

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

**Faculté des mathématiques
et des Sciences de la Matière
Département chimique**



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Appliquée

Présenté par : LAROUI Fatima Zohra

DJEBBAS Ismahane

Thème

***Synthèse et étude de la stabilité de la polyaniline par voie
électrochimique dans des différents milieux***

Soutenu publiquement le 9 /06/ 2014

Devant le jury:

Mr.TERKI Belgacem

(MC-A) Présidente

UKM OUARGLA

Mr. BECHKI Lazher

(MC-A) Examineur

UKM OUARGLA

Mr. HADJADJ Mohamed

(MC-A) Rapporteur

UKM OUARGLA

Année Universitaire 2013-2014

Liste des figures

<i>figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
1	Différentes étapes d'une réaction électrochimique	6
2	Détermination des paramètres cinétiques à partir des droites de Tafel	10
3	Profil de concentrations au cours du temps pour une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion pure	12
4	Profil de concentration d'une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion convective	13
5	Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique	16
6	Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible (A), quasi réversible (B) et (C) et totalement irréversible (D)	16
7	Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction	27

8	Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.	28
9	potentiostat-galvanostat utilisé pour la voltammétries.	33
10	schéma d'une cellule électrochimique pour l'électrosynthèse de polyaniline	34
11	Voltammogrammes cycliques de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H ₂ SO ₄ , sur électrode <u>Cv</u> ; la vitesse de 0.5 vs ⁻¹ /ECS.	36
12	Voltammogrammes de l'électrolyse d'une solution contenant (0,1M aniline ; 1M H ₂ SO ₄) sur électrode Cv stationnaire (A) ; électrode Cv tournant (B) après 10 cycles ; vitesse balayage v=50mV/s.	38
13	Voltammogrammes de l'électrosynthèse de la PANI dans l'acide nitrique (C) et l'acide Chlorhydrique (D) ; vitesse de balayage : 50 mV/s	39
14	Evolution de l'intensité de pic d'oxydation en fonction de temps dans les trois milieux d'acide -A-B-C	43

15	Evolution de l'intensité de pic de réduction en fonction de temps dans les trois milieux d'acide –A'-B'-C'-	44
16	Intégrale des surfaces des pics d'oxydation et de réduction sur électrode stationnaire d'une solution contenant 0.1M aniline et 1M H ₂ SO ₄ ; vitesse de balayage de potentiel 50 mV/s.	45
17	Voltammogrammes des films de polyaniline dans H ₂ SO ₄ 1M ; électrode stationnaire de CV ($\Phi = 2$ mm ; 50mv/s)	46

Liste des schémas

<i>Schéma</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
1	Structure du polyéthylène (A), du polyacétylène (B) et de la polyaniline(C).	22
2	Structure des différentes formes de la polyaniline : leucoéméraldine (a), éméraldine base (b), éméraldine sel (conducteur électronique, c) et pernigraniline (d)	29

3	Mécanisme de la réaction de polymérisation de l'aniline	30
4	Mécanisme redox du système leucoéméraldine/éméraldine.	40
5	I- Réaction d'oxydoréduction du système éméraldine/perméraniline. II- Dégradation de la perméraniline en benzoquinone.	41

Tableau 1 : Conductivités de quelques polymères organiques conducteurspage25

Sommaire

Liste des figures	IV
Liste des schémas	VI
Tableau	VII
Introduction générale	1
Liste des abréviations et des symboles	49

Chapitre I : Introduction aux techniques électrochimiques

I -1- Généralités	3
I-1-1- Interface à l'équilibre et loi de Nernst	3
I-1-2- Interface hors-équilibre	4
I-1-3- Dispositif expérimental	5
I- 2- Cinétique électrochimique	5
I-2-1- Lois de Faraday et de Butler-Volmer	6
I-2-2- Transport de matière associé, lois de Fick	10
I-2-3- Transport par diffusion pure	11

I-2-4- Transport par diffusion convective	13
I-3- Techniques expérimentales utilisées	15
I-3-1- Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltammétrie cyclique	15
I-3-2- Système réversible	18
I-3-3- Système irréversible	19
I-3-4- Système quasi-réversible	19
I-4- Méthodes à convection forcée : méthodes hydrodynamiques	20
I-4-1- Electrode à disque tournant	20
I-4-2- Equation de Levich	21
I-4-3- Equation de Koutecky-Levich	21

Chapitre II : Etude de la polyaniline

II-1- Historique des polymères.....	22
II-2 - Conduction électronique des POC.....	26
II-3- La polyaniline.....	28
II-4- Applications	31

Chapitre III : Partie expérimentale

III-1- Introduction	33
III-2- Matériels utilisés.....	33
III-3- Produits Chimiques.....	34
III-4 -Principe de voltampérométrie cyclique.....	34
III-5- Electropolymérisation de PANI par la voltampérométrie cyclique.....	35
III-6- Electrode modifiée par un film de polyaniline.....	36
III-7- Electrode à disque tournante.....	36
III-8- Etude électrochimique de la PANI.....	37
III-8-1- Électropolymérisation de l'aniline dans différents acides.....	37
III-8-1-1- Analyse spectroélectrochimique.....	37
III-8-2- Evolution des films de polymère	42

III-8-3-Réponse d'une électrode modifiée.....	45
Conclusion général	48
Référence	52

Introduction générale

Durant ces trente années dernières, le monde de la recherche scientifique a été marqué par un regain d'intérêt porté à deux types de matériaux : les polymères organiques conducteurs (POC) et les semi-conducteurs inorganiques.

Les études sur les polymères ont conduit à la création de matériaux nouveaux, pouvant se substituer dans certains cas aux métaux, du fait de leur légèreté, de leur résistance à la corrosion et de leur relative facilité de fabrication. De plus, il faut noter l'impact considérable des semi-conducteurs sur la vie de tous les jours et sur le développement de la science moderne et de la technologie. Par ailleurs, les préoccupations actuelles relatives à la "qualité de la vie", à la préservation de notre environnement et au stockage de l'énergie sont à l'origine de l'engouement suscité par un certain nombre de domaines de recherches : celui des sources autonomes d'énergie en particulier.

Dans un tel contexte, la recherche portant sur les polymères organiques devient logique et opportune surtout en électrochimie. Les recherches effectuées ces dernières années dans le domaine énergétique tiennent compte de nouveaux facteurs d'appréciation tels que le caractère non polluant et la garantie d'un approvisionnement durable des sources d'énergie. La hausse des prix des ressources énergétiques, la recherche d'un environnement urbain et rural durablement sain suite surtout à la pression des mouvements écologistes justifient cette orientation.

Certes, l'énergie solaire semble être notre plus grande ressource énergétique répondant à ces critères, mais force est de constater qu'elle n'est pas encore totalement intégrée dans le processus de développement industriel parce que tributaire des systèmes de stockage pour toute région d'ensoleillement limité ou irrégulier.

Tous ces facteurs expliquent l'orientation vers les systèmes de conversion et de stockage de l'énergie électrique dans les générateurs électrochimiques

Ces processus de transformation sont réalisés au sein de cellules galvaniques constituées de deux électrodes séparées par un milieu électrolytique permettant la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

Récemment, des polymères organiques conducteurs tels que le polythiophène et le polypyrrole [1] ont été employés en tant que matières actives d'électrodes de générateurs électrochimiques.

Introduction générale

Le mémoire que nous présentons se divise en trois chapitres :

Le premier chapitre a pour objectif d'effectuer une étude bibliographique concernant les techniques électrochimiques.

Dans **le deuxième chapitre** on s'oriente sur un aperçu bibliographique des polymères conducteurs et quelques applications de la polyaniline.

Le troisième chapitre sera consacré à une étude expérimentale en utilisant la voltammétrie cyclique pour la synthèse de la polyaniline dans des différents acides tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. En plus allons étudier la stabilité ces électrodes modifiés dans l'acide sulfurique.

Chapitre I:
Introduction aux techniques
électrochimies

I -1- Généralités

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteurs, conducteurs électroniques) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus). Les états d'équilibres d'un système sont appréhendés par une étude thermodynamique. Au contraire, la cinétique des réactions interfaciales est analysée à partir de l'étude des transferts électroniques.

I-1-1- Interface à l'équilibre et loi de Nernst

Un système électrochimique ou couple oxydo-réducteur (couple redox) est constitué d'un oxydant (Ox) et d'un réducteur (Red) et est le siège d'une réaction de transfert d'un ou plusieurs électrons :



Ainsi, un oxydant est défini comme une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons et un réducteur comme une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

A chaque couple est associé un potentiel d'équilibre (E_{eq}) défini par la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right) \quad (\text{I-2})$$

Où E° représente le potentiel standard du couple Ox /Red, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température absolue (en K), n le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique, F la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$) et a_{Ox} et a_{Red} les activités des espèces Ox et Red.

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électroactives en solution ($C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}$ et $C_{\text{Red}}^{\text{sol}}$) et non plus les activités.

L'équation (I-2) devient alors :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \right) \quad (I-3)$$

Pour une équation de type $Ox + m H^+ + n e^- \rightleftharpoons Red$, le potentiel d'équilibre s'écrit :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox} \cdot a_{H^+}^m}{a_{Red}} \right) \quad (I-4)$$

ou encore à 298 K :

$$E_{eq} = E^{\circ} - \frac{m}{n} 0,06 pH + \frac{RT}{nF} \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (I-4')$$

Le potentiel standard apparent ($E^{\circ'}$) est alors défini par :

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - \frac{m}{n} 0,06 pH \quad (I-5)$$

Le rapport $\frac{m}{n}$ représente le nombre de protons échangés par nombre d'électrons transférés.

I-1-2- Interface hors-équilibre

Lorsqu'une électrode est traversée par un courant non nul, son potentiel (E) devient différent du potentiel d'équilibre (E_{eq}). L'interface est alors le siège d'un transfert électronique hétérogène (teh) entre l'espèce redox et le conducteur électronique. L'interface polarisée est hors équilibre et est caractérisée par la surtension appliquée à l'électrode (η) avec $\eta = E - E_{eq}$. Cette différence de potentiel, en créant un déséquilibre du système, provoque une évolution (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. Ceci implique une modification de la composition de la solution au contact de l'électrode. Ainsi :

- pour $\eta > 0$: le rapport des concentrations de Ox et Red à la surface de l'électrode $\frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}}$ augmente, une partie de Red passe à l'état Ox par une réaction d'oxydation
- pour $\eta < 0$: $\frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}}$ diminue, une partie de Ox se réduit en Red selon une réaction de réduction : $Ox + n e^- \rightarrow Red$

I-1-3- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour réaliser des mesures électrochimiques nécessite la présence dans la cellule de mesure (ou cellule d'électrolyse), d'au minimum deux électrodes et d'une solution électrolytique contenant l'échantillon à analyser. L'électrolyte support, composé d'espèces chargées présentes en grande quantité devant les espèces d'intérêt, ne participe pas au transfert électronique hétérogène. Dans la plupart des cas, la cellule électrochimique est constituée de trois électrodes. L'électrode sur laquelle sont observées les réactions électrochimiques des ions ou molécules d'intérêt est l'électrode de travail. Son potentiel est exprimé et mesuré par rapport à une deuxième électrode dite électrode de référence.

L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité est mesurée entre l'électrode de travail et une troisième électrode dite contre-électrode ou électrode auxiliaire. L'électrode, siège d'un processus d'oxydation, est appelée anode. Au contraire, dans le cas d'un processus de réduction, l'électrode est désignée par le terme cathode. Par convention, un courant anodique est positif et inversement un courant cathodique est compté négativement.

I-2- Cinétique électrochimique

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électroactive est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la (figure 1) Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution d'Ox et Red.

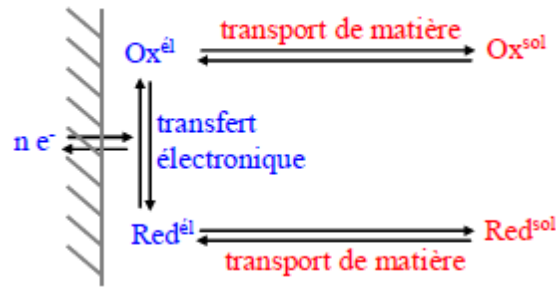


Figure 1: Différentes étapes d'une réaction électrochimique

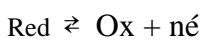
Il existe trois modes de transport de matière :

- la diffusion : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- la convection : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante).
- la migration : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes.

Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente.

I-2-1- Lois de Faraday et de Butler-Volmer

La loi de Faraday est la loi quantitative qui relie les nombres de moles des espèces électroactives produites ou consommées Ox et Red (notés N_{Ox} et N_{Red} respectivement), à la charge électrique totale (Q) transférée au travers de l'interface électrode-électrolyte. Pour une réaction électrochimique de la forme :



(I-6)

où k_a et k_c représentent respectivement les constantes de vitesse de la réaction d'oxydation (k_a , anodique) et de réduction (k_c , cathodique) ; la loi de Faraday s'exprime par :

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad (\text{I-7})$$

Le transfert d'électron se produit entre l'oxydant (ou le réducteur) présent à la surface de l'électrode et l'électrode elle-même. A partir de la loi de Faraday, il est possible d'établir la relation de proportionnalité entre le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique et la vitesse v du processus électrochimique :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{I-8})$$

$$\text{donc } v \text{ (mol.s}^{-1}\text{)} = \frac{dN}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (\text{I-8'})$$

$$\text{et } v \text{ (mol.s}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)} = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (\text{I-8''})$$

avec I : l'intensité du courant (A)

A : l'aire de l'électrode (cm^2)

j : la densité de courant (A.cm^{-2}) $j = \frac{I}{A}$

A partir de cette dernière équation et en considérant une réaction de premier ordre vis-à-vis du réducteur (pour une réaction d'oxydation) et vis-à-vis de l'oxydant (pour une réaction de réduction), la densité de courant s'exprime comme suit :

$$j = j_a + j_c = nF(k_a C_{Red}^{el} - k_c C_{Ox}^{el}) \quad (\text{I-9})$$

Avec j_a : densité de courant pour un processus anodique (A.cm^{-2})

j_c : densité de courant pour un processus cathodique (A.cm^{-2})

En cinétique électrochimique, il convient de considérer une réaction électrochimique comme une succession d'étapes élémentaires impliquant chacune l'échange d'un seul électron. De plus, la vitesse de la réaction électrochimique globale est limitée par la vitesse de l'étape élémentaire la

plus lente. Ainsi, dans les équations régissant la cinétique électrochimique, le nombre d'électrons échangés n'est toujours considéré égal à 1.

Il est admis que les constantes de vitesse de transfert de charge k_a et k_c , dépendent des coefficients de transfert α et β pour les processus anodique et cathodique respectivement, ainsi que du potentiel d'électrode E .

$$k_a = k^\circ \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} (E - E^\circ)\right) \quad (I-10)$$

$$k_c = k^\circ \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} (E - E^\circ)\right) \quad (I-11)$$

où k° représente la constante de vitesse intrinsèque du système électrochimique et E° le potentiel standard apparent d'un couple Ox/Red.

En combinant les équations (I-9) à (I-11), l'expression de la densité de courant s'écrit :

$$j = FK^\circ \left[C_{Red}^{el} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} (E - E^\circ)\right) - C_{Ox}^{el} \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} (E - E^\circ)\right) \right] \quad (I-12)$$

A l'équilibre, la densité de courant est nulle ; l'équation (I-12) devient :

$$FK^\circ C_{Red}^{el} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} (E - E^\circ)\right) = FK^\circ C_{Ox}^{el} \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} (E_{eq} - E^\circ)\right) \quad (I-13)$$

De plus, les concentrations en solution sont égales aux concentrations à l'électrode $C_{Red}^{el} = C_{Red}^{sol}$ et $C_{Ox}^{el} = C_{Ox}^{sol}$ et dans le cas idéal d'une réaction élémentaire : $\alpha + \beta = 1$ on

obtient :

$$\frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} = \exp\left(\frac{F}{RT} (E_{eq} - E^\circ)\right) \quad (I-14)$$

ce qui correspond finalement à l'équation de Nernst :

$$E_{eq} = E^\circ + \ln\left(\frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}}\right) \quad (I-15)$$

A l'équilibre, il est possible de définir une densité de courant d'échange j° , égale en valeur absolue, aux composantes anodique et cathodique du courant (j_a et j_c).

Comme, à l'équilibre $|j_a| = |j_c|$:

$$j^\circ = K^\circ F C_{red}^{sol} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} (E_{eq} - E^\circ)\right) = K^\circ F C_{ox}^{sol} \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} (E_{eq} - E^\circ)\right) \quad (I-16)$$

En combinant l'équation (I-14), élevée à la puissance α , et cette dernière équation (I-16) on obtient l'équation suivante (I-17) :

$$j^\circ = K^\circ F (C_{Red}^{sol})^{(1-\alpha)} (C_{Ox}^{sol})^\alpha \quad (I-17)$$

Dans le cas particulier où $C_{Ox}^{el} = C_{Red}^{sol} = C$

$$j^\circ = k^\circ F C \quad (I-18)$$

La relation courant-surtension présentée ci-après, est obtenue en intégrant la surtension dans l'expression de la densité de courant afin de s'affranchir du terme E° .

$$j = j^\circ \left[\frac{C_{Red}^{el}}{C_{Red}^{sol}} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Ox}^{sol}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (I-19)$$

Cette équation est composée de deux termes relatifs aux composantes anodique et cathodique du courant. Lorsque la surtension appliquée est positive et grande, la composante cathodique est considérée négligeable, le courant total correspond au seul courant anodique. Inversement, lorsque la surtension est très négative, seule la composante cathodique est à considérer.

En considérant que les concentrations d'Ox et Red à la surface de l'électrode sont égales aux concentrations en solution, l'équation s'écrit alors :

$$j = j^\circ \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (I-20)$$

et porte le nom d'équation de Butler-Volmer. Les paramètres cinétiques (α et $\alpha - 1$) de cette équation peuvent être déterminés expérimentalement à partir des courbes de Tafel qui donnent le

logarithme décimal de la densité de courant en valeur absolue en fonction de la surtension (figure 2).

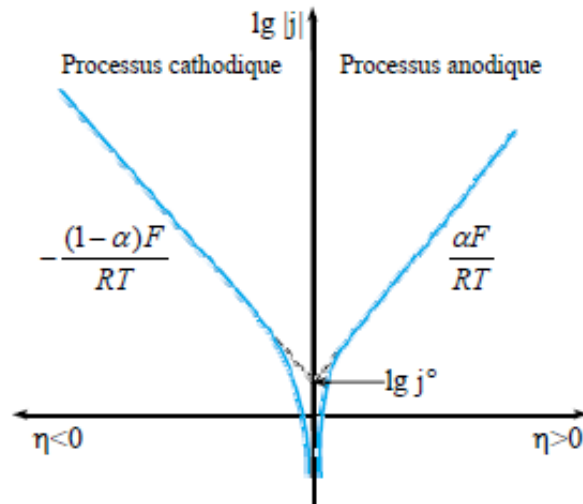


Figure 2 : Détermination des paramètres cinétiques à partir des droites de Tafel [1]

I-2-2- Transport de matière associé, lois de Fick

Dans ce paragraphe sont abordés les différents phénomènes de transport qui permettent l'arrivée des espèces réactives au voisinage de l'électrode, et le départ des espèces produites vers le cœur de la solution.

L'utilisation d'un électrolyte support en large excès permet de s'affranchir de l'effet de migration des espèces électroactives, les ions introduits garantissant le transport de charge au sein de la solution électrolytique. Il reste donc à envisager deux modes : la diffusion pure (cas où l'électrode et la solution sont immobiles) et la diffusion convective (agitation contrôlée de la solution). Dans ces deux cas, le phénomène de convection naturelle est également négligeable du fait, soit de l'utilisation d'une vitesse de balayage des potentiels suffisamment grande pour négliger l'arrivée des espèces par convection naturelle, soit par l'établissement d'une agitation forcée et contrôlée de la solution.

Par la suite, le cas particulier d'une électrode plane est considéré afin d'avoir le phénomène de diffusion selon une seule direction perpendiculaire à la surface de l'électrode.

La densité de flux (J), exprimé en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, définit le nombre de molécules électroactives traversant par unité de temps un plan parallèle à la surface de l'électrode, situé à une distance x . D'après la première loi de Fick, le flux d'une espèce i est directement proportionnel à son gradient de concentration :

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \quad (\text{I-21})$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i , exprimé en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. En appliquant la loi de conservation des masses, et en considérant la corrélation entre le flux et la densité de courant, il apparaît que le flux de Red est égal en valeur et opposé en signe au flux d'Ox, ainsi on a :

$$\frac{j}{nF} = D_R \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{I-22})$$

La deuxième loi de Fick permet de déterminer la variation de la concentration de l'espèce i considérée dans l'espace et dans le temps.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{I-23})$$

Afin de résoudre cette seconde équation de Fick, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites à l'infini et à la surface de l'électrode.

I-2-3- Transport par diffusion pure

Dans le cas d'une solution électrolytique non soumise à l'agitation, l'unique phénomène de transport de matière est la diffusion. Le système en présence se trouve alors dans les conditions d'un régime de diffusion pure. La (figure 3) représente l'évolution des profils de concentration au cours du temps, en fonction de la distance x à l'électrode, pour une espèce i consommée lors d'une électrolyse à potentiel fixe, avec une concentration interfaciale nulle. Comme l'illustre cette figure, l'épaisseur de la couche de diffusion δ augmente au cours du temps.

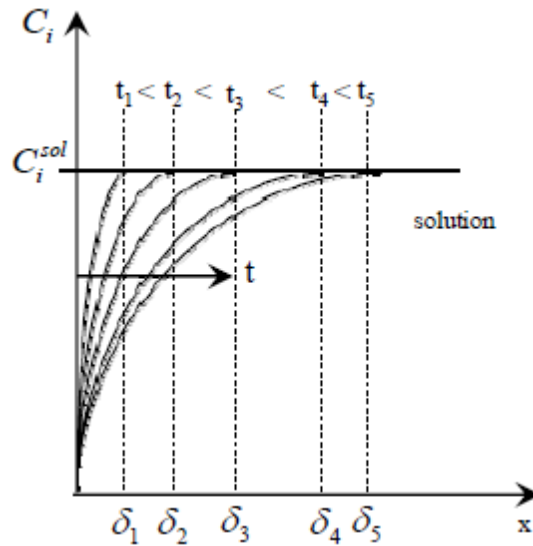


Figure 3 : Profil de concentrations au cours du temps pour une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion pure [2]

Le calcul de la densité de courant limite de diffusion (j_{diff}) et du profil de concentration $C_i(x, t)$ implique la résolution de la 2^{ème} loi de Fick avec les conditions aux limites suivantes :

$$C_i(x, 0) = C_i^{sol}$$

$$C_i(\infty, t) = C_i^{sol}$$

$$C_i(0, t) = 0 \text{ (pour } t > 0\text{)}$$

La condition initiale signifie que la solution est homogène à $t = 0$ et la condition semi infinie qu'il n'y a pas de perturbation due à l'expérience, à une distance suffisante de l'électrode. La troisième condition correspond à la situation à la surface de l'électrode après l'application d'un potentiel. En utilisant la transformée de Laplace, l'expression du profil de concentration est :

$$C(x, t) = C_i^{sol} \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \quad (\text{I-24})$$

Le flux à la surface de l'électrode étant proportionnel à la densité de courant, on obtient :

$$J_{diff} = n.F.D_i \left(\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Le calcul de la dérivée $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$, à partir de l'équation (I-24), conduit à l'équation de Cottrell :

$$j(t) = \frac{n.F.D^{1/2}.C_i^{Sol}}{(\pi.t)^{1/2}} \quad (I-25)$$

I-2-4- Transport par diffusion convective

L'intervention de phénomènes de convection par agitation de la solution ou rotation de l'électrode, permet d'augmenter la vitesse du transport de matière. Le système est alors dans les conditions d'un régime de diffusion convective. Une approche théorique simplifiée repose sur l'hypothèse de la formation au contact de l'électrode, d'une couche de liquide immobile par rapport à l'électrode, dite couche de diffusion. Deux cas peuvent être considérés (figure 4) selon que l'on se trouve dans la couche de diffusion ou en solution homogène :

- pour $x < \delta$: le transport de matière est contrôlé uniquement par la diffusion
- pour $x > \delta$: l'agitation de la solution est suffisante pour maintenir constante la concentration de l'espèce i , à la valeur : C_i^{Sol}

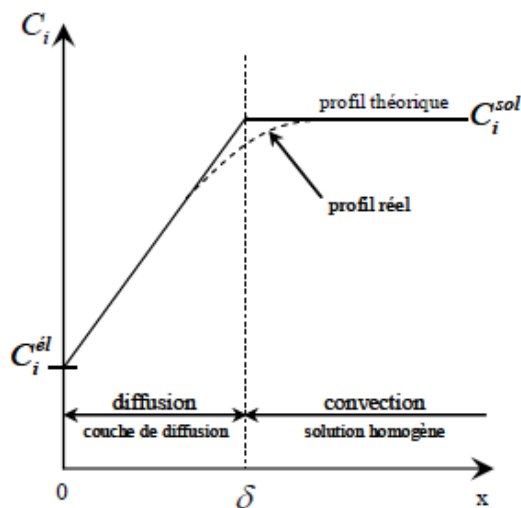


Figure 4 : Profil de concentration d'une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion convective [2]

- Le système est dans des conditions de régime stationnaire, il est donc invariable dans le temps.

Alors, $\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} = 0$ et l'expression du flux de diffusion est :

$$J_i = -D_i \frac{1}{\delta} (C_i^{Sol} - C_i^{el}) \quad (I-26)$$

La densité de courant est alors fonction de la différence de concentration de l'espèce i (Ox ou Red) en solution et l'espèce i (Ox ou Red) présente à la surface de l'électrode. Les expressions de la densité de courant anodique et cathodique sont données ci-dessous :

$$j_a = \frac{nFD_{Red}}{\delta} (C_{Red}^{Sol} - C_{Red}^{el}) \quad (I-27)$$

$$j_c = - \frac{nFD_{Ox}}{\delta} (C_{Ox}^{Sol} - C_{Ox}^{el}) \quad (I-27')$$

- Lorsque la vitesse de diffusion est nettement inférieure à celle du transfert électronique à la surface de l'électrode alors $C_i^{el} = 0$ La substance électroactive étant consommée au fur et à mesure de son arrivée au contact de l'électrode, la densité de courant limite de diffusion est proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce considérée.

$$j_{lim, a} = \frac{nFD_{Red}C_{Red}^{Sol}}{\delta} \quad (I-28)$$

$$j_{lim, c} = - \frac{nFD_{Ox}C_{Ox}^{Sol}}{\delta} \quad (I-28')$$

I-3- Techniques expérimentales utilisées

La voltammétrie hydrodynamique et la voltammétrie linéaire ou cyclique, deux techniques électrochimiques parmi les plus couramment employées, sont présentées ci-dessous. Enfin, la chronoampérométrie, correspondant à une électrolyse à potentiel imposé, représente également une méthode de choix, notamment pour l'étude de réactions chimiques couplées.

I-3-1- Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltammétrie à balayage.

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique.

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel et la voltammétrie cyclique sont des techniques expérimentales permettant l'étude de système en régime de diffusion pure, et sont régies par les mêmes types d'équations.

La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène, des réactions chimiques couplées, ou encore des processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes. Comme illustré sur la (figure 5), elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour). Le potentiel est fonction de la vitesse de balayage des potentiels (v) et du temps (t) :

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{I-29})$$

E_i désigne le potentiel initial, ou potentiel de départ. Dans la plupart des cas, celui-ci est choisi égal au potentiel à intensité nulle ($E_{I=0}$) afin de s'assurer qu'aucune réaction électrochimique n'ait lieu au début du tracé de la courbe intensité-potentiel.

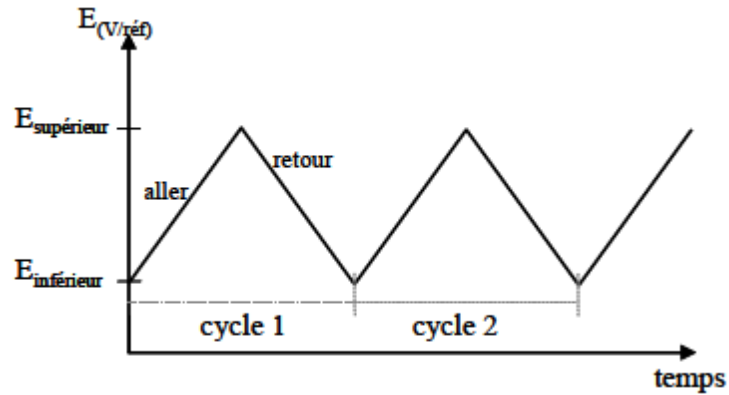


Figure 5 : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique

L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible. Sur la (figure 6) sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations.

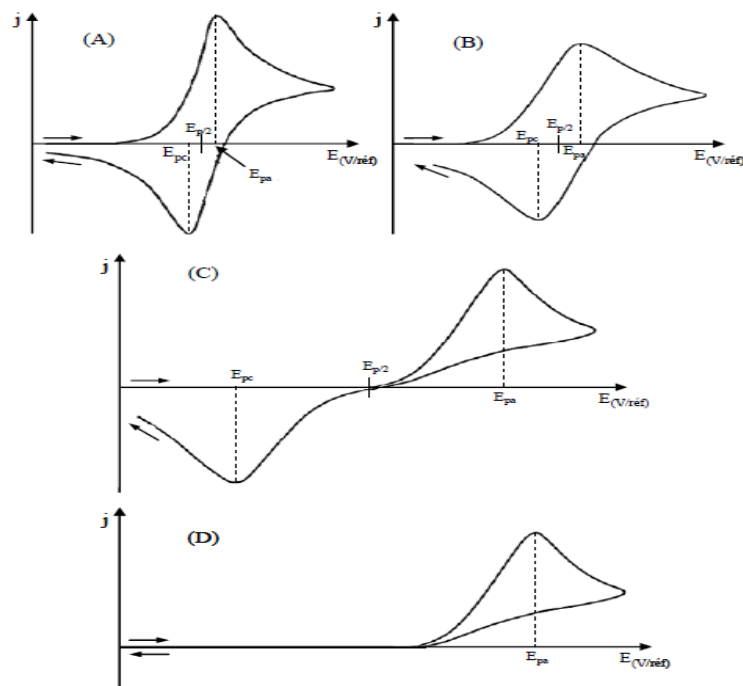


Figure 6 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes : réversible (A), quasi réversible (B) et (C) et totalement irréversible (D)

Les conditions expérimentales de mise en œuvre de cette technique sont l'utilisation d'un dispositif à trois électrodes immobiles et d'un électrolyte suffisamment concentré et non agité. Seul le transport par diffusion semi-infinie est alors à considérer. La convection naturelle est négligeable pendant le temps relativement court de la mesure.

Lors de l'application du potentiel, les espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode s'oxydent (ou se réduisent) et l'intensité anodique (ou cathodique) augmente jusqu'à atteindre un maximum. Les courbes I-E ont donc la forme de pics (figure 6). En effet, la concentration des espèces consommées à l'interface électrode / solution électrolytique diminue et, dans les conditions de diffusion linéaire semi-infinie, le courant après le pic diminue alors comme $\frac{1}{(\pi.t)^{1/2}}$ (loi de Cottrell). L'intensité du pic obtenu est proportionnelle à la concentration de l'espèce correspondante.

Par la suite, une réaction d'oxydation de type : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$ est considérée, avec uniquement l'espèce Red présente en solution au début de l'expérience.

I-3-2- Système réversible

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode sont donc données par la loi de Nernst (I-2), qui, combinée aux équations de Butler-Volmer (I-19 et I-20), permet d'obtenir l'expression de la densité de courant du pic (j_{pa}) :

$$j_{pa} = 0,4463 \left(\frac{F^2}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{Sol} \cdot r^{1/2} \quad (\text{I-30})$$

ce qui donne à 25°C :

$$j_{pa} = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot C_{Red}^{Sol} \cdot r^{1/2} \quad (\text{I-31})$$

Cette dernière équation, connue sous le nom de Randles-Sevcik, permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

A partir du potentiel de pic et du potentiel de demi-pic, noté $E_{p/2}$, correspondant au potentiel associé à la moitié de la valeur de l'intensité de pic, le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique peut être déterminé grâce à l'équation suivante :

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,20 \frac{RT}{nF} = \frac{56,5}{n} \text{ mV (à } 25^\circ\text{C)} \quad (\text{I-32})$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés par la présence d'un Pic anodique et du pic cathodique correspondant (figure 6, cas A). Les potentiels des deux pics, E_{pa} et E_{pc} , permettent de remonter à la valeur de potentiel standard apparent du couple considéré :

$$E^{\circ'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{I-33})$$

Enfin, si le produit formé à l'électrode est stable et en considérant une vitesse de balayage suffisamment élevée pour négliger la rétrodiffusion de cette espèce de l'interface vers le Cœur de la solution, alors le rapport en valeur absolue $\frac{j_{pa}}{j_{pc}}$ est égal à 1.

I-3-3- Système irréversible

Pour un système totalement irréversible, le transfert électronique hétérogène est lent et donc l'équation de Nernst n'est plus applicable. La réaction inverse peut être négligée. Il apparaît le coefficient de transfert (α dans l'expression de la densité de courant :

$$j_{pa} = 0,4958.F.C_{Red}^{Sol}.D_{Red}^{1/2}.r^{1/2} \left(\frac{\alpha F}{RT}\right)^{1/2} \quad (\text{I-34})$$

$$\text{soit à } 25^\circ\text{C} : j_{pa} = (2,99 \times 10^5)\alpha^{1/2}.D_{Red}^{1/2}.C_{Red}^{Sol}.r^{1/2} \quad (\text{I-35})$$

Dans ces conditions, le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage des potentiels selon la relation de Nicholson et Shain :

$$E_{pa} = E^{\circ'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln\left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{K^{\circ}}\right) + \ln\left(\frac{\alpha Fr}{RT}\right)^{1/2} \right] \quad (\text{I-36})$$

$$\text{avec } |E_p - E_{p/2}| = 1,857 \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47,7}{\alpha} \text{ mV (à } 25^\circ\text{C)} \quad (\text{I-37})$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés soit par un seul pic (pas de pic retour) (figure 6, cas D), soit par un pic d'oxydation et un pic de réduction mais dont les potentiels de pics sont très éloignés l'un de l'autre (figure 6, cas C).

I-3-4- Système quasi-réversible

Matsuda et Ayabe ont montré que, pour les systèmes quasi-réversibles, bien que caractérisés par une vitesse de transfert électronique lente, la réaction inverse doit être considérée [2]. La forme du pic dépend alors de α et d'un paramètre adimensionnel Λ

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{\left(D_{Red}^{(1-\alpha)} \cdot D_{Ox} \frac{F}{RT} r\right)^{1/2}} \quad (I-38)$$

La valeur de Λ est déterminée à partir de la différence entre les potentiels de pics anodique et cathodique, et par l'intermédiaire de tables de valeurs numériques. Pour des valeurs de Λ supérieure à 15, le système est considéré comme rapide et les équations décrites dans le cas d'un système réversible, sont applicables. Le système est alors limité par la diffusion des espèces. Pour des valeurs de Λ comprises entre 15 et $10^{-2(1+\alpha)}$, le système apparaît comme quasi-réversible et la vitesse de la réaction d'électrode est contrôlée à la fois par le transfert de charge et par la diffusion. Enfin si Λ est inférieur à $10^{-2(1+\alpha)}$, le système est alors irréversible, la vitesse de réaction d'électrode est limitée uniquement par le transfert de charge. Dans ce cas, les équations écrites dans le cas de systèmes totalement irréversibles peuvent être utilisées.

I-4- Méthodes à convection forcée : méthodes hydrodynamiques

Les méthodes hydrodynamiques sont caractérisées par une convection de la solution, forcée et contrôlée, grâce à l'utilisation d'une électrode tournante, l'intérêt étant d'atteindre rapidement un état stationnaire. La résolution mathématique inhérente à cette méthode est plus conséquente du fait de la prise en compte dans les équations des phénomènes d'hydrodynamique. Cependant la géométrie de l'électrode utilisée est très importante et peut être adaptée pour simplifier le traitement mathématique.

I-4-1- Electrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant est utilisée du fait de sa commodité et de la résolution mathématique rigoureuse qui lui est associée. La rotation du disque plan entraîne le fluide présent au voisinage de la surface de l'électrode et permet un renouvellement constant de la solution. Ainsi, le transport de matière est plus rapide et indépendant du temps. De plus, l'épaisseur de la couche de diffusion δ peut être contrôlée et est directement proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($W^{-1/2}$) selon la relation suivante :

$$\delta = 1,62 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \cdot W^{-1/2} \quad (\text{I-39})$$

où ν est la viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les vitesses de rotation de l'électrode sont généralement comprises entre 100 et 300 s^{-1} , mais aux fortes vitesses de rotation des phénomènes de turbulence peuvent apparaître.

I-4-2- Equation de Levich

Les voltammogrammes obtenus dans des conditions de régime stationnaire ont la forme de sigmoïdes dont la densité de courant limite, dans le cas d'une électrode à disque tournant, est définie par l'équation de Levich :

$$j_{lim, a} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{Red}^{2/3} \cdot W^{1/2} \cdot V^{-1/6} \cdot C_{Red}^{Sol} \quad (\text{I-40})$$

I-4-3- Equation de Koutecky-Levich

Pour des systèmes plus complexes, une corrélation linéaire est observée entre l'inverse de la densité de courant et l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Cette relation, connue sous le nom de Koutecky-Levich, révèle l'existence d'une réaction chimique couplée ou la présence d'un intermédiaire réactionnel dans le mécanisme d'oxydation

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j} + \frac{1}{j_{lim}} \quad \text{où} \quad j_k = F \cdot C \cdot K^\circ \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot F}{RT} (E - E^{0'})\right)$$

$$\text{et} \quad j_{lim} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{Red}^{2/3} \cdot W^{1/2} \cdot V^{-1/6} \cdot C_{Red}^{Sol} \quad (\text{I-41})$$

Le terme j_{lim} correspond à l'équation de Levich dans le cas d'une réaction d'oxydation et j_k représente la densité de courant en l'absence de tout effet de transport de masse, suggérant l'existence d'une étape lente dans la réaction de transfert électronique.

CHAPITRE II :

Etude de la polyaniline

II-1- Historique des polymères

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés pour réaliser des matériaux possédant des propriétés optoélectroniques en vue de leur introduction, entre autres, dans les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. Ceci est essentiellement dû au fait que l'on peut accéder à un grand nombre de structures conduisant à des matériaux aux propriétés modulables.

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène (schéma 1-A)] aux châssis en polychlorure de vinyle (PVC) en passant par le bas nylon. A côté de ces polymères "usuels", il existe une catégorie de polymères moins connus mais tout aussi prometteurs: les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons [par exemple le polyacétylène (schéma 1- B)] et en noyaux aromatiques [la polyaniline (schéma 1-C)]. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux.

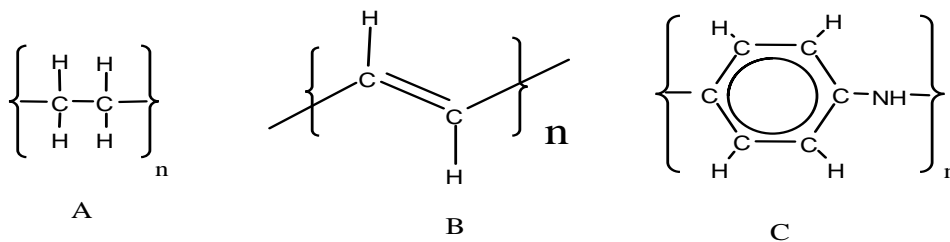


Schéma 1: Structure du polyéthylène (A), du polyacétylène (B) et de la polyaniline (C).

L'étude des propriétés de conduction des matériaux organiques moléculaires a pourtant commencé au début du XX^{ème} siècle par la découverte de la photoconductivité de l'anthracène [3].

L'apparition dans les années 1930, des premiers matériaux macromoléculaires synthétiques a suscité un regain d'intérêt pour la conductivité électrique. Les idées ont rapidement évolué vers un consensus portant sur le fait que des chaînes macromoléculaires à doubles liaisons conjuguées

devraient permettre d'obtenir des matériaux possédant des conductivités électroniques relativement élevées.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte que le polynitrure de soufre $[(-S=N-) x]$ présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) [4]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique, qui allait rapidement étudier d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène (schéma 1-B) moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [5]. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

Suite à ces premiers résultats très prometteurs, de nombreuses recherches ont été entreprises par des équipes principalement américaines, françaises, allemandes et japonaises sur ces polymères, pour synthétiser de nouveaux matériaux conducteurs, afin d'améliorer leurs propriétés physicochimiques, mieux comprendre les mécanismes de conduction et développer de nombreuses applications telles que l'affichage électrochromique, les accumulateurs, les cellules photovoltaïques, la catalyse, les composants électroniques, les revêtements organiques pour la protection de métaux oxydables, les diodes électroluminescentes, etc.

Les polymères conducteurs obtenus à partir des molécules organiques π -conjuguées ont des caractéristiques spéciales en raison des propriétés du système conjugué. Ceux issus de l'aniline, du pyrrole, du thiophène, et de leurs dérivés ont une place particulière dans la recherche à cause de leur stabilité et de leur gap proche de celui des semi-conducteurs. Les premiers matériaux polymériques réalisés à partir de dérivés du thiophène ont été obtenus dès 1950 [6,7]. Néanmoins, les recherches intensives portant sur l'optimisation des conditions d'obtention des polythiophènes (PT), l'étude de leurs caractéristiques électrochimiques, spectroscopiques etc. n'ont débuté que dans les années quatre-vingts, en raison de l'engouement suscité par

l'avènement des polymères organiques conducteurs (POC). Comparés à la plupart des autres polymères, les PT présentent [8-9] une grande stabilité chimique et électrochimique, aussi bien à l'état neutre qu'à l'état oxydé (dopé), une meilleure réversibilité des processus de dopage/dédopage et une plus grande souplesse moléculaire, ce qui permet de mieux contrôler la structure et la régularité des chaînes du polymère .

Avant la fin des années 1970, peu de travaux ont été consacrés aux polymères organiques conducteurs. En 1977, le polyacétylène (CH)_n a été synthétisé par la méthode développée par le groupe de Shirakawa [10] et traité avec des vapeurs d'iode. Le polyacétylène ainsi chimiquement pdopé (ou partiellement oxydé) possède une bonne conductivité pouvant atteindre 10³-10⁵ S.cm⁻¹.

Peu de temps après, le même laboratoire [11] a pu montrer que la conductivité du polyacétylène pouvait se rapprocher de celle des métaux par dopage de type n (réduction partielle).

Ce n'est qu'à partir de 1979 que les dopages n et p du (CH)_n ont pu être accomplis de façon réversible par la voie électrochimique [12]. En revanche, le polyacétylène présentait des problèmes de stabilité limitant les applications potentielles de ce composé.

Les hétérocycles ont alors attiré l'attention des chercheurs puisqu'ils présentent un système d'électrons π -conjugués. Parmi les hétérocycles les plus étudiés en électropolymérisation, on retrouve le thiophène, le pyrrole et le furane. Les polymères obtenus sont plus stables que le polyacétylène. Mais sur la base de leur conductivité, ceux qui présentent un grand intérêt pour l'électrocatalyse sont le polythiophène, le polypyrrole et le poly(3-méthylthiophène) (voir tableau 1) [13].

Certains composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose ou la lignine du bois, la chitine, ainsi que le latex et les résines naturelles, sont des polymères, ainsi que de nombreux matériaux synthétiques, comme les matières plastiques, les élastomères, les fibres et les adhésifs. Des composés tels que le verre, les silicates ou le graphite, peuvent être considérés, au sens large, comme des polymères.

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation. Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère), la propagation (croissance des chaînes de polymère par additions successives) et l'achèvement (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes). La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit tactique : il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe

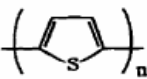
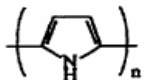
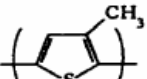
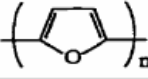
Polymère	Structure	Conductivité (S.cm ⁻¹)
Polyacétylène	(CH) _n	10000
Polythiophène		1000
Polypyrrole		500-7500
Poly(3-méthylthiophène)		1000-10000
Polyfurane		100

Tableau 1 : Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs [13].

Une nouvelle méthode de polymérisation par addition a été découverte en 1983: la polymérisation par transfert de groupe, ou télomérisation. Un groupe activant dans la molécule

initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques. Plusieurs techniques peuvent être employées pour la mise en oeuvre de réactions de polymérisation : les polymérisations en solution, en masse, en suspension et en émulsion.

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation.

Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères

II-2- Conduction électronique des POC

Une propriété générale des polymères, qui les distingue des métaux, est leur faible capacité à transporter le courant. Néanmoins, la propriété isolante des polymères est un avantage pour plusieurs applications dans le domaine des plastiques. Les fils électriques, par exemple, sont protégés par des polymères isolants. Cependant, depuis les vingt dernières années, une nouvelle classe de polymères organiques a présenté une remarquable aptitude à conduire le courant. Une grande partie de ces polymères, appelés "métaux synthétiques", sont en développement pour des applications pratiques telles que les batteries, les capteurs et les biocapteurs [13-15]. Récemment, cette classe de polymères a été employée pour modifier des surfaces d'électrodes servant d'électrocatalyseurs. Lorsqu'on parle d'électrocatalyseurs, on implique deux phénomènes : la conduction et la catalyse. Les polymères organiques conducteurs ont une caractéristique commune: ils possèdent tous un système π -conjugué le long de la chaîne polymérique. Par contre, la compréhension du mécanisme de transport du courant à travers les polymères constitue un des grands obstacles à leur développement. Les propriétés électriques des matériaux, métalliques ou

organiques, sont déterminées par leurs structures électroniques. Ainsi, la meilleure approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes [12, 14,15].

D'après cette théorie, nous pouvons distinguer deux catégories de bandes : la bande de valence qui contient l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) et la bande de conduction contenant l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) (figure 7). Chacune de ces bandes est un continuum d'énergie créé par les orbitales moléculaires du matériau. L'énergie qui sépare l'HOMO de la LUMO est appelée la bande interdite (gap énergétique). De plus, les propriétés électriques des matériaux dépendent de la façon dont les bandes sont remplies. Les polymères conducteurs ont la particularité de conduire le courant sans avoir de bandes partiellement remplies ou vides. Leur conductivité ne peut être expliquée simplement par la théorie des bandes. Pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères organiques, des concepts de la physique incluant les polarons et bipolarons sont appliqués aux polymères conducteurs depuis le début des années 1980 [16].

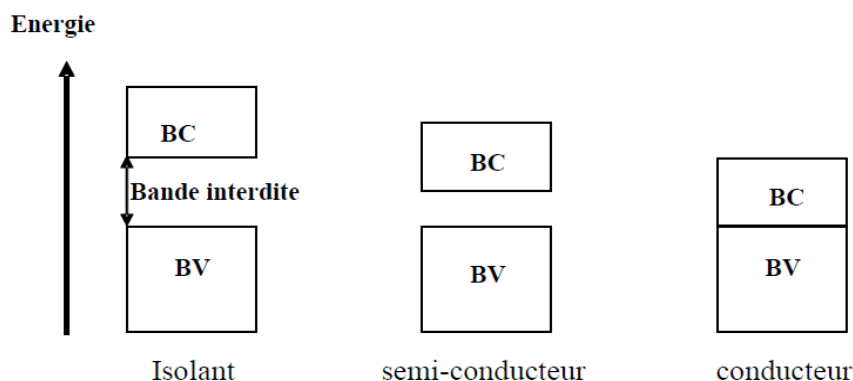


Figure 7 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction

Lorsqu'un électron est retiré (oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué (non dopé), par exemple le polyacétylène ou le polypyrrole, un site libre (un trou ou un radical-cation) est créé et ne se délocalise pas complètement, contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes. Seulement, une délocalisation partielle survient sur quelques unités monomériques, causant un défaut structurel. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée et possède ainsi une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence. En d'autres mots, son énergie est située exactement à l'intérieur de la

bande interdite (figure 8). Le radical-cation (R) qui est partiellement délocalisé sur quelques segments polymériques est appelé polaron. R est stabilisé en polarisant le milieu environnant, d'où le nom de polaron. Si un autre électron est retiré du polymère oxydé contenant le polaron, deux choses peuvent survenir : cet électron peut provenir d'un segment de polymère autre que celui qui était oxydé où provenir du même segment de polymère oxydé pour créer un dication qui porte le nom de bipolaron pour les physicochimistes. Maintenant que la distinction entre la conduction des POC et des métaux est établie, nous allons nous intéresser davantage aux polymères étudiés dans ce travail.

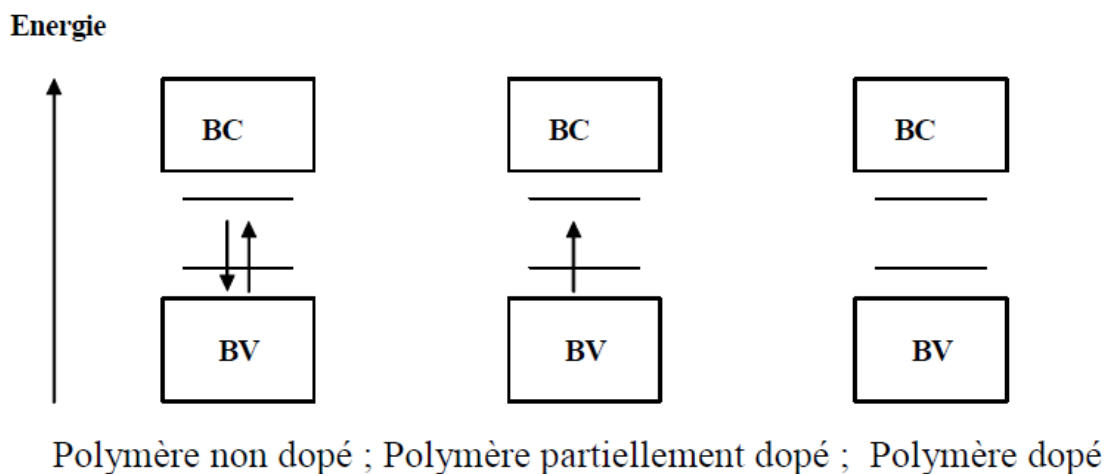


Figure 8: Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.

II-3- La polyaniline

La synthèse de la polyaniline (PANI) remonte assez loin dans le temps. En effet, c'est en 1862 que Lethby [17] l'obtint pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANI par oxydation de l'aniline par le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANI. Néanmoins, c'est en 1986 que MacDiarmid décrivit la PANI comme un nouveau polymère conducteur.

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 polymérique, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. Il s'agit cependant d'une approximation grossière. Cela étant, il est concevable 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 PANI [18,19]. Sa structure n'est pas figée. Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes leucoéméraldine (a), éméraldine base (b), éméraldine sel (conducteur électronique, (c)) et pernigraniline (d), présentées sur le (schéma 2).

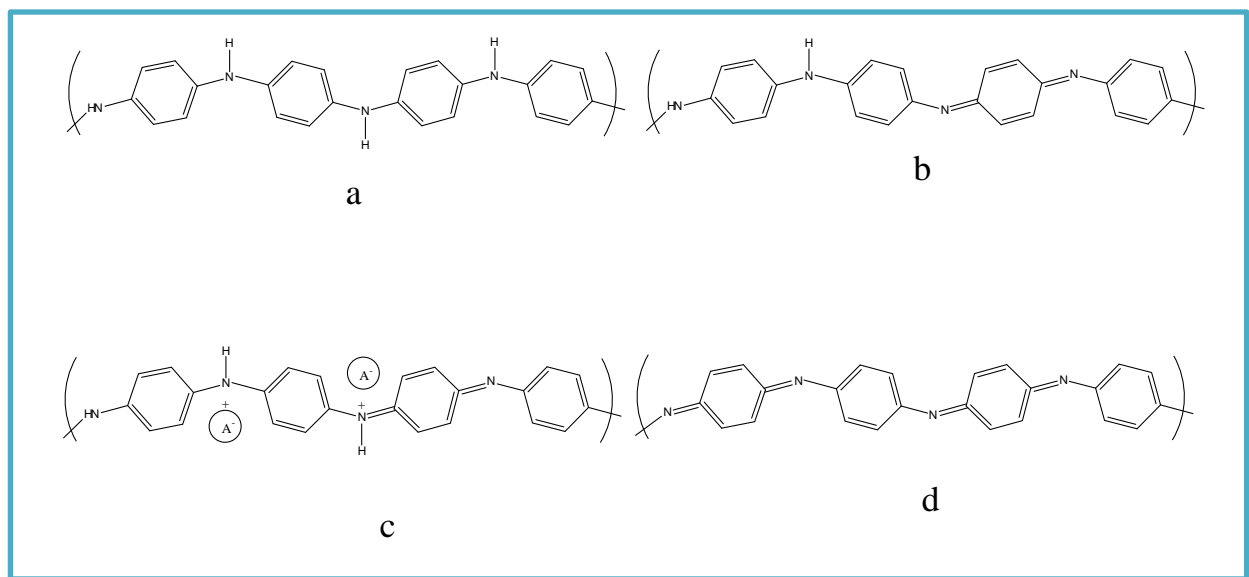


Schéma 2 : Structure des différentes formes de la polyaniline : leucoéméraldine (a), éméraldine base (b), éméraldine sel (conducteur électronique, c) et pernigraniline (d).

La polymérisation anodique radicalaire de l'aniline qui consiste en une réaction en milieu homogène (le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule phase) est une méthode de synthèse très utilisée.

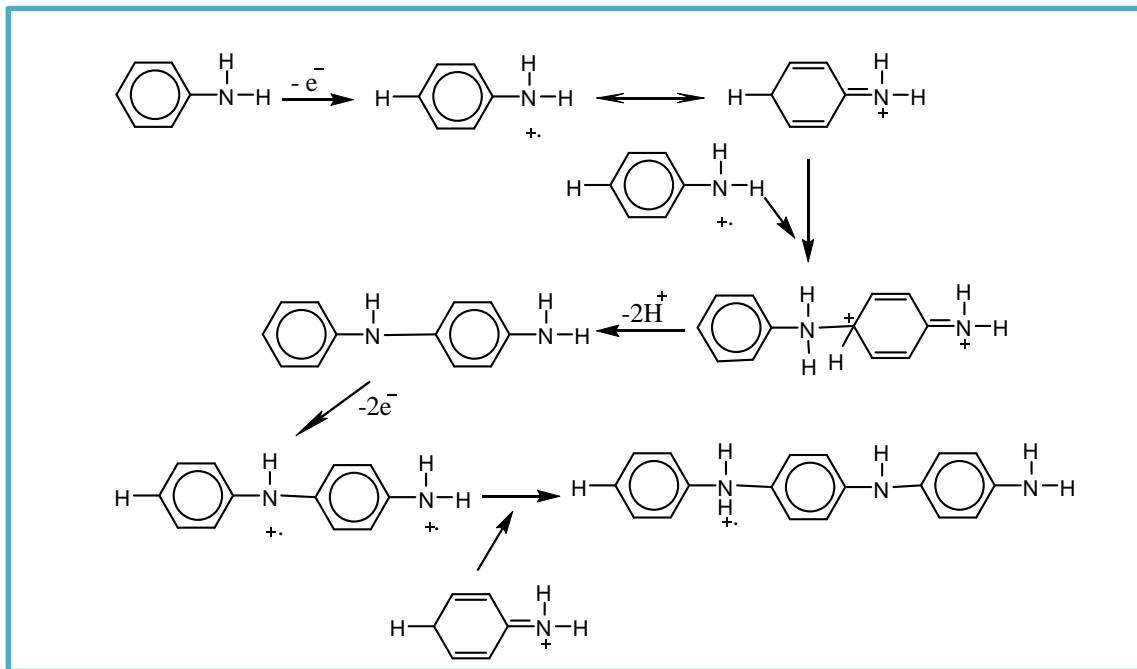


Schéma 3 : Mécanisme de la réaction de polymérisation de l'aniline [19].

A priori, cette polymérisation anodique requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1/1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydante du polymère (une suroxydation, en quelque sorte). Le mécanisme de la réaction de polymérisation est montré sur le (schéma 3).

Le polymère formé pourra être soluble dans le milieu de synthèse, ou apparaître sous forme de précipité. Dans le cas de la polyaniline (en particulier l'oxydation du monomère par le persulfate d'ammonium, en solution aqueuse de H_2SO_4 de pH compris entre 1 et 3), il s'agit d'une polymérisation oxydante donnant un précipité.

La particularité de cette polyaniline par rapport aux polymères classiques (polyamide, polyesters, etc.), est tout à fait remarquable: c'est un polymère organique conducteur. De ce fait, il peut aussi être obtenu par une autre voie de synthèse: la voie électrochimique. Plusieurs travaux se rapportant à l'électrosynthèse et à la caractérisation de la PANI ont ainsi été relevés dans la littérature.

C'est ainsi que Niu et al. ont étudié l'impédance électrochimique et la caractérisation morphologique des films de polyaniline sur électrode de platine et leur activité électrocatalytique pour l'oxydation du méthanol [19]. En comparaison avec l'interface solution de H_2SO_4 /film de polyaniline pure, le dépôt du platine dans une matrice de PANI réduit considérablement la résistance électrochimique de transfert de charge dans l'interface solution de H_2SO_4 /film de PANI recouvrant l'électrode de platine, reflétant probablement un changement de structure après le dépôt [19]. L'impédance d'une membrane de polymère conducteur peut être calculée en décrivant le transport des radicaux cations du polymère et des contre-ions par une équation de Nernst-Planck.

L'application de ce modèle d'impédance à une membrane de polyaniline placée dans différents milieux acides permet de déduire les coefficients de diffusion de différents ions (anions et cations) présents dans la solution.

Arsov a étudié l'électrochimie de films de polyaniline électrodéposés sur électrode de titane [20] avant d'élargir l'étude à la spectroscopie Raman et à l'influence du potentiel sur la dégradation de la polyaniline [21]. Deslouis et al. ont déterminé l'impédance électrochimique d'une membrane de polyaniline placée dans différents milieux acides. Dans leurs calculs, le transport des radicaux cations du polymère et des contre-ions est décrit par une équation de Nernst Planck.

Les coefficients de diffusion des différents anions et des radicaux-cations peuvent être aisément obtenus [22]. Plus tard, les mêmes auteurs ont étudié l'effet des cations sur la diffusion des charges avec toujours des membranes de polyaniline [23]. Enfin Liu et al. ont utilisé très récemment des films de polyaniline sur du dioxyde de titane pour une importante application : la cellule photovoltaïque [24].

II-4- Applications

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes, mais commencent à percer en ce début de millénaire [25]. On peut citer :

- le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)

- capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- optique non linéaire ; transistors organiques
- protection contre la corrosion (remplaçant des phosphates ou chromates)

Chapitre III :

Partier expérimental

III-1- Introduction :

Dans ce chapitre nous avons synthétisé par la voie électrochimie la polyaniline dans des différents milieux acides, tel que l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide chlorhydrique (HCL), et d'étudier le comportement électrochimique de la polyaniline et leur stabilité dans milieux H_2SO_4 , sans présence le monomère.

III-2 -Matériels utilisés

- ✓ potentiostat-galvanostat PGZ301 modèle voltalab 40 piloté par un logiciel de travail Voltmaster4 de l'analytical Radiomètre.



Figure 9 : potentiostat-galvanostat utilisé pour la voltammétries.

- ✓ cellule électrochimique de $50cm^3$ contient trois électrodes (figure 10).
 - électrode de travail ou s'effectué la réaction rédox, est un embout de carbone vitreux ou de platine de 2 mm, lavée avant chaque enregistrement avec l'eau et nettoyé par un papier abrasif.
 - électrode auxiliaire est une électrode de carbone vitreux.
 - électrode de référence ECS.

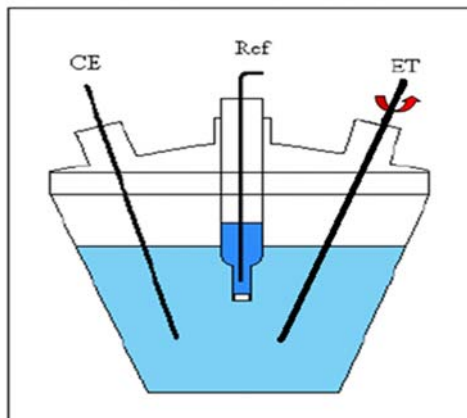


Figure 10 : schéma d'une cellule électrochimique pour l'électrosynthèse de polyaniline.

III-3 -Produits chimiques

Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail étaient les produits suivants :

- Aniline C_6H_7N (**99.8%** ; Acros organics)
- Acide sulfurique H_2SO_4 (**96%** ;Biochem)
- Acido chlorhydrique (**37%** ; Merck)
- Acide Nitrique (**68%** ;Biochem)

III-4- Principe de voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode expérimentale qui consiste à mesurer les variations du courant en fonction de la tension appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence dans une cellule électrochimique. Cette méthode permet l'étude est la mise en évidence des composés intermédiaires peu stables. Elle est généralement utilisée pour la caractérisation des mécanismes réactionnels dans lesquels la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu par la substance électroactive. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E) [26].

III-5- Electropolymérisation de PANI par la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, est une des méthodes électrochimiques transitoires les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps, avec des vitesses de polarisation (vitesse de balayage positive ou négative) comprises entre 0.01 et 100 V/s, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est Montage de (figure 9) [27]. Les mesures d'électrochimie ont été réalisées à l'aide d'un dispositif à trois électrodes: une électrode de travail, une contre-électrode de G et une électrode de référence ECS saturée. Cette méthode permet notamment :

- D'apprécier le degré de réversibilité des systèmes étudiés.
- Déterminer le mécanisme à l'électrode notamment dans les cas d'association des réactions chimique (mécanisme EC, EE, ECE,...).
- Déterminer les constantes de vitesse des réactions électrochimique trop rapides.

Notre tracé d'électropolymérisation (figurer 11) est un bon exemple démonstratif, dont la solution est agitée pendant 20 minutes avant l'enregistrement. Le tracé de l'électrode PANI/Cv (carbone vitreux) que nous avons synthétisée est en accord avec la littérature. Les films obtenus sont peu épais et bien ordonnés, comparés aux films formés par l'oxydation chimique de l'aniline [28].

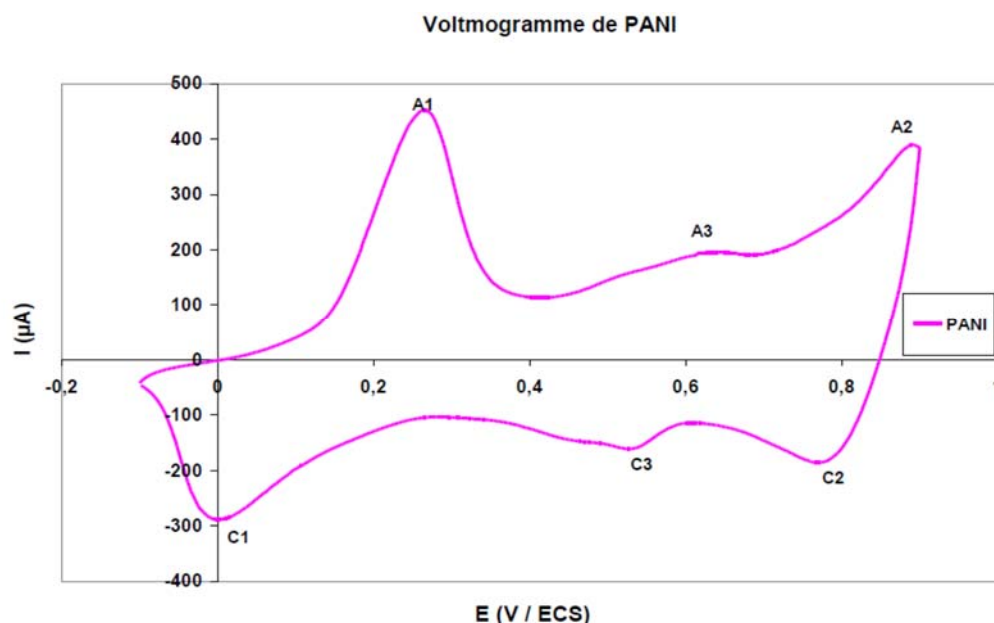


Figure 11: Voltammogrammes de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 , sur électrode C_V ; la vitesse de $0.5 \text{ vs}^{-1}/\text{ECS}$.

III-6- Electrode modifiée par un film de polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation de l'aniline dans une solution constituée de 0.1 M d'aniline et 1 M d'acide intéressé, après un balayage successif de potentiel on constate la formation un dépôt verdâtre de film de polyaniline à la surface de l'électrode de travail, dont la consistance augmente avec le nombre de cycles. Cette croissance se traduit par une augmentation des pics d'oxydoréduction observés sur les voltammogrammes.

III-7- Electrode à disque tournante

L'électrode à disque tournante est un dispositif expérimental, particulièrement bien adapté pour l'étude des phénomènes de transport de masse. D'une part de varier facilement et de façon reproductible les conditions de transport, d'autre part, il représente un des cas rares de transport uniforme, car l'épaisseur de la couche de diffusion est indépendante du rayon. Pour

obtenir ce type de régime de diffusion hydrodynamique, l'électrode est mise en rotation autour de son axe longitudinal, à vitesse constante.

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques (rayon du disque, vitesse de rotation élevée) permettent de négliger les effets de bord et de considérer la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface de l'électrode comme strictement perpendiculaire à la surface de celle-ci. Près de la surface de l'électrode, le liquide est entraîné dans la solution, et par action de la force centrifuge, se trouve expulsé vers la périphérie. Il se crée par suite une aspiration de liquide en direction de l'électrode, vers le centre du disque et perpendiculairement à celui-ci, cet écoulement se poursuivant vers la périphérie à la proche de l'électrode.

III-8- Etude électrochimique de la PANI

Les conditions opératoires de l'électropolymérisation de l'aniline sont introduites directement dans un tableau de base des données du logiciel de microordinateur associée à un potentiostat type : PGZ 301(voltlab-40) doté par le logiciel (Volt Master 4 Radiomètre Analytical version 7.08) (figure 9). Nous avons obtenu une gamme des voltammogrammes cycliques de polymérisation de l'aniline sur une électrode de carbone vitreux stationnaire et tournante.

III-8-1- Électropolymérisation de l'aniline dans différents acides

III-8-1-1- Analyse spectroélectrochimique

Nous avons étudié l'électrodéposition de la polyaniline dans les différents acides et analysé le comportement électrochimique de la PANI par voltammétrie cyclique dans le milieu d'électrosynthèse dépourvu de monomère pour les trois acides (H_2SO_4 , HCl , HNO_3).

Les voltammogrammes sont représentés aux (figures 12 et 13), le balayage de potentiel s'effectue d'abord vers l'oxydation. On observe que les voltammogrammes sont assez similaires à la différence que d'un épaulement observé en milieu acide sulfurique n'est plus visible dans les autres milieux.

Les voltammogrammes obtenus sont caractérisés par deux pics d'oxydation A1 et A2 et deux pics de réduction C1 et C2 et des pics intermédiaires qui peuvent être dus aux dégradations du Polyaniline. Ceci pourrait être lié à la nature de l'acide et on peut penser que la force de l'acide est déterminante pour l'apparition des pics et leur position.

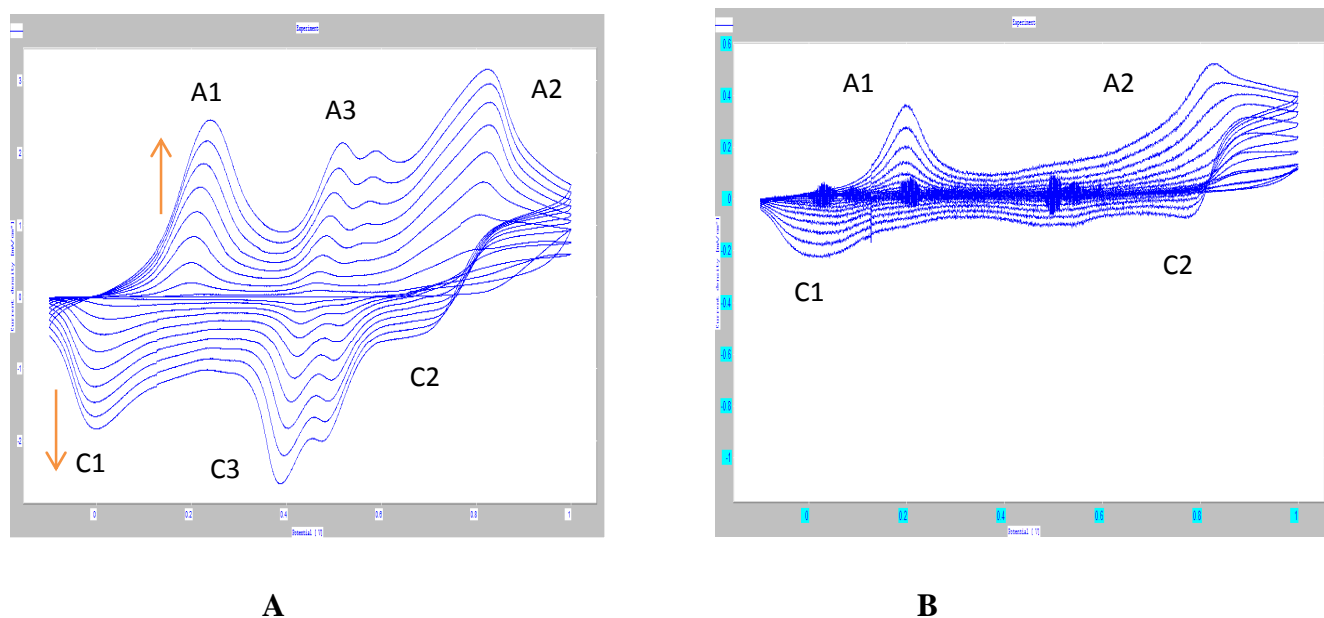


Figure 12: voltammogramme de l'électrolyse d'une solution contenant (0,1M aniline ; 1M H₂SO₄) sur électrode Cv stationnaire (A) ; électrode Cv tournant (B) après 10 cycles ; vitesse balayage v=50mV/s.

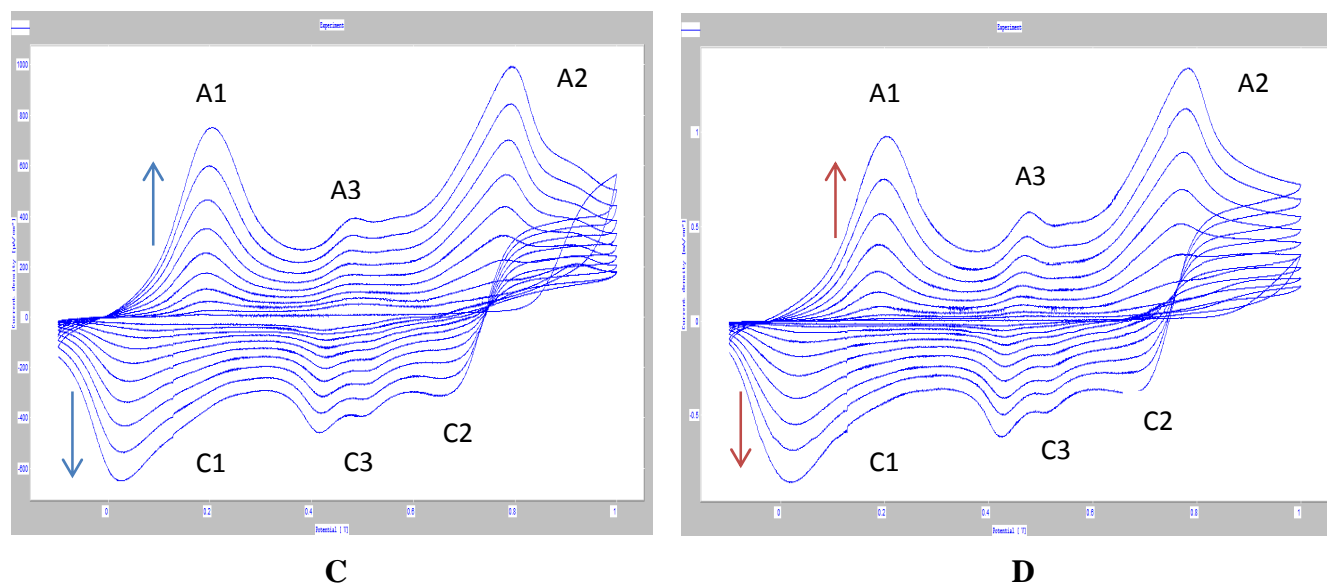


Figure 13 : Voltammogrammes de l'électrosynthèse de la PANI dans l'acide nitrique (C) et l'acide Chlorhydrique (D) ; vitesse de balayage : 50 mV/s

Le voltamétrie cyclique obtenu présente sur la (fig-12/ A) trois processus d'oxydation et trois processus de réduction lors de balayage du PANI entre -0.09 à +1 V/ECS. Le premier processus d'oxydation (pic A1), situé à +0,24 V/ECS, est associé au passage de la forme complètement réduit du polymère, appelée leucoéméraldine, à la forme mi- oxydée, appelée éméraldine. Le troisième processus d'oxydation (pic A2), situé à +0,82 V/ECS, est dû au passage de la forme éméraldine à la forme complètement oxydée, appelée pernigraniline.

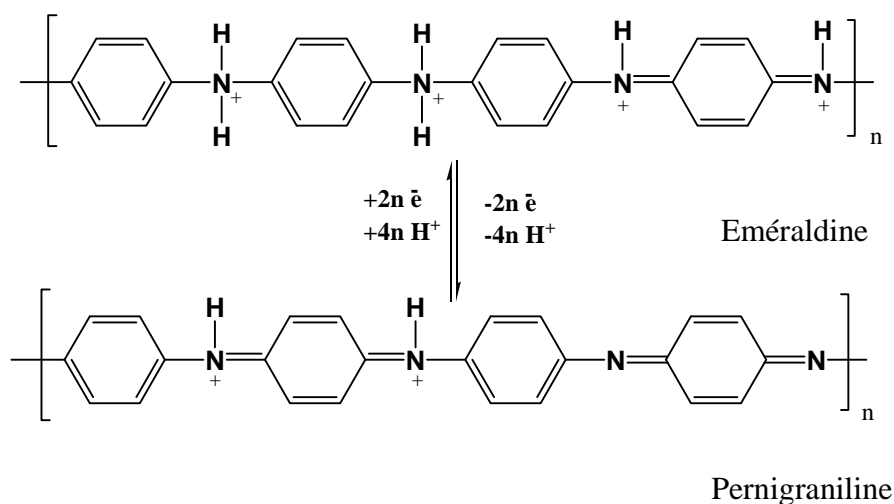
Puisque les deux processus d'oxydation (A1 et A2) de la polyaniline sont réversibles, on observe trois autres processus associés à la réduction du polymère. D'abord, il y a le passage de la forme pernigraniline à la forme éméraldine (pic C2) à +0,70 V/ECS, et le passage de la forme éméraldine à la forme leucoéméraldine (pic C1) situé à -0,01 V/ECS. Les formes éméraldine et leucoéméraldine sont protonées, le schéma réactionnel généralement admis pour ce système redox est représenté sur le (schéma 4) où le transfert d'électron a lieu entre la forme de la leucoéméraldine (50% des fonctions imino) et la forme sel de l'éméraldine.

Les voltammogrammes de la polyaniline d'une électrode tournante sont représentés sur la fig12 /B. On observé que les balayages multicycliques augmentent la quantité du polymère

que cette évolution est attribuable à la formation de p-benzoquinone par hydrolyse de la fonction imine.

Le système A3/C3 est donc attribuable au système redox des produits de dégradation de la polyaniline quinone/hydroquinone [29, 30]

I-



II-

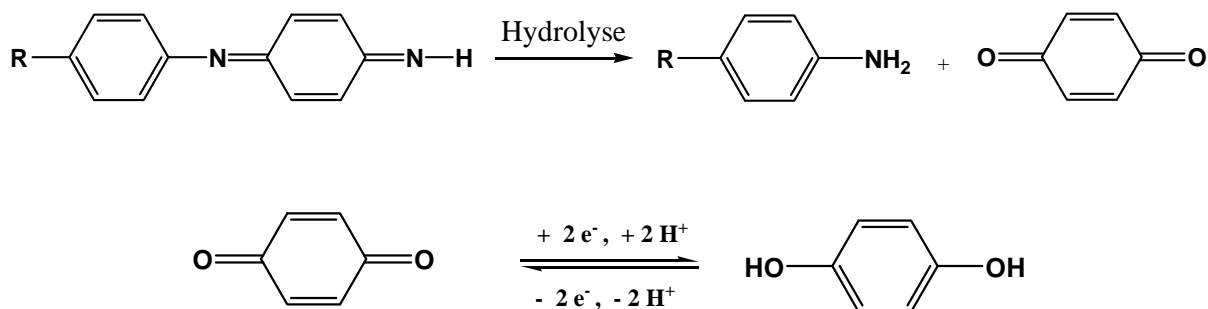


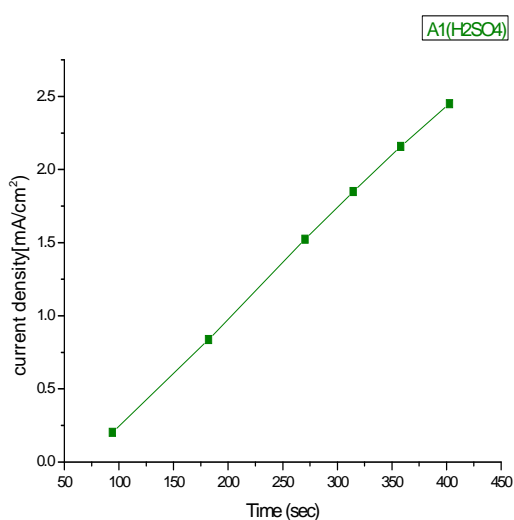
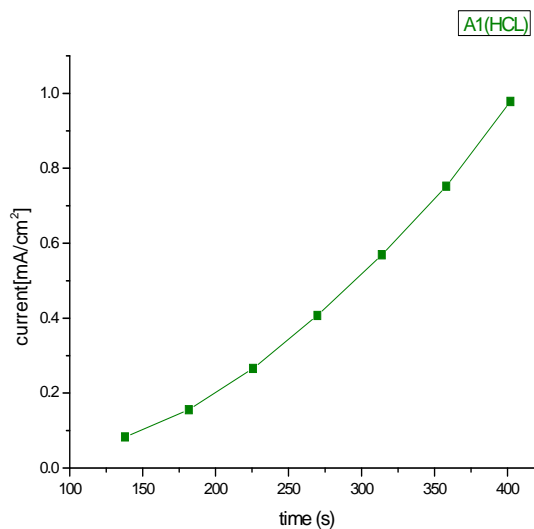
Schéma 5 : I- Réaction d'oxydoréduction du système émeraldine/pernigraniline.

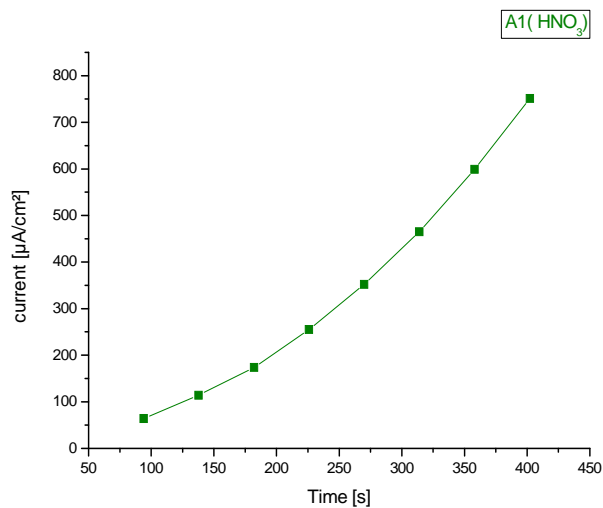
II- Dégradation de la pernigraniline en benzoquinone.

Tous les voltammogrammes représentés aux figures 12 et 13 présentent des pics d'oxydoréduction dont les intensités dépendent fortement de la nature de l'électrolyte utilisé. Ainsi pour la première oxydation de la PANI, nous avons l'évolution des pics d'oxydation qui s'établit comme suit : $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCL} > \text{HNO}_3$.

III-8-2-Evolution des films de polymère

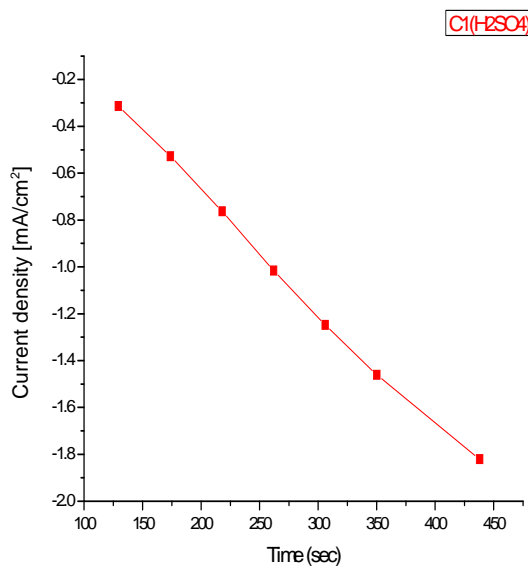
Les voltammogrammes représentés dans les figures 14 et 15 montrent l'évolution de l'intensité des pics d'oxydoréduction du couple A1 et C1 correspond au système redox leucoéméraldine/éméraldine. On observe nettement que l'intensité des pics dépend fortement de la nature de l'électrolyte, dont l'anion sert de dopant. A titre d'exemple, pour un temps de 402 secondes, nous avons les valeurs les intensités d'oxydation varient respectivement dans l'ordre suivant: $(2,451\text{mA/cm}^2) \text{H}_2\text{SO}_4 > (0,978 \text{ mA/cm}^2) \text{HCl} > (0,751 \text{ mA/cm}^2) \text{HNO}_3$.

**A****B**

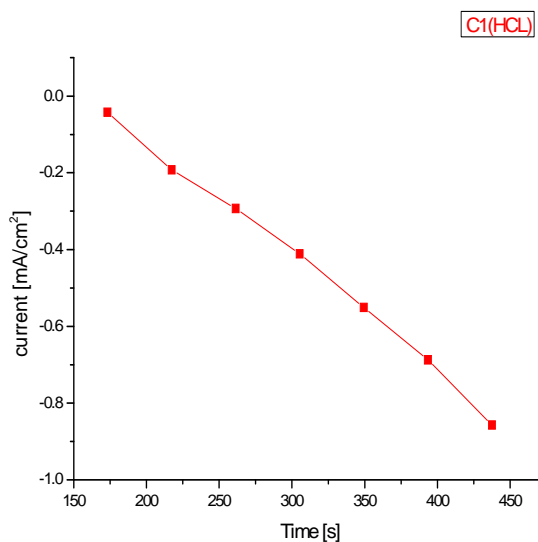


C

Figure 14 : Evolution de l'intensité de pic d'oxydation en fonction de temps dans les trois milieux d'acide -A-B-C



A'



B'

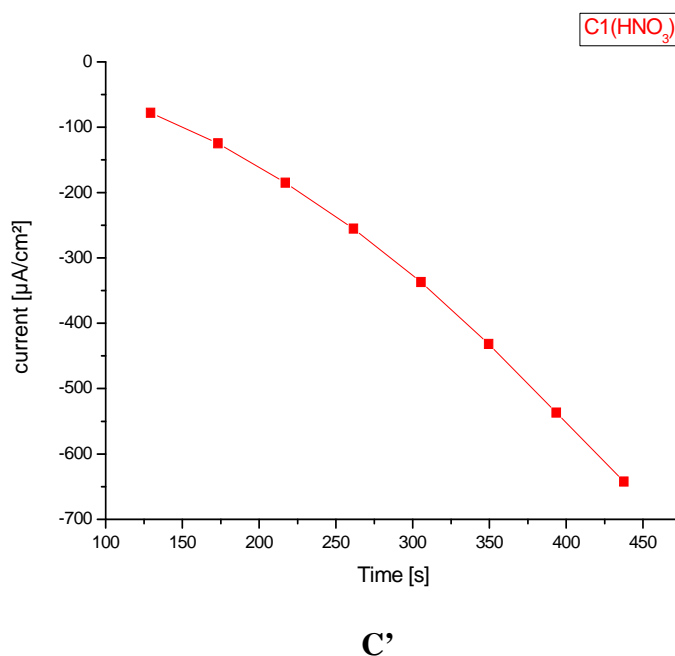


Figure 15 : Evolution de l'intensité de pic de réduction en fonction de temps dans les trois milieux d'acide -A'-B'-C'-

L'intégrale des surfaces des pics d'oxydation et de réduction (figure 16) nous a permis de déduire la valeur de la quantité électrique consommée au cours de l'électrodéposition de la polyaniline sur l'électrode de travail. Cette méthode permet de voir la quantité de matière formée durant l'électropolymérisation, on constate qu'après un temps de 440 secondes la quantité Q prend les valeurs suivantes pour les différents acides ; $Q (\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,971 \text{ mw}/\text{cm}^2$, $Q (\text{HCl}) = 3,3701 \text{ mw}/\text{cm}^2$ et $Q (\text{HNO}_3) = 2,9603 \text{ mw}/\text{cm}^2$.

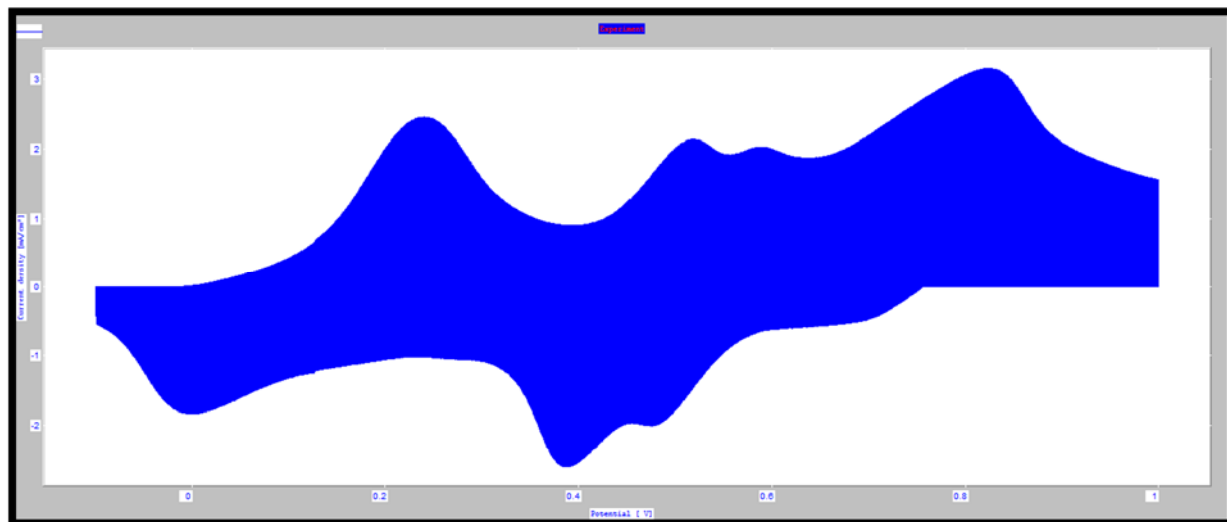


Figure 16: Intégrale des surfaces des pics d'oxydation et de réduction sur électrode stationnaire d'une solution contenant 0.1 M aniline et 1M H₂SO₄; vitesse de balayage de potentiel 50 mV/s.

En comparant les différents résultats on observe que lorsque le temps augmente la densité de courant augmente et par conséquent la quantité de matière déposée sur l'électrode augmente.

III-8-3- Réponse d'une électrode modifiée

Il nous semble intéressant de poursuivre ces expériences en utilisant une électrode modifiée par un film de polyaniline. La polyaniline peut exister sous une variété de formes différentes au niveau de son état d'oxydation et de protonation.

Les trois formes majoritaires sont [31] :

- La leucoéméraldine est la forme la plus réduite.
- L'éméraldine est une forme partiellement réduite (50% réduite). Elle peut exister sous forme de base ou sous forme de sel lorsqu'elle est protonée.
- La pernigraniline est la forme la plus oxydée de la polyaniline. Elle existe sous forme non protonée (pernigraniline base) et sous forme protonée (pernigraniline sel).

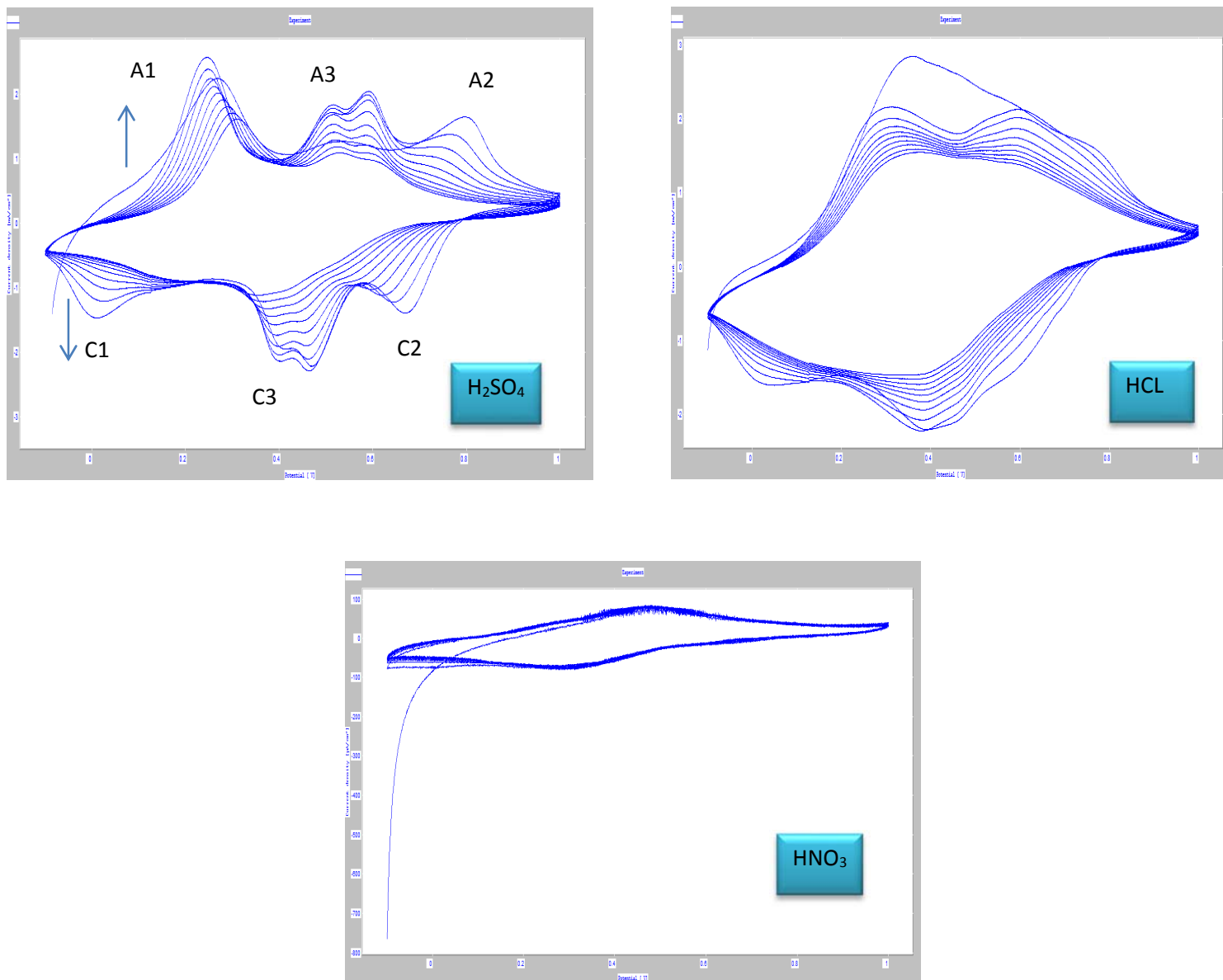


Figure 17: Voltammogrammes d'en films de polyaniline dans H_2SO_4 1 M ; électrode stationnaire de CV ($\Phi = 2$ mm ; 50mv/s)

L'épaisseur du film de polyaniline déposé sur l'électrode diminue au fur et à mesure des balayages successifs. En effet, l'intensité des différents pics diminue, ce qui indique une diminution de l'épaisseur de la couche du polymère. La charge échangée contenue à décroître lors des cycles suivants. Ces deux phénomènes résultent de la dégradation de la polyaniline qui se produit entre la forme émeraude et la forme pernigraniline. Compte tenu des données publiées [32-33] , on peut admettre que cette évolution est attribuable à la formation de la p-

benzoquinone par hydrolyse de la fonction imine (schéma 5), réaction qui est d'autant plus rapide que l'on est en milieu acide et en présence d'ions sulfatés [34] . Le potentiel standard apparent déterminé à partir des potentiels de pics EA et EC est d'environ 0,20 V/ECS, ce qui compatible avec le potentiel du couple quinone/hydroquinone [32] . On note également que la vitesse d'évolution dépend de la vitesse de balayage. Plus cette dernière est faible, plus le nombre de cycles transitoires est restreint. En effet, si le balayage de potentiel est limité uniquement entre -0,1 et 0,46 V/ECS, c'est-à-dire limité aux formes leucoéméraldine/éméraldine la couche de polyaniline reste à peu près stable peu importe de nombre de balayages.

Conclusion général

Cette étude nous a permis de synthétiser par voie électrochimique dans des différents acides (acide sulfurique, acide nitrique et acide chlorhydrique). Les voltammogrammes montrent que les balayages multicycliques augmentent la quantité du polymère formé à la surface de l'électrode et que cette quantité varie d'un acide à un autre [H_2SO_4 (10.971 mW/cm^2) > HCl (3.3701 mW/cm^2) > HNO_3 (2.9603 mW/cm^2)]. Nous avons étudié également la stabilité des électrodes modifiées par la polyaniline synthétisée dans les différents acides se dégradent au fur et à mesure des balayages successifs en milieu d'acide sulfurique. A cet effet, on constate que la stabilité des films de la polyaniline croit dans l'ordre suivant : $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$.

Liste des abréviations et des symboles

Liste des abréviations :

E : Etape de transfert électronique

Irr : Système irréversible

Ox : Oxydant

Ox (ads) : Oxydant faiblement adsorbé

Oxad : Oxydant fortement adsorbé

q-r : Système quasi-réversible

rév : Système réversible

Red : Réducteur

Red (ads) : Réducteur faiblement adsorbé

Redads : Réducteur fortement adsorbé

Teh : transfert électronique hétérogène

PANI: Polyaniline

POC: Polymère Organique Conducteur

PG : potentiostat-galvanostat

ECS : Électrode de carbone saturé

Qa, Qc : quantités de courant anodique et cathodique

Liste des symboles

a, β : Coefficient de transfert de charge

C_i^{sol} : concentration de l'espèce i en solution mol.cm⁻³

C_i^{el} : Concentration de l'espèce i à l'électrode mol.cm⁻³

δ: Epaisseur de la couche de diffusion cm

η : Surtension V

Epc, Epa : potentiels de pics cathodique et anodique. (v)

Epc/2, Epa/2 : courants de pics anodique et cathodique

Ipa, Ipc : courants de pics anodique et cathodique

V, v: Vitesse de balayage, [mV/s]

v : la viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

W: Capacité diffusive

Ci : Concentration de l'espèce i $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Ci(x) : Concentration de l'espèce i à la distance x $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Di : Coefficient de diffusion de l'espèce i $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

E : Potentiel d'électrode V

E (I=0) : Potentiel à intensité nulle V

E° : Potentiel standard V

E°' : Potentiel standard apparent V

Eep : Potentiel d'équilibre V

Ei : Potentiel initial V

Ep : Potentiel de pic V

Ep/2 : Potentiel de demi-vague V

F : Constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

j : Densité de courant $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

j° : Densité de courant d'échange $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

ja : Densité de courant pour un processus anodique $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

(jp) ads : Densité de courant de pic pour une espèce adsorbée $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

jc : Densité de courant pour un processus cathodique $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

(jp) diff : Densité de courant de pic pour une espèce diffusante $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

Ji : Flux d'une espèce i $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Jk : Densité de courant cinétique $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

j_{lim} : Densité de courant limite $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

j_{lim, a} : Densité de courant limite anodique $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

j_{lim, c} : Densité de courant limite cathodique $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

j_p : Densité de courant de pic $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

j_{pa} : Densité de courant de pic anodique $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

j_{pc} : Densité de courant de pic cathodique A.cm⁻²

k_a et k_c : constantes de vitesse de transfert de charge

k^o : Constante de vitesse hétérogène standard cm.s⁻¹

m : Nombre stoechiométrique de protons échangés

n : stoechiométrique d'électrons impliqué dans une réaction d'électrode

N_{ox} : Nombre de moles d'oxydant

N_{Red} : Nombre de moles de réducteur

Q : Charge électrique C

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) J.mol⁻¹.K⁻¹

r : Vitesse de balayage des potentiels V.s⁻¹

I : Densité de courant

A : l'aire de l'électrode (cm²)

t : Temps s

Références :

- [1] P. Novak, K. Müller, O. Haas, K.S.V Santhanam. "Electrochemically Active Polymers for rechargeable Batteries", Chem. Rev. **97** (1997), 207-281.
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner; Electrochimie principes, méthodes et applications Masson, Paris, 1983.
- [3] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy; Modern electrochemistry - An introduction to an interdisciplinary Area Vol. 2 Plenum Press, New York, 1970.
- [4] H. Matsuda, Y. Ayabe; The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik; Z. Elektrochem., 59 (1955) 494-503
- [5] J. Pocchetino, Acad. Lincei. Rend. **15** (1) (1906) 355.
- [6] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **12**(1974) 11.
- [7] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **578** (1977).
- [8] J. Roncali, Chem. Rev. **92** (1992) 711.
- [9] S.L. Meisel, G.C. Johnson, H.D. Hartough, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 1910.
- [10] G. Tourillon, in "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skotheim (Ed), Marcel Decker, New York (1986) p.294.
- [11] G. B. Street, T. C. Clarke, IBM J. Res. Develop. **25** (1981) 51.
- [12] C.K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 1098.
- [13] C.K. Chiang, M.A Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, AG. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 1013.
- [14] P J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **594** (1979).
- [15] M.G. Kanatzidis. C&En. **36** (1990).
- [16] A. Deronzier, J.-C. Moutet, Acc. Chem. Res. **22** (1989) 249-251.
- [17] P.W. Atkins, "Physical Chemistry", W.H. Freeman and Company, Oxford, UK. (1990), p. 419-422.
- [18] J.L. Brédas, G.B. Street, Acc. Chem. Res. **18** (1985) 309.
- [19] H. Lethby, J. Chem. Soc. **15** (1862) 161.
- [20] W. Zhong, Y. Wantai Yang, Thin Solid Films **479(1-2)** (2005) 24-30.
- [21] L. Niu, Q. Li, F. Wei, X. Chen, H. Wang, J. Electroanal. Chem. **544** (2003) 121-128.
- [22] Lj. D. Arsov. J. Solid State Electrochem. **2** (1998) 266-272.
- [23] Lj. D. Arsov. W. plieth G. Kobmehl, J. Solid State Electrochem. **2** (1998) 355-2361.

- [24] C. Deslouis, T. El Moustafid, M.M. Musiani, B. Tribollet, J. Chim.Phys. **92** (1995) 855-858.
- [25] AGGOUNE Med Salah. Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électropolymérisation de l'aniline .chimie organique et physico-chimie moléculaire. Ouargla : Université Kasdimerbah,(2009),p. 140-143.
- [26] Fatima Zohra Bentabba. Etude de la complexation électrocommandée des cations métalliques par quelques composés dithiolique. chimie appliquée. Ouargla : Université Kasdimerbah,(2009),p. 18.
- [27] Allen j.Bard - larry R.faulkner ELECTROCHIMIE principes, méthodes et applications /édition MASSON (1983).
- [28] D.C. Triveli, "Chapter 12 : polyanilines" dans "Handbook of organic conductive molecules and polymers : vol. 2. Conductive polymers :synthesis and electrical properties" edited by H.S. Nalwa © 1997 John Wiley & Sons Ltd, 505.
- [29] T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura, J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 293.
- [30] D. E. Stilwell and S-M. Park, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2497.
- [31] W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82 (1986) 180.
- [32] P.E. Iversen et H. Lund, Acta Chem. Scand., B28 (1974) 827.
- [33] V. E. Kazarinov, V. N. Andreev and M. A. Spitsyn, Electrochim. Acta., 11 (1996) 1760.
- [34] D. E. Stilwell and S-M. Park, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 688.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تصنيع البولوي أنلين بطريقة إلكتروكيميائية و باستخدام الفولتامترية الدوري في أحماض مختلفة مثل ؛ حمض الكبريتيك ، حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك ، ودراسة إستقرار إلكترودات البولوي أنلين المعدلة ، دون مونومر في حمض الكبريتيك .

النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة تظهر أن المسح المتعاقب على إلكترود الكربون الزجاجي (2mm) ثابت أو دوار يزيد من شدة قمم الأكسدة والإرجاع، و هذا يعتمد على شدة و طبيعة الحمض حيث كانت على الترتيب التالي: ($HNO_3 < HCl < H_2SO_4$) . يظهر إلكترود البولوي أنلين و المحضر في حمض الكبريتيك إستقراراً أكثر وضوحاً من الأحماض الأخرى في حمض الكبريتيك . مسح مساحات القمم يعطي كمية الكهرباء المستهلكة وتأخذ هذه الكمية قيم الأحماض المختلفة و فقا للترتيب التالي ؛ $Q(H_2SO_4) = 10.971 \text{ mW/cm}^2 > Q(HCl) = 3.3701 \text{ mW/cm}^2 > Q(HNO_3) = 2.9603 \text{ mW/cm}^2$

الكلمات الدالة: الفولتامترية الدوري ، البولوي أنلين ، الأحماض ، إلكترود معدل ، الإستقرار

Résumé

Le but de ce travail consiste de synthétiser la polyaniline par voie électrochimique en utilisant la voltamétrie cyclique dans les différents acides tel que ; l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, et d'étudier la stabilité des électrodes modifiées par la polyaniline, sans monomère, dans l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que le balayage successif de potentiel, sur une électrode de carbone vitreux de 2mm stationnaire ou tournante, augmente l'intensité des pics d'oxydation et de réduction et que cette intensité dépend de la nature de l'acide ($H_2SO_4 > HCl > HNO_3$). L'électrode de travail modifiée par un film la polyaniline en l'acide sulfurique montre une stabilité plus nette que les autres. L'intégral des surfaces des pics donne la quantité électrique consommée et cette quantité prend les valeurs pour les différents acides comme dans l'ordre suivant ; $Q(H_2SO_4) = 10,971 \text{ mW/cm}^2 > Q(HCl) = 3,3701 \text{ mW/cm}^2 > Q(HNO_3) = 2,9603 \text{ mW/cm}^2$.

Mots clés : Voltamétrie cyclique, Polyaniline, Acides, Electrode modifiée, Stabilité.

Abstract

The aim of this work consists of synthesizing polyaniline electrochemically méthode using cyclic voltammetry in the various acids such as ; sulfuric acid, hydrochloric acid and nitric acid , and to study the stability of the polyaniline -modified electrode , without monomer in sulfuric acid .

The results obtained in this study show that the successive scanning of potential on a glassy carbon electrode of stationary or rotating 2mm, increases the intensity of the peaks of oxidation and reduction , and this intensity depends to the nature of acid ($H_2SO_4 > HCl > HNO_3$) . The working electrode modified with a film of polyaniline in sulfuric acid shows more clearly than other stability . The integral of the peaks areas gives the electric amount and the consumed amount takes the values for the differents acids as in the following order ;

$$Q(H_2SO_4) = 10,971 \text{ mW/cm}^2 > Q(HCl) = 3.3701 \text{ mW/cm}^2 > Q(HNO_3) = 2.9603 \text{ mW/cm}^2$$

Keywords : cyclic voltammetry , polyaniline , acids, modified electrode , stability .