons que plus le temps d'immersion de l'électrode Or/PAN augmente plus le nombre des ions de Cu (II) augmente plus la quantité de cuivre formée augmente plus la hauteur de pic augmente jusqu'à 5 min puis diminue pour une durée de temps de 7 min. Ceci est expliqué par le fait que tous les pores de PAN sont totalement

remplis par les ions de Cu (II) en 5 min, après ce temps les ions commencent à désorbés de la matrice de PAN par effet inverse est donc la densité de courant de pic diminuée.

Dans la (figure III.19.B) nous remarquons un pic de réduction de Cuivre (II) en cuivre métallique vers -1,2 V/ECS et une diminution de la densité des courants des pics en fonction de nombre de cycles. Nous remarquons ainsi un déplacement de pic de réduction aux valeurs les plus électro-négatives du cuivre déposé sur le PAN par rapport au cuivre déposé sur l'électrode d'Or, qui est expliqué peut être par l'effet semi-conducteur du PAN.

La (figure III.19.C) montre les courbes de voltammétrie linéaire de réduction de l'hydrogène électrocatalysé par le cuivre (Cu), les trois courbes commencent par la même valeur qui est -0,2 V/ECS qui représente le potentiel d'abandon (potentiel à courant nul), le balayage linéaire de potentiel entre -0,2 et -1,4 V/ECS donne des semis-plateaux de densité de courant différentes, l'électrode modifiée Or/PAN/Cu élaborée par la méthode directe a donné une meilleure densité de courant ($-9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) par rapport au cuivre nu ($-4,8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$), qui est due l'effet de la grande surface spécifique du PAN. L'électrode modifiée Or/PAN-Cu 5min élaborée par la méthode indirecte a donné une densité du courant ($-1,15 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$) plus grande que celle élaborée par la méthode directe, qui est due à la meilleure distribution du cuivre (Cu) dans les micropores de PAN qui a amélioré plus la conductivité électrique qui est confirmé par Impédance (partie qui suit), alors que dans la méthode directe le cuivre (Cu) est déposé comme film massique sur le PAN qui va cachet leurs propriétés.

III.7. Elaboration d'un matériau à base d'Or/PAN/Sn par deux méthodes et leur application dans l'électrocatalyse de réaction de réduction de l'hydrogène

Pour étudier l'incorporation des microparticules de l'étain (Sn) dans le film de polyaniline sur l'électrode d'Or, nous avons fait une réduction par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M de chlorure d'étain (SnCl_2) et $0,4 \text{ M}$ en KCl. Les résultats obtenus sont présentés dans la (figure III.20.A). L'étain est ainsi déposé sur PAN par la méthode directe (figure III.20.B). La (figure III.20.C) présente les courbes de polarisation de la réaction de réduction de l'hydrogène catalysée par l'étain (Sn).

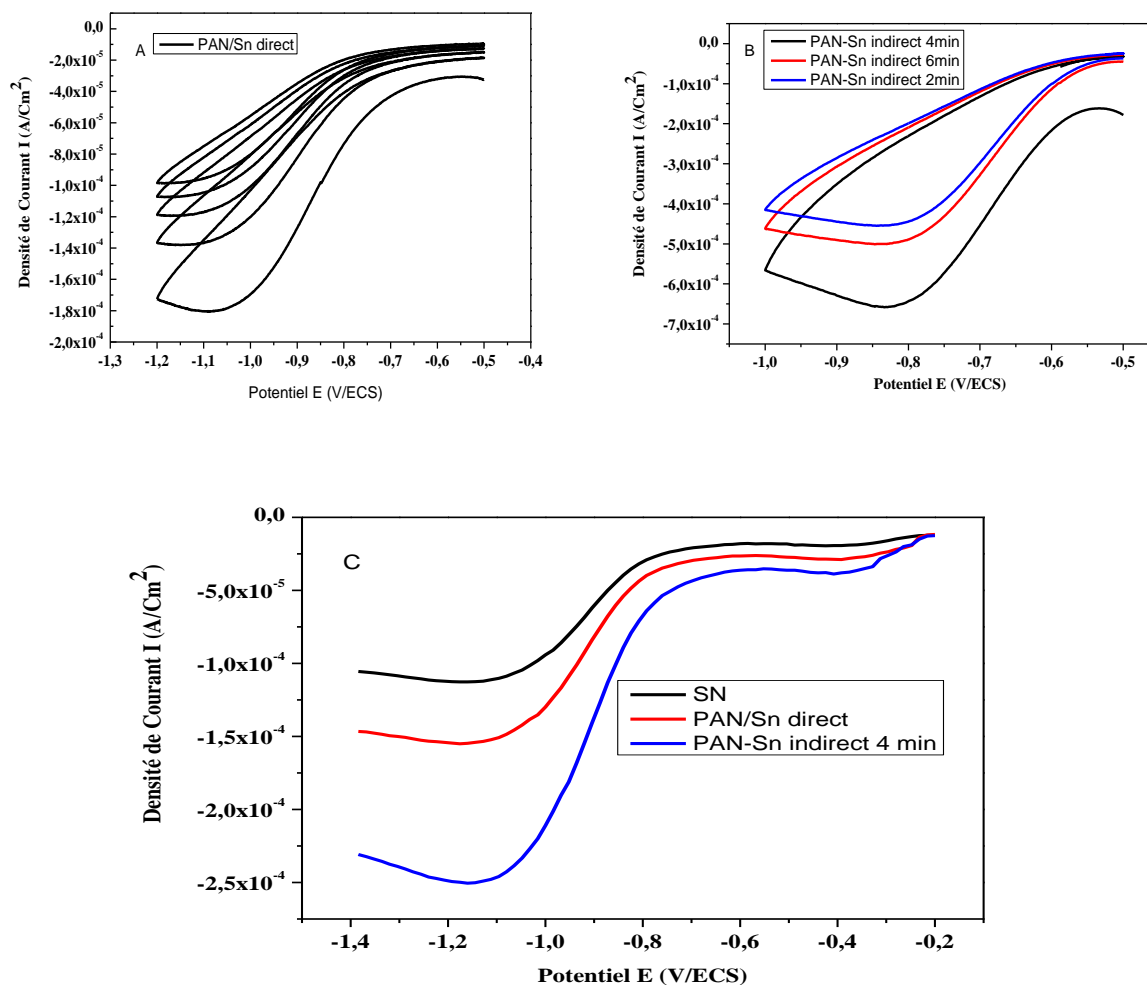


Figure III.20. Voltammétrie cyclique de l'électrodéposition de Sn sur Or/polyaniline par méthode directe (A) et par méthode indirecte (B), courbe de polarisation de la réaction de réduction de l'hydrogène électrocatalysé par l'étain (C).

Les voltammogrammes obtenus présentent un pic de réduction au voisinage de -1,05 V/ECS attribué à la réduction de l'étain (II) en étain métallique déposée en couche sur le PAN (Figure III.20.A), l'étain est ainsi déposé par la méthode indirecte pendant 2 ;4 et 6 min dans les pores de polymère, nous remarquons que le temps de 4 min a donné la meilleure réponse qui est attribué à la saturation des pores de PAN par le Sn. Ce résultat est confirmé par l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène qui a été réalisée par une voltammétrie linéaire entre [-0,2 V et -1,4 V/ECS] (figure III.20.C) qui a donné une meilleure densité de courant avec la méthode indirecte 4 min.

III.8. Elaboration d'un matériau à base d'Or/PAN/Cu-Sn par méthode indirecte et leur application dans l'électrocatalyse de réaction de réduction de l'hydrogène

Dans ce cas l'électrode modifiée (Or /PAN) est plongée dans une solution contenant les deux espèces électro actives en même temps ($\text{CuCl}_2 0,01 \text{ M}$ et $\text{SnCl}_2 0,01 \text{ M}$) avec un pourcentage molaire (50/50) pendant 5 minutes pour permettre l'incorporation des ions de Cu et Sn dans la matrice de PAN par interactions physiques, puis réduite électro-chimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium par balayage de potentiel entre (-0,8 V et -1,4 V/ECS) (figure III.21.A). Dans la (figure III.21.B) nous présentons les courbes de voltammétrie linéaire des toutes les électrodes modifiées qui sont synthétisées dans ce travail pour catalyser la réaction de réduction de l'hydrogène.

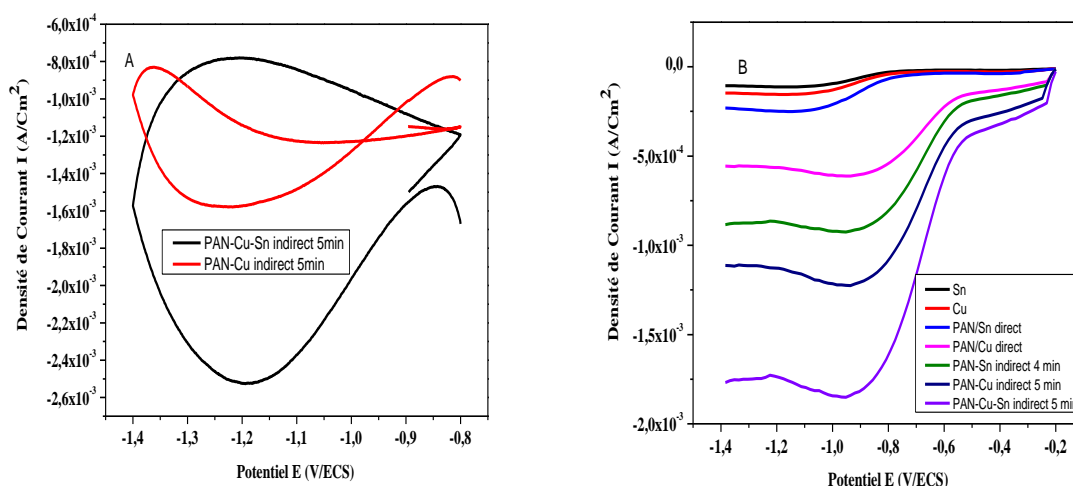


Figure III.21. voltammétrie cyclique de l'électrodéposition de l'alliage Cu/Sn sur Or/polyaniline par méthode indirecte (A), courbes de polarisation de la réaction de réduction de l'hydrogène électrocatalysé par les différentes électrodes modifiées (B).

La (figure III.21.A) présente une voltammétrie cyclique de réduction du cuivre (II) en Cuivre métallique et de réduction de Sn (II), Cu (II) en l'alliage Cu/Sn dans les pores de PAN élaboré par la méthode indirecte. Nous voyons clairement que l'incorporation de l'alliage de Cu/Sn a donné des meilleures performances que le cuivre (Cu) seul.

La (figure III.21.B) présente un résumé des voltammétries linéaire de toutes électrodes élaborées : Or/Cu, Or/Sn, Or/PAN/Cu directe, Or/PAN/Sn directe, Or/PAN-Cu indirecte 5min, Or/PAN-Sn indirecte 4 min et Or/PAN-Cu/Sn indirecte 5 min qui ont été appliquées dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène pour mieux confirmer notre résultat.

Toutes les courbes ont commencé par le même potentiel d'abondant (-0,2 V/ECS), l'allure de la courbe est typique d'un contrôle de la réaction électrocatalytique par diffusion de l'hydrogène à la surface de l'électrode.

La présence de polymère conduit à une augmentation de la densité de courant jusqu'à $-1,2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ avec l'électrode Or/PAN-Cu indirecte, soit 80 fois supérieure à celle construite sans polymère. L'électrode modifiée à base d'Or/PAN-Cu/Sn indirecte 5 min, présente la meilleure densité de courant $-1,55 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. Ce résultat peut être attribué à la structure poreuse du PAN qui offre un contact intime entre le métal et le polymère et les ions H^+ et améliore la limitation de transfert de masse des espèces à travers la matrice.

L'électrode modifiée élaborée par la méthode indirecte présente des meilleures performances ($i = -1,2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$) par rapport à celle élaborée par la méthode directe ($i = -5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$). Ceci s'explique par la meilleure distribution des particules de métal dans la matrice polymérique avec la méthode indirecte qui est n'est pas le cas avec la méthode directe qui présente un dépôt massique de métal qui va diminuer les propriétés du polymère (Surface, courant...).

III.9. Caractérisation par spectroscopie impédance du matériau composite

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude, dans cette partie on va caractériser par cette technique à chaque fois notre électrodes modifiées, puis on va faire une comparaison entre eux à base de la résistance et de la conductivité électrique.

III.9.1. comparaison des matériaux composites

Dans le but d'étudier la conductivité des électrodes modifiées, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie impédance dans une solution aqueuse contenant 0,4 M de chlorure de potassium sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz.

Dans cette partie nous voulons comparer l'allure des différentes courbes d'impédances des matériaux composites étudiés précédemment : PAN, Or/Cu, Or/Sn, Or/PAN/Cu directe, Or/PAN/Sn directe, Or/PAN-Cu indirecte 5min, Or/PAN-Sn indirecte 4 min et Or/PAN-Cu/Sn indirecte 5 min ; afin de voir l'influence de l'électrode modifiée sur la conductivité électrique.

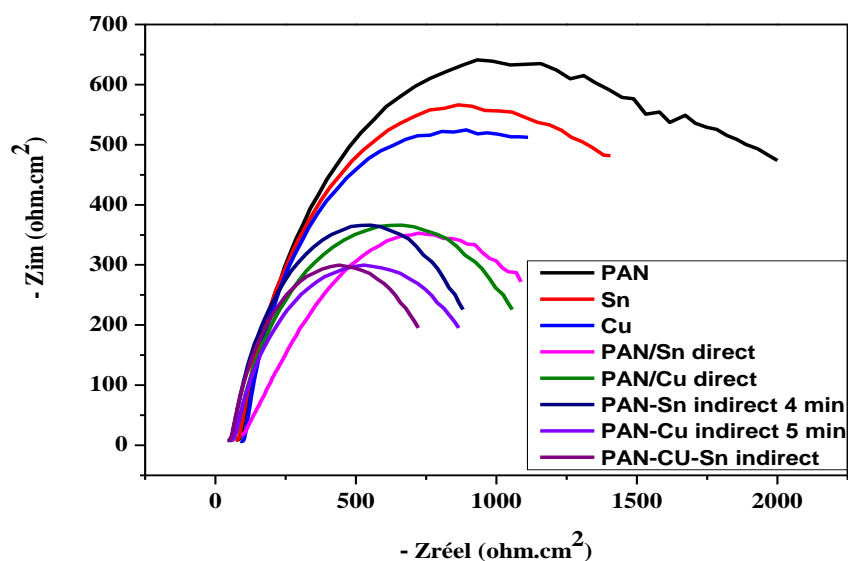


Figure III.22. Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0,4 M en KCl, sur les électrodes : PAN, Or/Cu, Or/Sn, Or/PAN/Cu directe, Or/PAN/Sn directe, Or/PAN-Cu indirecte 5min, Or/PAN-Sn indirecte 4 min et Or/PAN-Cu/Sn indirecte 5 min.

Tableau III.3. Valeurs de conductivité électrique des électrodes.

Electrodes	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	Ω ($S.Cm^{-2}$)
Or/ PAN	2000	0,0005
Or/ Sn	1800	0,00055
Or/ Cu	1300	0,00076
Or/ PAN/Sn direct	1200	0,00083
Or /PAN/Cu direct	1100	0,00090
Or/ PAN-Sn indirect	900	0,00111
Or /PAN-Cu indirect	750	0,00133
Or/ PAN-Cu-Sn indirect	600	0,00166

D'après les courbes d'impédances montrées sur la (figure III.21), nous remarquons que la résistance diminue avec ce sens : $R_{Or/PAN\text{-}alliage (Cu-Sn)} < R_{Or/PAN-Cu} < R_{Or/PAN-Sn} < R_{Or\ nu} < R_{Or/PAN}$ donc par conséquent la conductivité augmente par le sens inverse (conductivité c'est l'inverse de la résistance) $\delta_{Or/PAN\text{-}alliage (Cu-Sn)} > \delta_{Or/PAN-Cu} > \delta_{Or/PAN-Sn} > \delta_{Or\ nu} > \delta_{Or/PAN}$. Donc on peut conclure que l'incorporation des métaux (Cu, Sn, alliage Cu-Sn) dans le PAN a une grande influence sur l'augmentation de la conductivité du matériau composite grâce à la meilleure distribution du métal dans le polymère.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons prouvé expérimentalement que la préparation d'un matériau d'électrode à base de électrode d'Or /polyaniline/ Cuivre / Etain à partir d'un trempage d'une électrode modifiée par un film de polymère dans une solution de chlorure de cuivre et chlorure d'étain suivit d'une réduction, permet d'obtenir des particules de Cu-Sn dans un film de polymère conducteur.

L'électrodéposition du cuivre et d'étain sur une électrode d'Or a été effectuée dans une solution de chlorure de cuivre (CuCl_2) et de chlorure d'étain(SnCl_2). Nous avons constaté pendant cette étude une influence très importante sur l'électrodéposition du cuivre (+II) et d'étain (+II) qui est due essentiellement au nombre de cycles, dans différentes conditions (concentration, pH et vitesse de balayage).

L'électro polymérisation de polyaniline sur l'électrode d'Or est effectuée dans une solution de monomère aniline. La présence de polyaniline déposée est confirmée par la présence d'une vague d'oxydation au cours de l'étude par voltammétrie cyclique. L'influence très importante sur l'électro polymérisation de polyaniline sur l'électrode qui est due essentiellement au potentiel imposé.

L'électrodéposition du Cuivre et étain dans le film de polyaniline est effectuée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution du chlorure de cuivre (CuCl_2) et du chlorure d'étain (SnCl_2). L'influence très importante sur l'électrodéposition du Cuivre et étain dans le film de polymère qui est due essentiellement à la durée de trempage.

Les résultats de l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène par les électrodes élaborées ont approuvé que la méthode indirecte augmente considérablement la quantité de l' H_2 formée, grâce à la meilleure répartition du métal dans le PAN qui a augmenté la conductivité de l'électrode.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette étude nous a permis de préparer une électrode d'Or modifiée par un film de polyaniline et contenant des microparticules de cuivre et d'étain.

L'électrodéposition des ions de cuivre et d'étain est effectuée par trempage de l'électrode d'Or présentant des propriétés d'électrodéposition dans une solution aqueuse de sel de cuivre et d'étain bivalent. Plusieurs paramètres influencent sur l'électrodéposition du Cuivre et étain sur l'électrode d'Or tel que le pH du milieu, la concentration de la solution d'électrodéposition, la vitesse de balayage ainsi que le potentiel imposé. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des concentrations en chlorure de cuivre et chlorure d'étain de l'ordre de 10^{-2} M, une vitesse de balayage $v=100$ mV/s, un pH compris entre [2 ou 4] et un potentiel imposé de cuivre et d'étain ($E = -200$ mV/ECS et $E = -700$ mV/ECS).

Le dépôt des films de polyaniline à la surface de l'électrode d'Or est réalisé par la réduction électrochimique du monomère en milieu aqueux. L'électropolymérisation du monomère aniline est effectuée par son oxydation sur une électrode d'Or dans une solution aqueuse. Le paramètre influent sur l'électropolymérisation du monomère aniline dans l'électrode d'Or est le potentiel imposé. Le meilleur résultat a été obtenu avec un potentiel imposé de cuivre $E = -200$ mV/ECS.

La présence du cuivre et d'étain incorporés est confirmée par la présence d'un pic de réduction au cours de l'étude par voltammétrie cyclique. La réduction du cuivre et d'étain incorporés nous permet de synthétiser et de précipiter le cuivre et l'étain dans le film de polyaniline.

Plusieurs paramètres influencent sur l'électrodéposition du cuivre et d'étain dans le film de polyaniline tel que la durée de l'électropolymérisation de monomère aniline et la durée de trempage ont été étudiés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une durée de trempage de 5 minutes. La caractérisation du processus a été étudiée par des méthodes électrochimiques (voltammétrie cyclique et Chronoampérométrie et L'impédance).

La composition est une étude à poursuivre. Elle offre plusieurs possibilités d'application dans le domaine de l'électroanalyse en particulier les piles rechargeables ainsi que dans d'autres domaines comme l'électrosynthèse et l'électrocatalyse.

Enfin, comme perspectives nous recommandons que ce travail à besoin des caractérisations par des méthodes physicochimiques telles que: Microscopie électronique à balayage (MEB) et Diffraction des rayons (DRX) afin de confirmer la présence du Cu-Sn dans la matrice polymérique.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'élaboration d'un matériau d'électrode composite à base d'un semi-conducteur métal pour une application dans l'électrocatalyse de l' H_2 . Pour réaliser ce matériau composite, nous suivons deux étapes, la première c'est un dépôt d'un polymère conducteur (Polyaniline PAN) sur une électrode d'Or et la deuxième c'est un dépôt de Cuivre ou d'étain ou l'alliage Cu/Sn sur ou dans le film de polymère. Le film du polymère conducteur est obtenu par oxydation électrochimique (électropolymérisation) du monomère pyrrole sur l'électrode d'Or. L'électrodéposition du métal a été étudiée d'abord sur l'Or pour déterminer les conditions expérimentales. L'incorporation du Cu/Sn dans le film de polymère a été effectuée par voltammétrie cyclique avec deux méthodes : la première c'est un dépôt direct de Cu/Sn sur le polymère (méthode directe) et la deuxième nécessite un trempage de l'électrode composite Or/PAN pour insérer les ions Cu/Sn (II) dans la matrice polymérique, suivi d'une réaction de réduction pour former le métal dans les pores du polymère. Ces électrodes composites ont été utilisées pour électrocatalyser la réduction de l'hydrogène.

Mots clés : Electrodes modifiées ; Cuivre Cu; Etain Sn; Polyaniline PAN; Electrocatayse.

Abstract

This work focuses on the study of the development of a composite electrode material based on a metal semiconductor for an application in the electrocatalysis of H_2 . To make this composite material, we follow two steps, the first, we should conductive polymer disposition on (Polyaniline PAN) on a gold electrode and the secondly they are deposits of copper or tin or Cu/Sn alloy on or in the polymer film. The conductive polymer film is obtained by electrochemical oxidation (electropolymerization) of the pyrrole monomer on gold. Electrodeposition of the metal was first studied on gold electrode to determine the experimental conditions. The incorporation of Cu/Sn in the polymer film was carried out by cyclic voltammetry with two methods :the first method is direct deposition of Cu/Sn on the polymer (direct method) and the second one is to require dipping of the Gold/PAN composite electrode to insert the Cu/Sn (II) ions into the polymer matrix, followed by a reduction reaction to form the metal in the pores of the polymer. These composite electrodes were used to semulate electrocatalyze the reduction of hydrogen.

Keywords: Modified electrodes; Copper Cu; Tin Sn; Polyaniline PAN; Electrocataysis.

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة تطوير مادة إلكترود مركبة تعتمد على أشباه النواقل المعدنية للتطبيق في التحفيز الكهربي للهيدروجين (H_2)، لصنع هذه المادة المركبة ، نتبع خطوتين ، الأولى هي ترسيب بوليمر ناقل (Polyaniline PAN) على قطب كهربي من الذهب ، والثانية عبارة عن ترسبات من النحاس أو القصدير أو خليط (Cu / Sn) على أو في فيلم البوليمر. يتم الحصول على فيلم البوليمر الناقل عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية (البلمرة الكهربية) للمونومر البيروول على الذهب . تمت دراسة الترسيب الكهربي للمعدن أولاً على الذهب لتحديد الظروف التجريبية. تم إجراء عملية دمج النحاس/القصدير في فيلم البوليمر عن طريق قياس الجهد الدوري بطريقتين : الأولى هو إيداع مباشر لـ Cu / Sn على البوليمر (الطريقة المباشرة) والثانية تتطلب غمس القطب المركب Gold / PAN لإدخال أيونات (II) Cu / Sn في مصفوفة البوليمر ، متبوعاً بتفاعل اختزال لتشكيل المعدن في مسام البوليمر. تم استخدام هذه الأقطاب الكهربية المركبة لتحفيز اختزال الهيدروجين (H_2).

الكلمات المفتاحية: أقطاب كهربية معدلة، نحاس Cu ، القصدير Sn، بولي الانيلين PAN، التحفيز الكهربي.