

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie des Procédés

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Génie électrochimie

Par

M^{elle} BENDEMAGH BARKAHOUM

Thème

**ELABORATION D'ELECTRODES MODIFIEES PAR
COMPLEXATION ET ELECTROREDUCTION DES
PARTICULES METALLIQUES DE NICKEL DANS DES
FILMS DE POLYMERES COMPLEXANTS.**

Soutenu le : 20 /06 /2005 devant la commission d'examen :

Président	Professeur à l'université de Sétif	Pr. A. OURARI
Examineur	Professeur à l'université de Sétif	Pr. T. DOUADI
Examineur	Maître de conférences à l'université de Sétif	Dr. A. AZIZI
Rapporteur	Maître de conférences à l'université de Sétif	Dr. A. ZOUAOUI

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (L. E. I. M. C. R) à l'université Ferhat Abbès de Sétif que dirige Monsieur le Professeur **A. Ourari**, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et en particulier pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Mes plus vifs et sincères remerciements vont à Monsieur **Zouaoui Ahmed**, Maître de conférences, qui a initié et suivi mes recherches avec beaucoup de patience et de compétence. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide efficace qu'il m'a apportée et le temps qu'il m'a consacré.

Au Professeur **T. Douadi** et au docteur **A. Azizi**, pour avoir accepté de juger ce travail et de consacrer une partie de leur temps précieux pour participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie de solide, en particulier **Dr. A. Azizi**, de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe de notre laboratoire (L. E. I. M. C. R). Mes meilleures salutations sont adressées à tout le personnel administratif, technique ainsi que tous mes collègues pour leur soutien moral.

INTRODUCTION GENERALE

Les recherches menées actuellement sur la modification des électrodes par immobilisation à leur surface des microstructures chimique ont un intérêt particulier sur le contrôle de la réaction qui se déroule à l'interface électrode – électrolyte, l'amélioration de la réactivité et de sélectivité d'une réaction électrochimique est assurée par le contrôle des propriétés physiques et chimiques de cette interface.

Le but recherché dans notre étude est en premier lieu, la préparation et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes basée sur l'incorporation de microparticules de nickel dans des films de polymère complexant du type poly(pyrrol-acide carboxylique) tel que le poly(acide 4-pyrrol-1-yl-méthyl) benzoïque (monomère **1**) et le poly(acide 3-pyrrol-1-yl)propanoïque (monomère **2**). En second lieu, l'utilisation de ce nouveau matériau d'électrode comme cathode pour la réduction électrocatalytique de l'eau.

Le premier chapitre de ce mémoire est un rappel bibliographique d'une part, sur la préparation et la caractérisation des électrodes modifiées par des films de polymères. Et d'autre part, sur leur application en hydrogénation électrocatalytique de composés organiques.

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à la description des techniques expérimentales utilisées telles que la voltammétrie cyclique, la coulométrie et la spectrophotométrie infra rouge.

Le dernier chapitre décrira l'étude et l'élaboration de ces nouvelles électrodes modifiées par les films de poly (pyrrol-acide benzoïque) et poly(pyrrol acide propanoïque) déposés à la surface d'une électrode de carbone vitreux par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile, suivi de l'incorporation de particules métalliques de nickel par complexation de cations Ni^{2+} dans ces films de polymère puis réduction électrochimique en milieu aqueux pour précipiter le nickel métallique sous forme de particules dans le film de polymère. La complexation et l'électroréduction du nickel dans les films de polymère complexant sera étudié par voltammétrie cyclique, spectroscopie infra rouge et microscopie à balayage électronique. Pour déterminer les meilleurs conditions expérimentales de la complexation de nickel dans les deux films de polymère, des études ont été réalisées comme le pH du milieu, l'épaisseurs des films, la durée de trempage, la concentration de la solution du nickel et le nombre d'incorporation du nickel dans le film de polymère.

Enfin, cette étude s'est élargie à des tests de réduction électrocatalytique de l'eau.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

SUR LES ELECTRODES MODIFIEES

I-GENERALITES SUR LES ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE POLYMERES

I-1-Introduction

Au cours des premières décennies, 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 [1]. 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.

I-2-Définition

Les électrodes modifiées sont tout matériaux d'électrode ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés chimiques, électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

I-3-Historique

Une électrode modifiée aux propriétés optiques fut élaborée pour la première fois en 1975 par L. MILLER [2]. Celle-ci a été obtenue par oxydation du graphite en créant des fonctions acides carboxyliques et qui ont été ensuite estérifiées en utilisant des molécules possédant des centres asymétriques et ce, en vue de lui donner des propriétés d'induction asymétrique.

En 1973, LANE et HUBBARD [1] ont été les premiers à réaliser des modifications des électrodes par fixation sur des électrodes de platine des dérivés éthyléniques par un simple procédé d'adsorption.

En 1975, des développements importants ont été déjà enregistrés comme par exemple les travaux de MILLER qui démontre la possibilité de réaliser des électrosynthèses stéréosélectives en modifiant une électrode de carbone par fixation à sa surface, un groupement optiquement actif [3]. A la même époque, R. W. MURRAY et ses collaborateurs

[4] qui ont pu réaliser des modifications de surface métalliques par la création de liaisons chimiques entre un réactif et les atomes de surface de l'électrode et l'espèce à fixer.

Depuis les années 1980, les recherches se sont rapidement orientées vers la préparation d'électrodes modifiées par dépôt non plus de monocouche mais de multicouches de réactifs en déposant des films de polymère à la surface de l'électrode. Ces électrodes modifiées sont plus stables et sont caractérisées par une concentration et une accumulation plus importante des sites électroactifs sur l'électrode et répartis dans une zone tridimensionnelle [5].

I-4-Modification d'électrodes par des films de polymères

La modification d'électrodes classiques (métaux nobles à titre d'exemple : le platine le palladium, oxydes conducteurs et semi-conducteurs) par l'immobilisation irréversible d'espèces chimiques à leur surface permet de réaliser des électrodes modifiées (EM).

Les supports organiques utilisés dans la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont soit préalablement formés ou sont formés in-situ par électropolymérisation d'un monomère qui se prête à l'oxydation ou à la réduction anodique et cathodique respectivement.

I-4-1-Modification par un film de polymère préformé

Dans ce cas, l'électrode est généralement modifiée par immersion de l'électrode en question dans une solution contenant le polymère dissout dans un solvant, le solvant est ultérieurement évaporé laissant l'électrode seulement recouverte par le polymère.

La surface de l'électrode peut être modifiée par dépôt et séchage d'une goutte de solution de polymère. Ce dernier reste fixé par adsorption à la surface de l'électrode, à condition que le solvant d'étude ne le solubilise pas.

Cette méthode a été par exemple utilisée pour ancrer à la surface d'une électrode de carbone le système quinone/hydroquinone, en plongeant une électrode de carbone dans une solution pyridinique diluée d'un polymétacrylate substitué par des groupes hydroquinone[6].

Le dépôt d'un film de polymère préformé peut être également obtenu par électroprécipitation, lorsque une de ses formes (oxydée ou réduite) est insoluble ou peu soluble, comme dans le cas du poly(vinyl-ferrocène) [7].

I-4-2-Electropolymérisation

Le dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode par électropolymérisation d'un monomère est actuellement l'une des méthodes les plus développées. Elle consiste à polymériser un monomère soit par oxydation ou par réduction électrochimique, le polymère insoluble ainsi formé se dépose à la surface de l'électrode sous forme de multicouches de film. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de nombreux films de polymères par oxydation anodique ou réduction cathodique de monomères contenant des fonctions électropolymérisables, comme le groupement vinylique, les hétérocycles comme le pyrrole, le thiophène et en particulier, l'aniline, ou le phénol [8, 9, 10].

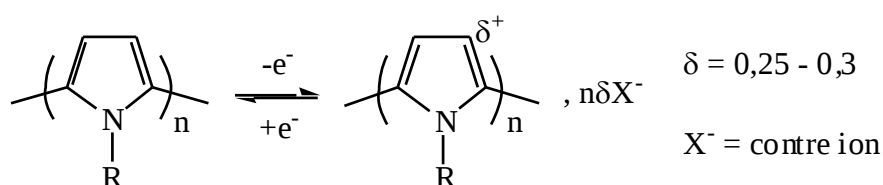
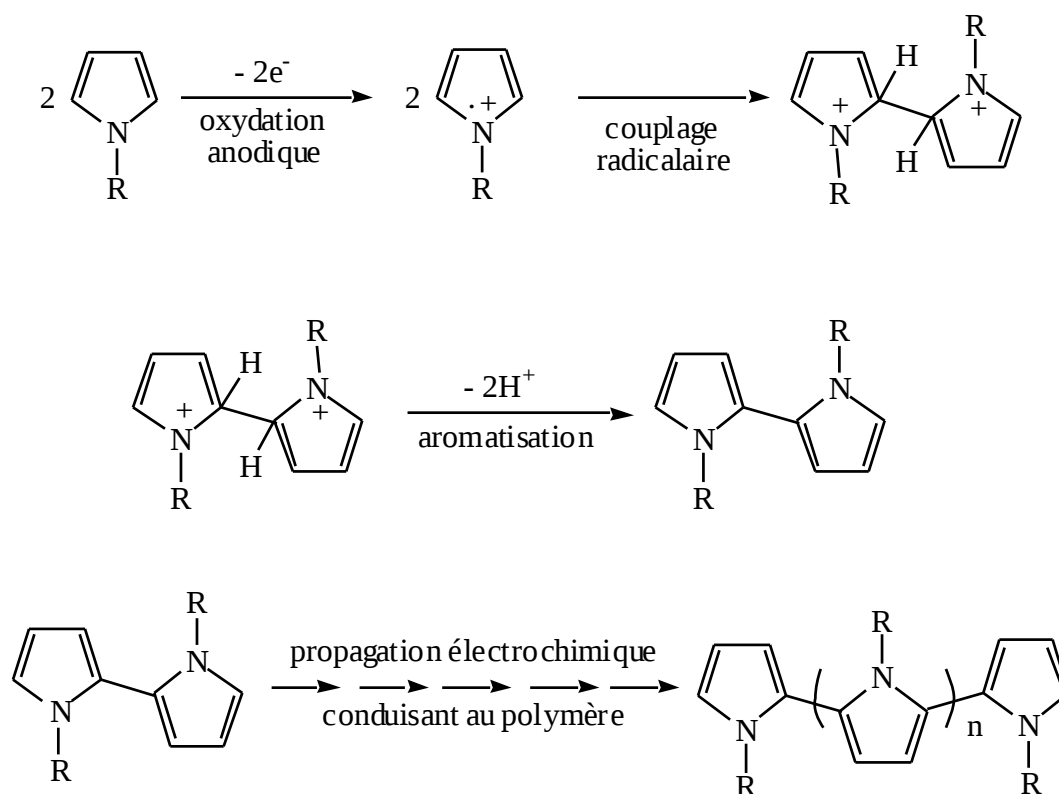
Notons que le principal intérêt de la méthode électrochimique est le contrôle direct de la quantité déposée en polymère par coulométrie conduisant également au contrôle de l'épaisseur du film déposé. A ce niveau, il nous paraît utile de signaler que les films de polymère obtenus sont stables, uniformes et fortement adhérents et insolubles dans les solvants organiques.

II- MODIFICATION D'ELECTRODES PAR ELECTROPOLYMERISATION DU PYRROLE ET DE SES DERIVES

II-1- Electropolymérisation du pyrrole

Parmi toutes les différentes fonctions chimiques électropolymérisables, le groupe pyrrole apparaît bien adapté pour permettre l'accumulation de films de polymères comportant des centres rédox ou catalytiques à la surface d'une électrode.

Les films sont obtenus par électropolymérisation anodique en milieu organique ou aqueux du pyrrole et de ses dérivés au potentiel de 1 à 1,2 V/ECS. Le mécanisme de l'électropolymérisation est décrit dans le schéma 1A [11]. L'oxydation du pyrrole est suivie de la dimérisation du radical cation, puis d'une aromatisation par perte de deux protons qui conduit au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère dont le potentiel d'oxydation est inférieur à celui du pyrrole. Le polypyrrole est caractérisé par un système rédox réversible (schéma 1B) [11]. Il est conducteur sous sa forme oxydée (forme conductrice) et isolant sous sa forme réduite (forme isolante).



II-2- Fonctionnalisation du polypyrrole

Il y a deux voies différentes pour fonctionnaliser le polypyrrole. La première est basée sur l'électropolymérisation de pyrrole substitués, la deuxième implique l'incorporation d'espèces actives au cours de la polymérisation du pyrrole, ou après formation du film de polymère. De nombreux travaux ont été consacrés à l'élaboration d'électrode modifiées par

des films de polymères fonctionnalisés à base de pyrrole, contenant essentiellement des sites catalytiques ou rédox [12].

II-3- Electropolymérisation de pyrrole substitués

Depuis la première modification d'une électrode par un film de polypyrrole obtenu par électropolymérisation du pyrrole [13], un grand nombre d'exemples d'électrodes modifiées par des films de polypyrrole fonctionnalisées par des fonctions organiques, organométalliques et de complexes métalliques sont apparues dans la littérature [12,14]. Ces polypyrroles fonctionnalisés sont facilement obtenus par oxydation de pyrroles substitués en position 1 ou 3 par des groupes rédox tels que des complexes polypyridiniques du ruthénium(II) [15], du rhénium (I) [16], du nickel (II) [17], des systèmes organométalliques ou organiques comme le ferrocène [18] l'antraquinone [19], le nitrobenzène [20], la phénothiazine [21] et les viologènes [22], par exemple.

L'électropolymérisation des pyrroles fonctionnalisés peut être effectuée sur différentes surfaces telles que les métaux, les oxydes conducteurs ou le carbone. Cette technique permet de fixer à la surface d'électrodes une grande variété d'espèces à partir d'une faible concentration (mM) d'un monomère en solution [12,14].

Il est important de remarquer que à cause de la substitution du pyrrole la diminution de la conductivité du film est importante par rapport à celle du polypyrrole non substitué [23], la conductivité résiduelle du polypyrrole est suffisante pour permettre la croissance de films de polymères, quelle que soit le potentiel du couple rédox fonctionnalisant le polymère.

Une autre possibilité de fonctionnalisation du polypyrrole consiste à utiliser ses propriétés d'échangeur d'anions dans son état oxydé. Des espèces électroactives anioniques peuvent être incorporées dans le film comme contre ions pendant l'électropolymérisation (l'espèce active étant l'anion de l'électrolyte support), ou après son électropolymérisation par une procédure d'échange d'anions. Cette technique de fonctionnalisation a permis, par exemple, l'incorporation dans des films de polypyrrole d'ions glutamate [24], ferri ou ferrocyanure [24,25] ; de porphyrines anioniques de cobalt, de fer ou de manganèse [26], de complexes anioniques du cobalt [27], d'anions RuO_4^{2-} [28] et PtCl_6^{2-} [29].

Cependant, ces électrodes modifiées présentent une stabilité inférieure à celle des électrodes modifiées dans lesquelles les sites électroactifs sont immobilisés par des liaisons covalentes. En effet, l'incorporation des anions est réversible et ils peuvent s'échanger avec ceux de l'électrolyte, conduisant à une fuite partielle des espèces immobilisées hors du film. De

plus, le taux d'incorporation est faible dans la mesure où la capacité d'échange d'anions du polypyrrole est restreinte à environ une charge négative pour trois motifs pyrrole [30, 31]. Enfin, cette propriété d'échange d'anions disparaît lorsque le film est sous sa forme réduite [24, 25].

L'électropolymérisation de pyrroles substitués permet donc de fabriquer des électrodes modifiées par une grande variété de complexes de coordination. La principale limitation de cette technique est la dégradation irréversible des complexes métalliques lors de la polymérisation. Cette dégradation peut être due soit à l'instabilité rédox du complexe au potentiel appliqué pour la polymérisation du pyrrole, soit à sa réactivité chimique vis-à-vis de l'électrolyte organique utilisé pour l'électropolymérisation.

III-REALISATION DES ELECTRODES MODIFIEES PAR INCORPORATION DES MICROPARTICULES METALLIQUES DANS DES FILMS DE POLYPYRROLE

Dans le but d'incorporer des particules métalliques dans des matrices polymériques et d'augmenter la surface spécifique du catalyseur, donc d'améliorer les propriétés photocatalytiques et électrocatalytiques des électrodes, un nombre important d'électrodes modifiées par des films de polymères contenant des microparticules de métaux dispersées dans ces films ont été mises en évidence.

On trouve dans la littérature de très nombreux exemples concernant la fabrication d'électrodes modifiées par inclusion des microparticules de métaux dans des films de polypyrrole.

Wrighton et ses collaborateurs ont été les premiers à avoir modifiées électrodes en incorporant des microparticules métalliques de platine ou de palladium dans des films de polymère rédox du type poly(siloxane-viologène) [32-34] ou poly(siloxane-cobaltocénium) [35]. La nature cationique des sites médiateurs contenus dans le film facilite l'incorporation qui s'effectue selon le processus d'échange d'ion représenté dans le schéma suivant :

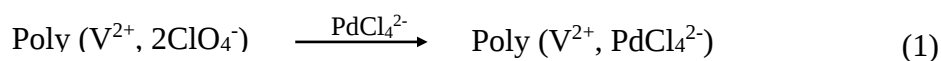


Schéma (2): Incorporation de palladium dans un film de polyviologène(noté polyV²⁺) [32-34].

Les anions PdCl_4^{2-} s'échange avec les contre ions ClO_4^- présents initialement dans le film par immersion de l'électrode dans une solution de K_2PdCl_4 (réaction1). La réaction de l'électrode permet de précipiter le palladium métallique (Pd) dans le polymère (réaction 2). Pour augmenter la concentration en métal dans le film, il suffit de répéter les opérations (1) et (2) plusieurs fois (réaction3). Cette technique permet une dispersion uniforme des particules métalliques dans le film de polymère. Citons par exemple le cas d'un pyrrole viologène représenté dans la figure (1) [22a]. Son électropolymérisation s'effectue par oxydation, les groupes viologènes substituant le pyrrole n'étant électroactifs que dans la région cathodique. Cette propriété distingue nettement l'électropolymérisation des pyrroles fonctionnalisés de celles des autres monomères qui ne conduisent pas à des polymères conducteurs électroniques, tels que les dérivés vinyliques, dont la polymérisation nécessite la présence d'un groupe rédox électroactif au potentiel d'électropolymérisation du monomère [36].

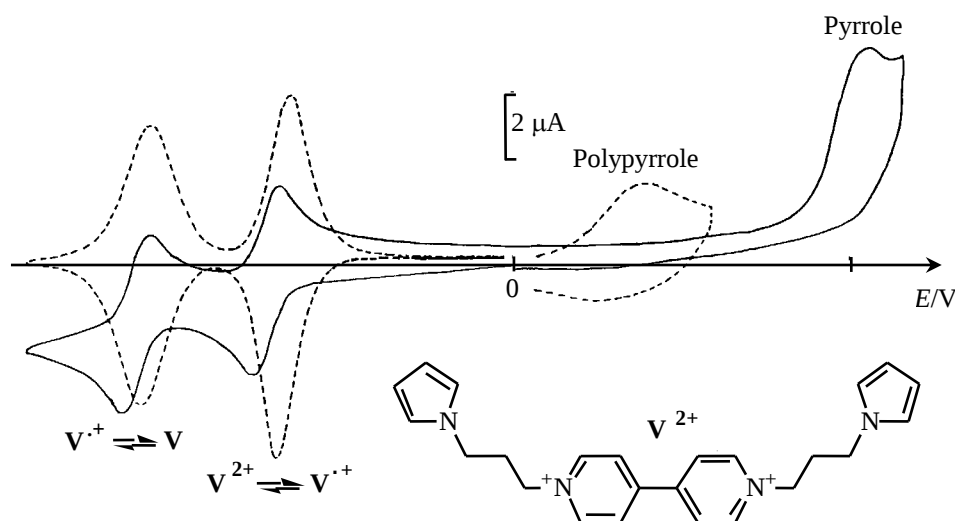


Figure (1) : Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur une électrode de platine (diam. 1mm) dans CH_3CN 0,1M en TBAP ; $v=0,1\text{Vs}^{-1}$; (A----) solution de pyrrole-viologène (V^{2+}) 0,5mM ; (B —) EM obtenue par électrolyse à 0,85V de la solution du monomère [22a].

Des électrodes modifiées par des films de polymères électroinactifs tels que le Nafion (poly (acide perfluorosulfonique)) [37], le poly (acide vinylacétique) [38, 39] et le poly (4-vinylpyridine) [40-42] contenant des particules de platine ou de palladium ont été également mises en œuvre. L'incorporation de ces particules métalliques a été effectuée par électroréduction du complexe métallique en milieu acide. Dans le cas des films de Nafion, des particules métalliques de 100 à 200 Å de diamètre sont dispersées de façon homogène dans le polymère.

Les polymères conducteurs électroniques ou rédox comme la polyaniline [43], le poly(3-méthylthiophène) [44], le poly(mercaptahydroquinone) ou le poly(mercapta-p-benzoquinone) [45], et surtout le polypyrrole [29, 46-49], ainsi que les polypyrroles fonctionnalisées par des groupements viologènes [50], alkylammonium [51] et hydroxylalkyle [52], ont été largement employés comme matrice poreuse pour l'incorporation des microparticules de métaux nobles. A titre d'exemple, citons les travaux de Barendrecht et ses collaborateurs [46, 47], où des microparticules de platine ont été incorporées dans du polypyrrole par réduction électrochimique de l'anion hexachloroplatinate (II) (PtCl_6^{2-}). Le matériau d'électrode ainsi préparé possède des propriétés attractives pour l'électrocatalyse, telles que le transport facile des électrons vers des sites catalytiquement actifs, concentrés et dispersés de façon homogène dans une zone tridimensionnelle.

Citons aussi le cas d'une électrode modifiée par un film cationique de poly(pyrrole-alkylammonium) contenant des microparticules métalliques par exemple de (palladium, platine et rhénium), ce type des polymères échangeurs d'anions conduisent à une bonne répartition du métal dans toute la matrice polymérique par échange d'ions de complexes métalliques anioniques (PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} , RhCl_6^{3-}) suivie de leur électroréduction [53].

Il est à noter que les métaux qui ont été incorporés dans les films de polymère sont essentiellement des métaux nobles, tels que le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium. Par contre, il existe peu d'exemples dans la littérature relatifs à l'incorporation de particules de métaux de transition comme en particulier le nickel, le cuivre et le cobalt, qui se présentent habituellement sous forme de cations métalliques M^{n+} et non sous forme de complexes anioniques comme dans le cas des métaux nobles. La réduction électrochimique de ces cations métalliques sur des électrodes par des films de polypyrrole [54, 55], ou d'un film de polymère cationique rédox poly(vinyl-Ru(bpy) $_3^{2+}$) [56] conduit essentiellement à un dépôt de métal à la surface de polymère, plutôt qu'à une dispersion de particules métalliques dans le film, en raison de l'absence du phénomène d'échange d'ions entre les cations et les films de polymère.

Le premier exemple positif a été publié par Osa et ses collaborateurs [57], qui ont décrit la dispersion des microparticules de nickel de taille 50 à 200nm dans un film anionique de Nafion, par réduction électrochimique dans une solution aqueuse de sulfate de nickel.

Le dépôt de particules de Ni-P dans du poly(3-méthylthiophène) par un processus autocatalytique a également été récemment décrit [58].

La polymérisation de pyrroles substitués par des groupes anioniques ou cationiques permet de synthétiser des polypyrroles possédant une capacité d'échange d'anions ou de cations permanente, qui est supérieure à celle du polypyrrole oxydé non substitué. Par exemple, la

substitution du polypyrrole par des groupes alkylammonium ou pyridinium permet d'y incorporer des anions inorganiques comme des clusters Fe-S [59] et des sels de métaux nobles tels que $\text{Pd}(\text{Cl})_4^{2-}$ et $\text{Rh}(\text{Cl})_6^{3-}$ [51].

D'autre part, des films possédant des propriétés d'échange de cations ont été réalisés par fonctionnalisation du polypyrrole par des groupements anioniques. Ainsi le polymère de l'acide 4-méthyl-3-pyrrolecarboxylique est capable d'extraire le cation trisbipyridine de $\text{Co}(\text{II})$ de solutions diluées [60] et le polymère de l'acide 4-(pyrrole-1-yl)méthylbenzoïque incorpore efficacement les complexes cationiques hexaamine de $\text{Ru}(\text{III})$ ou tris (1,10-phénanthroline) de $\text{Fe}(\text{II})$ [61].

La polymérisation de pyrroles substitués par des groupes rédox ioniques permet de fabriquer des EM possédant à la fois une bonne capacité d'échange d'ions et une activité rédox stable. Un exemple concerne la réalisation d'EM par des films de poly(V^{2+} - Pd^0 , Rh^0 ou Ru^0) présentant l'activité rédox du système viologène($\text{V}^{2+}/\cdot^+$ et $\text{V}^{\cdot+}/^0$) c.à.d : ($\text{V}^{2+} \rightleftharpoons \text{V}^{\cdot+}$ et $\text{V}^{\cdot+} \rightleftharpoons \text{V}^0$), ainsi que l'activité catalytique des microparticules de métaux nobles dispersées dans le film. Ces EM ont été réalisées par incorporation d'anions métalliques dans un film de poly V^{2+} par échange d'ions, suivie d'une précipitation du métal par électroréduction. La courbe de voltammétrie cyclique présentée dans la figure (2) montre que l'incorporation de palladium dans un film de poly V^{2+} provoque en milieu aqueux (pH=2,5) un accroissement de l'amplitude du pic caractéristique du transfert d'électron $\text{V}^{2+} \longrightarrow \text{V}^{\cdot+}$. Ceci met en évidence la réduction électrocatalytique des protons par le viologène en présence de palladium métallique [62].

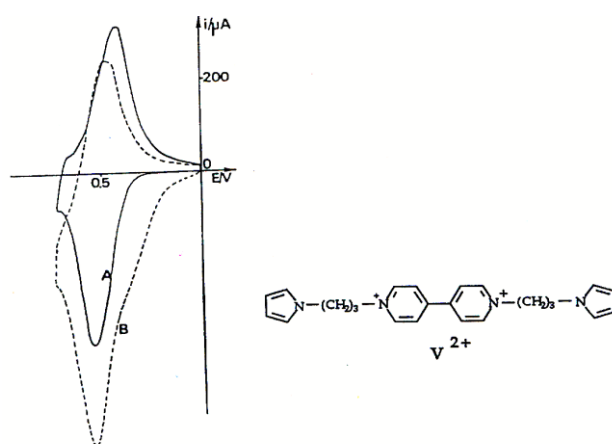


Figure (2) : solution aqueuse (pH= 2,5) 0,1M en KCl ; (A) Courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone (diam.5mm) modifiée par un film de poly V^{2+} ($\Gamma = 4,05 \times 10^{-3}$ mole cm^{-2}) ;(B) mêmes conditions après incorporation de 2×10^{-8} mole de $\text{Pd}(0)$ dans le film.

III-1-Techniques d'incorporation des particules métalliques dans des films polymériques

L'incorporation de microparticules métalliques dans les films de polymères, pour préparer des cathodes catalytiques du type C/poly(pyrrole-alkylammonium)-M, où M est le palladium [51], a été réalisée selon deux méthodes qui sont résumées dans le schéma (3).

Après dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode par oxydation électrochimique en milieu acétonitrile 0.1 M en TBAP, l'incorporation du métal dans le film de polymère peut être effectuée selon deux méthodes:

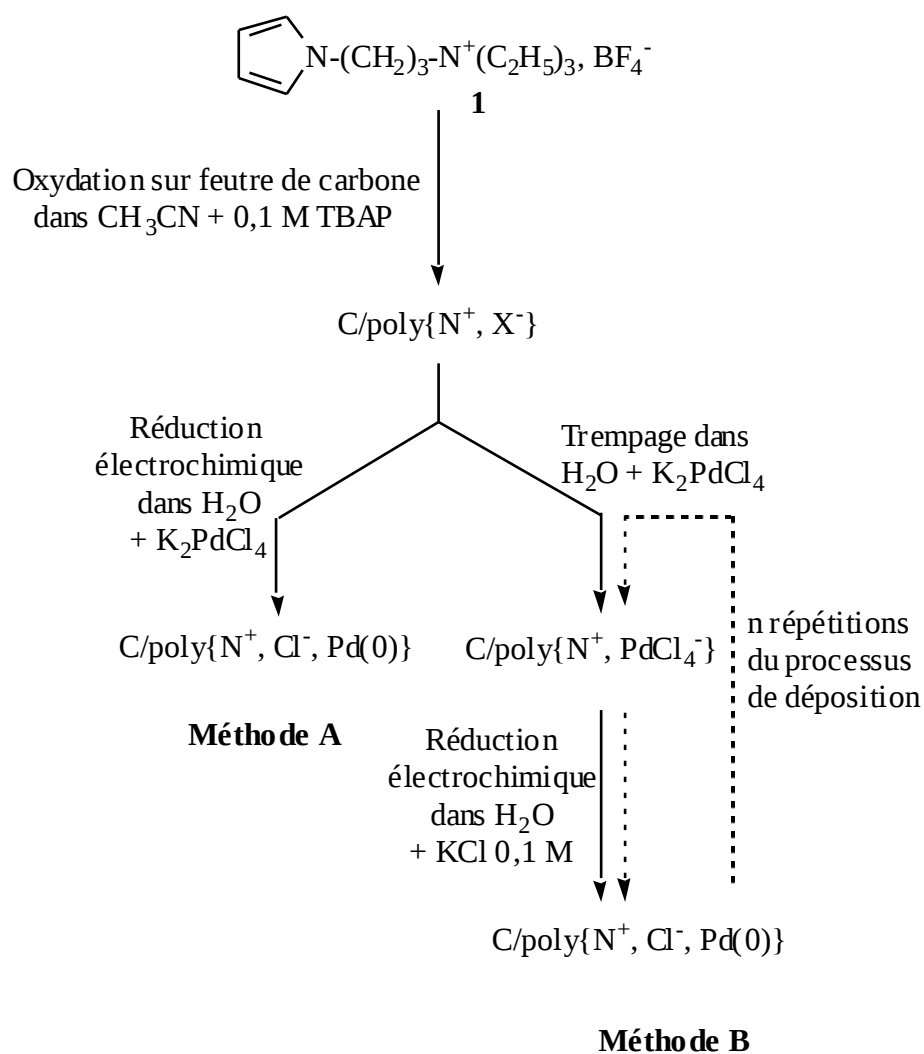
Méthode A : Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique.

Dans cette technique, l'incorporation du palladium dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 , sans passer par une étape indépendante d'échange d'ion (schéma 3, voie A).

Méthode B : Echange d'ion, puis réduction électrochimique.

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 . Les anions $PdCl_4^{2-}$ s'échangent avec les contre ions ClO_4^- initialement présents dans le film de polymère, après rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des anions non retenus dans le film, puis une réduction électrochimique au potentiel de $-0,2$ V/ECS en milieu aqueux exempt de palladium permet de précipiter le palladium dans le film de polymère (schéma 3, voie B).

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.



Schéma(3) : Les deux techniques de préparation d'une électrode $C/polyN^+-Pd(0)$ [51] ;(A) Réduction électrochimique directe ; (B) Réduction après une procédure d'échange d'ions.

IV- APPLICATIONS DES ELECTRODES MODIFIEES

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'électrocatalyse, l'électroanalyse, l'électrosynthèse.

Nous nous limiterons à la description de quelques applications en électrocatalyse et en particulier, à l'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques insaturés.

IV-1- Catalyse électrochimique sur électrodes modifiées

L'électrocatalyse est le domaine le plus important, l'accélération des réactions d'électrode étant d'un intérêt général dans tous les domaines de l'électrochimie.

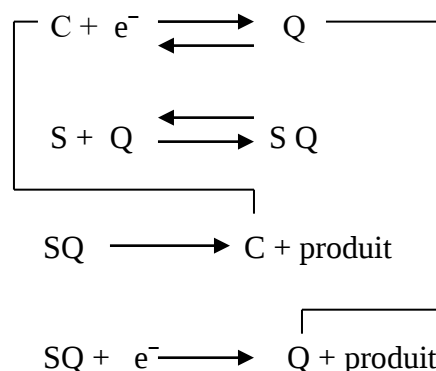
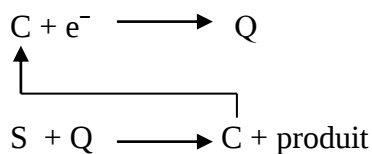
Les processus d'oxydation ou de réduction d'une réaction électrochimique par transfert d'électron direct à l'interface entre une électrode et un substrat en solution dépendent principalement du potentiel thermodynamique d'oxydation ou de réduction du substrat. Dans ce cas, il est également possible que le transfert électronique soit difficile ou même impossible pour des raisons cinétiques liés par exemple à des phénomènes d'encombrement stérique ou de passivation de l'électrode ...etc.

L'utilisation d'un catalyseur qui joue le rôle de transporteur d'électrons entre l'électrode et le substrat permet de diminuer le potentiel effectif d'oxydation ou de réduction et d'accélérer la cinétique donc d'accélérer la vitesse de réaction, et ainsi de diminuer la surtension du substrat.

Savéant et ses collaborateurs [63] ont distingué deux types principaux de catalyse : la catalyse rédox et la catalyse chimique.

La catalyse rédox (schéma 4A), il s'agit d'un simple transfert d'électrons entre le catalyseur électrochimique (C) et le substrat (S). Par contre, dans le cas d'une catalyse chimique (schéma 4B), il y a en plus du transfert d'électrons une forte interaction ou même une réaction chimique, entre le catalyseur et le substrat.

Du point de vue de l'électrosynthèse, la catalyse chimique est la plus intéressante grâce à une plus grande sélectivité et à une meilleure efficacité dues aux interactions spécifiques entre le catalyseur et le substrat.



A : Catalyse électrochimique rédox

B : catalyse chimique.

Schéma (4) : Mécanisme de la catalyse électrochimique rédox et de la catalyse chimique (cas d'une réduction)[64].

Contrairement à la catalyse électrochimique qui a été appliquée en phase homogène, où le catalyseur est dispersé en solution. L'électrocatalyse sur électrodes modifiées par des films de polymères est caractérisée par l'immobilisation du catalyseur à la surface de l'électrode, ce dernier offre certains nombres d'avantages :

- L'électrode modifiée permet d'utiliser des catalyseurs hétérogènes tels que des particules de métaux ou d'oxydes.
- L'électrode modifiée permet d'utiliser une quantité très réduite de catalyseur et très concentré au voisinage de l'électrode et réparti dans une zone tridimensionnelle.
- Les problèmes de séparation de catalyseur du produit réactionnel sont totalement éliminés.
- La ré-utilisation du catalyseur est facilitée.

En contre partie, il y a deux inconvénients majeurs de la catalyse sur les électrodes modifiées.

- La difficulté de pénétration des substrats dans les films de polymère est plus au moins facile pour atteindre les sites catalytiques.
- La perte d'un degré de liberté du catalyseur immobilisé, en raison de leur activité.

IV-1-1- Exemple de catalyse électrochimique rédox

Comme exemple de catalyse électrochimique rédox, on peut citer la réduction du méso-dibromo-1,2diphényl-1,2éthane en trans-stilbène sur une électrode modifiée par un film de poly (pyrrole-viologène) [22 a].

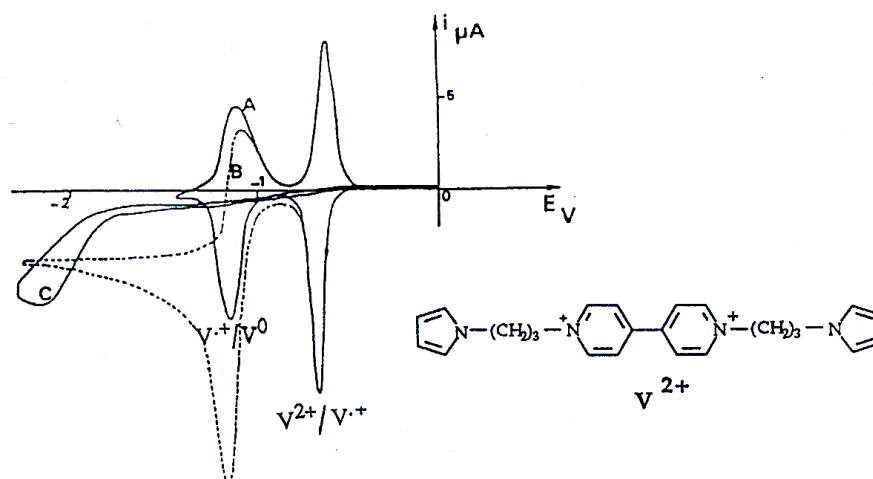


Figure (3) : courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de platine (diam.5mm), dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP } 10^{-1} \text{ M}$; $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$; (A) EM par un film de polyV^{2+} ($\Gamma = 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$); (B) EM en présence de méso-dibromo-1,2diphényl-1,2éthane ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$) ; (e) Réduction du méso-dibromo-1,2diphényl-1,2éthane ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$) sur une électrode nue.

La figure (3) montre que l'électrode modifiée Pt /poly V^{2+} présente les deux réductions monoélectroniques et réversibles successives des groupes viologènes ($\text{V}^{2+} \rightleftharpoons \text{V}^{+}$ et $\text{V}^{+} \rightleftharpoons \text{V}^0$) (courbe A). En présence de dibromoalcane, l'EM présente un voltammogramme caractérisé par un accroissement de l'intensité du pic du transfert ($\text{V}^{+} \longrightarrow \text{V}^0$), tandis que le pic de réoxydation est partiellement supprimé (courbe B). Cette observation est caractéristique d'un phénomène de catalyse électrochimique : le dérivé dibromé est réduit indirectement par la forme doublement réduite du viologène immobilisé dans le film. Il est à noter que la forme monoréduite V^{+} ne catalyse pas cette réduction. La courbe C montre que la réduction directe du dérivé bromé sur une électrode non modifiée se produit à un potentiel très négatif par rapport à celui du système V^{+}/V^0 . Le mécanisme de la réduction électrocatalytique du dérivé dibromé sur une EM par un film de poly V^{2+} est résumé dans le schéma 5.

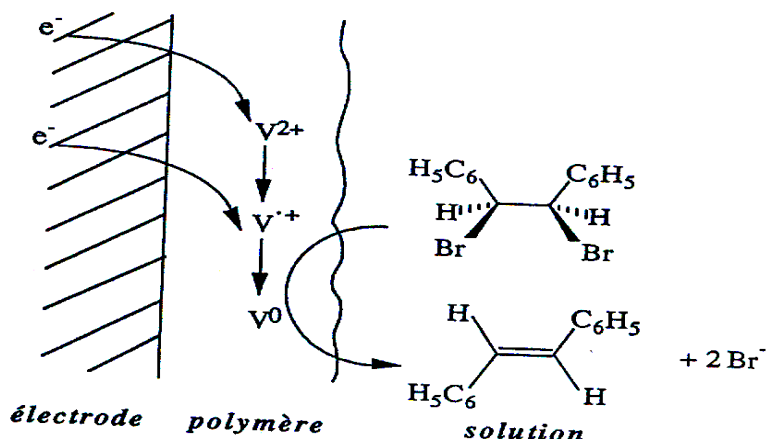


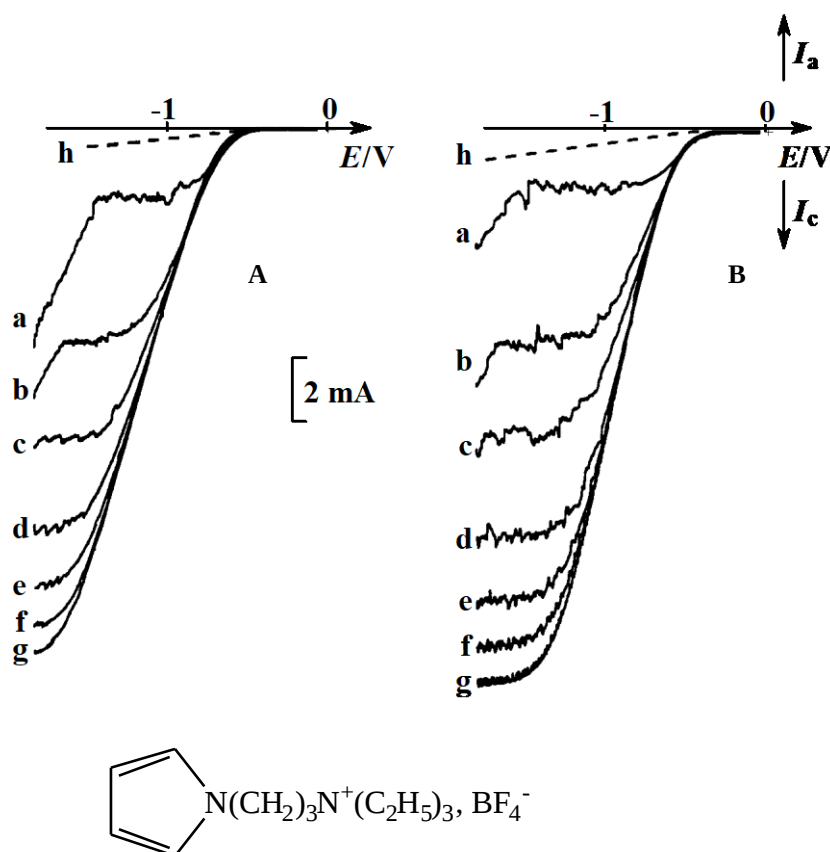
Schéma (5) : Réduction électrocatalytique du méso-dibromo-1,2diphényl-1,2éthane sur une électrode de poly V²⁺.

On peut citer aussi la réduction du méso-dibromure de vicinal aux oléfines avec une électrode modifiée par Co(II) contenant du polypyrrole [22a]. De la même manière ; l'oxydation électrocatalytique de l'alcool benzylique à l'aldéhyde benzoïque a été réalisée avec un film de faisceau-polypyrrole de triruthenium [65].

IV-1-2- Réduction électrocatalytique des protons

Dans le but d'améliorer la production de l'hydrogène par électroréduction de l'eau ou des protons, des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques ont été mises au point. Il a été démontré que la déposition des microparticules de métaux nobles dans des films de polymères conducteurs tels que le polypyrrole [66], le poly(3-méthylthiophène) [44] et la polyaniline [49], ou dans des films de polymères électroinactifs comme le Nafion [37, 38], le poly(4-vinyl-pyridine) [42] et le poly (acide vinylacétique) [38, 39], ainsi que dans des films de polymères rédox comme le poly(siloxane- viologène) [32-34] et le poly (siloxane-cobaltocénium) [35], a permis d'obtenir des électrodes modifiées efficaces pour la réduction électrocatalytique de l'eau et des protons en hydrogène. Le poly(3-méthylthiophène) dopé par des particules de Ni-P présente également une activité électrocatalytique vis-à-vis de cette réduction [58].

A titre d'exemple, l'incorporation des particules de palladium ou de rhodium dans des films de poly (pyrrole-alkylammonium ou pyridinium) déposés sur carbone a conduit à des électrodes modifiées présentant une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de la réduction des protons (figure 4). L'augmentation de la quantité du métal dans le film permet d'améliorer le transport des électrons dans le polymère, entraînant une diminution de la surtension pour la réduction des protons (figure 4) [51].



Figure(4) : Courbes de voltammétrie tracées dans H_2O 0,5M en KCl, pH=1, sur une électrode tournante de carbone ($0,071cm^2$) modifiée par un film de poly($6,2 \times 10^{-9}$ mole de groupes ammonium) contenant (A) $0,8 \times 10^{-9}$ et (B) $1,6 \times 10^{-9}$ mole de rhodium ; vitesse de rotation (tours min^{-1}) : (a)100 ; (b)500 ; (c)1000 ; (d)2000 ; (e)3000 ; (f)4000 ; (g)5000 ; $v=20mVs^{-1}$. Les courbes h ont été tracées avant l'incorporation de métal ; les potentiels son donnés par rapport à ECS [51].

V-2- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE

V-2-1- Généralités

Les premières études sur l'hydrogénation électrocatalytique (HEC) ont été effectuées depuis le début du siècle [67]. Cette technique d'électrosynthèse a été longtemps négligée par rapport à l'hydrogénation catalytique classique, en raison de la faible activité des cathodes utilisées, constituées souvent de métaux de transitions sous forme massive.

Les réactions d'hydrogénation électrocatalytique suivent un mécanisme bien connu (schéma 6) [68, 69]. Il consiste dans un premier temps à la formation de l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode M par réduction de l'eau ou des protons (réaction 1), appelée étape de Volmer. Cette étape permet d'apprécier la qualité d'une cathode notamment la grande aptitude du site catalytique à éponger de l'hydrogène, ceci à des répercussions directes sur le rendement électrique de l'électrolyse au fur et à mesure que le rendement électrique tend vers 100 %, on est en présence d'une cathode de qualité supérieure ne provoquant pas le dégagement d'hydrogène.

Dans les étapes suivantes, l'adsorption du substrat S à la surface de l'électrode (réaction 2) et sa réaction avec l'hydrogène adsorbé sont suivies de la désorption du produit d'hydrogénation (réaction 3).

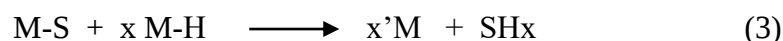


Schéma (6) : Mécanisme de l'hydrogénation électrocatalytique.

Notons que l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode n'est pas totalement consommé par le substrat puisque cette réaction se trouve en compétition avec le dégagement d'hydrogène moléculaire (schéma 7), qui s'effectue selon les réactions de Heyrovski (réaction 4) ou de Tafel (réaction 5). La formation d'hydrogène est d'autant plus importante que le substrat est difficile à hydrogéner.

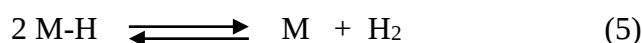
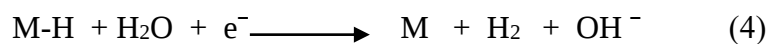


Schéma (7) : Mécanisme de dégagement de l'hydrogène

Les réactions d'hydrogénation électrocatalytique peuvent également être en compétition avec les réactions d'électroréduction-protonation du substrat (schéma 8), cette compétition va dépendre non seulement du substrat mais aussi du choix de l'électrode. La réaction d'électroréduction-protonation aura lieu, soit avec des électrodes présentant une forte surtension pour la décharge des protons ou la réduction de l'eau, soit en présence des fonctions facilement réductibles comme par exemple dans le nitrobenzène ou le benzaldéhyde. Dans certains cas, même avec des électrodes présentant une faible surtension pour la formation d'hydrogène, la compétition électroréduction –protonation et hydrogénation électrocatalytique ne peut être évitée.

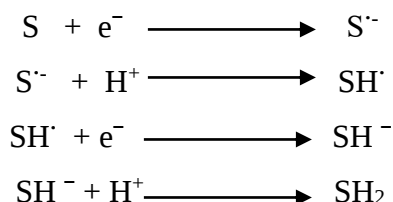


Schéma (8): Mécanisme d'électroprotonation d'un substrat S.

L'hydrogénation électrocatalytique peut être assimilée à hydrogénation catalytique. Cependant ; cette méthode présente des avantages importants :

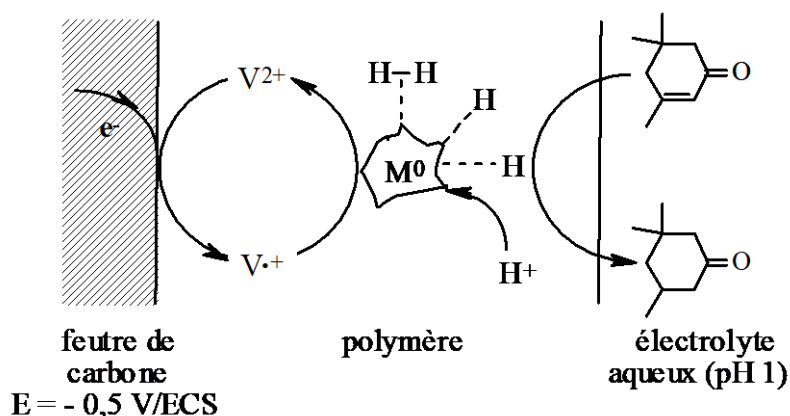
- L'hydrogénation électrocatalytique peut s'effectuer à des pressions et à des températures moins élevées, car l'hydrogène est généré sous une forme déjà activée.
- L'utilisation de l'hydrogène généré in situ plutôt que provenant d'une source extérieure, sa production direct à la surface du catalyseur et la quantité formée peut donc être contrôlée en ajustant le potentiel ou la densité de courant.
- Par comparaison avec l'électroréduction classique, l'hydrogénation électrocatalytique permet de réaliser des réductions à des potentiels moins négatifs, ce qui permet d'orienter différemment la réduction, de réduire la consommation d'énergie et d'éviter la formation de sous produits.

La mise au point de réactions d'hydrogénation électrocatalytique efficaces a nécessité l'élaboration de matériaux d'électrodes possédant de bonnes propriétés catalytiques. A côté des

électrodes du type nickel électrodéposé, ainsi que nickel de Raney en poudre et immobilisé sur l'électrode, les électrodes modifiées par des films de polymères contenant des microparticules de métaux nobles ont donné de bons résultats en hydrogénation électrocatalytique.

V-2-2- Films de polymères contenant des microparticules métalliques pour l'hydrogénation électrocatalytique

Les premiers travaux sur les électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules de métaux nobles pour l'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques ont été mises au point dans le laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie Rédox (LEOPR) à Grenoble [50, 51, 68]. Il a été récemment montré que l'incorporation de particules de métaux nobles tels que le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium dans des films de poly(pyrrole-viologène), permet de réaliser des électrodes modifiées très efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique de certains composés organiques en milieu hydroorganiques (eau-alcool) [50, 62, 53]. Dans ce polymère, le groupe viologène assure le transport des électrons à un potentiel (-0,5 V/ECS) où la réduction des protons en hydrogène est en milieu acide ($\text{pH} \leq 4$). Cette réduction est catalysée par les microparticules de métaux nobles, permettant ainsi l'hydrogénation de substrats organiques insaturés. La technique de fonctionnement de ces électrodes modifiées est représentée dans le schéma 9.



Schéma(9) : Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)- $\text{M}(0)$; M est Pd ; Pt ou Rh . $\text{V}^{2+}/\text{V}^{\bullet+}$ est le couple redox dication / radical cation des groupes 4,4'-bipyridinium attachés à la matrice polypyrrolique [62].

Quelques exemples d'hydrogénation électrocatalytique sur ces cathodes sont regroupés dans le tableau 1.

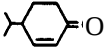
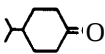
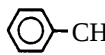
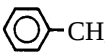
Entrée	Substrat	Quantité / mmole	Métal catal. (μmole)	Courant consommé/ électron molécule ⁻¹	Produit	Rendement/% (Rdt électrique/%)
1	<chem>C6H5CH=CHCO2H</chem>	7	Pd (33)	2	<chem>C6H5CH2-CH2CO2H</chem>	95 (95)
2		15	Pd (33)	2		100 (100)
3	<chem>C6H5C#CC6H5</chem>	3	Pd (33)	4	<chem>C6H5CH2-CH2C6H5</chem>	98 (98)
4		4	Pd (33)	2		100 (100)
5	<chem>C6H5NO2</chem>	8	Pd (42)	6	<chem>C6H5NH2</chem>	86 (86)
6		15	Pd (33)	2		13 (13)
7		15	Rh (9)	2		37 (37)
8		15	Rh (31)	2		63 (63)
9		15	Rh (48)	2		73 (73)
10	<chem>C6H5CH=CH2</chem>	10	Pd (42)	2	<chem>C6H5CH2CH3</chem>	65 (65)
11	<chem>C6H5CH=CH2</chem>	10	Pt (45)	2	<chem>C6H5CH2CH3</chem>	58 (58)
12	<chem>C6H5CH=CH2</chem>	10	Rh (43)	2	<chem>C6H5CH2CH3</chem>	56 (56)
13	<chem>C6H5C#N</chem>	10	Pd (17)	4	<chem>C6H5CH2NH2</chem>	68 (68)

Tableau 1 : Hydrogénation électrocatalytique ^a sur une électrode C/poly(pyrrole viologène)-métal noble [62].

^a en milieu eau/éthanol, pH1, sur des électrodes de feutre de carbone(20x20x10mm) modifiées par des films de polypyrrole contenant 2 à 5x10⁻⁵ mole de viologène et des quantités variées du catalyseur métallique ; courants de 100 et 300mA obtenus entre -0,4 et -0,5 V par rapports à ECS.

Ce tableau montre que, l'encombrement stérique diminue l'efficacité catalytique de la réduction de l'isophorone sur Pd (entrée 6) se produisant avec un faible rendement électrique (13 %). Ce résultat est amélioré, en utilisant de faibles quantités de Rh (rendement électrique 37 %, entrée 7). La concentration du métal incorporé influe sur l'activité catalytique de ces cathodes. Ce rendement électrique augmente avec la quantité de Rh dans le polymère, il atteint un maximum de 73 % (entrées 8 et 9).

L'importante efficacité catalytique des microparticules métalliques dispersées dans un film de polymère par rapport à celle des électrodes métalliques massives a été démontrée avec l'hydrogénation du styrène (entrées 10,11 et 12) et du benzonitrile (entrée 13). La cathode au Pd présente pour cette hydrogénation une efficacité similaire à celle d'une cathode à base de poudre de Pd-C [70]. Il est important de remarquer que le benzonitrile ne peut pas être réduit sur les électrodes massives Pt/Pt et Pt/C, alors qu'il est hydrogéné sur une électrode modifiée par films de polyviologène contenant du Pd, la benzylamine étant produite avec un bon rendement (68 %, entrée 13).

Il est à noter que malgré les très faibles quantités de métal utilisées, des doubles et triples liaisons carbone-carbone conjuguées avec un système aromatique ou un groupe carbonyle, ainsi les cétones et Les fonctions nitro et nitrile aromatique, sont hydrogénées avec des rendements en produits et en courant souvent élevés.

En revanche, d'autres électrodes modifiées ont été développées au LEOPR, par incorporation de particules de métaux nobles dans des films de poly(pyrrole-alkylammonium) ou poly(pyrrole-pyridinium) qui ne contiennent pas de relais rédox, mais ne sont pas sensibles à l'oxygène [51]. Ces électrodes modifiées ont été utilisées, par exemple, pour l'hydrogénation électrocatalytique sélective en milieu hydroorganique des azides organiques en amines correspondantes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 [71].

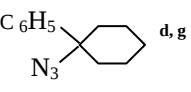
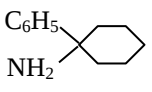
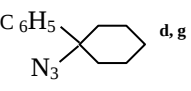
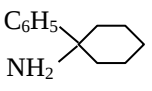
Entrée	Substrat	Catalyseur métallique	Substrat consommé (%)	Produit	Rendement chimique ^c (%)
1	$C_6H_5CH=CHCH_2N_3$ ^{d, e}	Pt	72	$C_6H_5CH=CHCH_2NH_2$	70
2	$C_6H_5CH=CHCH_2N_3$ ^{d, e}	Pd	100	$C_6H_5(CH_2)_3NH_2$	86
3	$C_6H_5CH_2N_3$ ^{f, g}	Pt	100	$C_6H_5CH_2NH_2$	52
4	$C_6H_5CH_2N_3$ ^{f, g}	Pd	100	$C_6H_5CH_2NH_2$	63
5	 ^{d, g}	Pt	36		26
6	 ^{d, g}	Pd	100		44
7	$C_6H_5C(CH_3)_2N_3$ ^{d, g}	Pt	38	$C_6H_5C(CH_3)_2NH_2$	38
8	$C_6H_5C(CH_3)_2N_3$ ^{d, g}	Pd	100	$C_6H_5C(CH_3)_2NH_2$	60
9	$(C_6H_5)_2C(CH_3)N_3$ ^{d, g}	Pt	3	^h	-
10	$(C_6H_5)_2C(CH_3)N_3$ ^{d, g}	Pd	5	^h	-

Tableau2 : Hydrogénation électrocatalytique^a des azides sur électrodes carbone/ polymère-(Pt ou Pd)^b(71).

^a électrolyse en milieu aqueux 0,5M en KCl à pH1 et à courant imposé 100mA ; charge passée 3000C) ; ^bfeutre de carbone (20x20x10mm) modifié par $1,5 \times 10^{-5}$ mole d'un film de poly(pyrrole-alkylammonium) contenant 5×10^{-6} mole de métal ; ^c produit isolé ; ^d2mmole de substrat ; ^e2-propanol-eau (1 :1) ; ^f2,5mmole de substrat ; ^géthanol-eau (2 :1) ; ^hpas de produits isolés.

Un autre exemple concerne l'HEC des énones conjuguées comme la cryptone et l'isophorone en dérivés carbonylés correspondants, sur des films de poly(pyrrole-ammonium ou pyridinium) contenant des particules de Pd ou Rh. Il a été montré que la quantité et la nature du métal incorporé ont une influence importante sur l'activité électrocatalytique de ces électrodes modifiées [50].

Des électrodes modifiées ont été élaborées par inclusion des particules bimétalliques, telles qu'un mélange platine-palladium ou palladium-rhodium dans des films de poly(pyrrole-alkylammonium)[72]. La nature et les proportions relatives des métaux dans le catalyseur bimétallique influent sur l'orientation de la réaction d'hydrogénation électrocatalytique de la carvone (schéma10). A titre d'exemple, l'utilisation du catalyseur bimétallique rhodium(2/3)-palladium(1/3) conduit sélectivement à la carvomenthone.

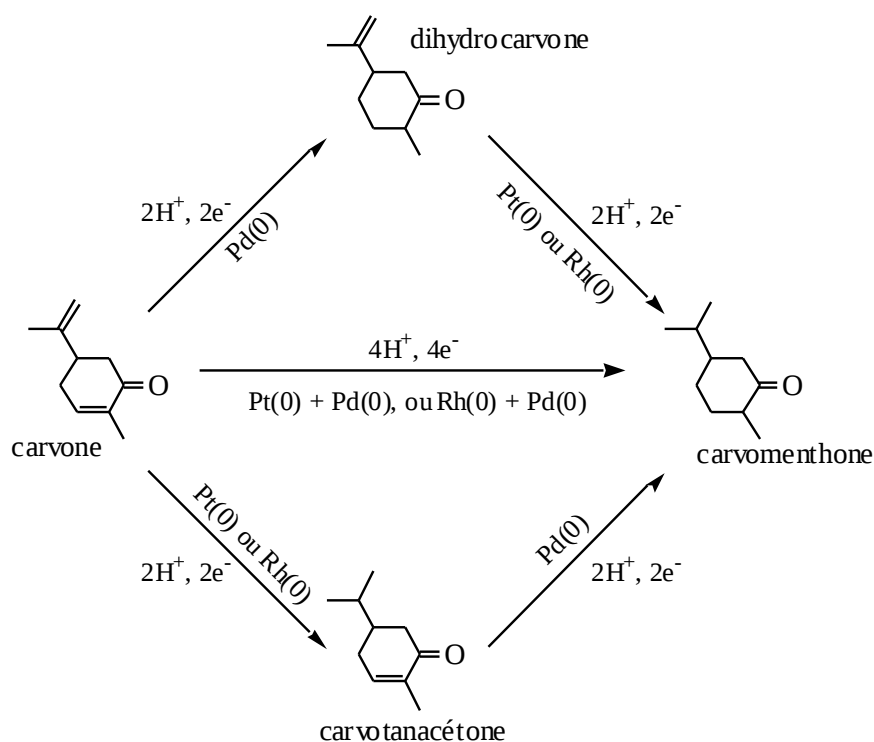


Schéma (10) : Hydrogénation de la carvone en carvomenthone sur des catalyseurs bimétalliques [72].

Récemment, des électrodes modifiées par des films de polypyrrole N-fonctionnalisé par un groupement 5-hydroxypentyle et contenant des particules métalliques de platine, palladium, rhodium et Or ont été réalisées et utilisées pour l'hydrogénation électrocatalytique du diphénylacétylène en diphényléthane [52,73] et d'un α -cétoester en hydroxy-ester [74].

En conclusion, il faut remarquer que ces nouvelles cathodes présentent une importante efficacité catalytique et une excellente stabilité, malgré les très faibles quantités de métal utilisées.

V-2-3- Matériaux d'électrodes comme cathode pour l'hydrogénation électrocatalytique

Les premières cathodes qui ont été utilisées comme cathode en hydrogénation électrocatalytique sont les électrodes de platine platiné (Pt/Pt) [75]. Ces électrodes présentent une grande surface active et donc une meilleure activité catalytique qu'une électrode lisse de Pt. Elles sont efficaces pour l'hydrogénation de fonctions organiques telles que les doubles liaisons carbone-carbone, carbone-oxygène et carbone-azote (schéma 11, par exemple).

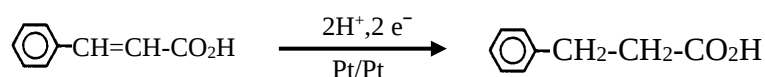


Schéma (11): Hydrogénation électrocatalytique de l'acide cinnamique en acide 3-phénylpropanoïque.

Par la suite, l'utilisation du carbone comme base conductive a permis d'élaborer des cathodes plus actives et plus économiques, par exemple, Miller a développé des cathodes de graphite modifiées par électrodéposition de métaux nobles tels que Rh, Pt, Pd [76]. En particulier, la cathode Rh/C s'est avérée très efficace pour l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol avec des rendements électrique (79%) et chimique (92%) élevés (schéma 12).

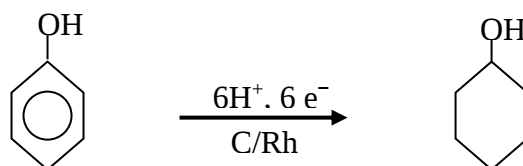


Schéma (12) : Hydrogénation électrocatalytique du phénol en cyclohexanol.

D'autres part, les cathodes au nickel de Raney connaissent un succès croissant en raison de son faible coût, de son activité catalytique et de sa sélectivité intéressante. Le nickel a été largement utilisé en hydrogénation électrocatalytique, soit sous la forme de nickel électrodéposé sur divers substrats conducteurs, soit sous la forme de nickel de Raney [68,69]. Ces cathodes sont habituellement préparées en étalant une poudre de nickel de Raney sur une plaque de nickel qui sert de contact électrique. Cette technique de préparation des cathodes n'est pas satisfaisante, à cause de leur nature poudreuse qui rend l'extraction du produit hydrogéné et la récupération du catalyseur moins faciles qu'avec une électrode solide.

Une nouvelle technique a été proposée par Lessard [77], pour préparer les cathodes au nickel de Raney : des plaques de nickel sont recouvertes de nickel contenant un alliage de Raney, par électroréduction en milieu Ni^{2+} une suspension de particules de cet alliage. Les électrodes sont ensuite activées en dissolvant les particules d'alliage par les techniques classiques de préparation du nickel de Raney. L'application de ces cathodes sont nombreuses, citons par exemple, l'hydrogénation à température ambiante et à pression atmosphérique de divers composés insaturés comme des cétones, des aldéhydes aromatiques, des bases de schiff, des alcènes et des alcynes sur une électrode de poudre de nickel de Raney (2g pour 0,1mole de substrat) en milieu MeOH/MeONa [78]. Les rendements en produits isolés sont élevés (> 60%).

L'hydrogénation électrocatalytique d'hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés en leurs dérivés dihydro, tétrahydro et octahydro, démontre l'efficacité de cette méthode [77-79], par comparaison avec leur hydrogénation catalytique sur le nickel de Raney qui nécessite des températures et des pressions élevées. Sur des électrodes au nickel de Raney, le nitrobenzène, la phénylhydroxylamine, l'azoxybenzène, l'azobenzène et l'hydrazobenzène sont hydrogénés en aniline, en milieu aqueux et avec des rendements chimiques et électriques élevés [80].

Des hydrogénations électrocatalytiques stéréosélectives ont été tentées sur des cathodes au nickel de Raney contenant des composés optiquement actifs. Par exemple, l'hydrogénation électrocatalytique de l'ester méthylique de l'acide 3-oxobutyrique a été réalisée sur poudre de nickel de Raney modifiée par l'acide (R-R)-(+)-tartrique [81], produisant l'acide (-)-3 hydroxybutyrique avec un rendement chimique de 90% et une pureté optique de 28,5%. L'hydrogénation électrocatalytique stéréosélective de cétones aliphatiques a été tentée dans les mêmes conditions [82], les alcools correspondants étant produits avec une faible pureté optique (2-6%).

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1] a) R. F. LANE et A.T. HUBBARD, *J.Phys.chem*, 77 (1973) 1401.
b) R. F. LANE et A.T. HUBBARD, *J.Phys.chem*, 77 (1973) 1411.
- [2] P. R. MOSES, L.WIER et R.W. MURRAY, *Anal. Chem*, 47 (1975) 1982.
- [3] B. F. WATKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549.
- [4] R. J. BURT, G. J. LEIGH et C. J. PICKETT, *J. Chem. Soc., Chem .Commun*, (1976) 940.
- [5] A. ZOUAOUI, Thèse de magister, *Université de Sétif* (1991).
- [6] C. Degrand et L. L. MILLER, *J.Am.Chem.Soc.*, 102 (1980) 5728.
- [7] A. Merz et A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3222.
- [8] A. Merz, dans *Electrochemistry, IV, Topics in Current chemistry*, Vol.152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) 90.
- [9] M. Kaneko et D. Wörhle, dans *Electrochemistry IV, advances in polymer Sciences.*, Vol.84, Springer, Berlin (1988) 141.
- [10] H. D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988) 135.
- [11] J. Heinze, dans *Topic in current chemistry*, Vol.152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) 1.
- [12] A. Deronzier et J.-C. Moutet, *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989) 249.
- [13] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P.Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 635.
- [14] A. Deronzier et J.-C. Moutet *Coord.Chem. Rev.*, 147 (1996) 339.
- [15] a) S. Cosnier, A. Deronzier et J.-C. Moutet., *J. Electroanal. Chem.*, 193 (1985) 193.
b) J. Ochamnska et P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 83.
- [16] S. Cosnier, A. Deronzier et J.-C. Moutet, *J. Mol. Catal.*, 45 (1988) 381.
- [17] E. Labbe, F. Bedioui et J. Devynk, *J. Electroanal. Chem.*, 274 (1989) 271.
- [18] a) A. Haimerl et A. Merz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 180.
b) J. G. Eaves, H. S. Munro et D. Parkev, *Synth. Met.*, 16 (1986) 123.
c) N. C. Foulds et C. R. Lowe, *Anal. Chem.*, 60 (1986) 2473.
- [19] P. Audebert, G. Bidan et M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 219 (1987) 165.
- [20] M. Velazquez. Rosenthal, T. A. Skotheim, A. Melo et M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem.*, 185 (1985) 297.
- [21] A. Deronzier, M. Essakali et J.-C. Moutet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 773.
- [22] a) L. Coche et J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 224 (1987) 112.

- b) C. F. Shu et M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5221.
- [23] J. G. Eaves, H. S. Munro et D. Parkev, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 644.
- [24] B. Zinger et L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6861.
- [25] a) R. Noufi, D. Tench et l ;f ;warren, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2596.
- b) L. L. Miller, B. Zinger et Q. N. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2267.
- [26] a) F. Bedioui, C. Bongras, J. Devynck, C. Bied. Charretonetm C. Hinnen, *J. Electroanal. Chem.*, 207 (1986) 87.
- b) O. Ikeda, k . Okabayashi, N. Yoshida et H. Tamura, *J. Electroanal.Chem.*191 (1985) 157.
- [27] O. Ikeda, k . Okabayashi, N. Yoshida et H. Tamura, *Chem. Lett.*, (1983)1821.
- [28] R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2126.
- [29] S. Holdcroft et B. L. Funt, *J. Electroanal. Chem.*, 240 (1988) 89.
- [30] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini et J. F. Kwak, *Synth. Met.*, 1 (1979/80) 329.
- [31] G. K. Chandler et D. Pletcher, *Electrochemistry*,10 (1985) 117.
- [32] R. N. Dominey, N. S. Lewis, J. A. Bruce, D. C. Bookbinder et M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 467.
- [33] J. A. Bruce, T. Murahashi et M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1552.
- [34] D. J. Harrison et M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3932.
- [35] R. A. Simon, T. E. Mallouk, K. A. Daube et M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 24 (1985)3119.
- [36] R. W. Murray, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 14 (1984) 145.
- [37] K. Itaya, H . Takabashi et I. Ushida, *J. Electroanal. Chem.*, 208 (1986) 373.
- [38] W. H. Kao et T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 473.
- [39] D. Weissaur et Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 395.
- [40] A. Kowal, K. Doblhofer, S. Krause et G. Weinberg, *J. Appl. Electrochem.*, 17 (1987) 1246.
- [41] K. M. Kost, D. E. Bartak, B. Kazee et T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 15.
- [42] D. E. Bartak, B. Kazee, K. Shimazu et T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2756.
- [43] a) K. M. Kost, B. Kazee, T. Kuwana et D. E. Bartak, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 2379.
- b) L. M. Abrantes et J. P. Correira, *Mater. Sci. Forum*, 191 (1995) 235.
- [44] G. Tourillon et F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5281.
- [45] G.Arai, K. Matsumoto, T. Murofushi et I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 121.
- [46] F. T. A. Vork et E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 135.
- [47] F.T.A.Vork, L.J.J.Janssen et E.Barendrecht, *Electrochim.Acta*, 31 (1986) 1569.
- [48] G. K. Chandler et D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 16 (1986) 62.

- [49] A. Leone, W. Marino et B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 438.
- [50] L. Coche et J.-C. Moutet, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6887.
- [51] I. M. F. Oliveira, J. -C. Moutet et S. Hamar-Thibault, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 167.
- [52] N. Takano, M. Nakabayashi et N. Takeno, *Chem. Lett.*, (1995) 219.
- [53] L. Coche, B. Ehui, D. Limosin, J.-C. Moutet, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 5905.
- [54] J. Y. Lee et T. C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1402.
- [55] R. J. Nikols, D. Schröer et H. Meyer, *Electrochim. Acta.*, 40 (1995) 1479.
- [56] P. G. Pickup, K. N. Kuo et R. W. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2205.
- [57] T. Yamada, T. Osa et T. Matsue, *Chem. Lett.*, (1987) 1611.
- [58] L. M. Abrantes et J. P. Correia, *Surf. Coat. Tech.*, 107 (1998) 142.
- [59] J. -C. Moutet et C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 188.
- [60] P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, 228 (1987) 273.
- [61] O. Stephan, M. Carrier, M. Le Bail, A. Deronzier et J. -C. Moutet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91 (1995) 1241.
- [62] L. Coche, *Thèse UJF*, Grenoble (1989).
- [63] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat et J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 87 (1978) 39.
- [64] F. Daire, F. Bedioui, J. Devynche et C. Bied-Charreton, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 309.
- [65] C. S. C. Bose et K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 333 (1992) 235.
- [66] S. Cosnier, A. Deronzier et A. Liobet, *J. Electroanal. Chem.*, 280 (1990) 213.
- [67] S. Fokin, *Z. Elektrochem.*, 12 (1906) 749.
- [68] J. -C. Moutet, *Org. Prep. Proc. Int.*, 24 (1992) 309.
- [69] J. M. Chapuzet, A. Lasia et J. Lessard, *dans Electrocatalysis*, Editeurs J. Lipkowschi et P. N. Ross, Wiley-VCH, New York (1998)155.
- [70] M. A Casadei et D. Pletcher, *Electrochim. Acta.*, 33 (1988) 117.
- [71] J. -C. Moutet, A. Ourari et A. Zouaoui, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1261.
- [72] J. -C. Moutet, Y. Ouenoughi et A. Ourari, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1827.
- [73] N. Takano, Y. Kawakami et N. Takeno, *Chem. Lett.*, (1996) 589.
- [74] N. Takano et A. Nakade, *Electrochemistry*, 67 (1999) 463.
- [75] S. Ono et T. Hayachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 26 (1953) 11.
- [76] L. L. Miller et L. Christensen, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2059.
- [77] G. Belot, S. Desjardins et J. Lessard, *Tetrahedron. Lett.*, 25 (1984) 5347.
- [78] T. Chiba, M. Okimoto, H. Nagai et Y. Takata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 719.

- [79] D. Robin, M. Comtois, A. Martel, R. Lemieux, A. K. Cheong, G. Belot et J. Lessard, *Can. J. Chem.*, 68 (1990) 1219.
- [80] A. Cyr, P. Huot, G. Belot et J. Lessard, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 147.
- [81] T. Osa, T. Matsue, A. Yokozawa, T. Yamada et M. Fujihira, *Denki Kagaku*, 53 (1985) 104.
- [82] M. Fujihira, A. Yokozawa, H. Kinoshita et T. Osa, *Chem. Lett.*, (1982) 1089.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- PRODUITS CHIMIQUES

I-1- Solvants

L'acétonitrile est un produit (Fluka), de qualité HPLC, pur pour l'analyse, déshydraté sur tamis moléculaire de granulométries respectives 3 et 4 Å. L'eau utilisée est le bidistillé.

I-2- Electrolytes supports

Le perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP) est un produit Fluka, il est utilisé en milieu organique.

Le sulfate de sodium Na_2SO_4 est un produit prolabo (R.P.) utilisé en milieu aqueux.

I-3- Réactifs

Le sulfate de nickel (NiSO_4) est un produit prolabo (R.P.).

L'acide 4-(pyrrole-1-yl) méthylbenzoïque et l'acide 3-(pyrrole-1-yl) propanoïque sont préparés au laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie Rédox, Université Joseph Fourier de Grenoble.

II- METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES

II-1- Voltammétrie cyclique

II-1-1- Principe de la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Elle s'est révélée particulièrement utile dans le cas des réactions complexes [1].

C'est une méthode potentiodynamique, qui apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système rédox fixé à la surface de l'électrode. Elle est employée en électrochimie sous diverses formes pour l'étude de réactions ou la détermination du domaine de stabilité électrochimique d'un électrolyte. Le principe de cette méthode, consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction

du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial E_i jusqu'à la valeur de potentiel final E_f selon l'équation suivante :

$$E_f = E_i + vt.$$

Où:

v: La vitesse de balayage en potentiel exprimée en Volts/s.

t : Temps en seconde.

Dans le cas où le balayage est suffisamment rapide le produit formé à l'aller (Ox) est encore présent au balayage retour (et peut se réduire). On enregistre sur le voltampérogramme les courbes : $I = f(E)$ anodiques et cathodiques du système.

La voltammétrie cyclique est la méthode électrochimique d'analyse la plus utilisée pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique [1]. La courbe $I = f(E)$ obtenue est un voltampérogramme cyclique qui est caractéristique des réactions d'oxydo-réduction se produisant sur l'électrode ($Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$) lors d'un balayage de potentiel positif (aller) et négatif (retour).

Pour un mécanisme réversible par exemple, le voltampérogramme peut présenter un pic anodique et un pic cathodique pour un cycle complet. Les caractéristiques des voltampérogrammes dépendent du mécanisme globale de la réaction électrochimique. Dans le cas d'un système Ox/Red simple, ce mécanisme peut être réversible ou irréversible.

On peut citer les avantages de la voltammétrie comme suit :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de limiter le nombre de réactions ou de stopper une suite de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.
- L'étude de la réoxydation des produits déposés sur la surface de l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimique.

II-1-2- Appareillage et instrumentation

L'étude voltampérométrique cyclique a été effectuée dans une cellule Methrom de 5, 10 ou 25 ml. Le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes. L'électrode de référence est soit une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) pour les expériences en milieu aqueux, soit une système $Ag/Ag^+ 10^{-2} M$ constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de $AgNO_3 10^{-2} M$ dans l'acétonitrile 0,1 M en TBAP, pour

les études en milieu organiques. La contre électrode est une fil de platine. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 3mm de diamètre, elle est nettoyée par polissage à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie et sur un tissu en utilisant une patte diamantée. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchée avec du papier Josef, avant chaque manipulation.

II-1-3- Montage électrochimique de la voltammétrie cyclique

Le montage électrique de la voltammétrie cyclique utilisé est constitué soit des éléments suivants :

- Un potentiostat-Galvanostat de type (PJT 120-06, Taccussel).
- Un pilote de tension type (pilovit-NUM).
- Une table traçante de marque (SEFRAM-TGM16)
- Intégrateur de marque Taccussel IG 6N.

Ou d'un système informatique constitué d'un Voltalab PG301 relié à un microordinateur.

II-2- La coulométrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (**Q**) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance **Q_T**.

La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R \quad \text{où:}$$

Q_M : Quantité d'électricité dépensée pour le métal.

Q_R : Quantité d'électricité résiduelle [2].

II-2-1- Principe de la méthode

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité **Q** mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique.

Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée **m** est liée à la quantité d'électricité **Q** mise en jeu par les lois de Faraday:

$$m = (AxQ) / nF$$

avec:

- A le poids atomique de l'élément à doser,
- n le nombre d'électrons mis en jeu,
- F la constante de Faraday.

La mesure de **Q** permet d'atteindre l'un des trois paramètres **m**, **A** ou **n** (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés (**n**) en opérant sur une masse connue de substrat.
- la masse du substrat (**m**) si le nombre d'électrons échangés est connu.

II-3- Spectrophotométrie Infra-rouge

II-3-1- Théorie et principe

L'infrarouge est une méthode d'analyse spectrophotométrique très importante, elles servent surtout à déterminer les structures des molécules ainsi qu'à évaluer leurs réactivités.

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. En première approximation, la vibration d'une molécule peut être considérée comme harmonique et décomposée. De ce fait en nombre fini de vibrations simples, $(3n-6)$ en cas d'une molécule non linéaire de n atomes. Ces vibrations, qui impliquent une variation du moment dipolaire, créant un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence, l'intensité d'absorption étant proportionnelle au carré de la vitesse de variation de moment dipolaire.

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre 4000 cm^{-1} et 625 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les radiations infrarouge constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio-ultracourtes. En fait le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 660 cm^{-1} . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leur énergie de vibration [3].

La radiation en infrarouge entre $10000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ ($1\text{--}100\text{ }\mu\text{A}$) est absorbée par les molécules et convertie en énergie de vibration qui est aussi quantifiée mais le spectre apparaît comme des bandes plus larges et non pas des lignes car une énergie de vibration est accompagnée généralement par plusieurs ou diverses transitions d'énergie de rotation.

La position de la bande dans le spectre infrarouge est représentée par la longueur d'onde soit par un nombre d'onde (où en fréquence). Les intensités des bandes sont appelées soit transmittance (T) soit absorbance (A). La transmittance est le rapport de la puissance radiante transmise par l'échantillon sur la puissance radiante incidente sur l'échantillon. L'absorbance est le logarithme à la base 10 de la réciproque de la transmittance :

$$A = \log_{10}(1 / T) \text{ [4].}$$

II-3-2- Dispositif expérimental

Le spectromètre utilisé est un appareil à transformée de Fourier qui réalise une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques. C'est un interféromètre de Michelson ou d'un type assimilé, relié à un calculateur spécifique pour obtenir le spectre classique à partir de l'interférogramme fourni par le banc optique.

Les spectromètres infrarouges représentent, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T, peut être remplacé par son pourcentage (%T) ou par l'absorbance $A = \log(1/T)$. Enfin, dans le domaine du moyen infrarouge, il est très fréquent d'exprimer les longueurs d'onde sous forme de nombre d'onde (en cm^{-1}).

L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre. Cette dernière va être broyée en présence de KBr sec dans un mortier en agate pour réaliser un mélange qui est ensuite comprimé pour former une pastille translucide.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer (FTIR Spectrum 100) à doubles faisceaux, équipé d'un micro-ordinateur. Ce spectrophotomètre comporte cinq parties principales : La source de rayonnement infra-rouge, le comportement à échantillons, le photomètre, le monochromateur et le détecteur.

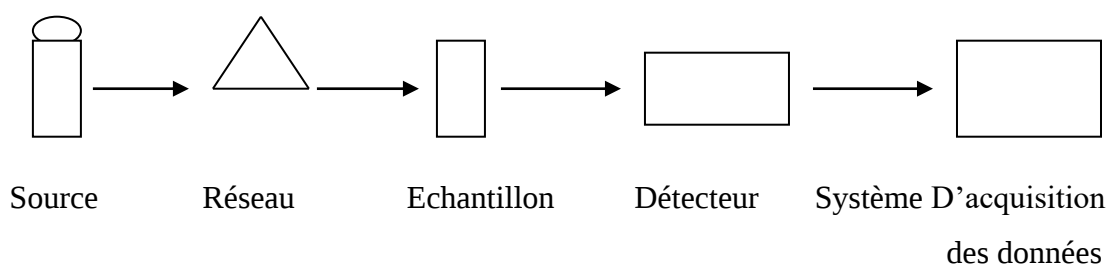


Schéma (1) : Dispositif de l'infrarouge.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] A. J. Bard, L.R.Faulkner, *Electrochimie : Principe, Méthodes et application*,
edition Masson, Paris, (1983).
- [2] R. MOLINA, *Technique de l'ingénieur*, (185) 2.
- [3] D. R. Browning, *Méthodes spectroscopiques*, edition Masson, Paris, (1974) 34.
- [4] Olivier. Vittori, *technique de l'ingénieur, Méthodes électroniques*, édition 1979.
- [5] *Spectrométrie identification of organic compounds*, Fourth edition Silverstein,
edition Basslerand. Morrill (1963).

CHAPITRE III

ELECTRODES MODIFIEES PAR DES

FILMS DE POLYPYRROLE

FONCTIONNALISES CONTENANT

DE MICROPARTICULES DE

NICKEL

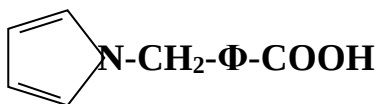
I- INTRODUCTION

L'inclusion de petites particules de métaux dans des matrices organiques, en particulier des polymères, a donné lieu à de très nombreux travaux [1]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les études relatives à l'incorporation par réduction électrochimique de particules métalliques à propriétés catalytiques dans des films de polymères ont été essentiellement consacrées à l'incorporation de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) [2]. Peu d'exemples de la littérature concernent l'inclusion dans des films de polymères de particules de métaux de transition non nobles comme le nickel, le cuivre ou le cobalt [3].

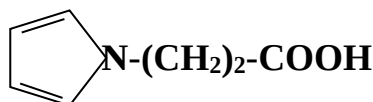
Récemment, de nouveaux matériaux d'électrodes composites (carbone/polymère-métal) ont été élaborées [4, 5]. La méthode de préparation de ce type d'électrode est basée dans un premier temps, sur le dépôt électrochimique d'un film de poly(pyrrole-acide malonique) possédant des propriétés complexantes à la surface de l'électrode et dans un deuxième temps, sur l'incorporation de particules de cuivre ou de nickel dans le film de polymère par complexation et électroréduction.

Ceci nous a amené à apporter notre contribution à l'élaboration d'autre électrodes modifiées par incorporation de particules métalliques de nickel dans des films de type poly (pyrrol acide carboxylique), puis réduire électrochimiquement les complexes formés dans le film de polymère, la dispersion du métal dans la matrice polymérique permettant d'augmenter la surface active du catalyseur. Notre choix s'est porté sur les deux monomères suivants l'acide (4-pyrrol-1-yl-méthyl) benzoïque (monomère 1) et l'acide (3-pyrrol-1-yl) propanoïque (monomère 2).

Monomère 1



Monomère 2



II- TECHNIQUE D'INCORPORATION DU NICKEL DANS LE FILM DE POLYMERE

L'incorporation de particules de nickel métalliques dans des films de poly **1** et de poly**2** a été réalisée selon la technique qui est résumée dans le schéma 1.

Cette technique est semblable à celle développée dans le laboratoire LEOPR a Grenoble pour la préparation des électrodes modifiées par des films de poly(pyrrole-viologène) ou poly(pyrrole-alkylammonium) contenant des microparticules de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) [6, 7]. Après le dépôt du film de polymère à la surface d'une électrode de carbone vitreux par oxydation électrochimique dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en TBAP, l'incorporation des particules de nickel dans des films de poly **1** et de poly **2** est réalisée par une immersion pendant 30 minutes de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de NiSO_4 10^{-1} M. Après rinçage à l'eau pour éliminer les cations métalliques qui ne sont pas associés par interactions électrostatique aux sites anioniques du polymère, l'électrode est réduite en milieu aqueuse 0,1M en Na_2SO_4 , à $-1,5$ V par rapport à l'électrode de référence (ECS) pendant quelques minutes, pour précipiter le métal dans le film de polymère. La quantité de nickel déposé est estimée à partir de la charge passée pour cette réduction. Le processus d'incorporation du nickel dans le film de polymère peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité du nickel.

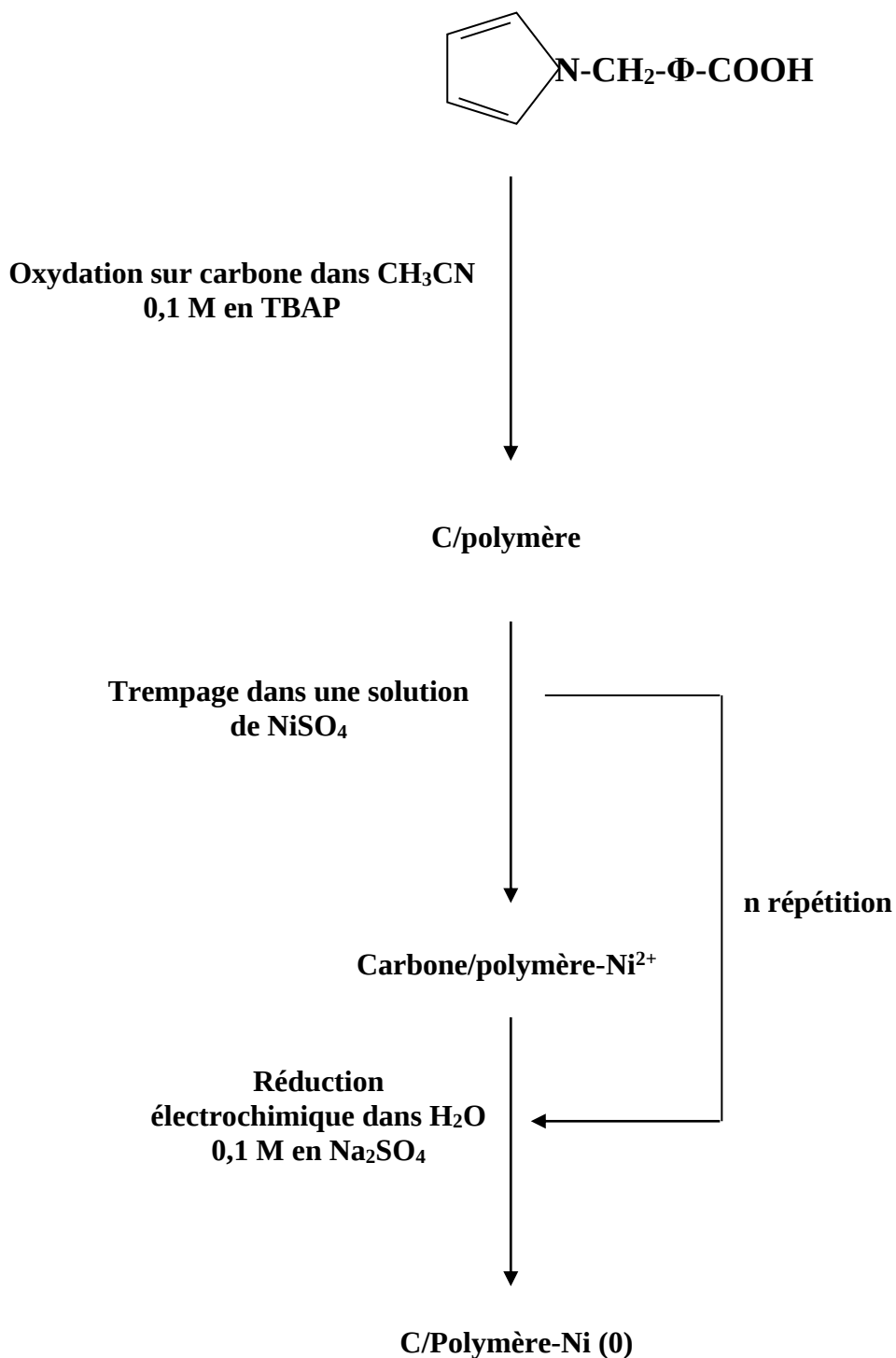


Schéma (1) : Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de Nickel.

III- ELECTROPOLYMERISATION DU MONOMERE 1 ET 2

Le comportement électrochimique d'une solution d'acétonitrile 5×10^{-3} M en monomère **1** ou **2** et 0,1M en perchlorate de tétrabutyl ammonium (TBAP) a été étudié par voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam.3mm), est représenté dans les figures (1, 2 et 3).

Les courbes de voltammétrie cyclique tracées dans la région des potentiels positifs présentent un pic d'oxydation irréversible vers 1 V caractéristique de l'oxydation d'un pyrrole N-substitué (figure 1A, 1B), qui conduit à la formation d'un film de polypyrrole. Le balayage retour indique l'apparition d'une vague cathodique vers 0,3 V pour le monomère **1** et le monomère **2**.

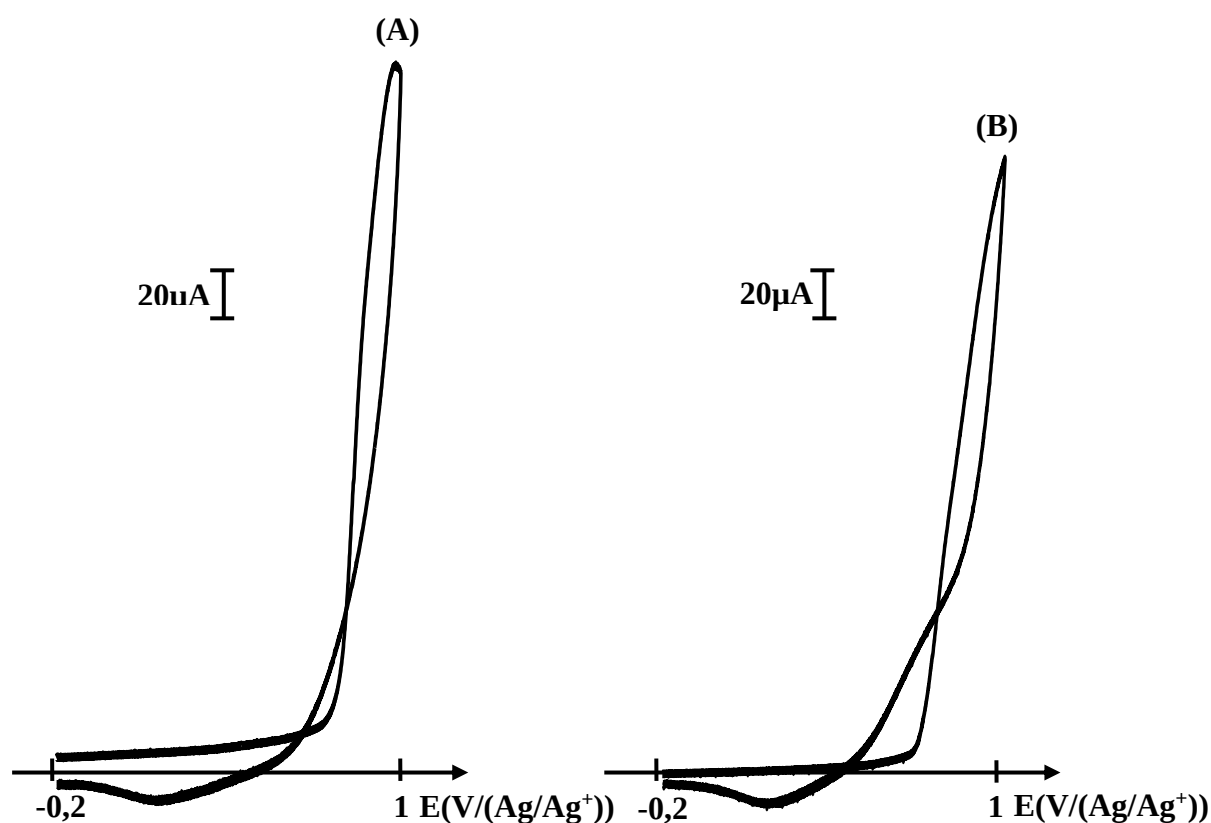


Figure (1): Courbes de voltammétrie cyclique des monomères **1** et **2** sur électrode de carbone vitreux (diam.3mm) dans CH_3CN 0,1M en TBAP ; $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$; premier cycle vers les potentiels positifs, (A) monomère **1**; (B) monomère **2**.

Le dépôt des films de polymère à la surface de l'électrode peut être réalisé soit par des balayages répétitifs de potentiel, soit par oxydation électrochimique à potentiel imposé.

Des balayages successifs entre $-0,2$ V et $1,2$ V pour le monomère **1** et entre $-0,2$ V et $0,85$ V pour le monomère **2** entraînent l'apparition d'un système rédox vers $0,7$ V et $0,3$ V respectivement qui correspond à l'oxydation réversible du polymère **1** et **2** (figure 2A, 2B). L'augmentation progressive des pics d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance d'un film de polypyrrole déposé à la surface de l'électrode.

L'oxydation du monomère à potentiel contrôlé, potentiel correspondant au pied du pic d'oxydation du pyrrole, permet également de déposer un film de polymère (poly **1** et poly **2**) à la surface de l'électrode. Les courbes de voltammétrie cyclique des électrodes ainsi modifiées, tracées entre $-0,2$ V et 1 V pour le poly **1** et entre $-0,2$ V et $0,7$ V pour le poly **2** dans un électrolyte exempt de monomère, montrent que les films obtenus présentent une vague d'oxydation réversible, caractéristique d'un dépôt irréversible d'un film de polypyrrole fonctionnalisé à la surface d'une électrode de carbone vitreux, à $E_{1/2} = 0,35$ V pour le poly **1** (figure 3A) et à $E_{1/2} = 0,32$ V pour le poly **2** (figure 3B).

La quantité de polymère déposé ou l'épaisseur du film déterminer à partir de l'intégration de la charge **Q** sous le pic anodique ou le pic cathodique, et se caractérise par une grandeur Γ qui est la concentration apparente en sites carboxyliques par unité de surface. Cette grandeur est calculée en utilisant la formule $\Gamma = Q / nFA$ et en considérant que le polypyrrole s'oxyde à raison de un électron pour trois cycles pyrrole ($n = 0,3$). **A** est la surface de l'électrode et **F** le nombre de Faraday.

La comparaison entre l'épaisseur intégrée du film de poly **1** et poly **2** pour une même charge passée, montrent que l'intégration des pics anodiques de la quantité déposée du poly **2** est toujours supérieure à celle du poly **1** en électropolymérisation. Donc, le rendement d'électropolymérisation est meilleur pour le monomère **2** que pour le monomère **1**.

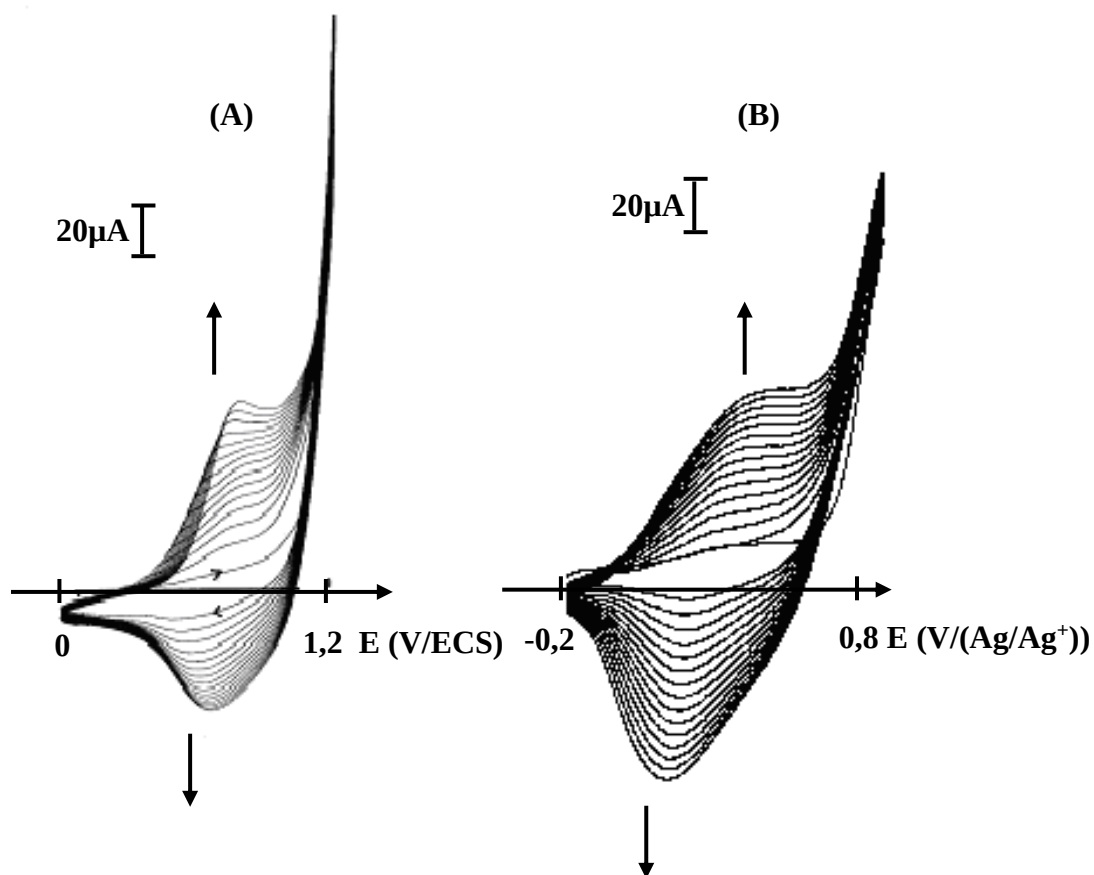


Figure (2) : Electropolymérisation des monomères 1 et 2 par des balayages répétitifs sur une électrode de carbone vitreux (diam.3mm) dans CH_3CN 0,1M en TBAP ; (A) monomère 1; (B) monomère 2; $C = 5 \times 10^{-3} \text{M}$; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

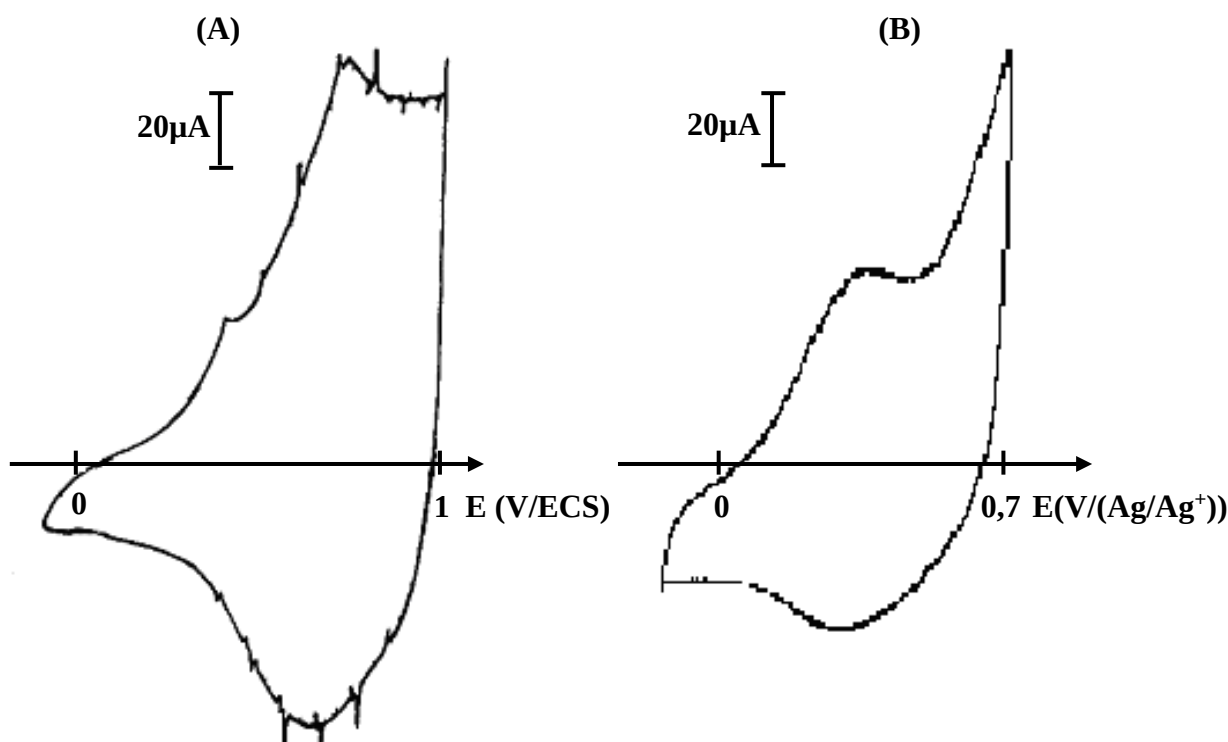


Figure (3) : Courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam.3mm) tracées après transfert de l'électrode dans CH_3CN 0,1M en TBAP exempt de monomère ; $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$; (A) électrode modifiée par poly 1 à 1,2 V ($Q_P = 5 \text{ mc}$) ; $\Gamma = 1,35 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$; (B) électrode modifiée par poly 2 à 0,83 V ($Q_P = 5 \text{ mc}$) ; $\Gamma = 2,45 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$.

IV- ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU NICKEL

IV-1- Etude sur électrode de carbone vitreux

La courbe de voltammétrie cyclique tracée sur une électrode de carbone vitreux 10^{-2} M en NiSO_4 et 10^{-1} M en Na_2SO_4 est représentée dans la figure (4A). Cette courbe présente une vague de réduction à $-1,51 \text{ V}$ attribuée à la réduction des ions Ni^{+2} en nickel métallique qui se dépose à la surface de l'électrode. Cette réduction est en compétition avec la réduction des protons qui évolue avec le dépôt de nickel. Au balayage retour, le pic anodique intense à $+1,76 \text{ V}$ correspond à la redissolution du nickel déposé au cours de la réduction.

Les balayages successifs montrent une augmentation de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction (figure 4B).

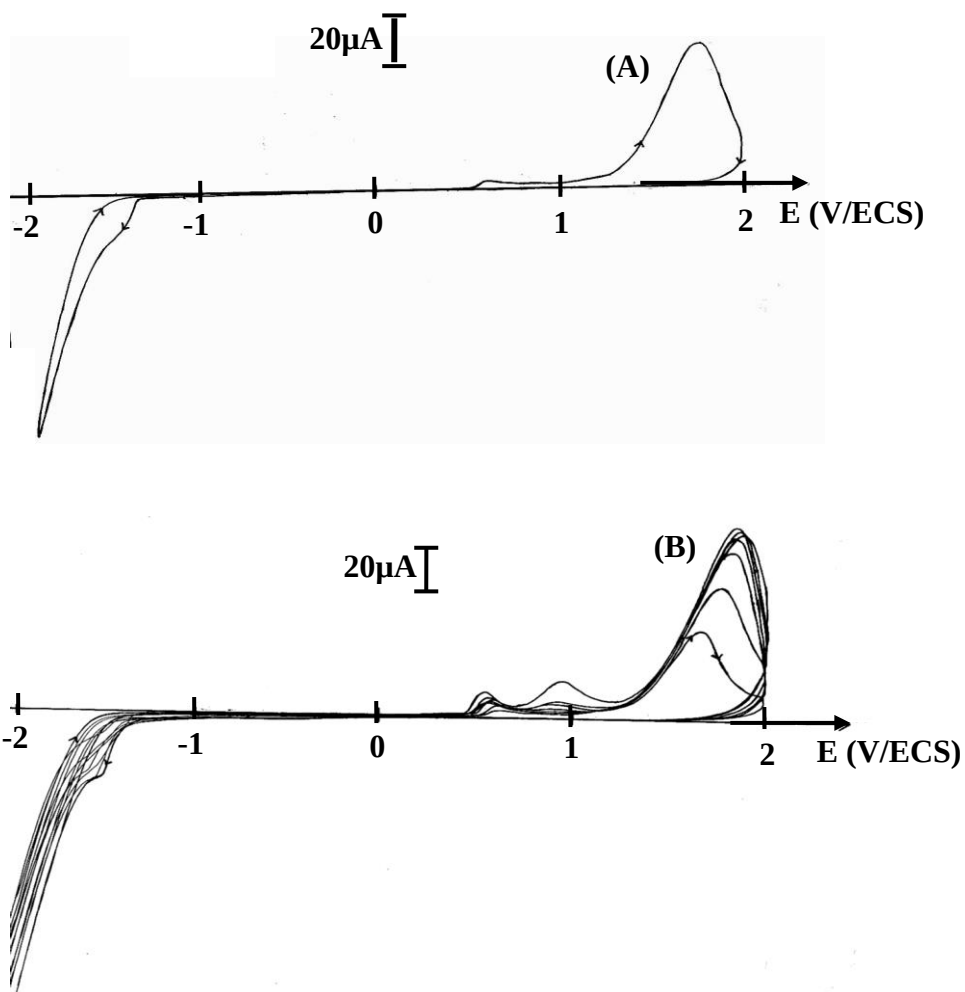


Figure (4) : Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur électrode de carbone vitreux (diam.3mm) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en NiSO_4 et 10^{-1} M en Na_2SO_4 , à $v = 100$ mVs^{-1} ; (A) premier cycle ; (B) balayages successifs .

IV-2- Etude du dépôt et de la dissolution du nickel

Dans le but de déterminer la quantité de nickel déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux, nous avons effectué plusieurs dépôts de nickel à potentiel imposé puis sa dissolution anodique par voltammétrie cyclique dans une solution exempte de nickel.

On remarque d'après les courbes obtenues que la quantité de nickel déposé sur l'électrode de carbone vitreux augmente avec l'augmentation de la charge passée en réduction figure (5).

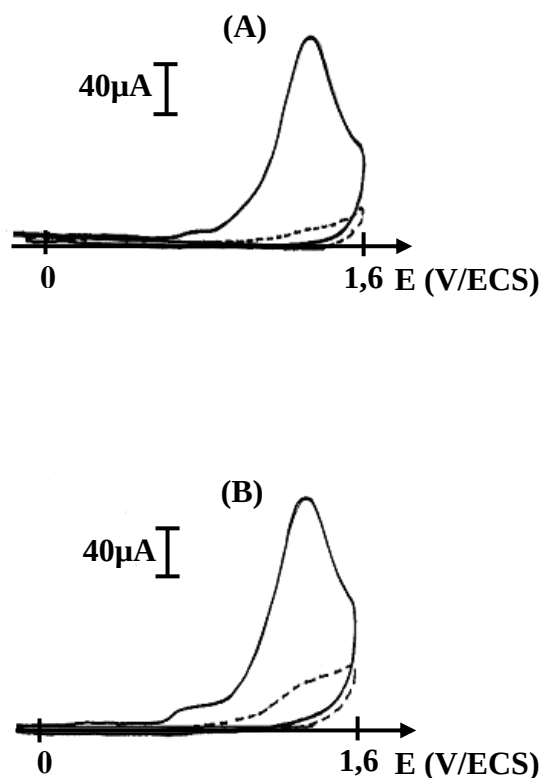


Figure (5) : Courbes de dissolution anodique du nickel déposé à $-1,5$ V sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-2} M en NiSO_4 et 10^{-1} M en Na_2SO_4 , à $v = 100$ mVs^{-1} ; après passage des charges pour le dépôt du nickel de : (A) 5mc ; (B) 10mc.

V- ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL

V-1- Dépôt et dissolution du nickel dans les films de poly1 et poly2

Comme le polymère 1 et 2 et le nickel sont électroactifs dans la région des potentiels positifs il a fallu suroxyder le polymère vers 1,7 V dans l'acétonitrile 0,1M en TBAP pendant quelques minutes pour éliminer son activité électrochimique et d'obtenir des voltammogrammes ne présentant que l'électroactivité du nickel [5] .

V-1-1- Dépôt et dissolution du nickel dans poly 1

Des électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly 1 ($\Gamma = 1,42 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2}) ont été plongées dans une solution 10^{-1} M en NiSO_4 (pH = 5,7) pendant 30 minutes pour permettre l'incorporation du nickel dans le film de polymère par complexation, puis

rincées à l'eau pour éliminer l'excès des cations Ni^{2+} non associés au polymère. Elles ont été ensuite réduites à $-1,5$ V pour précipiter les cations Ni^{2+} en Ni^0 dans une solution $0,1\text{M}$ en Na_2SO_4 ($\text{pH} = 5,4$). Puis étudiées par voltammétrie cyclique entre $-0,2$ V et $1,6$ V à une vitesse de balayage de 10 mV/s et en intégrant la surface du pic d'oxydation pour déterminer la quantité du nickel incorporé.

La courbe obtenue présente un pic d'oxydation à $+1,5$ V correspond à la dissolution du nickel déposé sur l'électrode au cours de la réduction à potentiel imposé dans une solution exempte de nickel (figure 6A, courbe a). D'après l'intégration du pic anodique, La quantité du nickel incorporée dans le film de polymère est évaluée à $3,36 \times 10^{-8}$ moles.

Notons que la dissolution du nickel est complète en un cycle, puisque le second cycle ne présente plus de pic anodique (figure 6A, courbe b).

On remarque aussi l'apparition du pic de dissolution du nickel après une deuxième réduction à $-1,5$ V dans une solution ne contenant pas de nickel (figure 6B). Ce qui démontre que lors de la dissolution du nickel ce dernier reste retenue dans le film de polymère grâce aux propriétés complexantes. En revanche si le nickel passe dans la solution au cours de sa dissolution, la courbe de voltammétrie cyclique après l'électroréduction montre uniquement la réponse électrochimique de l'électrolyte.

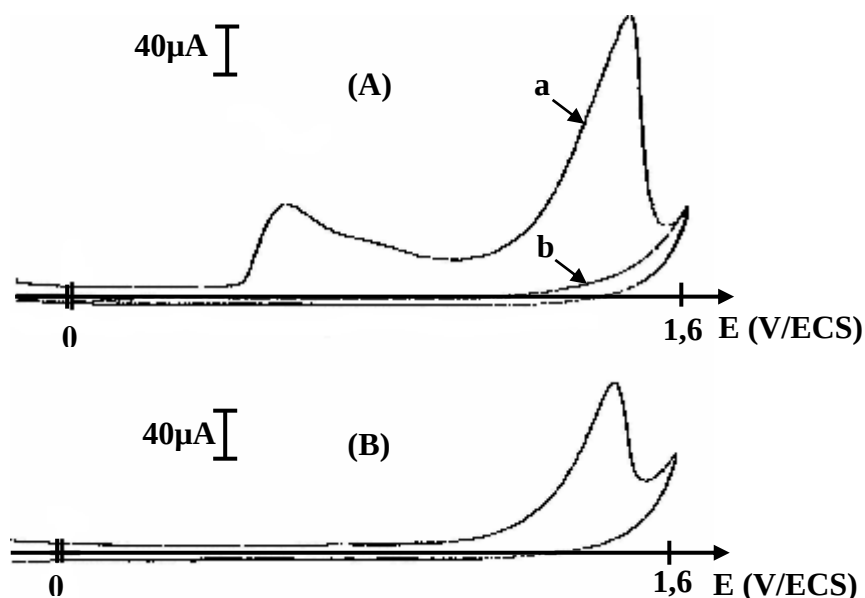


Figure (6) : Courbes de dissolution anodique du nickel incorporée dans des films de poly 1 d'épaisseur $\Gamma = 1,42 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans une solution 10^{-1} M en NiSO_4 ; (A) **a)**- premier cycle après réduction à potentiel contrôlé de $-1,5$ V, **b)**- deuxième cycle sans réduction ; (B) après la réduction à $-1,5$ V et après la 2^{ème} cycle; $v = 10$ mVs⁻¹.

V-1-2- Dépôt et dissolution du nickel dans poly 2

Des électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly 2 d'épaisseurs $\Gamma = 2,46 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ont été plongées dans une solution de NiSO_4 10^{-1}M ($\text{pH} = 5,7$) pendant 15 minutes et 1 nuit respectivement, puis réduite à $-1,4$ V dans une solution $0,1\text{M}$ en Na_2SO_4 . La dissolution anodique du nickel a été ensuite étudiée par voltammétrie cyclique (figure 7A, B), la courbe obtenue après le trempage pendant 15 minutes montre l'absence du pic de dissolution du nickel. Ceci s'explique par la non complexation du nickel dans ce film de poly 2 dans ces conditions expérimentales ($\text{pH} 5,7$; solution concentré de 10^{-1} M en NiSO_4 ; la durée du trempage).

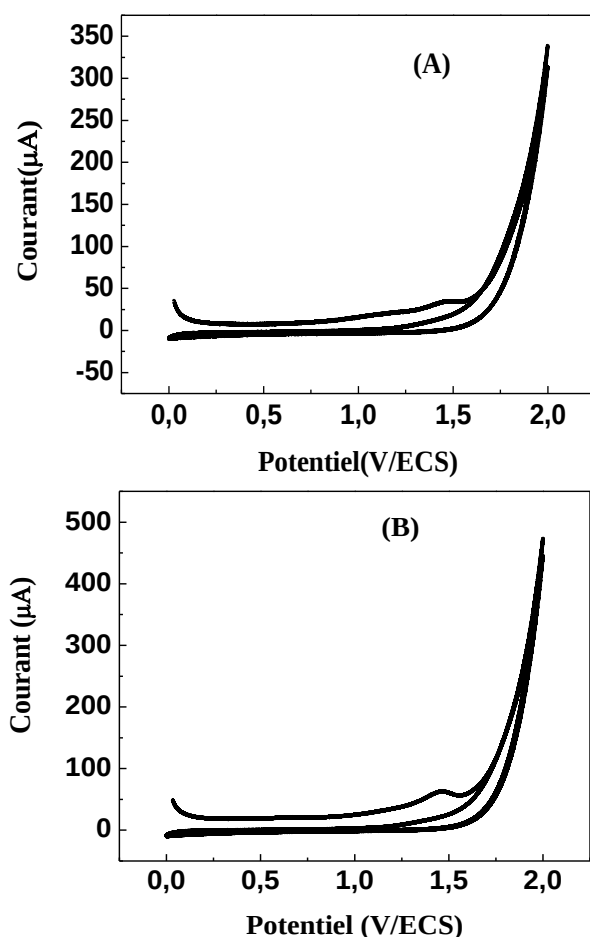


Figure (7) : Courbes de dissolution anodique du nickel incorporée dans des films de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,46 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} trempée dans une solution NiSO_4 10^{-1} M de $\text{pH} = 5,7$; (A) trempage 15 minutes; (B) trempage une nuit; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Pour confirmer la non complexation du nickel, une électrode modifiée par un film de polymère (poly 2) de mêmes épaisseurs ($\Gamma = 2,64 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2}) à été plongée dans une solution 10^{-1} M en NiSO_4 pendant 15 minutes, puis pendant une nuit d'immersion figure (7B). La courbe de voltammétrie cyclique obtenus montre que la quantité du nickel déposé est très faible égale à $1,44 \times 10^{-8}$ mole qui du à une diffusion très lente des cations Ni^{2+} à travers le film, d'après ces résultats, on constate que le complexation du nickel est relativement lente dans ces conditions de pH de la solution et de la concentration.

VI- COMPLEXATION DU NICKEL DANS DES FILMS DE POLY 1 ET POLY 2

Pour déterminer les meilleures conditions expérimentales pour la complexation de nickel par l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque et par l'acide 3-(pyrrol-1-yl) propanoïque, des études ont été effectuées comme le pH du milieu, l'épaisseur des films, la durée de trempage, la concentration de la solution du nickel et le nombre d'incorporation du nickel dans le film de polymère.

VI-1- L'effet de l'épaisseur des films de poly1 et poly2 sur la quantité du nickel incorporée

Des électrodes de carbone vitreux ont été préparées par dépôt de film de poly 1 et poly 2 de plusieurs épaisseurs et plongées dans une solution 10^{-1} M en NiSO_4 de pH = 5,7 pour le poly 1 et de pH = 7 pour le poly 2, pendant 30 minutes pour permettre l'incorporation du nickel dans le film par complexation, puis réduites à $-1,4$ V dans une solution 0,1M en Na_2SO_4 exempte de nickel pour décomposer les complexes formés dans les films de poly 1 et poly 2 et ainsi y précipiter du nickel.

La dissolution du nickel dispersé dans les films de polymère a été ensuite étudiée par voltammétrie cyclique (figure 8, 9). La dissolution du nickel est complète au cours du premier cycle ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$), car le second cycle a montré uniquement la réponse électrochimique de l'électrolyte. L'intégration du courant sous les pics d'oxydation anodique permet de déterminer la quantité de complexe incorporé dans le film de polymère.

Il apparaît que la quantité de nickel incorporé augmente avec l'épaisseur du film de polymère. Des quantités de $2,84 \times 10^{-8}$ mole, $3,28 \times 10^{-8}$ mole et $4,97 \times 10^{-8}$ mole de nickel ont

été respectivement incorporées dans $1,17 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} , $1,47 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} et $2,04 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} de poly 1 figure (8A ,B,C).

Notons aussi que l'incorporation respective des quantités de $1,49 \times 10^{-8}$ mole, $1,5 \times 10^{-8}$ mole et $2,55 \times 10^{-8}$ mole de nickel dans $1,39 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} , $1,74 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} et $3,44 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} de poly 2 figure (9A, B, C).

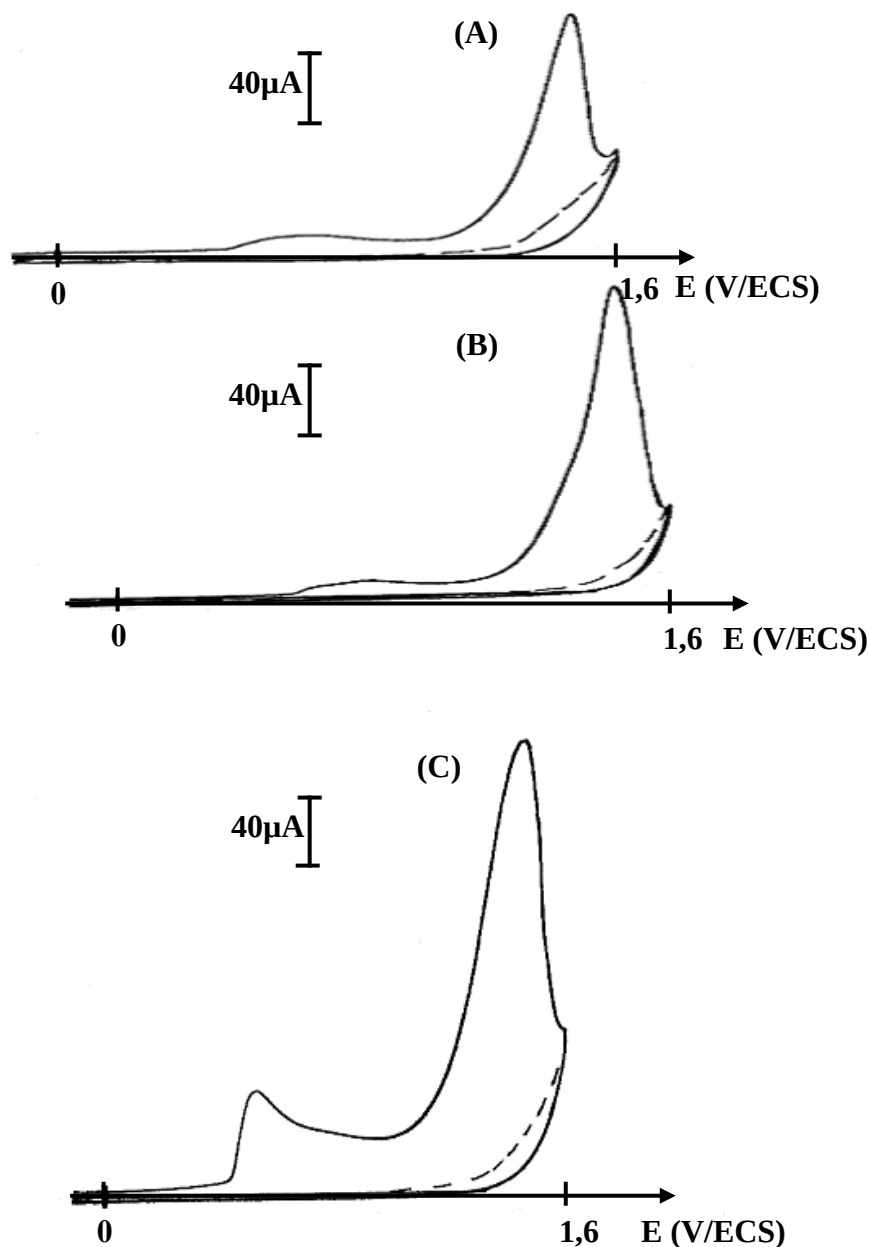


Figure (8) : courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1M du nickel déposée dans des films de poly 1 par réduction à $-1,4$ V dans Na_2SO_4 0,1M; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M.

(A) $\Gamma = 1,17 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ; (B) $\Gamma = 1,47 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ; (C) $\Gamma = 2,04 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} .

Ce phénomène est dû probablement à une diffusion difficile des cations Ni^{+2} à travers le film de poly **1** que poly **2**.

Notons aussi qu'une concentration très faible nécessite une durée de trempage beaucoup plus élevée pour obtenir une quantité de nickel plus importante. Par exemple, après une immersion de 30 minutes de l'électrode modifiée par un film de poly **2** d'épaisseur $\Gamma = 1,41 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$ dans une solution 10^{-4} M en NiSO_4 ($\text{pH} = 7$), la quantité d'incorporation était de $0,27 \times 10^{-8} \text{ mole}$, alors qu'après 2 heures, il augmente à $1,31 \times 10^{-8} \text{ mole}$.

La même étude a été effectuée pour un film de poly **1** ($\Gamma = 1,52 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$), après 30 minutes d'immersion la quantité du nickel incorporée est égale à $0,38 \times 10^{-8} \text{ mole}$, mais après 2 heures la quantité déposée augmente à $1,02 \times 10^{-8} \text{ mole}$.

VI-4- L'effet du pH de la solution de NiSO_4 sur l'incorporation du nickel dans des films de poly1 et poly2

Afin d'estimer l'influence du pH de la solution de complexation contenant de nickel sur la quantité d'incorporation, des électrodes modifiées ont été préparées par dépôt des films de poly **1** d'épaisseur ($\Gamma = 2,61 \times 10^{-8} \text{ moles cm}^{-2}$) et poly **2** d'épaisseur ($\Gamma = 2,1 \times 10^{-8} \text{ moles cm}^{-2}$), ces électrodes sont trempées dans une solution 10^{-1} M en NiSO_4 à différentes pH pendant 30 minutes, pour permettre l'incorporation du nickel dans le film de polymère par complexation. Après rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des cations métalliques qui ne sont pas associés au film de polymère, l'électrode est réduite en milieu aqueux $0,1 \text{ M}$ en Na_2SO_4 à $-1,4 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence (ECS) pendant quelques minutes, pour précipiter le métal dans le film de polymère. Puis étudiés par voltammétrie cyclique la dissolution anodique du nickel pour quantifier le métal incorporé dans des films de poly **1** et poly **2** (figures 19, 20).

La quantité de nickel déposée a été évaluée à partir de l'intégration des pics de dissolution du nickel incorporé dans les films de polymère (poly **1** et poly **2**) en fonction du pH de la solution de NiSO_4 . En considérant que tous les groupements carboxyliques de polymère **1** et **2** sont déprotonés et sachant que les cations de nickel est dicationique dans son état oxydé, au maximum 1 mole de cations de nickel peuvent donc être associées par interaction électrostatique à 2 moles de polymère (ML_2), c'est-à-dire le polymère forme avec Ni^{2+} le complexe NiL_2 . A titre d'exemple, à $\text{pH} = 6,68$, un film de poly **1** contenant $2,61 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$ de sites acide benzoïque a permis d'incorporer $0,45 \times 10^{-8} \text{ mole}$ de Ni^{2+} , et à $\text{pH} = 6$,

pour le film de poly 2 contenant $1,23 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} de sites propanoïque, la quantité incorporée du métal est de l'ordre de $0,56 \times 10^{-8}$ mole.

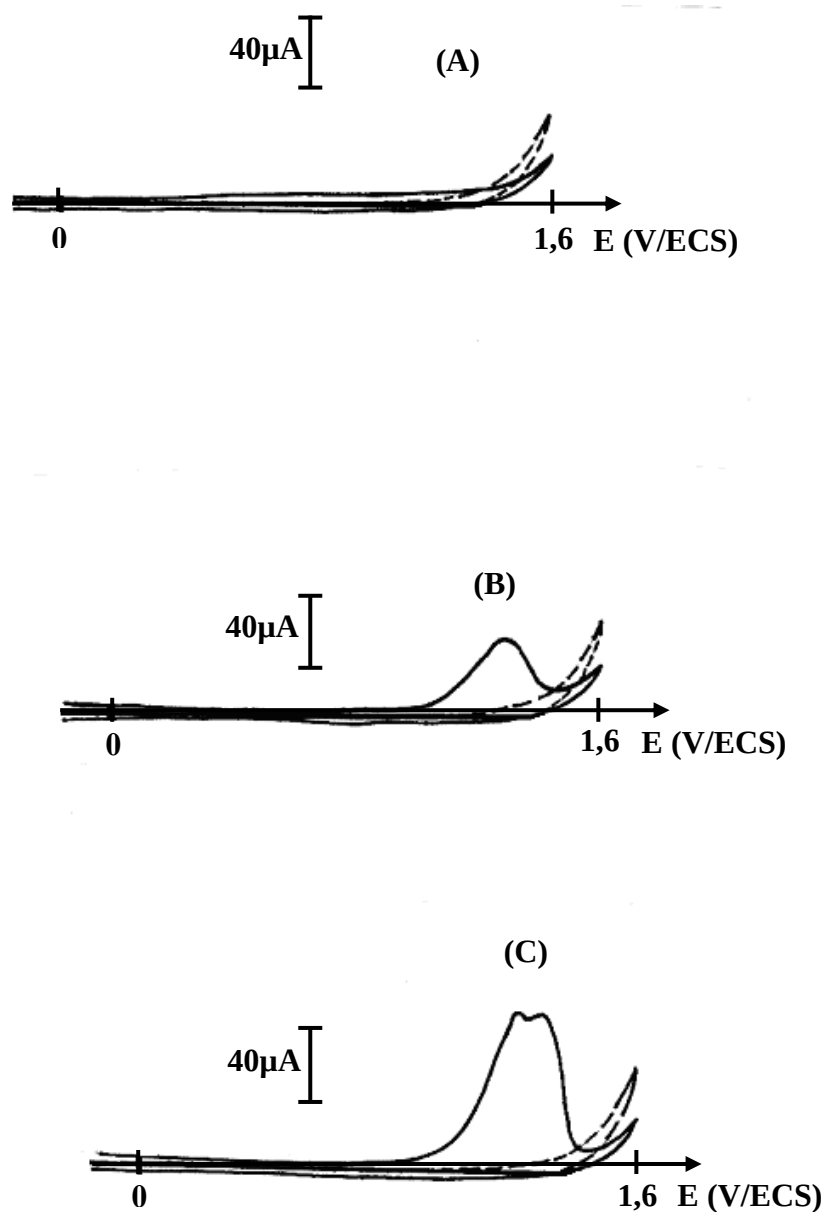


Figure (1)

des films de
 Na_2SO_4 0,1
 solution de
 (C) $\text{pH} = 7$

celle déposée dans
 on à $-1,4$ V dans
 nutes dans une
 ; (B) $\text{pH} = 6,68$;

Les voltammogrammes obtenus montrent la dissolution du nickel incorporée dans les films de poly 1 et poly 2 à différents pH.

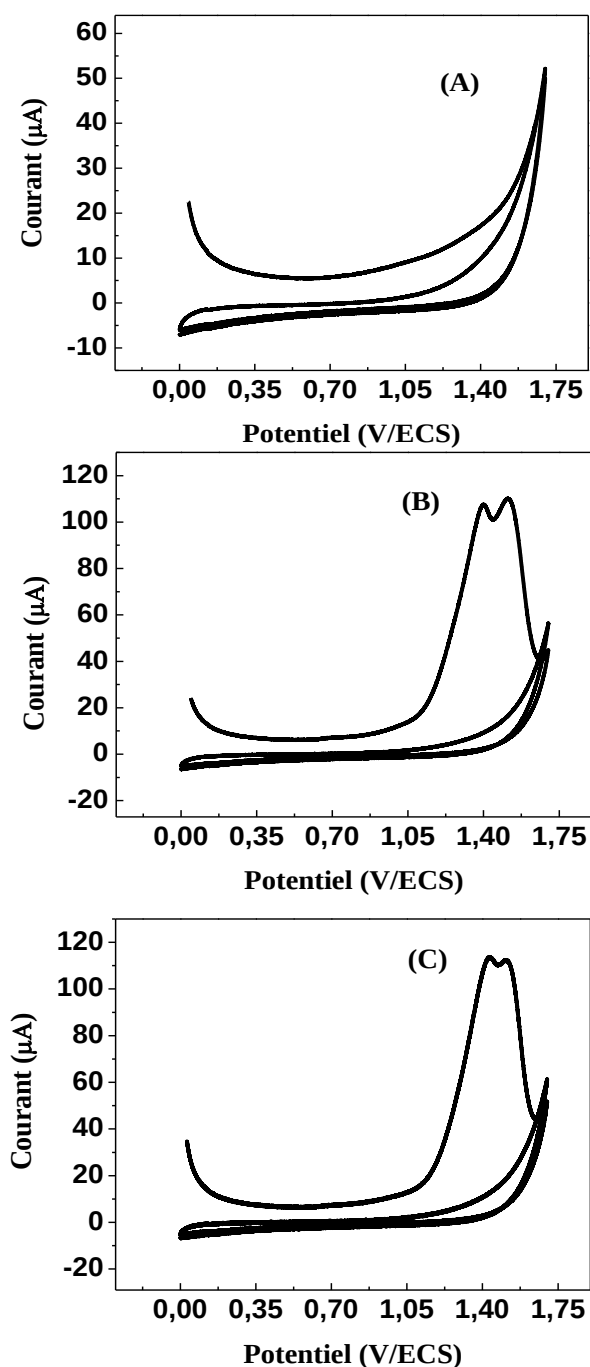


Figure (20) : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1M du nickel déposée dans des films de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,39 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} , par réduction à $-1,4$ V dans Na_2SO_4 0,1M, après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M de différentes pH, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; (A) pH = 4 ; (B) pH = 8,5 ; (C) pH = 12.

A des pH compris entre 4 et 7,5 pour le polymère **1** (figure 19A, B, C) et entre 6 et 8,5 pour le polymère **2** (figure 20A, B, C), les pics d'oxydation sont plus intenses, ce qui montre que l'incorporation du nickel dans les films de poly **1** et poly **2** est plus importante. Il semble que dans cette zone de pH la déprotonation des groupements acide soit complète. L'incorporation est maximale au delà de pH 6, mais une diminution est observée au delà de pH = 8 probablement en raison de formation des hydroxydes du nickel ou bien à la décomposition du nickel en milieu basique. Ce comportement diminuant ainsi la concentration des cations de Ni^{2+} libres.

A titre d'exemple, après dépôt d'un film de polymère **1** d'épaisseur ($\Gamma = 1,44 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2}) à la surface de l'électrode, la courbe de voltammétrie cyclique tracée à pH = 1.8 (figure 19A) ne présente aucun pic. Ceci montre que l'incorporation du nickel dans le polymère est difficile. Cette expérience confirme que le polymère n'est pratiquement pas déprotoné à ce pH.

A pH = 4, la quantité du nickel incorporée est très faible dans le film de poly **2** (figure 20A) à cause de la non-déprotonation des groupements carboxyliques, puisque le milieu est acide, alors le nickel se dissout dans la solution.

Notons que la présence de deux pics de dissolution (par exemple à pH = 8,5 et 7,5) peut s'expliquer par le fait que le nickel métallique est dans deux environnements différents. Le premier pic correspond au métal localisé à l'interface électrode/ polymère, le deuxième pic au métal dispersé dans le film de polymère (poly **1** et poly **2**).

Notons aussi que le processus de complexation est réversible, le trempage des électrodes modifiées par des films de polymère **1** et **2** et complexées par le nickel dans une solution acide (pH < 4) entraîne l'expulsion rapide du complexe vers la solution, en raison de la re-protonation de groupes carboxylates COO^- .

Dans les figures (21 et 22) est présentée l'évolution de la quantité du nickel incorporée dans un film de poly **1** d'épaisseur $\Gamma = 2,61 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} et poly **2** d'épaisseur $\Gamma = 2,1 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} en fonction du pH du milieu. Ces figures montrent que la quantité du nickel incorporé augmente avec le pH. A des pH compris entre 6 et 8,5 (poly **1**) et entre 4 et 7,5 (poly **2**), la quantité d'incorporation augmente avec le pH. Ceci est dû à la déprotonation progressive des fonctions acides. Le taux d'incorporation au delà de pH = 6 est maximale, donc à ce pH la déprotonation des groupements acide est totale. Une diminution est observée au delà de pH = 8. On constate que ce comportement a été attribué à la décomposition du complexe en milieu basique.

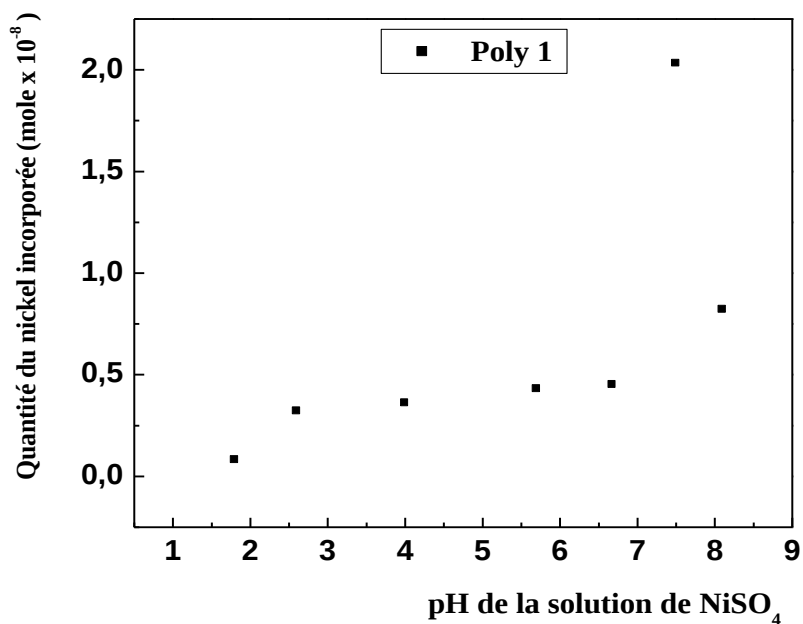


Figure (21) : Evolution de la quantité de nickel incorporée dans un film de poly 1 d'épaisseur $\Gamma = 2,61 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} , en fonction du pH de la solution de NiSO₄ 10⁻¹ (pH = 5,7).

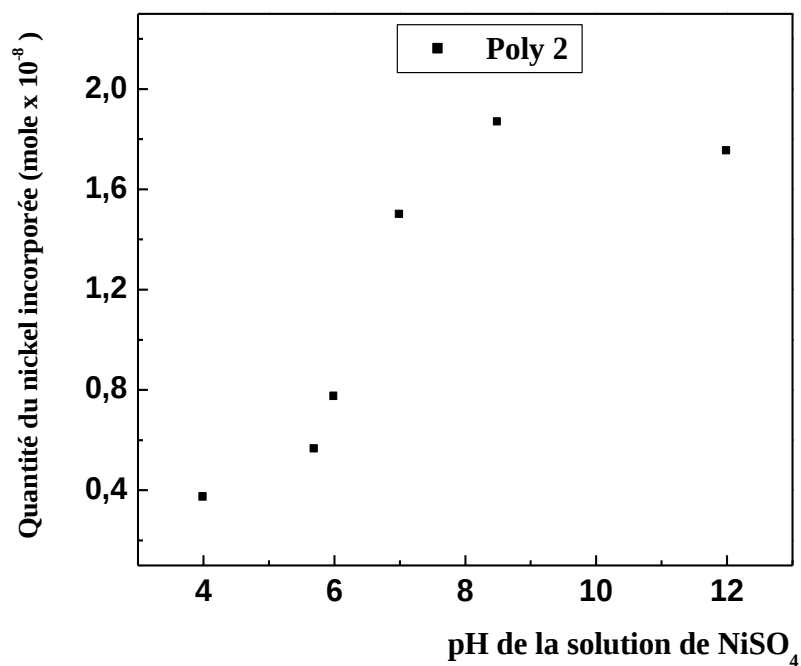


Figure (22) : Evolution de la quantité de nickel incorporée dans un film de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,39 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} , en fonction du pH de la solution de NiSO₄ 10⁻¹ (pH = 7).

VI-5- L'effet du nombre d'incorporation sur la quantité du nickel

La quantité de nickel incorporé augmente également avec le nombre d'incorporation. Les figures (23, 24) montrent les courbes de dissolution anodique du nickel déposé. Après une deux et trois incorporations dans un film de poly 1 d'épaisseur $\Gamma = 1,5 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} , et de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,19 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} .

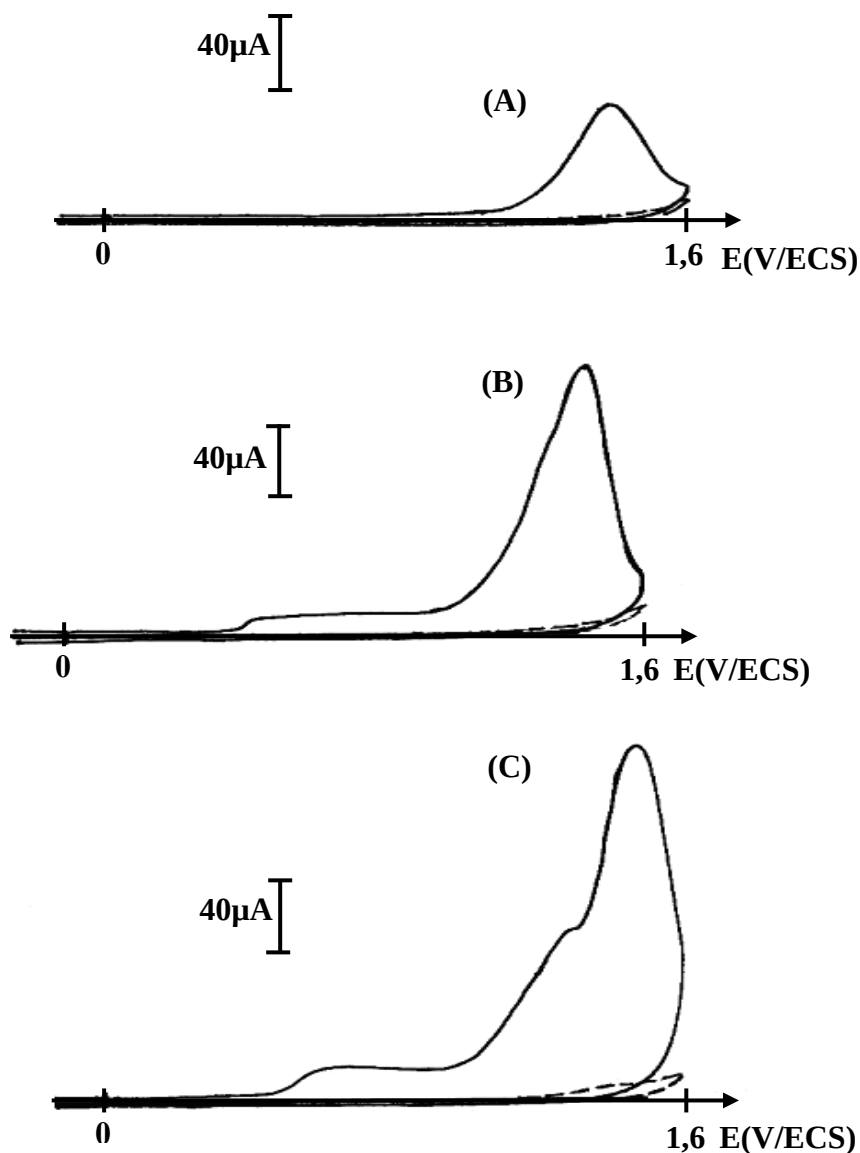


Figure (23) : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1M du nickel déposée dans des films de poly 1 d'épaisseur $\Gamma = 1,5 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} , par réduction à $-1,4$ V dans Na_2SO_4 0,1M, après immersion des électrodes modifiées dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M, à $v = 10$ mVs^{-1} ; (A) Après une incorporation ; (B) Après deux incorporations ; (C) Après trois incorporations.

L'électrode a été trempée dans une solution aqueuse de 10^{-1} M en NiSO_4 de pH = 7 pour poly 2 et de pH = 5.7 pour poly 1 et réduite après chaque étape de complexation. Notons que chaque immersion de l'électrode modifiée a été effectuée pendant 30 minutes.

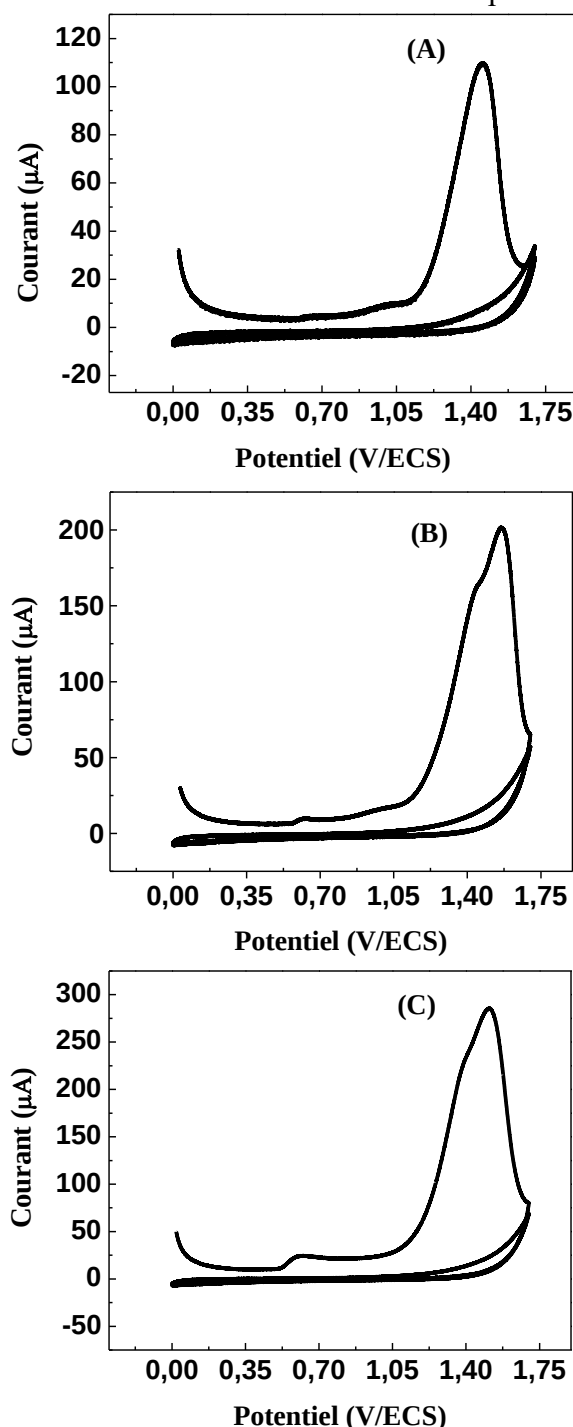


Figure (24) : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1M du nickel déposée dans des films de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,19 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} , par réduction à $-1,4$ V dans Na_2SO_4 0,1M, après immersion des électrodes modifiées dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M; (A) Après une incorporation; (B) Après deux incorporations; (C) Après trois incorporations.

Après une incorporation, la quantité du nickel incorporé était égale à 1.25×10^{-8} mole pour poly 1 et 1.49×10^{-8} mole pour poly 2 (figure 23A, 24A). Deux incorporations ont permis de déposer 2.85×10^{-8} moles de nickel pour poly 1 et $3,1 \times 10^{-8}$ moles pour poly 2 (figure 23B, 24B). Cependant, après trois incorporations, la quantité du nickel incorporé atteint 4.31×10^{-8} moles pour poly 1 et 4.81×10^{-8} moles pour poly 2 (figure 23C, 24C). De plus, dans le cas du film contenant le plus de nickel le pic de dissolution apparaissant à un potentiel plus positif et plus intense. Ce qui semble indiquer que la quantité de nickel dispersé dans le film a augmenté de façon significative par rapport à celle du nickel localisé à l'interface carbone/polymère.

Dans la figure 25 est présentée l'évolution de la quantité de nickel incorporée avec le nombre d'incorporation du film de poly 1 d'épaisseur $\Gamma = 1,5 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} et poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,19 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} . Il apparaît que la quantité de nickel augmente linéairement avec le nombre d'incorporation pour les électrodes modifiées par les deux polymères.

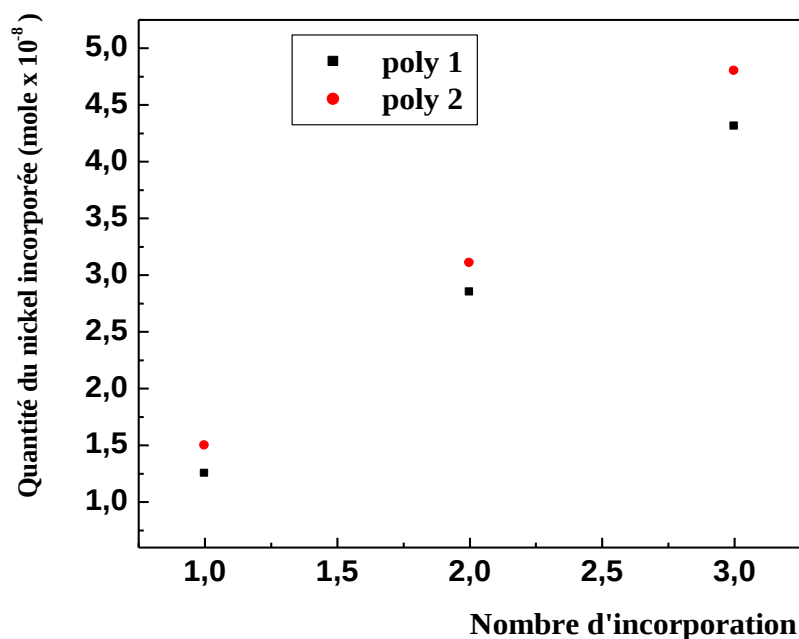


Figure (25) : Evolution de la quantité de nickel incorporée dans un films de poly 1 d'épaisseur $\Gamma = 1,5 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} et poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,19 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} en fonction du nombre d'incorporation.

Le processus d'incorporation du nickel dans un film de poly 1 est inférieur que celui du poly 2, on constate que pour une même épaisseur du film de polymère, la quantité du nickel incorporée dans le film de polymère en fonction du nombre d'incorporation est

supérieur dans poly **2** que poly **1**. A titre d'exemple, pour deux incorporations la quantité du nickel incorporée dans le film de poly **2** est évoluée à 3.1×10^{-8} moles. Alors que celle incorporée dans poly **1** est estimée à 2.85×10^{-8} moles. Cette observation s'explique par une diffusion difficile des cations Ni^{+2} à travers les films de poly **1** que poly **2**, probablement en raison des propriétés complexantes du poly **2** qui sont plus importante que celle du poly **1**.

VII- ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL DANS LE POLY 1 ET POLY 2 PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

Des électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly **1** et poly **2** ont été plongées dans une solution de 10^{-1}M en NiSO_4 ($\text{pH} = 7$), puis étudiées par spectroscopie infrarouge, les résultats les plus significatifs sont présentés dans la figure 26.

Les spectres des films de poly (acide 4-pyrrol-1- yl- méthyle benzoïque) et poly (acide 3-pyrrol-1- yl- propanoïque) présentent une bande d'absorption située à 1713 cm^{-1} , caractéristique des groupements carbonyle de l'acide carboxylique contenu dans les films de poly **1** et **2** (figure 26, spectre a).

D'une manière générale, la complexation des cations métalliques par des films de polymère contenant des groupements acide carboxylique entraîne un déplacement significatif vers les nombres d'ondes plus faibles de la bande correspondant à la vibration d'élongation caractéristique du groupement carbonyle de l'acide [8].

Le spectre de l'électrode modifiée après dépôt d'un film de polymère et incorporation du nickel par immersion dans une solution de nickel et électroréduction (figure 26, spectre b), montre l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 1592 et 1540 cm^{-1} attribuées aux groupements carbonyles dans le complexe nickel-poly **1**. Ce résultat confirme la complexation des ions du nickel par le film de polymère. En effet, cette bande apparaît dans un film de poly(diacide carboxylique) complexé par Ni^{2+} [9] par exemple.

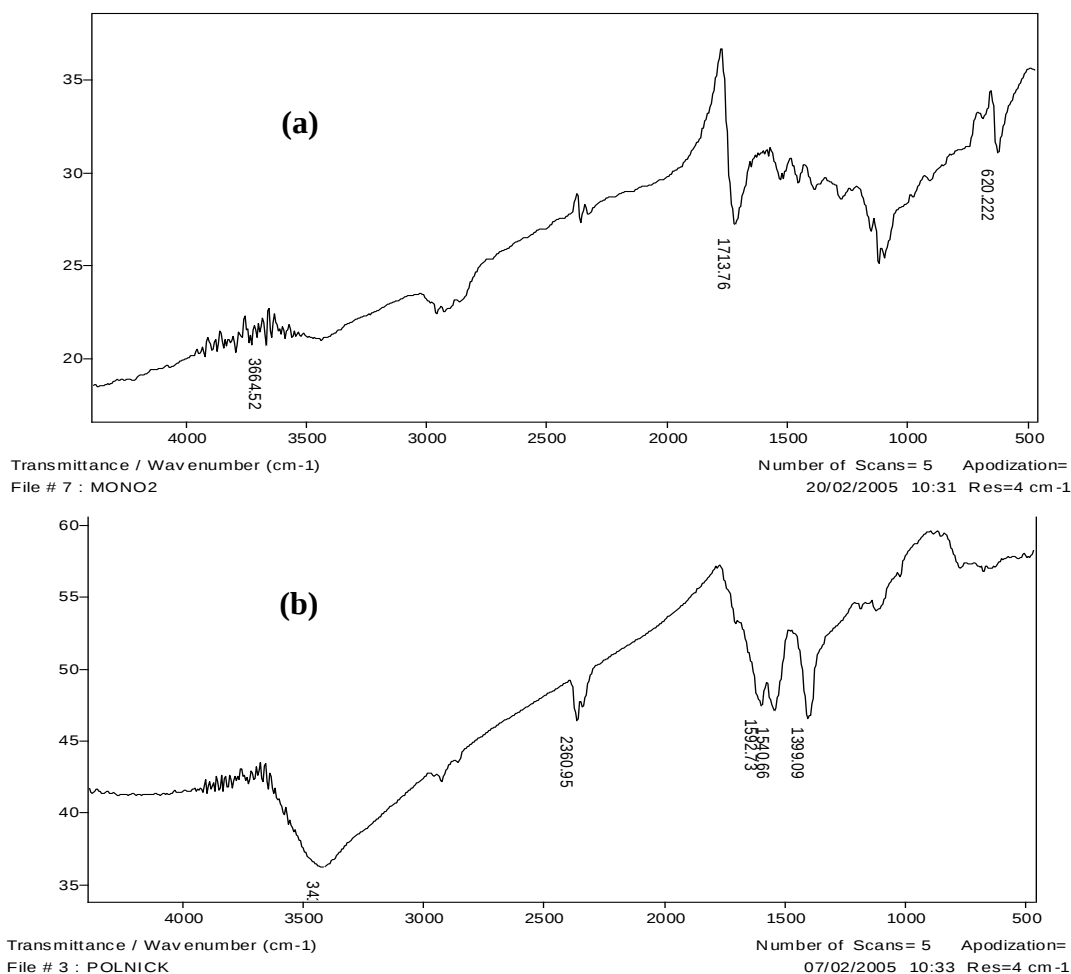


Figure (26) : Spectres d'absorption infra rouge d'un film de poly **1** depose a la surface d'une electrode de carbone vitreux, avant et après complexation du nickel par trempage du film pendant une nuit dans NiSO_4 10^{-1}M ; (a) spectre du film avant complexation ; (b) après complexation.

VIII- CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Cette technique a été utilisée pour mieux connaître la structure des films de poly **1** et poly **2**, ainsi que pour déterminer la taille et la distribution des particules de nickel dans les films de polymères. Dans les figures 27 et 28 sont représentés les clichés d'un film de poly **1** et poly **2** après incorporation de particules de nickel.

Les clichés d'une électrode modifiée après incorporation de particules de nickel dans un film de poly **1** (figure 27) et poly **2** (figure 28) montrent la présence de points blancs répartis d'une façon uniforme dans le film de poly **1** et poly **2**. Ces points blancs

correspondent à des particules de nickel de taille de $0,4\ \mu\text{m}$ environ pour le poly **1** et $0,8\ \mu\text{m}$ pour le poly **2**.

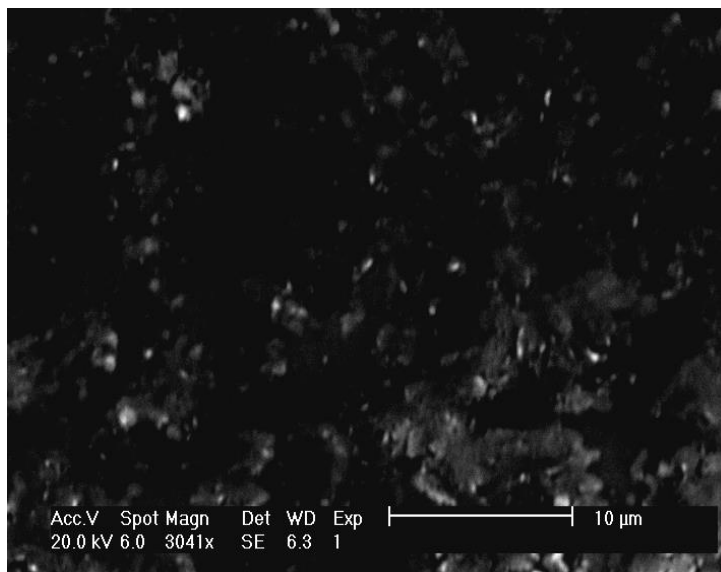


Figure (27): Micrographie par microscopie électronique à balayage d'un film de poly **1** après complexation dans une solution aqueuse $10^{-1}\ \text{M}$ en NiSO_4 ($\text{pH} = 7$), et électroréduction des particules métalliques du nickel dans un milieu de $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 10^{-1}\ \text{M}$.

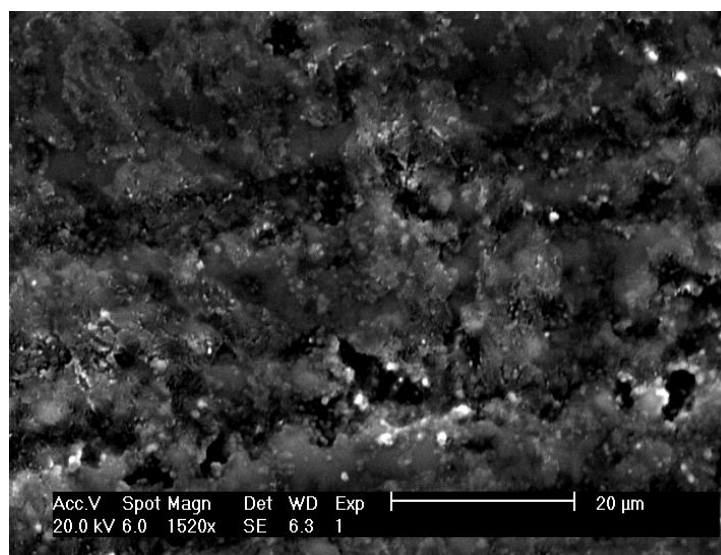


Figure (28): Micrographie par microscopie électronique à balayage d'un film de poly **2** après complexation dans une solution aqueuse $10^{-1}\ \text{M}$ en NiSO_4 ($\text{pH} = 7$), et électroréduction des particules métalliques du nickel dans un milieu de $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 10^{-1}\ \text{M}$.

XI- REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DES PROTONS

Le but général de l'étude était l'application de ces électrodes modifiées à l'hydrogénation électrocatalytique qui nécessitent un apport en hydrogène moléculaire obtenu par réduction des protons. Nous avons donc testé l'activité électrocatalytique des électrodes modifiées par voltammétrie cyclique sur différentes électrodes modifiées par des films de poly **1** figures (29, 30 et 31) et poly **2** figures (32, 33 et 34).

XI-1-Réduction électrocatalytique des protons sur carbone nue

La réduction électrochimique des protons a été étudiée par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux en solution aqueuse 0.1 M en Na₂SO₄. Le balayage dans la région cathodique montre une augmentation de l'intensité de courant à partir de -1 V correspondant à la surtension du dégagement de l'hydrogène. Les courbes de voltammétrie cyclique de la réduction des protons sur carbone vitreux sont représentées dans les courbes a des figures 29, 30 et 31.

XI-2- Réduction électrocatalytique des protons sur électrode modifiée par poly **1**

Les électrodes modifiées par des films de poly **1** présentent une diminution de l'activité électrocatalytique de ces électrodes par rapport à l'électrode de carbone vitreux.

L'activité électrocatalytique de l'électrode de carbone vitreux modifiée par le dépôt d'un film de poly **1** augmente suivant l'augmentation de la charge passée du polymère. De ce fait, on remarque un déplacement de potentiel de réduction des protons vers les valeurs plus positifs dans le cas d'un film épais d'épaisseur $\Gamma = 5.97 \times 10^{-8}$ mole cm⁻² (figure 29C, courbe b).

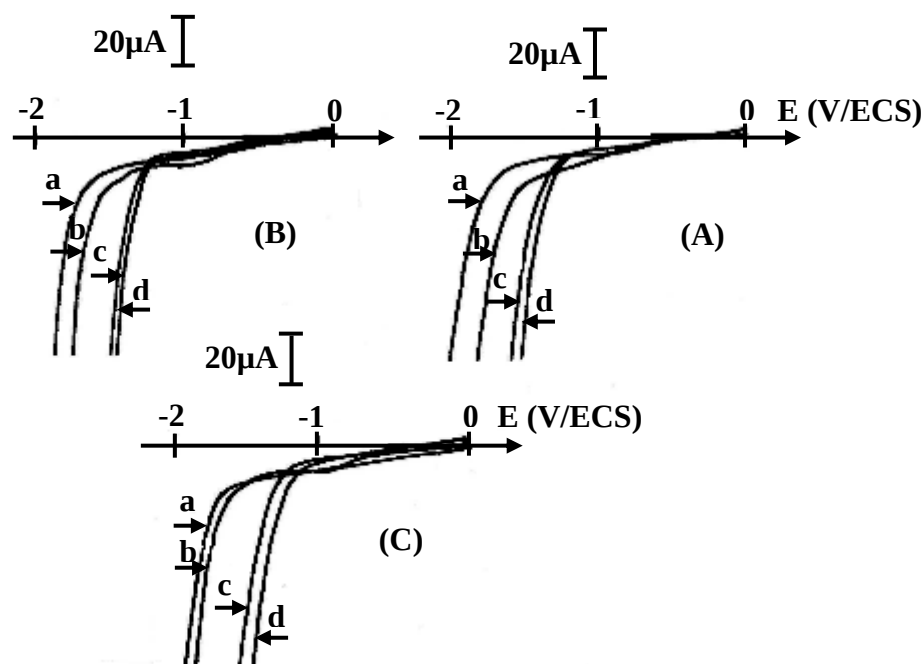


Figure (29) : Courbes de voltammétrie cyclique de la réduction électrocatalytique des protons dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M sur une électrode modifiée par un film de poly **1** de différentes épaisseurs (A) $\Gamma = 1,74 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ; (B) $\Gamma = 2,52 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} et (C) $\Gamma = 5,97 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ; (a) sur électrode de carbone vitreux nue; (b) sur électrode modifiée par le poly **1**; (c) Après la première incorporation du nickel; (d) Après la deuxième incorporation du nickel.

XI-3-Réduction électrocatalytique des protons après incorporation du nickel

La complexation et l'électroréduction des cations métalliques, dans des films de poly **1** de différentes épaisseurs ($\Gamma = 1.74 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} , $\Gamma = 2.52 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} et $\Gamma = 5.97 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2}) a donné des électrodes composite C/polymère-Ni qui présentent une meilleure activité électrocatalytique par rapport à l'électrode modifiée par un film de polymère.

En effet, après la dispersion du nickel dans le film de polymère on observe une diminution du potentiel de dégagement de l'hydrogène. Par exemple un gain de potentiel de 300 mV est obtenu après une seule incorporation (figure 29, courbe c). Le nombre d'incorporation du nickel fait augmenter sensiblement l'activité électrocatalytique de l'électrode modifiée. Donc, l'activité électrocatalytique devient plus importante après deux incorporations (figure 29, courbe d).

XI-4- Effet du pH du milieu sur la réduction de l'hydrogène

La réduction électrochimique des protons a été étudiée par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux, une électrode modifiée par un film de poly **1** et sur une électrode composite C/polymère-Ni en solution aqueuse 0.1 M en Na₂SO₄ à pH = 3,1 et 10,9.

D'après les courbes présentées dans les figures 30 et 31, on observe que à pH 3,1 et 10,9 que l'électrode modifiée par un film de polymère présente une diminution de l'activité électrocatalytique de cette électrode par rapport à l'électrode de carbone nue. Par contre, la complexation des films de poly **1** par les cations de nickel et leur électroréduction a permis d'obtenir des électrodes modifiées efficaces pour la réduction électrocatalytique de l'eau et des protons en hydrogène.

On remarque aussi que à pH = 10,9 (basique) que l'activité électrocatalytique de ces électrodes modifiées est meilleure en milieu basique qu'en milieu acide

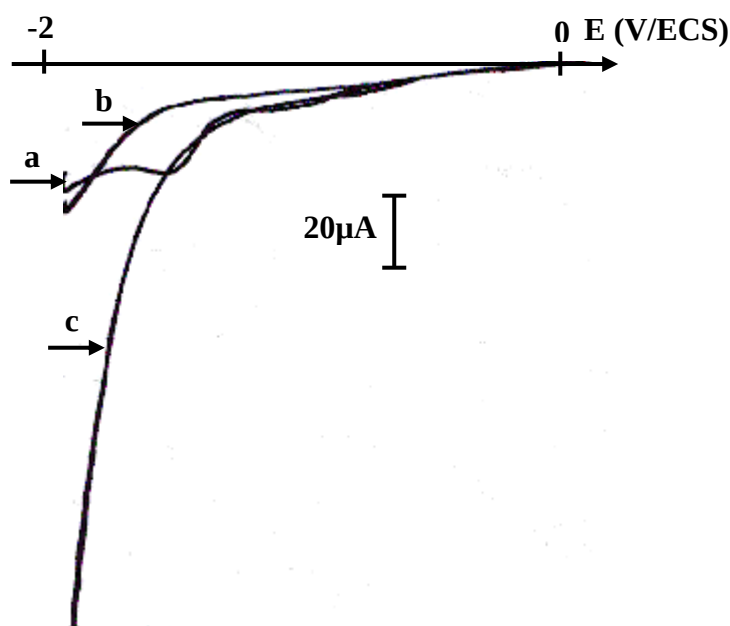


Figure (30) : Courbes de voltammétrie cyclique de la réduction électrocatalytique des protons dans une solution de Na₂SO₄ 10⁻¹ M de pH = 3,1, sur une électrode modifiée par un film de poly **1** d'épaisseur $\Gamma = 1,35 \times 10^{-8}$ mole cm⁻² ; (a) sur électrode de carbone vitreux nue ; (b) sur électrode modifiée par le poly **1** ; (c) Après la première incorporation du nickel .

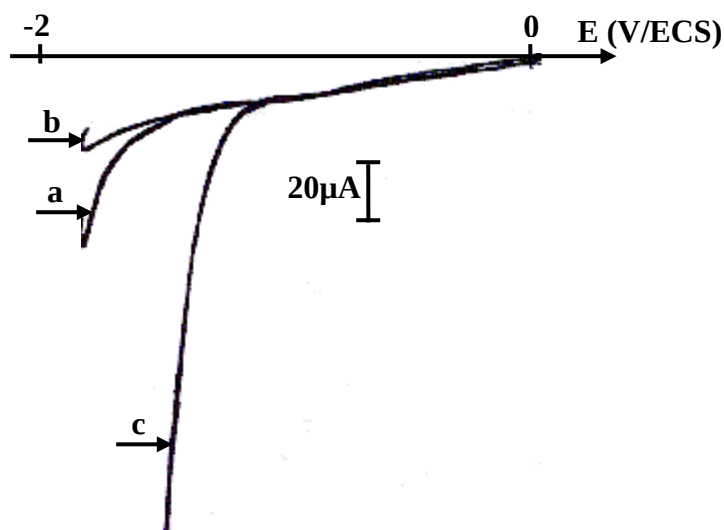


Figure (31) : Courbes ue des
 protons dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M de $\text{pH} = 10,9$, sur une électrode modifiée par un
 film de poly **1** d'épaisseur $\Gamma = 1,35 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ; (a) sur électrode de carbone vitreux nue ;
 (b) sur électrode modifiée par le poly **1** ; (c) Après la première incorporation du nickel.

XI-5- Réduction électrocatalytique des protons sur électrode modifiée par poly **2**

De la même manière que sur l'électrode modifiée par le film de poly **1**, nous avons étudiée la réduction électrocatalytique de l'eau sur une électrode modifiée par un film de poly **2** (figures 32-34).

Après la première incorporation des microparticules métalliques de nickel dans le film de poly **2**, de différents épaisseurs ($\Gamma = 0,83 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} , $\Gamma = 2,36 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} , $\Gamma = 2,82 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2}), un effet catalytique a été observé (figures 32, 33 et 34, courbe c). Après la deuxième incorporation un léger déplacement a été également observé (figures 32, 33 et 34, courbe d).

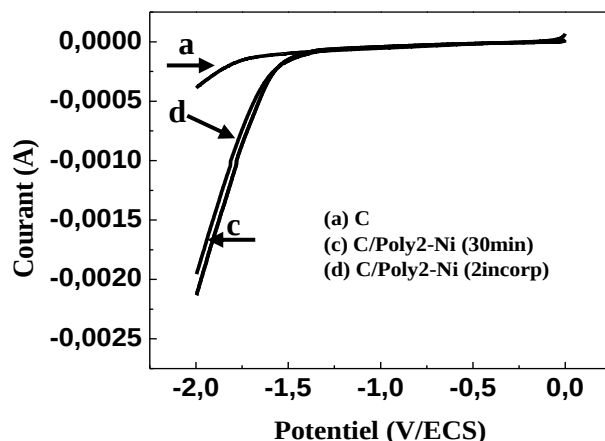


Figure (32) : Courbes de voltammétrie cyclique de la réduction électrocatalytique des protons dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M sur une électrode modifiée par un film de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 0,83 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ; (a) sur électrode de carbone vitreux nue ; (b) sur électrode modifiée par le poly 2 ; (c) Après la première incorporation du nickel ; (d) Après la deuxième incorporation du nickel.

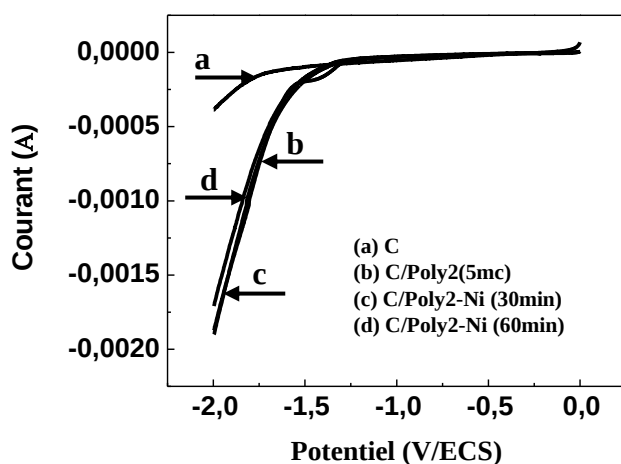


Figure (33) : Courbes de voltammétrie cyclique de la réduction électrocatalytique des protons dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M sur une électrode modifiée par un film de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,36 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} ; (a) sur électrode de carbone vitreux nue ; (b) sur électrode modifiée par le poly 2 ; (c) Après la première incorporation du nickel ; (d) Après la deuxième incorporation du nickel.

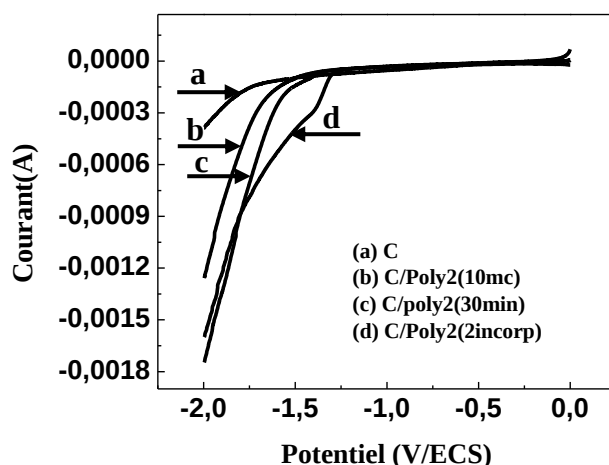


Figure (34) : Courbes de voltammétrie cyclique de la réduction électrocatalytique des protons dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M sur une électrode modifiée par un film de poly 2 d'épaisseur $\Gamma = 2,82 \times 10^{-8}$ moles cm^{-2} ; **(a)** sur électrode de carbone vitreux nue ; **(b)** sur électrode modifiée par le poly 2 ; **(c)** Après la première incorporation du nickel ; **(d)** Après la deuxième incorporation du nickel.

L'étude de la réduction électrocatalytique de l'eau sur les électrodes modifiées par un film de poly 1 et poly 2 et contenant de microparticules métalliques de nickel a montré que ces cathodes présentent une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de la réduction de l'eau.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] G. B. Srgееv et M. A. Peetrukhina, *Prog. Solid. St. Chem.*, 24 (1996) 183.
- [2] J.-C. Moutet. *Org. Prep. Proc. Int.*, 24 (1992) 309.
- [3] a) T. Yamada, T.Osa et T. Matsue, *Chem. Lett.*, (1987) 1611.
b) J. Y. Lee et T.-C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1402.
c) L. M. Abrantes et J. P. Correia, *Surf. Coat. Tech.*, 107 (1998) 142.
- [4] L. Coche. Guérente, A. Deronzier, B. Galland, P. Labbé, J. –C. Moutet, G. Reverdy, Y. Chevalier et J Amhar, *Langmuir*, 10 (1994) 602.
- [5] S.Cosnier, A. Deronzier, J. –C. Moutet et J. F. Roland, *J.Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 69.
- [6] L. Coche, B. Ehui, D. Limosin et J. –C. Moutet, *J.Org.Chem.*, 55 (1990) 5905.
- [7] I. M. F. De Oliveira, J. –C. Moutet et S. Hamar- Thibault, *J. Mater. Chem.*, (1992) 167.

- [8] M. J. Schmelz, I. Nakagawa, S- I. Mizushima et J. V. Quagliano, *J. Am .Chem. Soc.*, 81 (1959) 287.
- [9] G. Schwarzenbacher, R. Saf, R. Schitter et K. Hummel, *Synth. Met.*, 101 (1999) 143.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de polypyrrole acide benzoïque et de polypyrrole acide propanoïque, qui ont des propriétés électrocatalytique après incorporation de particules métalliques dans le film de polymère, obtenues par complexation et électroréduction.

Le dépôt des films de polypyrrole acide benzoïque et de polypyrrole acide propanoïque à la surface de l'électrode de carbone vitreux est réalisé par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile.

La complexation du nickel dans les films de polymères déposés à la surface d'une électrode de carbone vitreux est obtenue par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de sulfate de nickel, grâce aux propriétés complexantes des deux polymères due à la présence des groupements acide carboxylique.

L'incorporation de particules métalliques de nickel par complexation de cations Ni^{2+} dans ces films de polymère, puis l'électroréduction en milieu aqueux permet le dépôt de nickel métallique dans le film de polymère sous forme de microparticules métalliques.

Le dépôt quantitatif du nickel métallique dans le film de polymère par la complexation et la réduction est confirmé par la présence des pics de dissolution du nickel lors de l'étude électrochimique par voltammétrie cyclique.

L'épaisseur du film de polymère, la durée de trempage, le nombre d'incorporation, la concentration du nickel en solution et le pH du milieu ont un effet très important sur la complexation du nickel donc, sur la quantité du nickel incorporée dans le film de polymère.

Le meilleur taux de complexation est obtenu avec des concentrations en nickel de l'ordre de 10^{-1} M avec une durée de trempage minimale et à un pH compris entre 6 et 7,5 pour poly 1 et entre 7 et 8,5 pour poly 2.

La comparaison entre les deux polymères montre que la complexation du nickel est meilleure par poly 2 que poly 1.

Enfin, ces électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly (acide 4-pyrrol-1-yl-méthyl) benzoïque et poly (acide 3-pyrrol-1-yl) propanoïque contenant des particules de nickel présentent une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de la réduction de l'eau. En effet, un gain de potentiel dépassant 300 mV par rapport à l'électrode de carbone vitreux de surface non modifiée est obtenu.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	01
 CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES ELECTRODES MODIFIEES	
I- GENERALITES SUR LES ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE POLYMERES.....	02
I-1-Introduction.....	02
I-2-Définition.....	02
I-3-Historique.....	02
I-4-Modification d'électrodes par des films de polymères.....	03
I-4-1-Modification par un film de polymère préformé.....	03
I-4-2-Electropolymérisation.....	04
II- MODIFICATION D'ELECTRODES PAR ELECTROPOLYMERISATION DU PYRROLE ET DE SES DERIVES	04
II-1- Electropolymérisation du pyrrole.....	04
II-2- Fonctionnalisation du polypyrrole.....	05
II-3- Electropolymérisation de pyrrole substitués.....	06
III- REALISATION DES ELECTRODES MODIFIEES PAR INCORPORATION DES MICROPARTICULES METALLIQUES DANS DES FILMS DE POLYPYRROLE.....	07
III-1- Techniques d'incorporation des particules métalliques dans des films polymériques.....	11
IV- APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES.....	13
IV-1- Catalyse électrochimique sur électrodes modifiées.....	13
IV-1-1- Exemple de catalyse électrochimique rédox.....	15
IV-1-2- Réduction électrocatalytique des protons.....	16
V-2- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE.....	18
V-2-1- Généralités.....	18
V-2-2- Films de polymères contenant des microparticules métalliques pour l'hydrogénation électrocatalytique.....	20

V-2-3- Matériaux d'électrodes comme cathode pour l'hydrogénation électrocatalytique.....	25
REFERENCES DU CHAPITRE I.....	27

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- Produits chimiques.....	31
I-1- Solvants	31
I-2- Electrolytes supports.....	31
I-3- Réactifs.....	31
II- METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	31
II-1- Voltammétrie cyclique.....	31
II-1-1- Principe de la voltammétrie cyclique.....	31
II-1-2- Appareillage et instrumentation.....	32
II-1-3- Montage électrochimique de la voltammétrie cyclique.....	33
II-2- La coulométrie.....	33
II-2-1- Principe de la méthode.....	34
II-3- Spectrophotométrie Infrarouge.....	34
II-3-1- Théorie et principe.....	34
II-3-2- Dispositif expérimental.....	35
REFERENCES DU CHAPITRE II.....	37

CHAPITRE III : ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE POLY-PYRROLE FONCTIONNALISES CONTENANT DE MICROPARTICULES DE NICKEL

I- INTRODUCTION.....	38
II- TECHNIQUE D'INCORPORATION DU NICKEL DANS LE FILM DE POLYMERRE.....	39
III- ELECTROPOLYMERISATION DU MONOMERE 1 ET 2.....	41
IV- ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU NICKEL.....	44
IV-1- Etude sur électrode de carbone vitreux.....	44
IV-2- Etude du dépôt et de la dissolution du nickel.....	45
V- ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL.....	46

V-1- Dépôt et dissolution du nickel dans les films de poly1 et poly2.....	46
V-1-1- Dépôt et dissolution du nickel dans poly 1.....	46
V-1-2- Dépôt et dissolution du nickel dans poly 2.....	48
VI- COMPLEXATION DU NICKEL DANS DES FILMS DE POLY 1 ET POLY 2.....	49
VI-1- L'effet de l'épaisseur des films de poly1 et poly2 sur la quantité du nickel incorporé.....	49
VI-2- L'effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par des films de poly 1 et poly 2 sur la quantité du nickel incorporée.....	54
VI-3- L'effet de la concentration de NiSO_4 sur la quantité du nickel incorporée.....	58
VI-4- L'effet du pH de la solution de NiSO_4 sur l'incorporation du nickel dans des films de poly1 et poly2.....	62
VI-5- L'effet du nombre d'incorporation sur la quantité du nickel.....	67
VII- ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL DANS LE POLY 1 ET POLY 2 PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE.....	70
VIII- CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	71
XI- REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DES PROTONS.....	73
XI-1-Réduction électrocatalytique des protons sur carbone nue.....	73
XI-2- Réduction électrocatalytique des protons sur électrode modifiée par poly 1.....	73
XI-3-Réduction électrocatalytique des protons après incorporation du nickel.....	74
XI-4- Effet du pH sur la réduction de l'hydrogène.....	75
XI-5- Réduction électrocatalytique des protons sur électrode modifiée par poly 2.....	76
REFERENCES DU CHAPITRE III.....	79
CONCLUSION GENERALE.....	80

RESUME

Ce travail est consacré à l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes composites à propriétés catalytiques, par complexation et électroréduction de nickel dans un film de poly(pyrrole-acide benzoïque) ou poly(pyrrole-acide propanoïque).

Le dépôt de film de polymère à la surface de l'électrode de carbone vitreux est obtenu par électropolymérisation du monomère. L'insertion des particules de nickel dans les films de polymères est réalisée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de sulfate de nickel pour complexer les ions de nickel, suivi d'une électroréduction dans une solution aqueuse pour précipiter le nickel sous forme de particules métalliques dans le film de polymère.

MOTS CLES : électrodes modifiées, polypyrrole fonctionnalisés, complexation, nickel

ABSTRACT

The central topic of this work is the preparation of a new composites electrodes materials with catalytically proprieties, by complexation and electroreduction of nickel in poly(pyrrole- benzoïque acid) or poly(pyrrole- propanoïque acid) films.

The depot of polymer film at glass carbon electrode surface is realized by electrochemically oxidation of monomer. The incorporation of nickel particles in polymer film is realized by immersion of modified electrode in nickel solution, then reduction electrochemically in aqueous solution to dispersed metallic particles in the polymer film.

KEY-WORD : modified electrodes, polypyrrole functionalized, complexation, nickel

ملخص

هذا العمل خصص لتحضير نوع جديد من الالكترودات المركبة ذات خصائص تحفيزية، و ذلك بتكوين معقدات بين النيكل و المبلمر بيرول- حمض البنزويك أو حمض البروبانويك ثم إرجاعها. ترسيب المبلمر على سطح الالكترود تم بالأكسدة الكهروكيميائية للمبلمر. إدخال ذرات النيكل في فيلم المبلمر تم بوضع الالكترود المحولة في محلول النيكل لتكوين معقد مع فيلم المبلمر ثم إرجاعها كهروكيميائيا في محلول مائي لترسيب النيكل على شكل ذرات داخل فيلم المبلمر.

كلمات مفتاحية : الكترودات مركبة ، مبلمرات ، معقدات، نيكل