



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR

d'El Oued

Faculté des sciences et de la Technologie

Département des sciences et de la Technologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

*Etude d'électropolymérisation de noir
ériochrome T sur les électrodes*

Présenté par :

•DJAFOUR KAWTHER

•LAGSIER SABAH

Soutenu le : 02/06/2015

Devant le jury

Président

Mr. A.MESSBAHI

MAA

Université d'El Oued

Examineur

Mr . T.Y.NAMOUSSA

MAA

Université d'El Oued

Directeur de mémoire

Mr. A. REBIAI

MAA

Université d'El Oued

Année universitaire 2014-2015

Remerciements

Nous remercions en premier lieu Dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Nous exprimons toute notre gratitude à **A. Rbiai**, maître à l'université d'Echahid Hamma lakhdar El Oued pour avoir assuré l'encadrement de ce travail pendant notre formation. il a su nous faire confiance pour gérer ce sujet de recherche. nous le remercions pour son attention et disponibilité, nous lui témoignons toute notre reconnaissance pour nous avoir guidé et prodigué des conseils sur le plan scientifique que sur le plan humain. C'est grâce à vous Monsieur que nous avons pu découvrir l'électrochimie, nous espérons que ce mémoire soit l'occasion de vous exprimer notre respectueuse considération, merci encore, Monsieur.

Nombreuses sont les personnes qui nous ont aidé durant l'acquisition des données et la préparation de ce travail, mais nous voudrions adresser nos remerciements plus particulièrement à : nos Messieurs : **N.Chaabia**, **A.Boughzel**, **A.Hammadi**, **A.Tliba**, madame : **Zerrook**, nos mademoiselles : **H.Hammami** et **A.Jouadi**.

Nous remercions vivement Monsieur **T.Y.Namoussa** d'avoir accepter de présider le jury de ce mémoire et Monsieur **A.Messbahi** pour nous avoir fait l'honneur d'être membre de jury de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos très vifs remerciements à tous nos enseignants du département auxquels nous devons beaucoup pour notre formation et nous exprimons notre profonde gratitude à tous nos collègues de l'université d'El Oued.

Pour tous ceux qui ont apporté leur aide de près ou de loin à la réalisation de ce document, nous disons merci.

Dédicace

En cet honorable lieu, d'un simple geste tracé par écrit, mais qui jaillie du profond sentiment de reconnaissance, permettez-nous de citer les noms comme un mémorandum pour ceux qui ont une place particulière:

À Les âmes de nos pères

À nos très chères mères

À nos très chers frères et sœurs.

À tous nos cousins sans exception

À toute nos familles.

À la promotion de la 2^{ème} année master génie chimie 2014-2015

À tous nos ami(e)s sans exception.

À tous ; nous dédions cet ouvrage, qui est le sens de notre études supérieurs, tel un présent du

cœur, en priant ALLAH tout puissant à le mettre au service de notre nation et du bien de l'humanité, et qu'il sera une lumière sur notre parcours professionnel.

*Djafour Kawther
Lagsier Sabah*

Liste des Figures et Tableaux

Liste Des Tableaux

Titre	Pages
Chapitre II	
Tableau (II.1) : Les différentes techniques voltamétriques.	27
Tableau (II.2) : Les produits chimique quels sont utilisé dans notre travail.	31
Chapitre III	
Tableau (III.1) : Les paramètres électrochimiques de La réponse d'acide caféique en ECG.	52
Tableau (III.2) : Les paramètres électrochimiques de La réponse d'acide caféique en ECG/EM.	53
Tableau (III.3) : Les paramètres électrochimiques de la réponse Ferrocyanude de potassium en ECG.	54
Tableau (III.4) : Les paramètres électrochimiques de La réponse de Ferrocyanude de potassium en ECG/EM.	54

Liste Des figures

Titre	Pages
Chapitre I	
Figure (I.1): Structure des bandes dans A- les isolants et B- les semiconducteurs.	05
Figure (I.2): Bandes d'énergie d'un semiconducteur extrinsèque de type <n>.	06
Figure (I.3): Bande d'énergie d'un semiconducteur extrinsèque de type <p>.	06
Figure (I.4): Structure de quelques polymères organiques conducteurs.	08
Figure(I.5): Structure conjuguée des PCI, avec (a) polyacétylène, (b) polypyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylènevinylène et (e) polyaniline .	09
Figure (I.6): Voltamogramme d'oxydation d'une solution du fluorène 10 ⁻² M dans BU4NBF4 (10 ⁻¹ M)/CH3CN : a-entre 0 et 1,6V ; b-entre 0 et 2,2V-(10 ⁻² M) ; c-(10 ⁻³ M)entre 0 et 2,64V.	13
Figure (I.7): Mécanisme Redox de polypyrrole.	16
Figure (I.8): Techniques de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de palladium. (A) Réduction électrochimique directe ; (B) Réduction après une procédure d'échange d'ions.	17
Chapitre II	
Figure (II.1) : Allure d'une charge de chronocoulométrie en fonction du temps.	22
Figure (II.2) : Allure d'une charge de chronocoulométrie pour $Q=f(t^{1/2})$.	23
Figures (II.3) : (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple Redox.	25
Figure (II.4) : Voltamogramme Cyclique d'un couple redox.	26
Figure (II.5) : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.	28
Figure (II.6) : Cellule d'électropolymérisation à trois électrodes.	29
Figure (II .7) : Structure de Noir Eriochrome T.	32
Figure (II.8) : Dispositif expérimental.	33
Figure (II .9) : Données expérimentales utilisées.	34
Figure(II.10) : Données expérimentales utilisées pour électropolymérisation par chronocoulométrie.	35
Figure(II.11) : Données expérimentales utilisées pour caractérisation de poly (Noir Eriochrome T).	35
Chapitre III	
Figure (III.1): Voltammogramme cyclique d'un acide sulfurique (50 mM) sur électrode de carbone vitreux, enregistré entre -400 et +1400 mV/ECS à v=100 mV/s.	39
Figure (III.2): Voltammogramme cyclique d'électropolymérisation d'EBT à la surface d'électrode de carbone vitreux dans NaOH (50 mM), enregistré entre -400 et +1400 mV/ECS à v=100 mV/s.	39
Figure (III.3): Voltammogramme cyclique d'un acide caféique (2 mM) sur ECG et ECG/EM enregistré entre -200 et +800 mV/ECS à v=50 mV/s.	40
Figure (III.4): Voltammogramme SW et DP d'un acide caféique (2 mM) sur ECG et ECG/EM enregistré entre -200 et +800 mV/ECS.	41
Figure (III.5): La réponse d'acide caféique en verre conducteur FTO à l'aide	42

Liste des tableaux et figures

de voltammétrie cyclique.	
Figure (III.6): La réponse d'acide caféique en verre conducteur FTO/TiO ₂ et FTO/TiO ₂ /EM à l'aide de voltammétrie cyclique.	42
Figure (III.7): La réponse d'acide caféique en verre conducteur FTO/TiO ₂ et FTO/TiO ₂ /EM superposé à l'aide de voltamètre cyclique.	43
Figure (III.8): Le voltammogramme cyclique de ferrocyanure de potassium en ECG et ECG /EM.	43
Figure (III.9) : Le voltammogramme SW et DP de ferrocyanure de potassium en CG et CG /EM.	44
Figure(III.10) : Le voltammogramme cyclique de ferrocyanure de potassium en FTO et FTO/EM.	45
Figure (III.11): Le voltammogramme cyclique de ferrocyanure de potassium en FTO/TiO ₂ et FTO/TiO ₂ /EM.	45
Figure (III.12): Le voltammogramme cyclique de ferrocyanure de potassium en C _{gra} et C _{gra} /EM. C _{gra} et C _{gra} /EM.	46
Figure (III.13): Le voltammogramme cyclique de ferrocyanure de potassium en ECG et ECG /EM. (électropolymérisation à potentiel imposé).	46
Figure (III.14): Le voltammogramme SW d'Omega-3 en ECG et ECG/EM.	47
Figure (III.15) : Le voltammogramme cyclique d'Oméga-3 en ECG et ECG/EM.	48
Figure (III.16) : Le voltammogramme cyclique d'Acide caféique en FTO/TiO ₂ et FTO/TiO ₂ /EM.	48
Figure (III.17) : Le voltammogramme cyclique en FTO/TiO ₂ et FTO/TiO ₂ /EM.	49
Figure (III.18) : Le voltammogramme cyclique de K ₄ Fe(CN) ₆ en CG/EM a déférant temps de polymérisation.	50
Figure (III.19): La variation de courant (ipa, ipc) selon la variation de vitesse de balayage. (l'Acide caféique)	51
Figure (III.20): La variation de courant (ipa, ipc) selon la variation de vitesse de balayage (Ferrocyanure de potassium).	52
Figure (III.21) : Le voltamogramme cyclique d'acide caféique en ECG, v=50mV/S.	52
Figure (III.22) : Le voltamogramme cyclique d'acide caféique en ECG/EM, v=50mV/S.	53
Figure (III.23) : Le voltamogramme cyclique de Ferrocyanure de potassium en ECG.	53
Figure (III.24) : Le voltamogramme cyclique de Ferrocyanure de potassium en ECG/EM.	54
Figure (III .25) : Mécanisme d'électropolymérisation.	55

Liste de abréviation

Liste de abréviation

Abréviation	Désignation
EBT	Eriochrome Black T
CV	Voltamètre Cyclique
DP	Défirent potentiel
DP _{inv}	Défirent Potentiel inverse
SW	Square Wave
SW _{inv}	Square Wave inverse
ECG	Electrode de Carbone vitreux(Glassy)
EM	Electrode Modifié
CG /CV	Carbone vitreux (Glassy) /Voltamètre Cyclique
FTO	Fluorine Tin Oxide
FTO/TiO ₂	Fluorine Tin Oxide / Titanium Dioxide
FTO/TiO ₂ /EM	Fluorine Tin Oxide / Titanium Dioxide / Electrode Modifié
C _{gra}	Carbone Graphite
C _{gra} /EM	Carbone Graphite/ Electrode Modifié
ddp	difference de potential

Sommaire

Sommaire

Titre	Page
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	
Annexes	
Chapitre I : Polymérisation et Électrode modifié.	
I.1. Introduction	04
I.2. Rappels sur les semiconducteurs	04
I.2.1 . Notion de métal, isolant et semiconducteur	04
I.2.2. Bandes d'énergie et les semiconducteurs	04
I.2.3. Dopage des semiconducteurs	05
I.2.4. Types des semiconducteurs	05
I.2.4.1 Semiconducteurs de type n	05
I.2.4.2 Semiconducteurs de type p	06
I.2.5. Interface entre semiconducteur et électrolyte	06
I.3. Généralités sur les polymères organiques conducteurs	07
I.3.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs	07
I.3.2 Types de polymères conducteurs	08
I.3.2.1. Polymère conducteur électronique	08
I.3.2.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	08
I.3.2.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	08
I.3.2.2 Polymères conducteurs ioniques	09
I.3. 3. Méthodes de synthèse de polymères	09
I.3.3.1. Polymérisation chimique	09
I. 3.3.1. Polymérisation électrochimique	09
I.3.3.1.1. Définition	09
I.3.3.1.2 Synthèse du polymère par voie cathodique	10
I.3.3.1.3 Synthèse du polymère par voie anodique	11
I. 4. Quelques facteurs influents sur la polymérisation	12
I. 4.1. La nature des électrodes	12
I. 4.2. Le milieu électrolytique	12
I. 4.3. Potentiel de formation	13
I. 4.4. Le choix du mode de synthèse	13
I. 4.5. Influence du substrat et de sa réactivité	13
I.5. Application des polymères conducteurs	14
I. 5.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques	14
I. 5.2. Transport électrique	14
I. 5.3. Electrochromisme	14
I.6. Les électrodes modifiées	14
I.6.1. Définition	14
I.6.2. Types d'électrodes modifiées	15
I.6.2.1. Electrodes modifiées par un film métallique	15
I.6.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymères, cas du polypyrrole	15
I.6.2.3 Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques	16

Sommaire

Chapitre II : Matériels et Méthodes	
II.1. Chrono coulométrie	19
II.1.1. Mesure de la charge	20
II.2.La voltammétrie	22
II.2.1. Voltammétrie cyclique	23
II.2.2. Voltammétrie à impulsion différentielle	24
II.2.3. Voltammétrie à onde carrée	25
II.3. Instruments utilisées pour une manipulation d'électrochimie	26
II.3. 1. Potentiostat	26
II.3. 2. Cellule électrochimique type	26
II.3.3. Types d'électrodes	27
II.3. 4.Traitement chimique et (ou) mécanique des électrodes	29
II.4. Réactifs et produit chimique	29
II.4.1.Noire eriochrome T ou eriochrome black T(EBT)	29
II.4.2.EBT comme electrode modéfié	30
II.5.Mode opératoire	31
II.5.1.Activation de surface d'électrode	31
II.5.2.Eléctropolymérisation d'eriochrome Noire T	32
II.5.2.1.Eléctropolymérisation par voltamètre cyclique	32
II.5.2.2.Eléctropolymérisation par chronocoulométrie	32
II.6.Caractérisation électrochimique de poly(<i>noir ériochrome T</i>)	33
II.7.Photoélectropolymérisation	34
II.8.Test d'application	34
II.8.1.Acide caféique	34
II.8.2. Ferrocyanide de potassium $K_4Fe(CN)_6$	34
II.8.3. Omega-3	34
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1.Méthodes de synthèses	36
III.1.1.Activation de surface	36
III.1.2.L'électropolymérisation	36
III.1.3.Photoélectropolymérisation	37
III.1.4. Tests de confirmation	37
III.2.Photoélectropolymérisation	47
III .3 .Quelques facteurs influents sur la polymérisation	48
III .3 .1.La nature des électrodes (de travail)	48
III .3 .2.Le milieu électrolytique	48
III .3.3.Potentiel de formation	48
III .3 .4.Le choix du mode de synthèse	49
III .3 .5.Le temps de polymérisation	49
III.4.Influence des différentes vitesses à la réponse de test	49
III.5.Etude de comportement électrochimique	51
III.5. Mécanisme d'électropolymérisation	53
III.6.Mécanisme de Photoélectropolymérisation	54
Conclusion générale	
Référence Bibliographique	
Annexes	

Introduction

Introduction :

La recherche dans les semiconducteurs organiques a longtemps été un sujet d'intérêt scientifique pour de nombreux chimistes. Initialement, les physiciens et les ingénieurs ne considéraient pas les semiconducteurs organiques pour avoir une importance technologique du au manque de contrôle de la pureté du matériau et de son ordre structural par rapport à leurs homologues inorganiques [1,2]. Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes 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 électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée [3].

La modification de la surface d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant une espèce électroactive peut être réalisée selon deux procédures :

- ✓ à partir d'un polymère préformé portant sur son squelette l'espèce électroactive.

Le dépôt est obtenu par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le polymère électroactif ou par évaporation sur l'électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont pour la plupart non conducteurs électroniques (tels que le polystyrène, par exemple).

- ✓ à partir de la polymérisation (utilisée dans notre mémoire), directement sur l'électrode, d'un monomère polymérisable substitué par des groupes électroactifs. La procédure la plus élégante, et la plus couramment utilisée maintenant, est la polymérisation électrochimique (appelée aussi électropolymérisation).

Cette étude comprend trois chapitres et elle est organisée comme suit :

- i. Le premier chapitre est consacré à des données théoriques, des généralités sur les polymères organiques, les semiconducteurs et à des rappels sur les électrodes modifiées et leur applications.
- ii. Le deuxième chapitre est présentée certaines techniques utilisant la variation du courant et du potentiel, telle que la chronocoulométrie et la technique de voltammétrie, et la description détaillée de la manipulation utilisée dans le cadre de ce mémoire.
- iii. Le dernier chapitre présentée résultats et discussion de notre étude.

Chapitre I

Polymérisation et Électrode modifié

I.1. Introduction :

L'apparition des matériaux plastiques ou polymères obtenus par l'enchaînement d'un grand nombre d'unités (ou monomères) structurellement identiques a constitué l'une de révolutions industrielles les plus importantes du XXe siècle. Tout en offrant une résistance et une plasticité souvent comparables à celles des métaux, les polymères présentent de très important avantages : ils sont plus légers, plus faciles à mettre en œuvre et leurs prix de revient est nettement moins élevé. Aujourd'hui, les polymères ont envahi notre vie quotidienne, des biens de consommation les plus courants jusqu'à l'application de pointe dans les secteurs de l'espace et de l'aéronautique[3].

I.2. Rappels sur les semiconducteurs :

I.2.1 . Notion de métal, isolant et semiconducteur :

Selon les propriétés électriques des éléments, on distingue 3 types de matériaux :

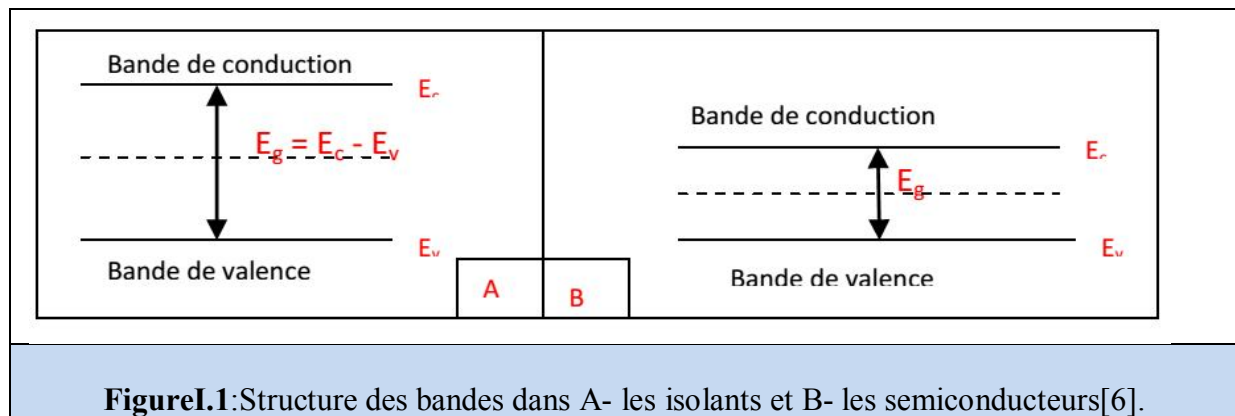
a) Les métaux : ils sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. On peut citer comme exemple l'or, l'argent et le cuivre.

b) Les semiconducteurs: ils sont caractérisés d'une part, par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et d'autre part, par une conductivité moyenne. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. La résistivité électrique est comprise entre 10^{-4} et $10^{-6}\Omega.m$; elle est supérieure à celle des conducteurs ($10^{-8}\Omega.m$) et inférieure celle des isolants ($10^{22}\Omega.m$).

c) Les isolants: ils sont caractérisés par une plus grande bande interdite que celles des semiconducteurs et une mauvaise conductivité.

I.2.2. Bandes d'énergie et les semiconducteurs :

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [4-5]. La **figureI.1** indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite (E_g), située entre ces deux bandes. Les isolants sont donc de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus ou moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semiconducteur[6].



I.2.3. Dopage des semiconducteurs :

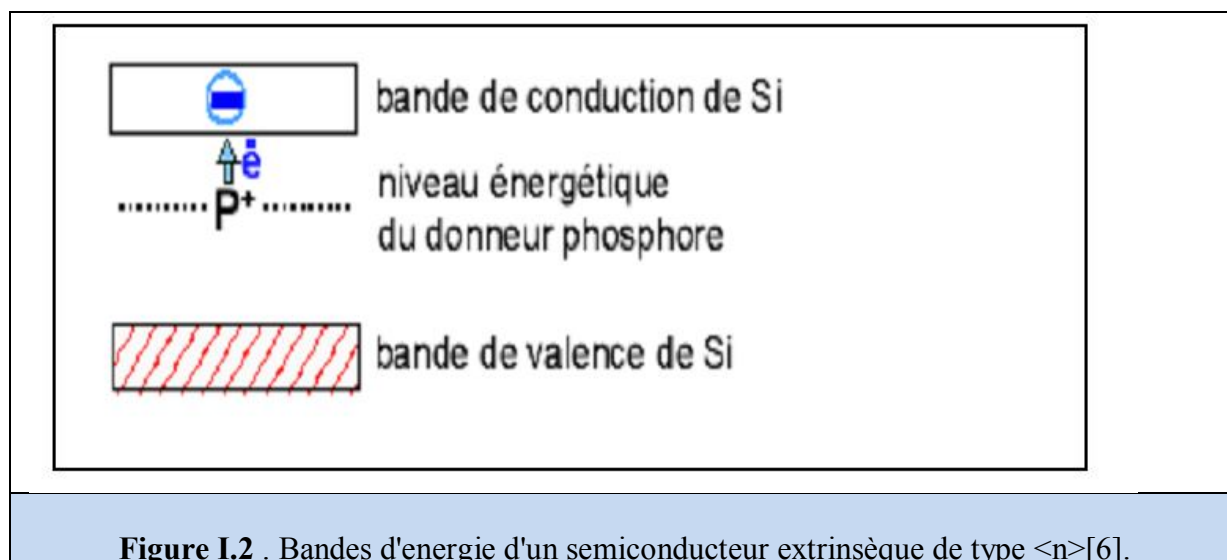
Le dopage par addition des substances en quantité contrôlée conduit à une amélioration de la capacité des semiconducteurs pour le transport du courant [7]. Ces imputés (substances) influent sur le nombre d'électrons présent dans la couche externe, leur taille atomique devra être voisine de celle du Crystal. Pour le silicium de numéro atomique 14, les dopants possibles sont d'une part, le bore ($Z=3$) et l'aluminium (13) et d'autre part, le phosphore ($Z=15$) et l'arsenic ($Z=32$). La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la quantité d'imputés introduite dans le Crystal. Cependant, au dessus de 10^{19} atomes de dopants/cm³ (soit 1 pour 10000 atomes de silicium), l'edifice cristalin tend à se désorganiser. Il est à noter que le dopage produit deux types de semicomducteurs.

I.2.4. Types des semiconducteurs :

Un concept important qui intervient pour les semiconducteurs est celui du niveau de Fermi, E_F . On le définit comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est $E_{1/2}$. Pour un semiconducteur de type n, E_F se trouve légèrement au dessous de la limite de bande de conduction. De même, pour le semiconducteur de type p, E_F se trouve juste au-dessus de la limite de la bonde de valence.

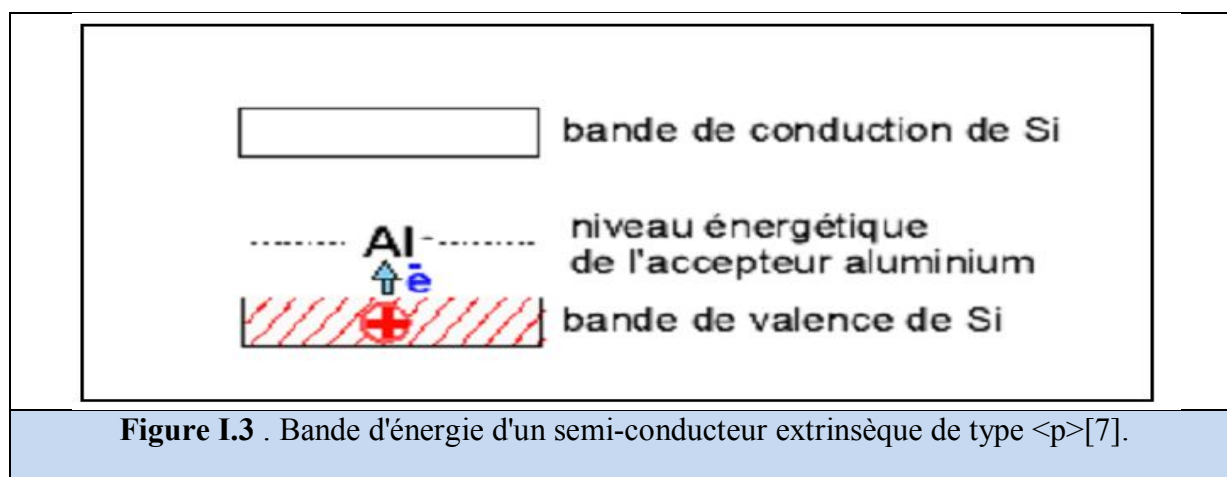
I.2.4.1 Semiconducteurs de type n :

Dans ce type de semiconducteurs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la bande de conduction, qui sont les transporteurs principaux, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont les transporteurs secondaires [8]. Lorsqu'on dope un cristal de silicium avec une quantité minime de phosphore, les atomes de phosphore comportent 5 électrons de valence, tandis que les atomes de silicium ont 4 électrons. Pour s'intégrer à la structure du silicium, chaque atome de phosphore doit céder un électron. Comme l'indique l'illustration dans la **figure I.2**, Le niveau d'énergie des atomes de phosphore dits donneurs est très proche de la bande de conduction. L'énergie thermique peut à elle seule entraîner le passage des électrons de valence (supplémentaire) à la bande de conduction et les atomes de phosphore se transforment en ions immobiles, P^+ [6].



I.2.4.2 Semiconducteurs de type p :

Introduisons dans un cristal un atome de l'aluminium qui n'a que de 3 électrons dans sa couche externe. Il mettra en commun ses 3 électrons avec les 3 des 4 de silicium voisins, la **figure I.3** indique que le niveau d'énergie des atomes d'aluminium, dit accepteurs, se situe légèrement au dessus de la bande de valence. Les électrons passent donc facilement de la bande de valence au niveau accepteur, ou il forment des ions négatifs immobiles (Al^-) et se crée simultanément des phototrous dans la bande de valence. Etant donné que la conductivité électrique dans les semiconducteurs de ce type p est essentiellement attribuable au déplacement des phototrous [7].



I.2.5. Interface entre semiconducteur et électrolyte :

La mise au contact d'une électrode semiconductrice (ESC) avec une solution contenant un couple Rédox (dont les constituants sont supposés non réactifs vis-à-vis du matériau de l'électrode) tend à produire comme avec une électrode métallique, un état d'équilibre caractéristique du couple Rédox au sein de la solution. Compte tenu du développement de E_F en deux termes, dont l'un est lié au potentiel électrique local ϕ , cette égalisation des niveaux

de Fermi à l'équilibre se traduit par l'établissement entre les deux phases (ESC et solution) d'une différence de potentiels électrique (interne) $\Delta \phi_{eq}$ (ddp de Galvani), dont la valeur est déterminée par les caractéristiques thermodynamiques des constituants de l'équilibre électrochimique mis en jeu. Cette ddp électrique s'établit dans une zone de très faible épaisseur de part et d'autre de l'interface, dans laquelle existe par conséquent un champ électrique. Ce champ est responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface (de la même manière que se charge un condensateur). La charge totale est liée à la ddp globale $\Delta \phi = \phi^{ESC} - \phi^{sol}$ et à la capacité C de l'interface, soit [8]:

$$q_{ESC} = q_{sol} = C \Delta \phi \quad (I-1)$$

(q et C sont considérées par unité d'aire de l'interface).

Habituellement, la densité de charge libre qui existe dans le semiconducteur est extrêmement faible comparée avec la densité de charge libre qui existe dans la solution électrolytique.

Cela résulte en une distribution de la charge étendue à travers une plus grande région dans le semiconducteur que dans l'électrolyte, la charge électrique est constituée par un excédent d'anions sur les cations (charge < 0) ou inversement (charge > 0) selon le signe de $\Delta \phi$.

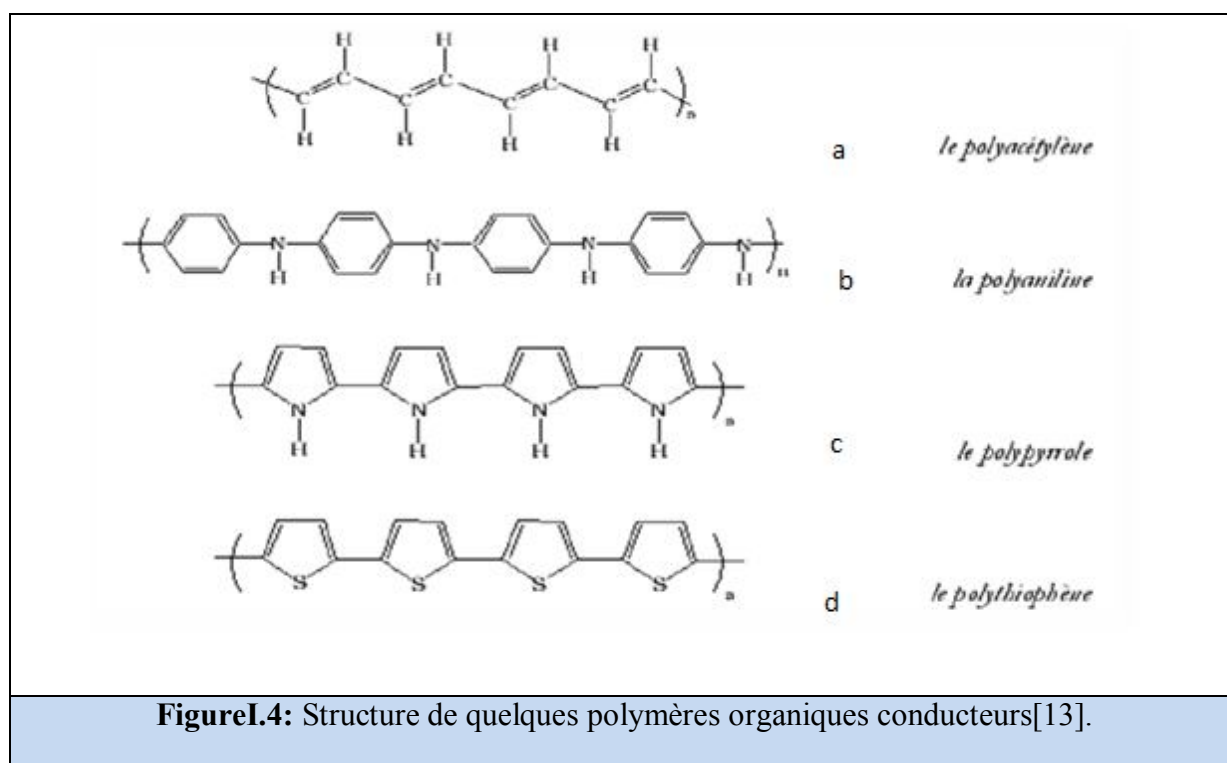
I.3. Généralités sur les polymères organiques conducteurs :

I.3.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs :

La synthèse de polymères organiques remonte au début du 19^{ème} siècle. En 1862, Letheby a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine **Figure I.4.b**. Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool, et les autres solvants organiques [9,10]. Des expériences antérieures ont démontré que l'oxydation de l'aniline conduit à des oligomères [11]. En 1979 Diaz et ses collaborateurs [12], ont produit le premier film flexible et stable, il s'agit du polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité (100 S/cm) **Figure I.4.c**. Le film déposé à la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) en milieu acétonitrile sur une électrode de platine. De même, des films de polythiophènes (PTH) et de polyfuranne (PFU) ont été aussi obtenus par oxydation de leur monomère [13] **Figure I.4.c**.

En 1977, Heeger et Mac Diarmid [14, 15], ont montré que le dopage de la polyaniline par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10. Le succès de dopage de la polyaniline (PANI), équivalent dans la terminologie électrochimique à une oxydation ou une réduction. Ceci a encouragé les mêmes auteurs à tester la polyaniline comme électrode active dans les batteries rechargeables.

Les résultats prometteurs qui ont été trouvés, ont régénéré de grands efforts en vue de concevoir des batteries à bases de polymères organiques conducteurs conjugués. En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celle de la polyaniline (PANI) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPY) et le polythiophène (PTh), (**figure I.4.d**).



I.3.2 Types de polymères conducteurs :

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

I.3.2.1. Polymère conducteur électronique :

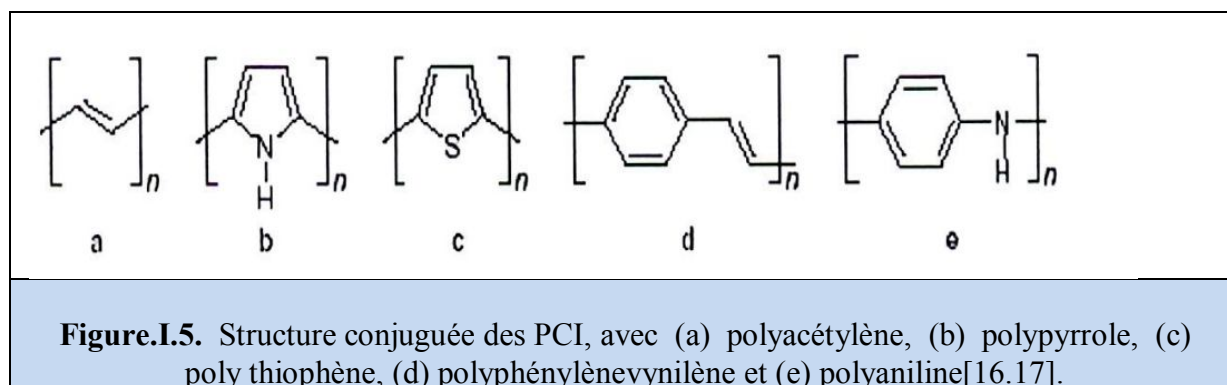
En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

I.3.2.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites [16,17].

I.3.2.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (**figure I.5**). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique. Quelques Structures conjuguées sont représentées dans la figure suivante.



I.3.2.2 Polymères conducteurs ioniques :

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [16].

I.3. 3. Méthodes de synthèse de polymères :

I.3.3.1.Polymérisation chimique :

On peut distinguer deux grands types de synthèse :

-par voie chimique avec un couplage oxydant, par le chlorure de fer FeCl_3 par exemple; cependant, les polymères obtenus[18] par cette méthode produisent des défauts régiochimiques dans la matrice ;

-par couplage organométallique au palladium Pd^0 type Suzuki ou Stille par exemple ; F.Naso et coll. ont résumé dans un article[19] les récentes avancées dans la synthèse et le contrôle de la régularité des chaînes polymériques par la voie organométallique.

I. 3.3.1.Polymérisation électrochimique :

I.3.3.1.1.Définition:

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat constitué par l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et un électrolyte support qui sera incorporé dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant.

Le processus de l'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat métallique et le monomère présent dans la solution, c'est le monomère chargé qui permet ensuite à la réaction de polymérisation de se produire.

Enfin, il faut prendre garde au fait que l'électropolymérisation est un procédé très différent de l'électrophorèse pour laquelle le polymère est présent dans la solution dès le début.

Dans la littérature, l'électropolymérisation est considérée comme une méthode d'obtention de films conducteurs électroniques cohésifs et adhérents [20]. La technique ne nous

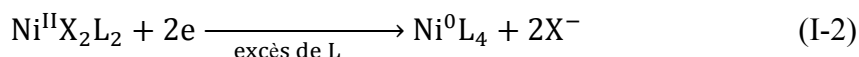
semble toutefois pas limitée aux films conducteurs électroniques, la conductivité pourrait en effet également être de nature ionique. Il nous paraît aussi possible de former par électropolymérisation une couche couvrante et cohérente d'un dépôt peu ou pas conducteur mais dans ce cas, cette couche ne pourra pas croître.

L'électropolymérisation peut se faire soit par voie anodique soit par voie cathodique, bien que la majorité de polymères préfèrent la première voie. L'électrochimie permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent à la surface de l'électrode ainsi que le contrôle de son épaisseur par coulométrie.

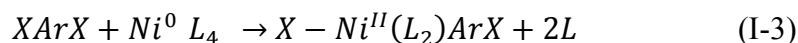
I.3.3.1.2 Synthèse du polymère par voie cathodique :

Cette méthode consiste dans la plupart des cas en une réduction catalysée par le Ni(0) des substrats aromatiques dihalogénés[21].

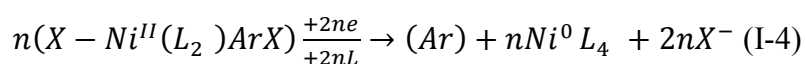
Le nickel zérovalent se présente sous la forme de complexe $[Ni^0(PPh_3)_4]$, complexe électrogénéré par réduction biélectronique du Ni(II)-bis(triphénylphosphine)chlorure, $Ni^{II}(PPh_3)_2Cl_2$ en présence de la triphénylphosphine (L) en excès, nécessaire à la stabilisation du complexe formé.



L'addition oxydante du substrat aromatique dihalogéné sur ce complexe forme un dérivé halogénoaryl-Ni(II) selon :



La réduction sur l'électrode de ce dérivé entraîne la formation du polymère et régénère le complexe de Ni (0).



Nous citons quelques exemples de ce type de synthèse. G. Schiavon et coll. ont rapporté l'électrosynthèse cathodique du polyparaphénylène[22] et celle du poly(2,5-thiénylène)[8] et F. Garnier et coll., celle du polythiophène[23] à partir du 2,5-dibromothiophène. Des polyfluorènes[24] et polyfluorénones[25] ont aussi été synthétisés par voie cathodique. **Annex I.1**

Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la méthode par oxydation anodique. Elle consiste en deux réactions électrochimiques successives séparées et suivies par une réaction chimique. Le matériau déposé sur l'électrode est obtenu à l'état neutre, donc non conducteur, ce qui va inhiber la réaction et obliger l'expérimentateur à régénérer la surface active en nettoyant l'électrode [3].

I.3.3.1.3 Synthèse du polymère par voie anodique:

C'est une méthode plus simple, ne nécessitant pas le passage par un substrat halogéné ni l'ajout de catalyseur dans le milieu électrolytique. Elle est réalisée généralement sur des électrodes de Pt, Au, graphite mais peut se faire sur des électrodes d'acier par exemple. L'électropolymérisation se fait par oxydation à l'anode du monomère solubilisé dans un milieu organique contenant un électrolyte-support.

Le mécanisme généralement admis décrivant une telle synthèse consiste à oxyder le substrat utilisant deux moles d'électrons par mole de monomère selon :

-pour un polymère neutre,



-pour un polymère dopé p Lors d'un dopage de type p, il y a formation de un ou deux radicaux cations par unité di- atétramère généralement (deux à quatre molécules de monomère), respectivement appelés polaron positif et bipolaron positif). le processus de la polymérisation est initié par la formation du radical-cation du monomère considéré et conduit à la polymérisation si les positions de couplage sont libres.

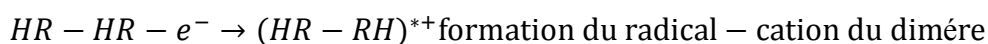
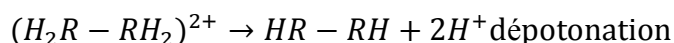
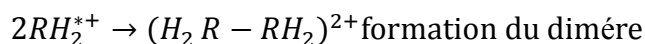
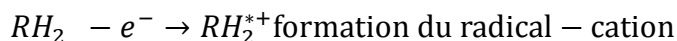
Le mécanisme habituellement retenu pour l'électropolymérisation se passe en trois étapes:

-le monomère s'oxyde en un radical-cation très réactif par application d'un potentiel près du potentiel d'oxydation du monomère .

-les radicaux-cations se dimérisent par réaction de couplage et perdent deux protons pour donner un dimère neutre.

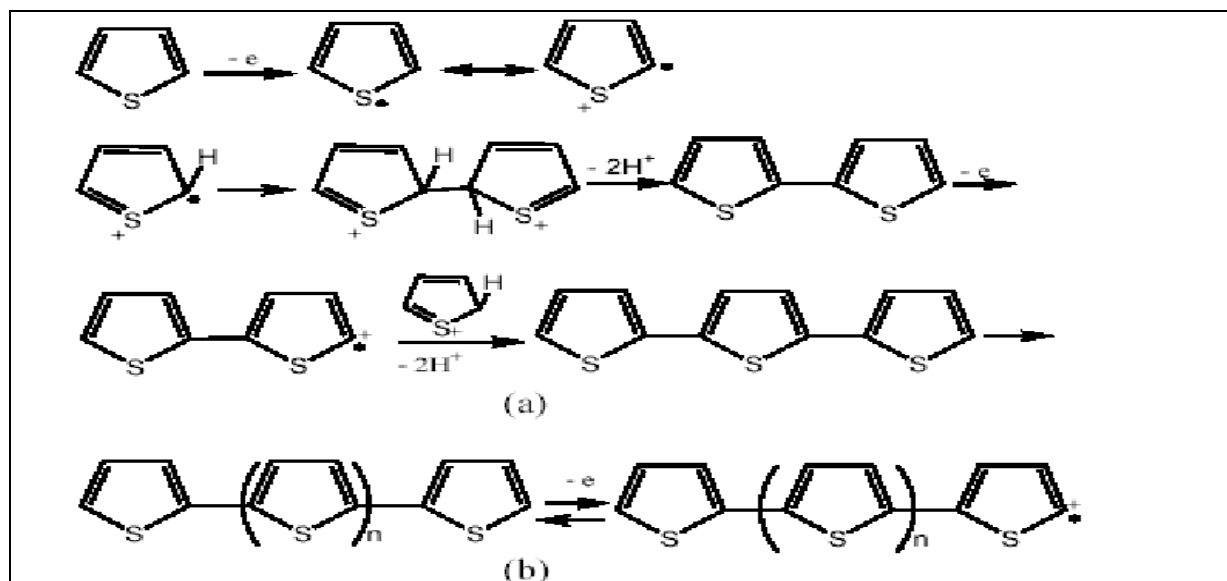
-comme le dimère est plus oxydable que le monomère, il s'oxyde en son radical-cation .

-le mécanisme se poursuit par le couplage entre les radicaux cations du dimère et celui du monomère pour donner le trimère correspondant puis le tétramère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé de n unités monomériques devienne insoluble et précipite à l'électrode.



Polymérisation et Électrode modifié

Le schéma ci-dessous correspond au mécanisme généralement admis lors de l'électropolymérisation anodique du thiophène et de la plupart des molécules aromatiques [3].



I.4. Quelques facteurs influents sur la polymérisation:

I.4.1. La nature des électrodes (L'électrode de travail):

C'est l'électrode opérative sur laquelle se fait le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, placée très près pour minimiser la chute ohmique. La différence de potentiel que l'on fait varier est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant I circule ainsi entre ces deux électrodes.

En pratique, on a recours aux électrodes de platine malgré leur coût élevé parce que le platine est le métal qui satisfait le mieux aux exigences formulées aussi bien en oxydation qu'en réduction.

I.4.2. Le milieu électrolytique

Le milieu électrolytique, solvant additionné d'un sel de fond, est parmi tous les facteurs expérimentaux celui qu'il faut choisir avec une grande attention. Le substrat de départ doit être soluble dans le solvant et le radical-cation électro-formé du monomère doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution et de favoriser la formation d'oligomères.

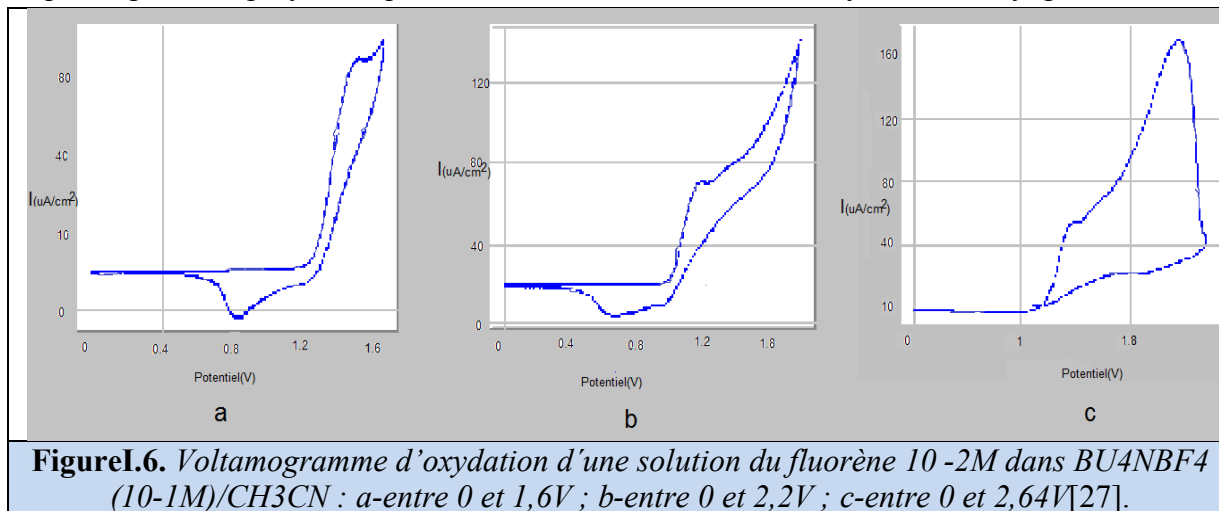
L'effet du milieu électrolytique sur la polymérisation électrochimique de quelques Composés aromatiques a été discuté en terme de nucléophilie du solvant ainsi que de forces d'interaction entre radical-cation et le solvant [26].

Si le pyrrole ou l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux ou non aqueux, par contre certains polymères nécessitent des conditions très anhydres comme les polyfluorènes.

L'effet de l'électrolyte-support est également important puisqu'il intervient comme anions ou cations dopants dans la matrice du polymère [27].

I.4.3. Potentiel de formation

La voltamétrie cyclique est la méthode efficace pour déterminer le potentiel optimum de formation du polymère. Cette formation dépend de la limite du potentiel lors des balayages répétés. Ainsi, sur la **figure I-5**, il est clair que la limite à 1,6V ne doit pas être dépassée pour ne pas dégrader le polymère qui se forme au fur et à mesure des cycles de balayage.



I.4.4. Le choix du mode de synthèse :

Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent aussi de la méthode utilisée pour l'électrosynthèse. La méthode la plus utilisée est la méthode dite potentiostatique, c'est à dire à potentiel imposé préalablement déterminé. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre.

L'électrosynthèse peut être réalisée par méthode dite « galvanostatique » ; dans ce cas, le choix du courant à imposer est important : le courant traversant la cellule doit être choisi de telle façon que le potentiel ne corresponde pas à celui déterminé par voltamétrie cyclique pour la formation du film. Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la précédente.

Enfin. La voltamétrie cyclique par balayage linéaire peut être utilisée comme méthode de synthèse de films fins.

I.4.5. Influence du substrat et de sa réactivité :

Nous avons vu que les monomères électroactifs sont généralement des substrats conjugués tels que thiophène, pyrrole, fluorène, furane... Dans la molécule de thiophène ou de pyrrole, les sites de polymérisation sont les positions 2 et 5 et dans celle du fluorène, les positions 2 et 7 ; il est évident qu'aucune substitution ne doit exister à ces positions pour permettre les réactions de couplage entre radicaux ou radicaux et molécules.

Les radicaux-cations formés au potentiel d'oxydation du monomère peuvent soit posséder une bonne réactivité et favoriser la polymérisation, soit être moins réactifs et diffuser dans la solution, conduisant ainsi à la formation d'espèces solubles (formation d'oligomères) ; dans ce dernier cas, la polymérisation ne peut avoir lieu ou d'autres conditions sont à rechercher.

I.5. Application des polymères conducteurs :

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

I .5.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques :

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimique est essentiellement le polyacétylène, en raison de la grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (de 1 à 3V). Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre avec des ions négatifs (ClO_4^- par exemple) dans une cellule appropriée [28], ce qui provoque une différence de potentiels entre les deux électrodes. L'énergie massique d'une telle batterie semble raisonnable (40 à 100W/kg), et sa puissance massique serait très intéressante (1kW/kg).

I .5.2. Transport électrique :

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressantes pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [29].

I .5.3. Electrochromisme :

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision.

I.6. Les électrodes modifiées :

I.6.1. Définition :

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes 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 électrochimiques, catalytiques, photochimiques, etc...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

I.6.2. Types d'électrodes modifiées :

I.6.2.1. Electrodes modifiées par un film métallique :

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée électrochimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation [30,31].

Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel.

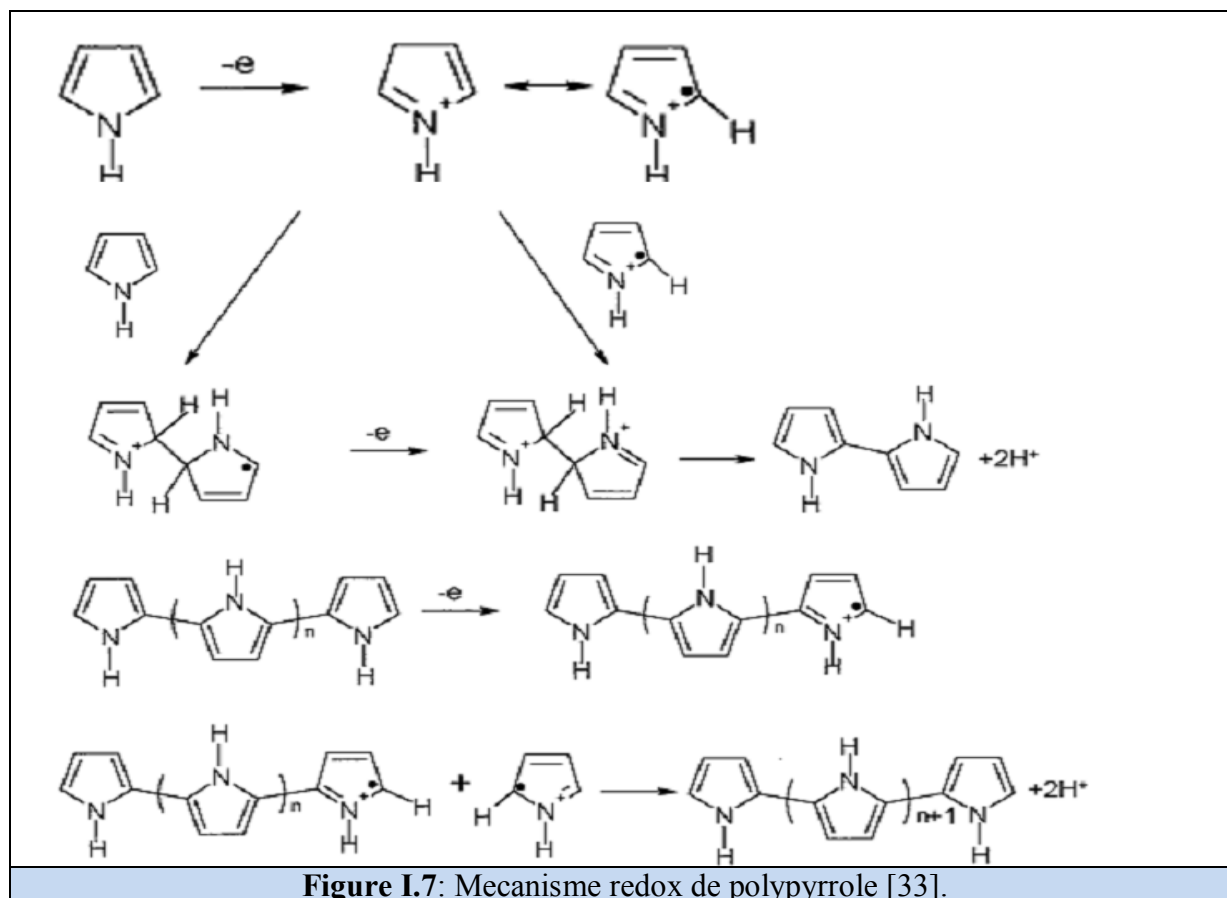
I.6.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymères, cas du polypyrrole ;

La formation électrochimique de polymères semiconducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électro-dépôt des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase. La différence majeure réside dans le fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode pour l'obtention d'un film de polymère. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électropolymérisation. Si celui-ci laisse encore plusieurs questions en suspens concernant le rôle exact des oligomères dans le stade initial de dépôt, les méthodes électrochimiques ont néanmoins permis de définir les grandes étapes de la polymérisation .

Le premier stade électrochimique (E) de l'électrosynthèse consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un électron du doublet électronique de l'azote.

La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomérique [33].

La réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, conduisant à sa réaromatisation [32].



Le dimère s'oxyde électrochimiquement plus facilement que le monomère, il se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le potentiel d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, l'électropolymérisation se poursuit en passant par des stades successifs électrochimiques et chimiques selon un schéma général de type E(CE), comme le montre la **Figure I.7**, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu électrolytique et précipitent à la surface de l'électrode. On obtient alors, une couche mince noire de polymère absorbée à l'électrode qui constitue le composé réactif de la source.

I.6.2.3 Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques :

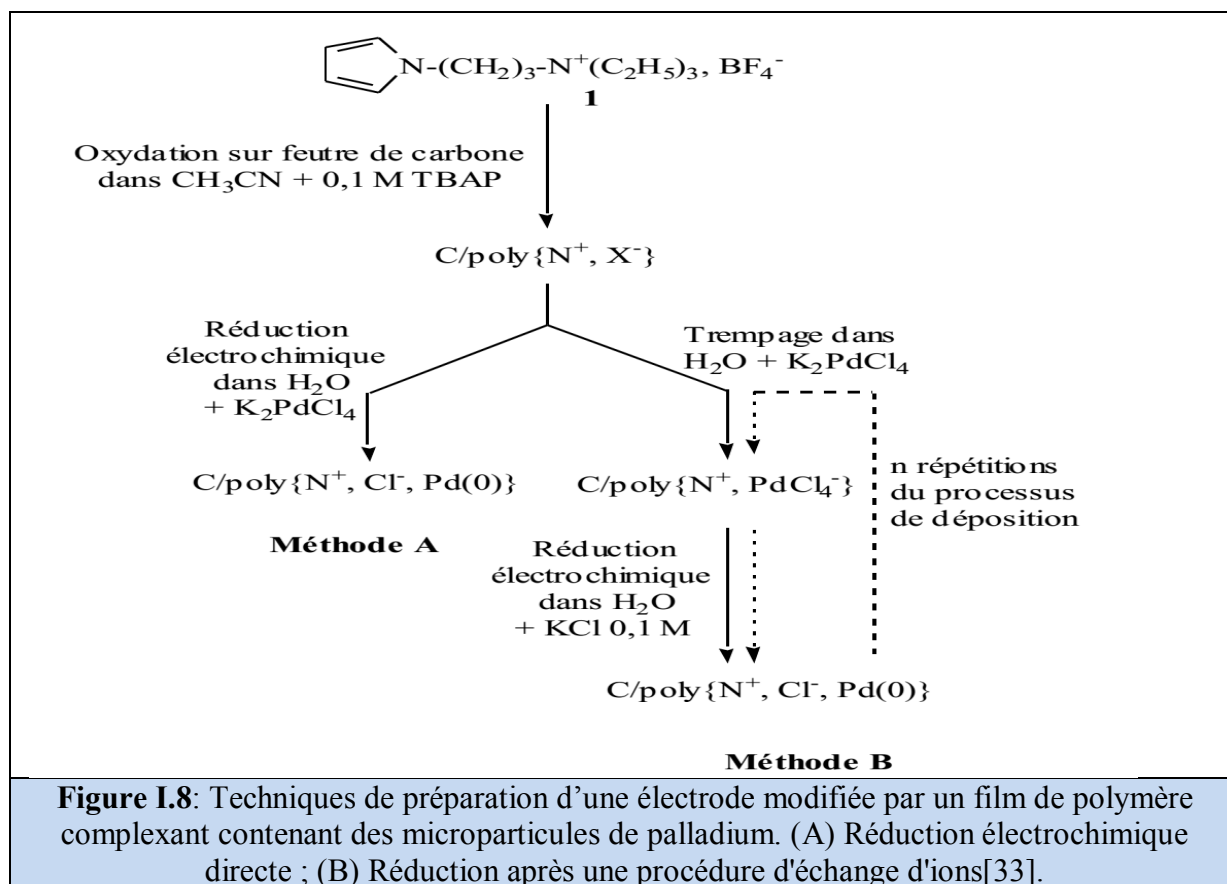
L'incorporation de microparticules métalliques dans les films de polymères est essentiellement réalisée selon deux méthodes résumées dans la **Figure I. 8**.

***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'ions (**Figure I.8**, voie A)

***Méthode B:** Echange d'ions, 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 (**Figure I. 8**, voieB).

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.



Chapitre II

Matériels et Méthodes

Nous décrirons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule, utilisés au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont: la voltammétrie cyclique (VC), la Voltammétrie à impulsion différentielle, la Voltammétrie à onde carrée, la Chronocoulométrie, et lamp-UV. Ces méthodes sont utilisées pour caractériser le film de polymère EBT.

II.1. Chronocoulométrie :

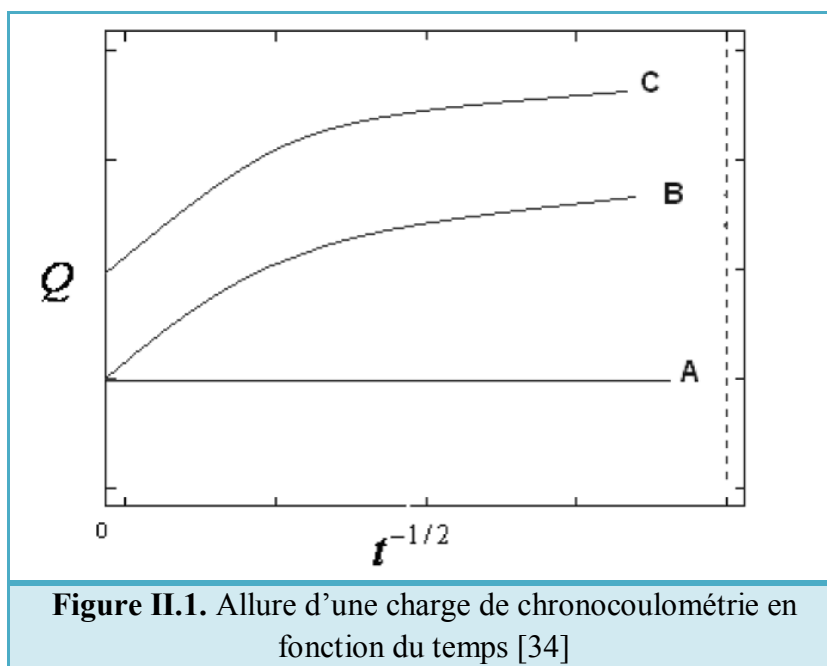
Au lieu d'étudier la variation du courant avec le temps, nous pouvons intégrer le courant et étudier la variation de la charge Q [C] avec le temps, c'est la Chronocoulométrie. Après l'intégration de la relation de Cottrell (Equation. II.1), on a :

$$Q = \frac{2nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0^*t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.1})$$

Chronocoulometrie (CC) est une conséquence de la technique Chrono Ampérométrique (CA). Elle est largement utilisée à la place de la CA car elle présente des avantages expérimentaux importants : le signal mesuré augmente souvent avec le temps et, par suite, les mesures effectuées plus tard sur le courant, qui sont beaucoup plus accessibles expérimentalement et moins déformées par une montée en potentiel non idéal, conduisent à de meilleurs rapports signal/bruit que celles faites au début alors que c'est le contraire en chronampérometrie.

Le fait d'intégrer amène une diminution du bruit aléatoire sur les transitoires de courant et les enregistrements en chronocoulométrie sont plus nets. On peut distinguer, parmi les composantes de $Q(t)$, celles dues à la charge de la double couche et à des réactions à l'électrode d'espèces adsorbées, de celles résultant des réactions électrochimiques d'espèces transportées par diffusion.

Dans une expérience de CC la charge utilisée dans une oxydation ou la réduction est mesurée et puis tracée en fonction du temps. La forme de courbe d'excitation est la même que celle utilisée pour la CA, mais les résultats observés sur la courbe montre une augmentation de charge avec le temps, par contre il y a une diminution du courant avec le temps remarqué dans la CA. Comme la courbe de CA, dans la CC la plupart des réactions, prend un certain temps pour la diffusion des espèces de réaction à l'électrode, suivant les indications de la **(Figure II.1)**



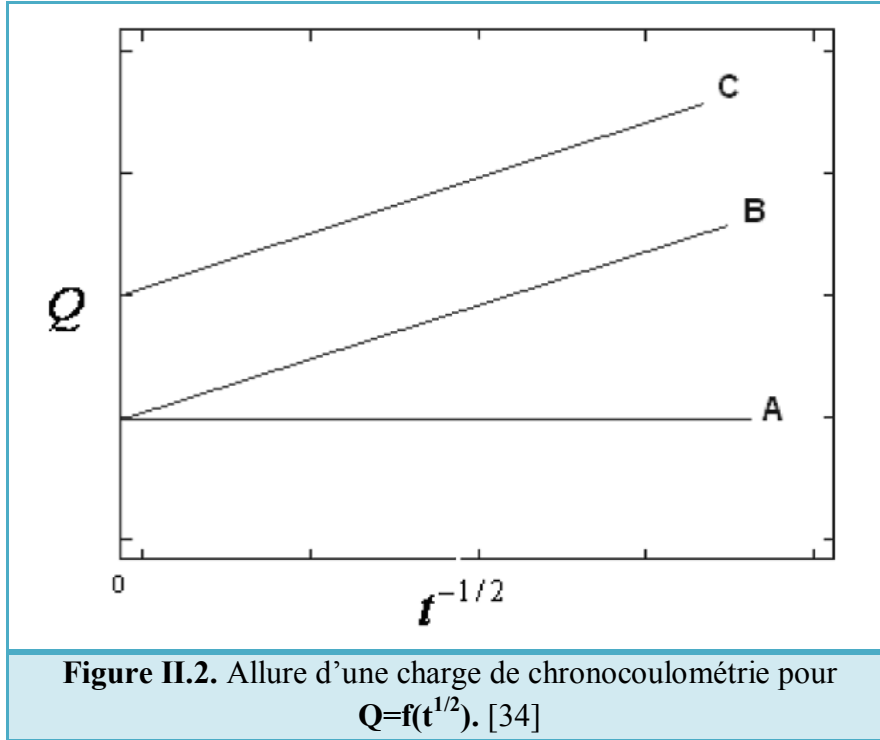
Cette figure montre un chronocoulogramme : « A » est pour une solution blanc, « B » pour un système montrant la réponse redox, et « C » pour un système montrant des effets d'adsorption. Ceci implique qu'au début de l'expérience (à $t=0$), la seule charge mesurée est dû au remplissage de la double couche de l'électrode. Dans les cas où des espèces est adsorbées sur la surface de l'électrode, la réaction peut avoir lieu au temps égal zéro, et qui provoque le courant et à une plus grande valeur de charge au point initial que soyons prévu pour des espèces non-adsorbées. Beaucoup d'expérience a employé la valeur de la charge due à l'adsorption pour calculer l'épaisseur de la couche adsorbée.

II.1.1. Mesure de la charge

L'équation (II.2) montre que la composante diffusionnelle de la quantité d'électricité est nulle à $t = 0$. Cependant, la courbe de variation de la quantité d'électricité totale en fonction de $t^{-1/2}$ ne passe pas généralement par l'origine, à cause des composantes supplémentaires résultant de la charge de la double couche et de la réduction de molécules absorbée [34]. Les quantités d'électricité mises en jeu par ces phénomènes sont échangées, on peut donc en rendre compte en ajoutant deux termes additifs (Equation II.2) :

$$Q = \frac{2nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0^*t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} + Q_{dl} + Q_l \quad (\text{II.2})$$

Q_{dl} Étant la charge capacitive Q_l la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de l'espèce d'oxydation absorbée. Si Q est tracé en fonction de $(t^{-\frac{1}{2}})$ le résultat est la courbe d'Anson représentée sur la **Figure II.2**. Cette figure montre les courbes théoriques d'Anson pour : (a) solution blanc, (b) un système redox, et (c) un système montrant l'adsorption.



Si nous supposons qu'aucune adsorption ne se produit, la pente de cette ligne est :

$$Q = \frac{2nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0^*}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.3})$$

On peut interpréter la charge de la double couche. Si l'adsorption se produit, la ligne dans cette figure serait compensée par la charge due à l'espèce d'oxydation absorbée. Il est facile de montrer la différence entre la charge due à la double couche et la charge due à l'adsorption ; on applique tout simplement la même expérience sur un électrolyte Blanc. Ce dernier ne montrera pas l'effet d'adsorption mais montrera le courant de la charge de la double-couche [35].

II.2. La voltammétrie :

La voltammétrie est une technique tenant en compte essentiellement de deux aspects:

- * L'aspect cinétique du transfert de charge, le transfert d'électrons entre l'électrode et la molécule en solution s'effectue à vitesse finie.
- * L'autre aspect fondamental pour la compréhension de cette technique est le transport de matière au voisinage de l'électrode.

Le principe de la mesure consiste à perturber un système électrochimique, qui se trouve initialement à l'équilibre, par un signal électrique. La voltammétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes (voir ci-dessous). Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, i_f , et le courant capacitif, i_c (Equation II.4) :

$$i = i_f + i_c \quad (\text{II.4})$$

Le courant faradique (i_f) résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

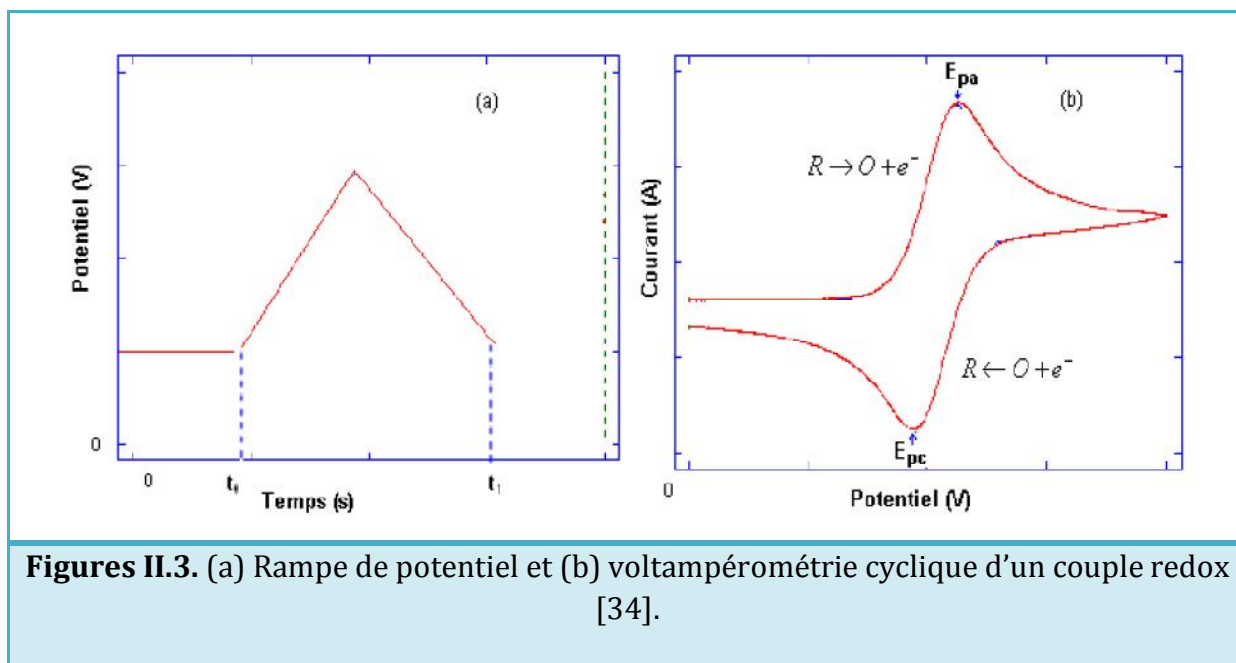
1. la vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite).
2. la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.
3. la vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons.

La vitesse du flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de $E = f(t)$). Ainsi, le courant (i) est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps (t). Le courant capacitif (i_c) est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du

changement du potentiel avec le temps, et de la composition du milieu mais non de la concentration du composé analysé. Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E = f(t)$ est imposé et le signal $i = f(E)$ mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport (if/ic) afin d'augmenter la sensibilité.

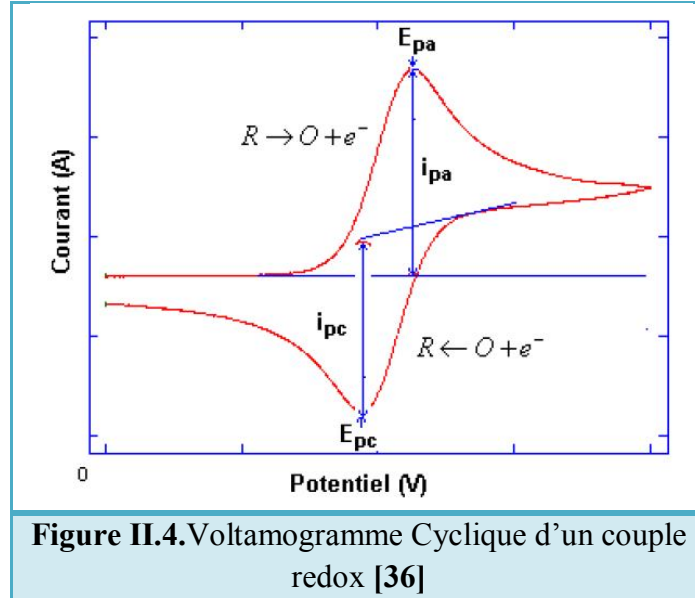
II.2.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique [36] (CV : cyclique voltammétrie) est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure. Lors de l'expérience le potentiel initial E_i est choisi suffisamment négatif pour qu'aucune réaction ne se produise sur l'électrode de travail. On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est à dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de t_0 à t_1 et variant de façon inverse après t_1 jusqu'à revenir à E_i (**Figure II.3.a**). En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe $i = f(E)$ caractéristique (courbe intensité-potentiel) de l'espèce électroactive (**Figure II.3.b**). Cette courbe permet de connaître les potentiels d'oxydations (E_{pa}) et de réductions (E_{pc}), ainsi que les intensités des courants des pics i_{pc} et i_{pa} de l'espèce étudiée (**Figure II.4**).



Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction redox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.



Pour un potentiel $E_{pa} + 200 \text{ mV}$ le courant est totalement dû à la diffusion des espèces réduites, On dit alors que l'on se trouve dans la zone diffusante des espèces réduites. Par la détermination des courants i_{pc} et i_{pa} , on peut accéder aux coefficients de diffusion au moyen de l'équation de Randles – Sevcik (Equation II.5) [36]:

$$i_p = 2.69 * 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C_0^* \quad (\text{II.5})$$

Où (i_p) est le potentiel de pic, n est le nombre d'électrons, $A \text{ [cm}^2\text{]}$ est l'aire de l'électrode, $D \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ est le coefficient de diffusion, $\nu \text{ [V} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ est la vitesse de balayage, et $C_0^* \text{ [mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{]}$ la concentration en espèces électroactives dans la solution. Cette technique nous permet principalement de vérifier que le comportement du système observé est de type diffusif.

II.2.2. Voltammétrie à impulsion différentielle

En voltammétrie à impulsion différentielle (DPV : differential pulse voltammetry), une rampe linéaire de potentiel est imposée, avec une pulsation de faible amplitude, $\Delta E = 25$ à 50 mV , est imposée pendant un temps t_p de typiquement 50 ms tous les 150 à 200 ms . Le courant est mesuré juste avant l'application de chaque pulse et juste à la fin de chaque pulse durant une courte période (10 - 20 ms). Le signal enregistré est la différence entre ces deux courants en fonction de E conduisant à une courbe différentielle ayant l'allure d'un pic.

La vitesse de balayage du potentiel en DPV doit être lente, typiquement $5 - 25 \text{ mV/s}$.

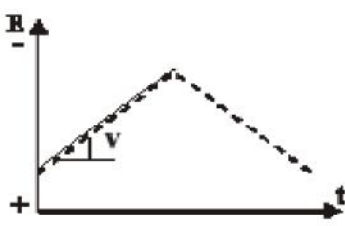
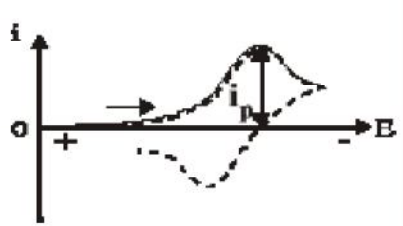
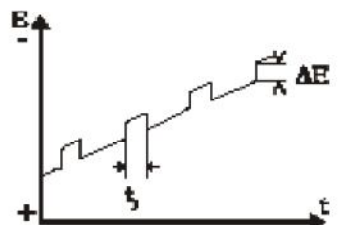
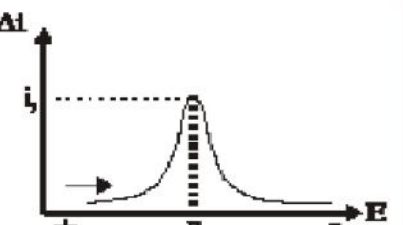
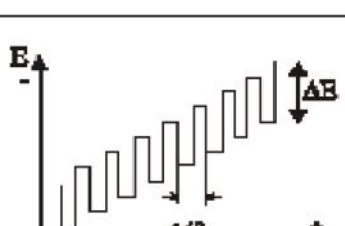
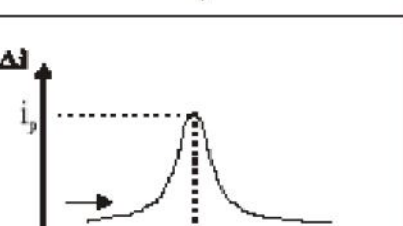
II.2.3. Voltammétrie à onde carrée

La voltammétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry) est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude $\Delta E = 50$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz) avec une rampe en escalier.

Le signal mesuré est la différence Δi entre les courants mesurés à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée. Le principal avantage de la SWV, par rapport à la DPV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement $v = 400$ à 1600 mV/s, et ainsi d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport (i_f / i_c) mais également par la réduction du temps de mesure.

Les techniques voltamétriques qu'elles sont utilisées à notre étude sont résumées dans le (Tableau II.1)

Tableau II.1. Les différentes techniques voltamétriques [36].

Technique	Fonction imposée	Fonction enregistrée
Voltamétrie à balayage linéaire (LSV)/voltamétrie cyclique en pointille		
Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)		
Voltamétrie à onde carrée (SWV)		

II.3. Instruments utilisés pour une manipulation d'électrochimie

II.3. 1. Potentiostat et galvanostat

Un potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule. Il mesure le courant traversant l'électrode auxiliaire (EA) et l'électrode de travail ; il est schématisé sur la **Figure (II.5)**.

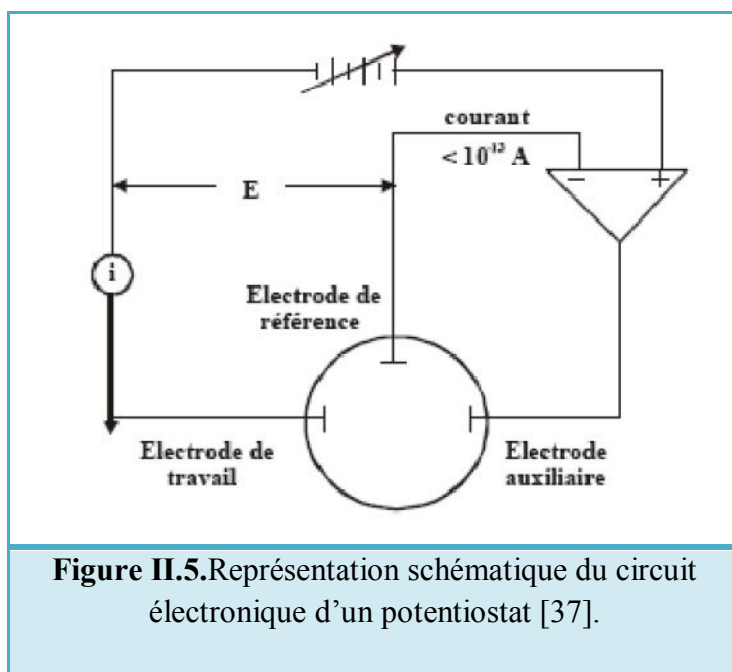


Figure II.5.Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat [37].

II.3. 2. Cellule électrochimique type

Une cellule électrochimique est composée de plusieurs types d'électrodes selon le type de montage utilisé. Une cellule type d'un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser est représentée sur la (Figure II.6):

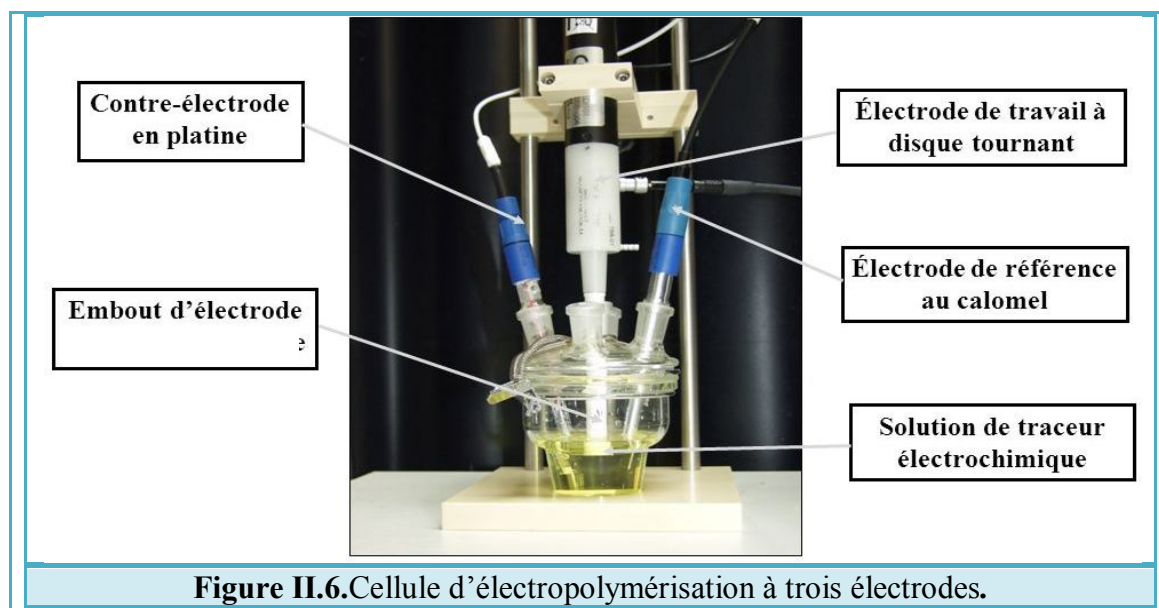


Figure II.6. Cellule d'électropolymérisation à trois électrodes.

II.3.3. Types d'électrodes

On distingue, plusieurs types d'électrodes en fonction de l'application envisagée ; on cite, ici les types d'électrodes suivants [37] :

Electrode de travail

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques.

Les électrodes de travail qui nous utilisées sont :

A-Carbone Vitreux :

Le carbone vitreux est très utilisé en tant que matériau d'électrode en électrochimie car il possède beaucoup de propriétés physico-chimiques intéressantes: une grande résistance thermique, une haute inertie chimique, une large fenêtre de potentiel, une bonne conductivité électrique et une dureté comparable au verre. Par ailleurs, la modification de surfaces d'électrode par des techniques électrochimiques peut conduire à l'immobilisation covalente des composés organiques permettant d'envisager des applications dans le domaine des capteurs et de l'électrocatalyse.

B-Carbone Graphite :

Le **graphite** est une espèce minérale qui est, avec le diamant, la lonsdaléite et lachaoite, l'un des allotropies naturels du carbone. Sa formule chimique est (C) mais les formes natives permettent de retrouver des traces d'hydrogène (H), d'azote (N), d'oxygène (O), de silicium (Si), d'aluminium (Al), de fer (Fe) ou encore d'argile. est très utilisé en tant que matériau d'électrode en électrochimie car il possède beaucoup de propriétés physico-chimiques intéressantes: une grande résistance thermique, une haute inertie chimique, une

large fenêtre de potentiel, une bonne conductivité électrique et une dureté comparable au verre.

C-Verre conducteur (FTO, FTO/TIO) :

L'FTO ou ITO sont des oxydes transparents conducteurs, communément utilisés sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche antireflet, antistatique, plaque chauffant transparente, protection contre les champs électromagnétique, isolation thermique. En effet ses excellentes.

Propriétés optique et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement.

Contrairement à ce que laisse penser son nom, l'ITO n'est pas une solution solide d'oxyde d'indium et d'étain, c'est en fait un oxyde non stœchiométrique dont la formule est $In_{2x} Sn_x O_{3+a}$; il s'agit donc d'un oxyde d'indium dopé par de l'oxyde d'étain [38].

Electrode de référence :

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), sont :

L'électrode au calomel saturée (ECS) : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$, $ECS = 241 \text{ mV}$ (l'électrode référentiel au notre étude)

L'électrode au chlorure d'argent saturée : $Ag/AgCl/KCl_{sat}$, $E_{Ag/AgCl/KCl_{sat}} = 199 \text{ mV}$.

Electrode auxiliaire

Elle assure le passage du courant dans la cellule et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone (l'électrode auxiliaire au notre étude est le platine).

Electrolyte

Un électrolyte est obtenu par dissolution ou fusion d'un sel, d'un acide ou d'une base. Il est constitué d'un solvant polaire (eau ou solvant organique) et d'un soluté (sel, acide, base). Le solvant polaire, par phénomène de solvation des ions par une ou plusieurs molécules de ce solvant, assure à la fois la dissolution du soluté et sa dissociation ionique en anions chargés négativement et en cations chargés positivement. La solution électrolytique étant électriquement neutre, les charges positives et les charges négatives s'équilibrent.

II.3. 4.Traitement chimique et (ou) mécanique des électrodes

Décapage: On nettoyer les surfaces des électrodes (carbone vitreux et carbone graphite) avec un papier abrasif (4000).

Polissage : Avant et Après chaque manipulation, On nettoyer les électrodes à eau distillé.

-Mais l'électrode de travail en plus de sa traiter avec l'Acide nitrique, et(ou) l'Acétone.

II.4. Réactifs et produit chimique

Pour la préparation des solutions électrolytiques, on utilise les produits chimiques suivants:

Les solutions sont préparées avec de l'eau distillée.

Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). Chaque mesure est répétée trois fois, la moyenne est calculée et présentée, les solutions d'EBT isolant par papier Aluminium pour éviter la dégradation de monomère.

Le tableau suivant présent tous les produits chimique quels sont utilisé dans notre travail (**Tableau II.2**) :

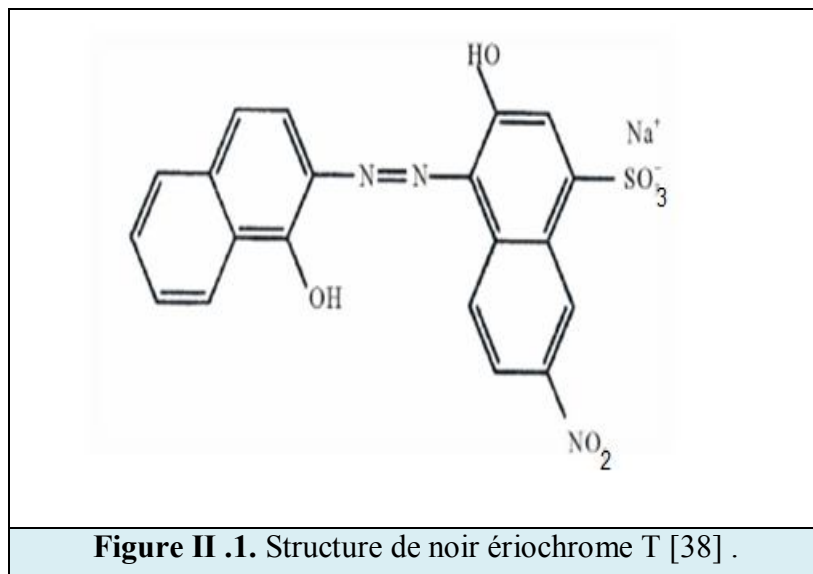
Produit chimique
Acide Sulfurique 98% (H_2SO_4) production par (Biochem Chemopharma).
Hydroxyde de Sodium 97% (NaOH) proceduction par (Biochem Chemopharma).
chloride de Potassium 99,5% (KCl) production par (Biochem –Chemopharma).
L'eau 100% (H_2O) production par E.NA.D
l'acétone 99.5% ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)
Ethanol 96%($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)production par (SIGMA-ALDRICH)
Acide nitrique (HNO_3) production par (Biochem Chemopharma).
Omega-3 production par (SIGMA-ALDRICH)
Eriochrome Noire T $M= 461.38$ production par (Biochem Chemopharma).
Toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) production par (SIGMA-ALDRICH)
Acide caféique($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) $M=180,1574 \pm 0,009 \text{ g/mol}$ (Biochem Chemopharma).
Ferrocyanude $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $M= 422.388\text{g/mol}$ (Biochem Chemopharma).

II.4.1.Noire eriochrome T ou eriochrome black T(EBT) :

Définition:

Le Noir eriochrome T (NET) ou eriochrome black T(EBT) est utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation (par exemple pour déterminer la dureté de l'eau . Dans sa forme protonée), et en chimie analytique , cet indicateur est bleu . Il passe au rouge quand il forme un complexe avec le calcium, le magnésium ou d'autres ions métalliques [38].

Sa formule chimique est la suivante : $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$, et leur structure est :



Noire ériochrome T est un Azo composant, quels sont large classe en organique dyes et applications dans l'industrie. Leur Ox-Réduction très important dans les systèmes biologiques.

II.4.2. Noire ériochrome T comme electrode modifiée :

Beaucoup d'étude au jourdhui étudie le noire ériochrome T leur réduction , ou la possibilité d'utilisation le comme électrode modifiée , chaque chercheure étudie la polymérisation de noire ériochrome T à électrode différent et pour améliore la détermination de quelque composants chimique sur tout à domaine pharmaceutique.

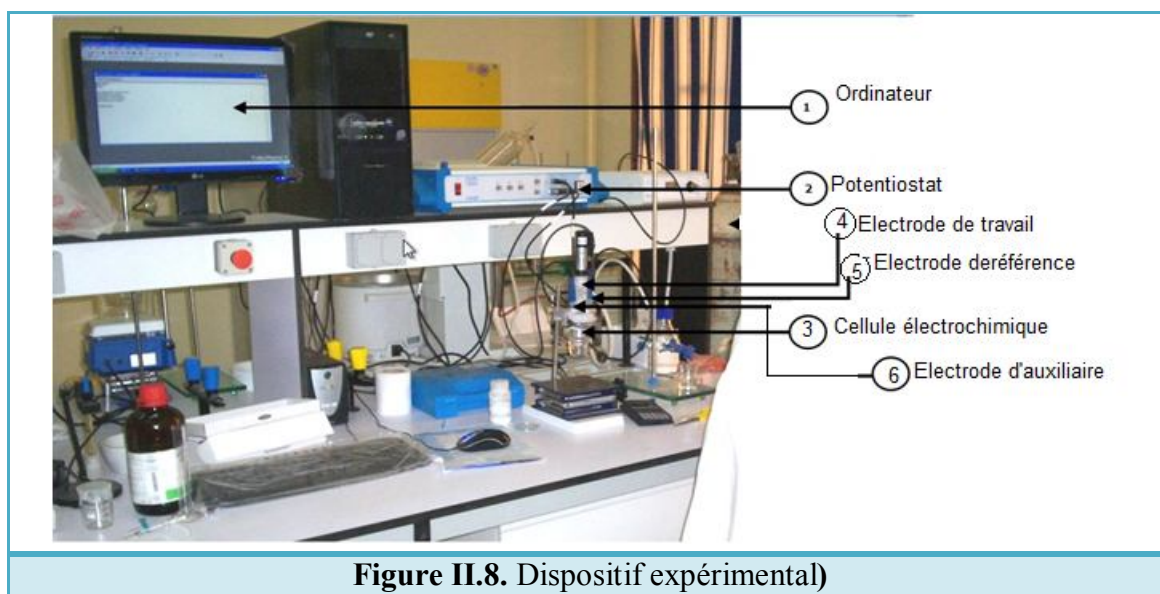
- En 2007, Hong Yao et all sont étudie la détermination de Epinephrine à poly EBT modifiée sur la surface de carbone vitreux [39].
- En 2008, Umesh Chandra et all sont étudie la réduction d'EBT [40] Annex.
- En 2009, Ongera Gilbert et all sont étudie l'oxydation électrocatalytique de Dopamine et Acide Ascorbique à électrode modifié d'EBT modifié à carbone past [41] .
- En 2011, Jnana Sahyadri, étudie la détermination de ceftriaxone à electrode modifié d'EBT modifié à carbone vitreux [42].
- En 2013, Youli Wei et all sont étudie la détermination de adenine et guanine à électrode modifié d'EBT modifié à carbone vitreux [43],et aussi Liheng Wang et all ,sont étudie la détermination d'ADN en même électrode [44].

II.5.Mode opératoire:

Le montage utilisé par notre équipe pour effectuer l'électropolymérisation est représenté sur la(**Figure II.8**) Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat (PGZ 301).

La manipulation est pilotée par microordinateur à l'aide d'un logiciel (Volta Master 7) qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.

Une cellule d'électrolyte, contient de 50 ml de solution.



II.5.1.Activation de surface d'électrode:

Milieu d'activation :

On utilise H_2SO_4 comme solvant d'activation, leur concentration 50mM.

Données expérimentales utilisées:

On active la surface de chaque électrode de travail avec un balayage cyclique à l'intervalle $[-400 \text{ mV/s}, 1400 \text{ mV/s}]$, le vitesse de balayage 100 mV/S , et 20 cycle, à l'aide de voltamètre cyclique.

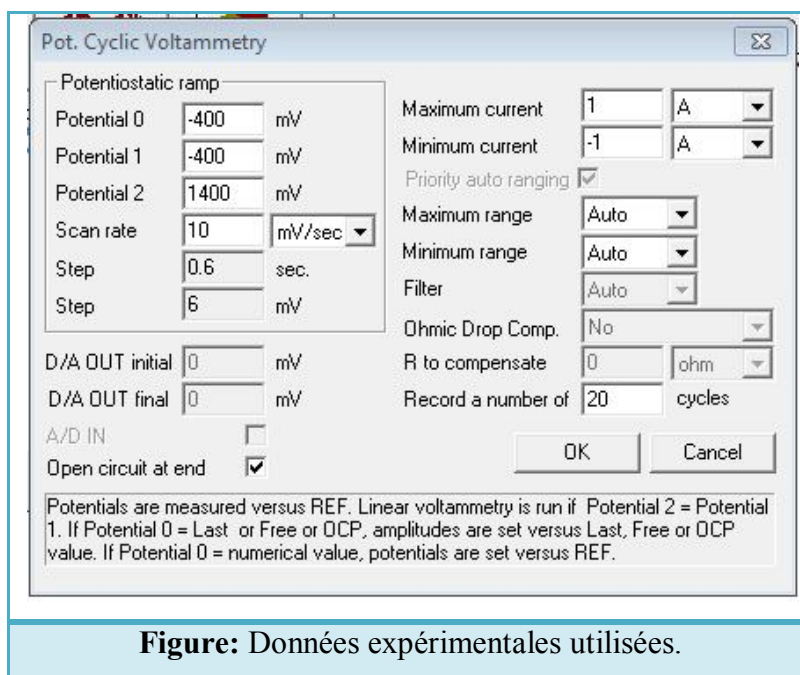


Figure: Données expérimentales utilisées.

II.5.2.Électropolymérisation d'eriochrome Noire T:

II.5.2.1.Électropolymérisation par voltamètre cyclique:

Milieu de polymérisation :

Pour la polymérisation soit électrochimique ou bien photoélectrochimique On utilise la NaOH comme solvant leur concentration 50mM, elle porte 0,5mM d'EBT.

Données expérimentales utilisées:

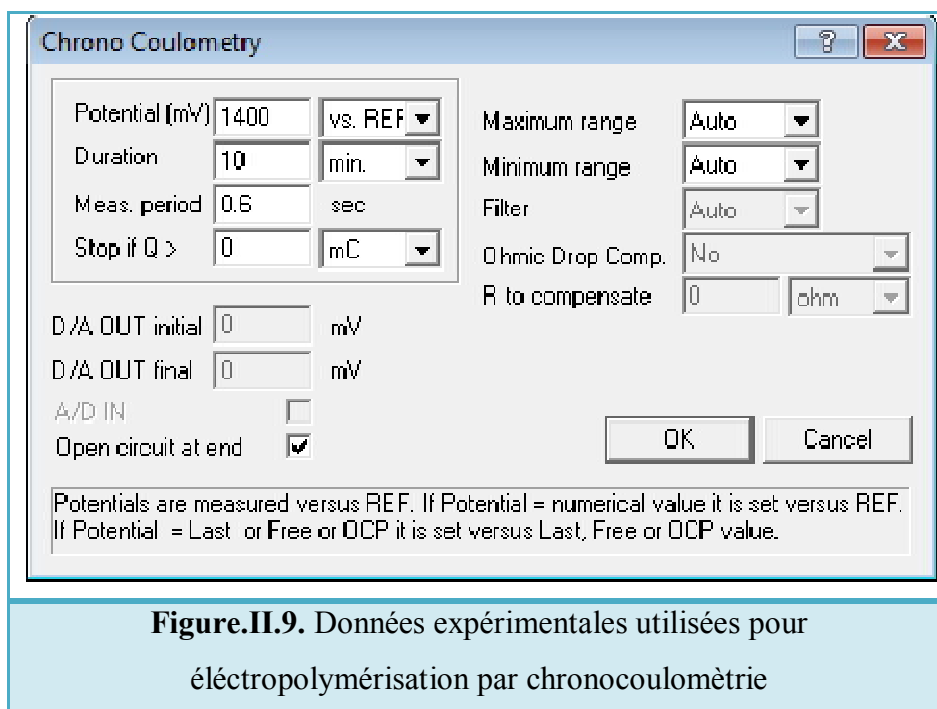
Les conditions d'électropolymérisation ce sont les mêmes conditions d'activation.

II.5.2.2.Électropolymérisation par chronocoulométrie:

Comme l'indique bien le nom de la technique, il s'agit de mesurer la charge qui traverse l'interface sur une période de temps donnée. Cette méthode permet de faire des dépôts polymériques à potentiel contrôlé.

Données expérimentales utilisées:

On a fixé le potentiel à 1400 mV/s (le potentiel d'oxydation de notre monomère) ou bien - 1000mV /s(le potentiel de réduction de notre monomère) ,à 4minute.



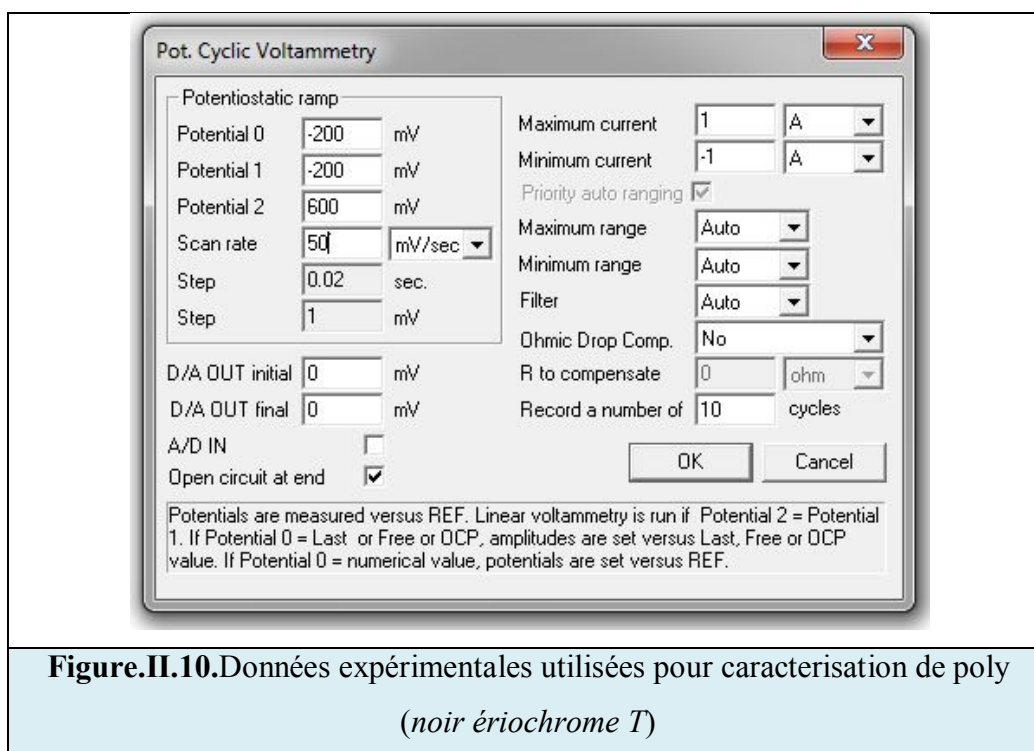
II.6.Caracterisation électrochimique de poly(*noir ériochrome T*):

La caractérisation est réalisée électrochimiquement par voltamperometrie cyclique en présence du couple redox $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$.

Milieu de caracterisation:

On utilise KCl comme un électrolyte support de caractérisation , leur concentration 0.1M.

Données expérimentales utilisées:



II.7.Photoélectropolymérisation:

Pour la polymérisation photoélectrochimique on utilise une solution de NaOH comme solvant leur concentration 50mM, elle porte 0,5mM d'EBT.

II.8.Test d'application :

II.8.1.Acide caféique :

On solvate une masse d'acide caféique, $m=0,045\text{g}$, plus 5 ml d'Ethanol, dans 45 ml d'eau distillé, donc la concentration d'acide est $C_{\text{Acide caféique}}=0,025\text{M}$.

II.9.2. Ferrocyanide $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$:

On solvate une masse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $m_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}=0,024\text{g}$, avec une masse de KCl, $m_{\text{KCl}}=3,72\text{g}$ dans 50ml d'eau distillé, donc notre concentration ce sont $C_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}=1\text{mM}$ et $C_{\text{KCl}}=1\text{M}$, le pH de milieu 8,26, et leur structure est :

Selant les études avant quels sont porte les mêmes concentrations [41,42] **Annexe II.3.**

II.9.3. Omega-3 :

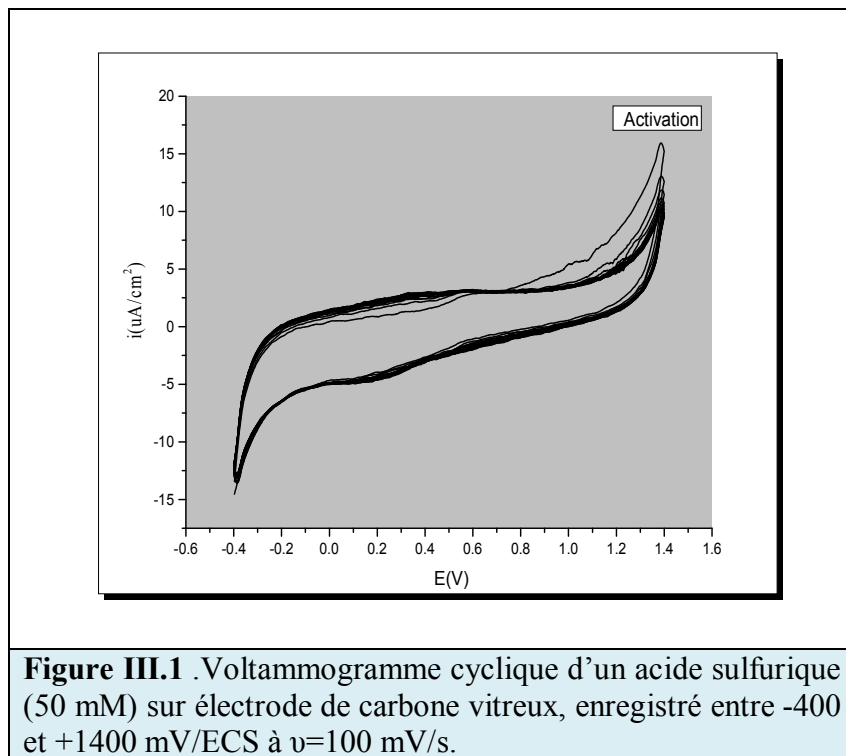
On solvate quelques gouttes d'Omega-3 en 25 ml dans un mélange de Ethanol + Toluène (mélange à 50%), le mélange porte 0,1M de H_2SO_4 .

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1.Méthodes de synthèses :

III.1.1.Activation de surface : pour améliorer la vitesse de polymérisation à l'électrode du travail on active leur surface, à l'aide d'Acide sulfurique H_2SO_4 , $C= 50mM$ et le Voltammogramme comme signifie à **(figure III.1)** :



III.1.2.L'électropolymérisation :

Pour former un dépôt d'EBT à la surface d'électrode de travail, on utilise une solution de NaOH, $C=50$ mM, porté 1mM d'EBT, et on suive les même conditions d'activation ou bien formé le à potentiel imposé **(figure III.2)** :

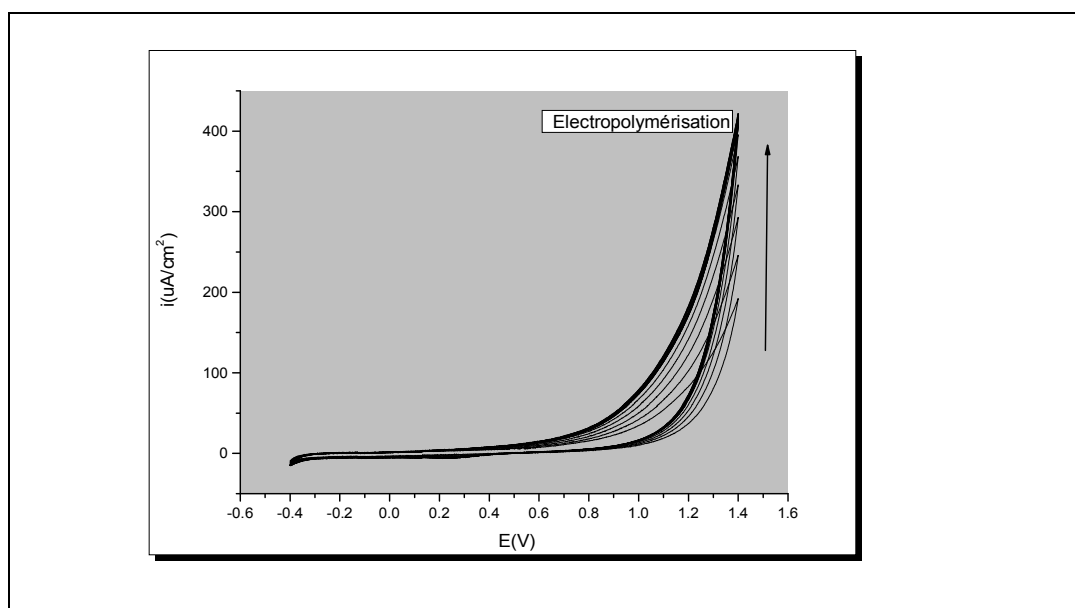


Figure III.2. Voltammogramme cyclique d'électropolymérisation d'EBT à la surface d'électrode de carbone vitreux dans NaOH (50 mM), enregistré entre -400 et +1400 mV/ECS à $v=100$ mV/s.

III.1.3.Photoélectropolymérisation :

Plonger une lame de verre conducteur dans une solution de NaOH, $C=50\text{mM}$, porté 1mM d'EBT, à deux heures ($A=3.957$), et sous une lampe UV isolé à la lumière externe avec un couvre noire.

III.1.4. Tests de confirmation :

Pour confirmer est ce que le polymère formé ou bien non, On choisi quelque composant chimique ce sont Ferrocyanide $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Acide Caféique, et Omega3 comme tests de confirmation.

*On utilise des techniques différentes voltammétrie cyclique, voltammétrie à onde carré, et voltammétrie à potentiel différentiel pour déduire ces tests.

A. Etude l'acide caféique :

A.1.La réponse d'acide caféique à différent électrodes :

A.1.1.Carbone vitreux :

Le Voltammogramme suivant présente la réponse d'Acide caféique à carbone vitreux et électrode modifié.

On observe que la réponse d'Acide à l'électrode modifié est le meilleur en tous les différents techniques voltammétrie comme signifie à (figure III.3) et (figure III.4).

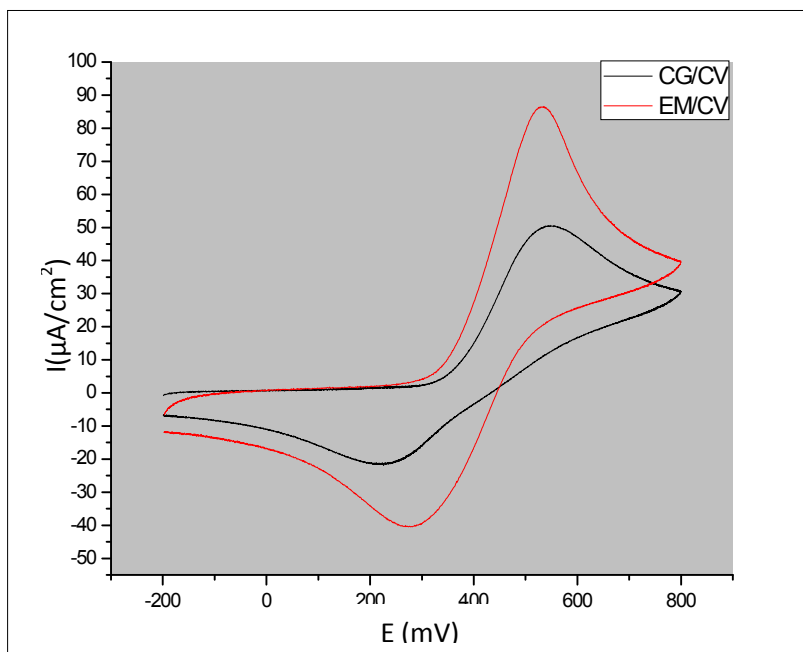
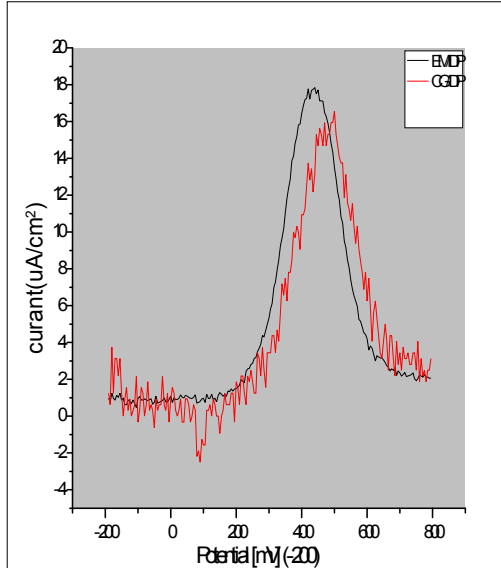
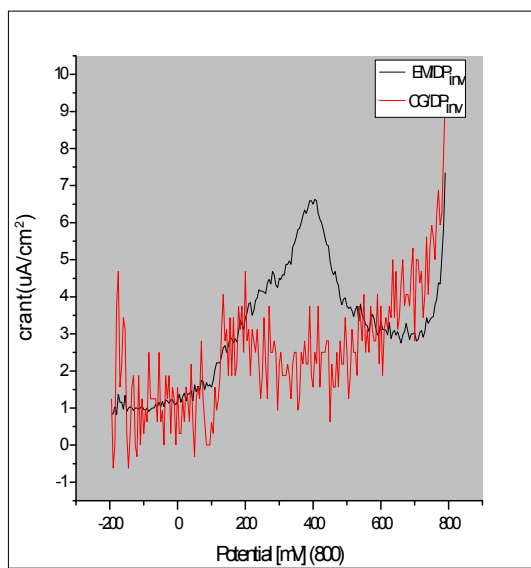
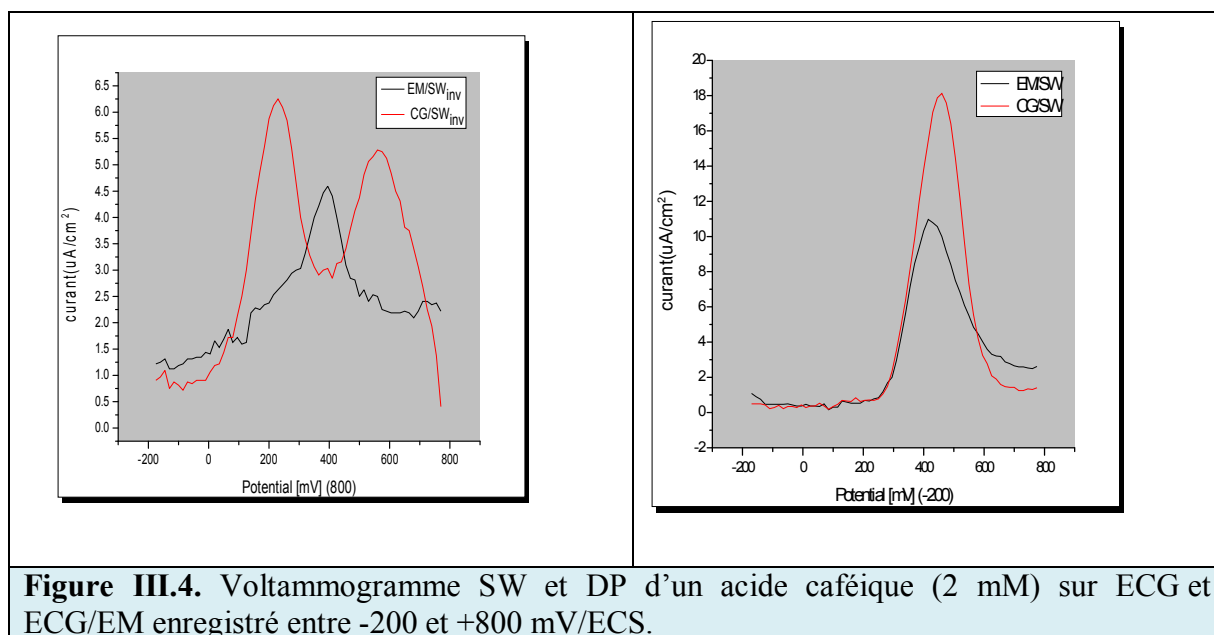


Figure III.3. Voltammogramme Cyclique d'un acide caféique (2 mM) sur ECG et ECG/EM enregistré entre -200 et +800 mV/ECS à $v=50$ mV/s.

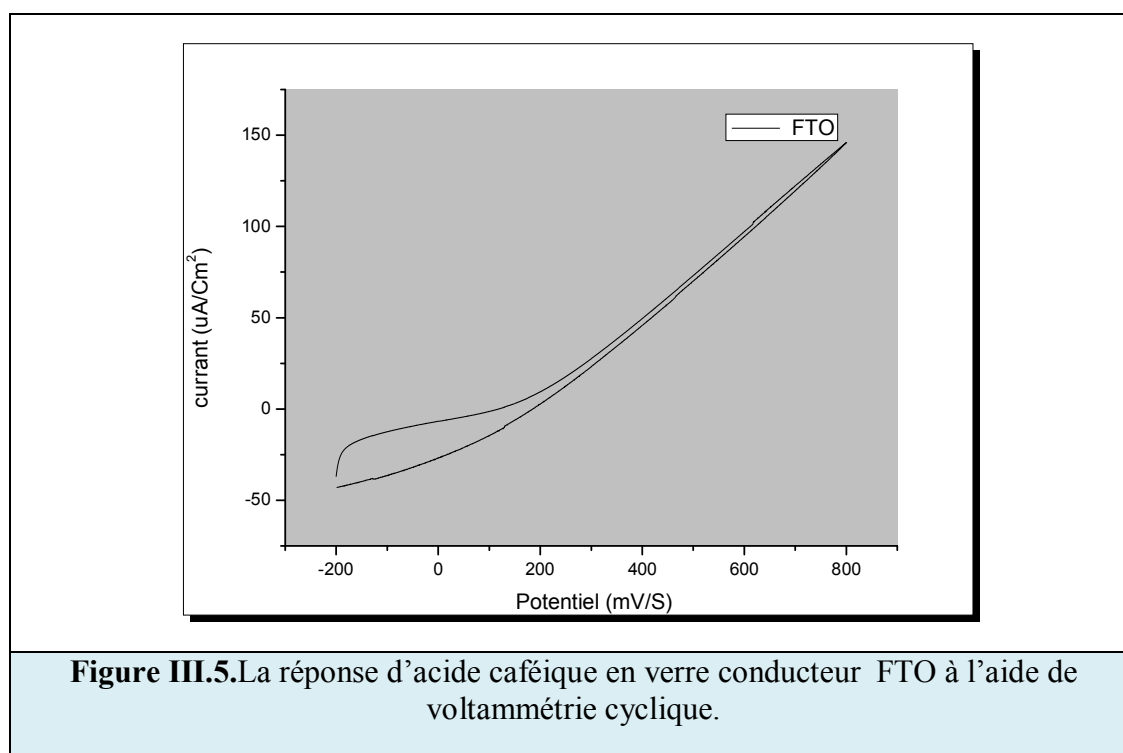




A.1.2. Verre Conducteur FTO:

Le Voltammogramme suivant présente la réponse d'Acide caféique à Verre Conducteur FTO et l'électrode modifié.

On observe que la réponse d'Acide à l'électrode modifié est le même à l'électrode origine comme signifie à (figure III.5).

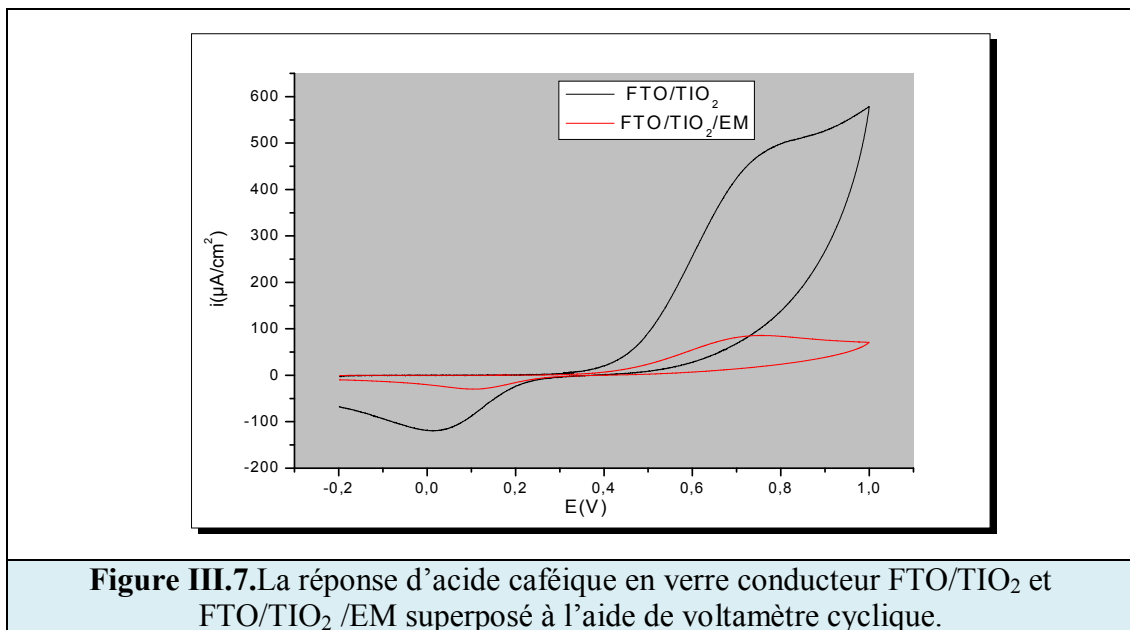
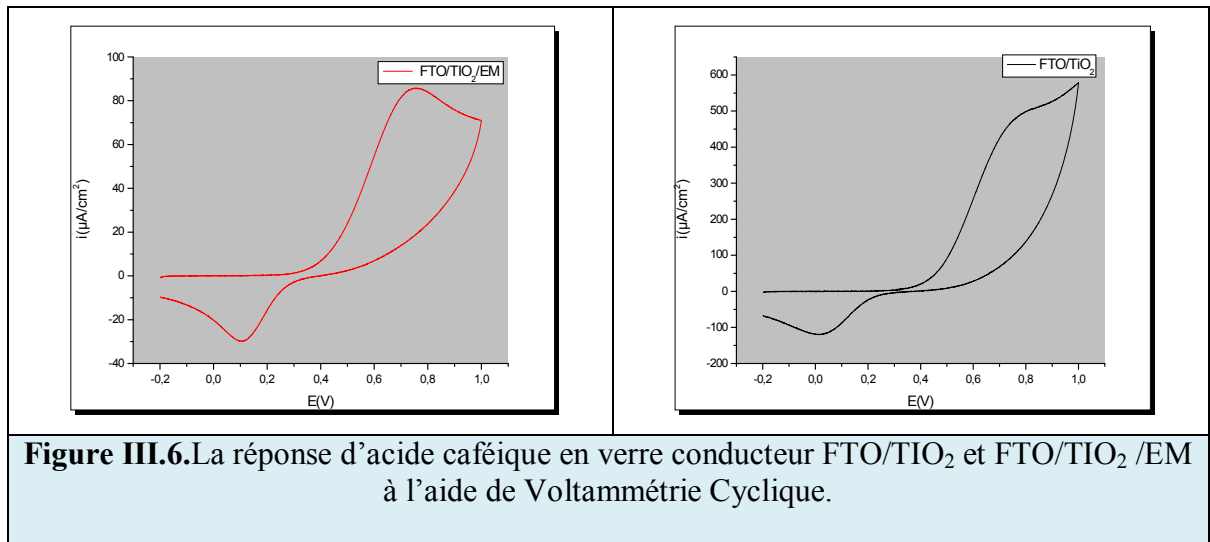


Résultats et discussions

A.1. 3. Verre Conducteur FTO/TiO₂:

Le Voltammogramme suivant présente la réponse d'Acide caféique à Verre Conducteur FTO/TiO₂ et électrode modifié.

On observe une chute dans le courant, mais le Voltammogramme bien définie par rapport FTO/TiO₂ électrode.



B. Etude le Ferrocyanure (K₄FeCN₆) :

B.1. La réponse de Ferrocyanure à différent électrodes :

B.1.1. Carbone vitreux :

Le Voltammogramme suivant présente la réponse de ferrocyanure à carbone vitreux et électrode modifié.

Résultats et discussions

On observe que la réponse de ferrocyanure à l'électrode modifiée est le meilleur en tous les différents techniques Voltammétrie comme signifie à **(figure III.8)** et **(Figure III.9)**

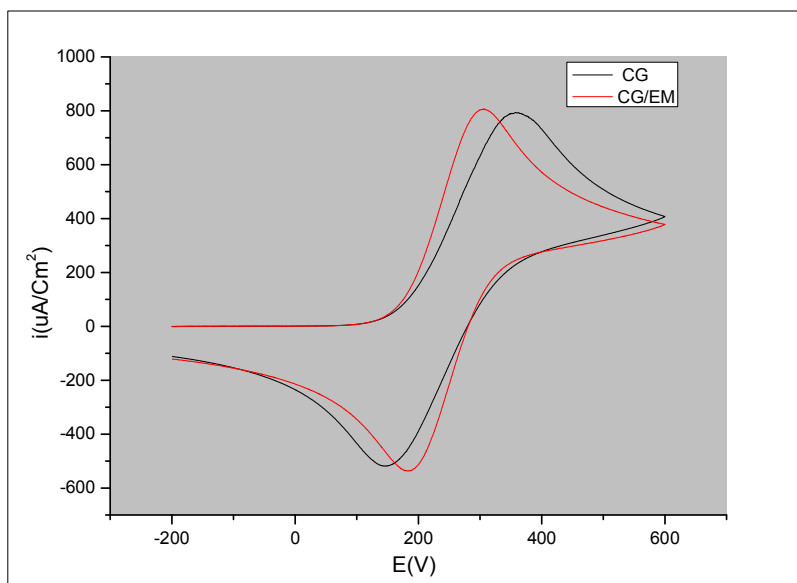
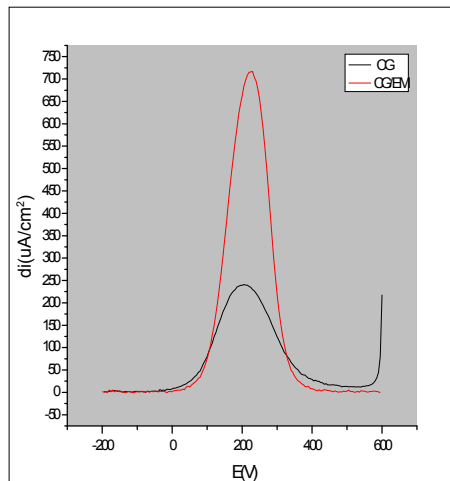
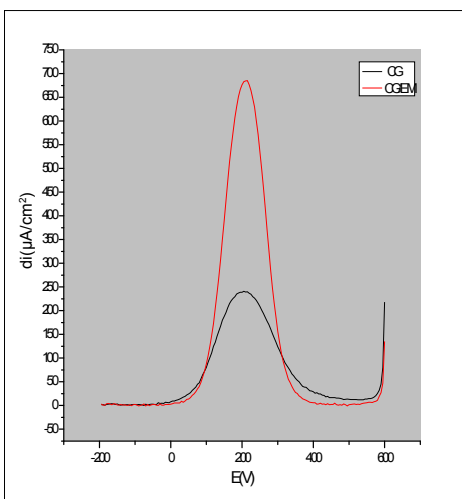
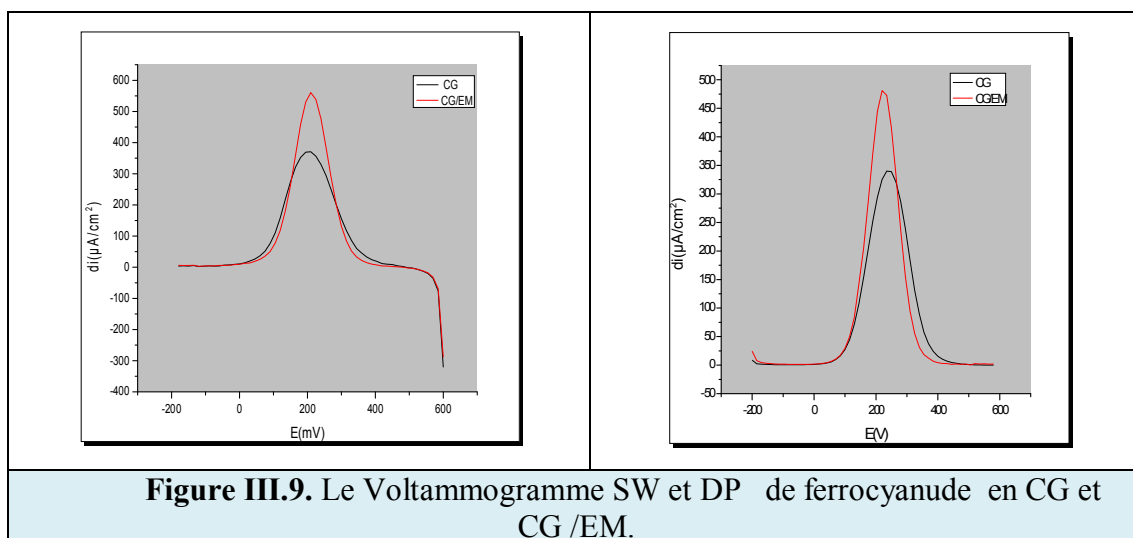


Figure III.8.Le Voltammogramme Cyclique de ferrocyanure en ECG et ECG /EM.

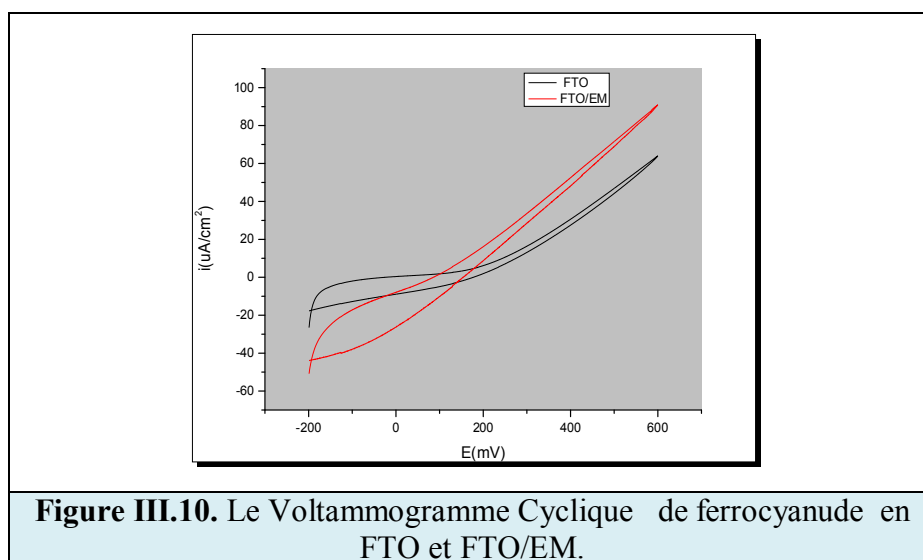




B .1.2. Verre Conducteur FTO:

Le Voltammogramme suivant présente la réponse de ferrocyanure à Verre Conducteur FTO et l'électrode modifié.

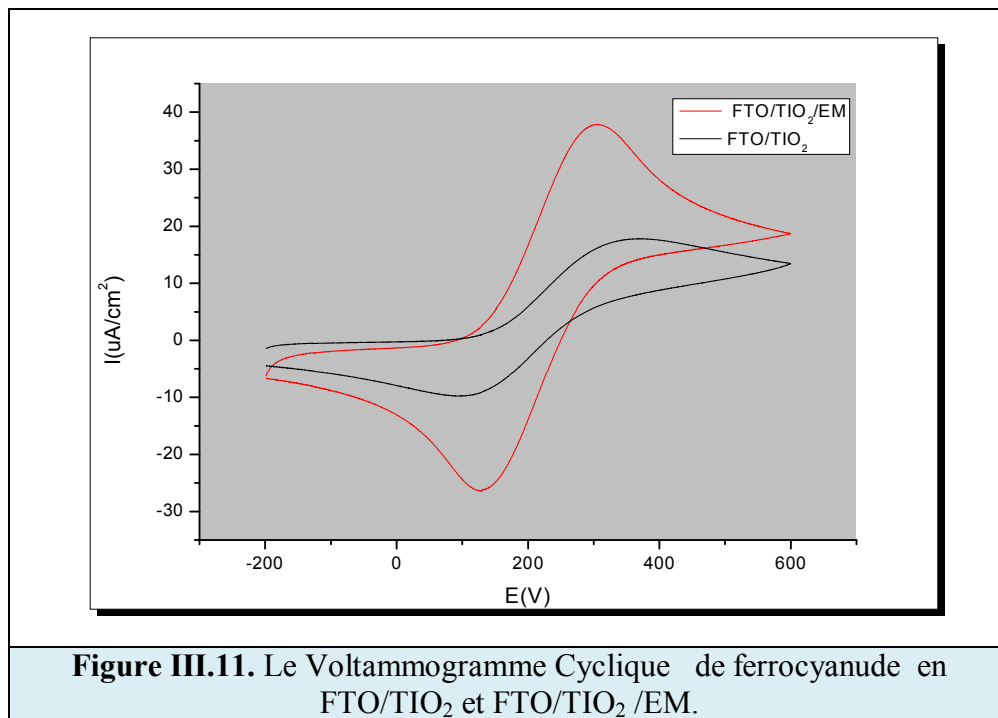
On observe que la réponse de ferrocyanure à l'électrode modifié est ne peu pas sensible comme signifie à (**figure III.10**).



B.1. 3. Verre Conducteur FTO/TiO₂:

Le Voltammogramme suivant présente la réponse de Ferrocyanure à **FTO/TiO₂** et électrode modifié.

On observe que la réponse de Ferrocyanure à l'électrode modifiée est le meilleur comme signifie à **(figure III.11)**.



B.1. 4. Carbone Graphite :

Le Voltammogramme suivant présente la réponse de ferrocyanure à Carbone Graphite et électrode modifié.

On observe que la réponse de Ferrocyanure à l'électrode modifiée est la même (à peu près) par rapport à l'électrode de Carbone Graphite **(figure III.11)**.

-C'est pour ça qu'on désigne l'impédance d'électrode avant et après la modification, que nous observons une différence justifiant la variation de la surface d'électrode (**Annex III.1**)

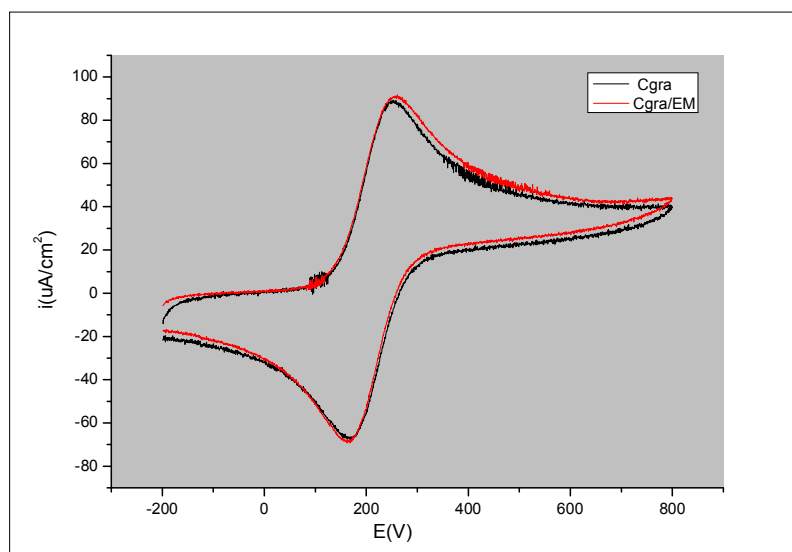


Figure III.12. Le Voltammogramme Cyclique de ferrocyanure en C_{gra} et C_{gra}/EM .

C.1.La réponse de Ferrocyanure à Carbone vitreux (électropolymérisation à potentiel imposé) :

Le Voltammogramme suivant présente la réponse de ferrocyanure à Carbone vitreux et électrode modifié à potentiel imposé.

On observe que la réponse de Ferrocyanure à l'électrode modifiée est le le voltammogramme bien formé et augmenter par rapport le voltammogramme de l'électrode de Carbone vitreux (**figure III.13**).

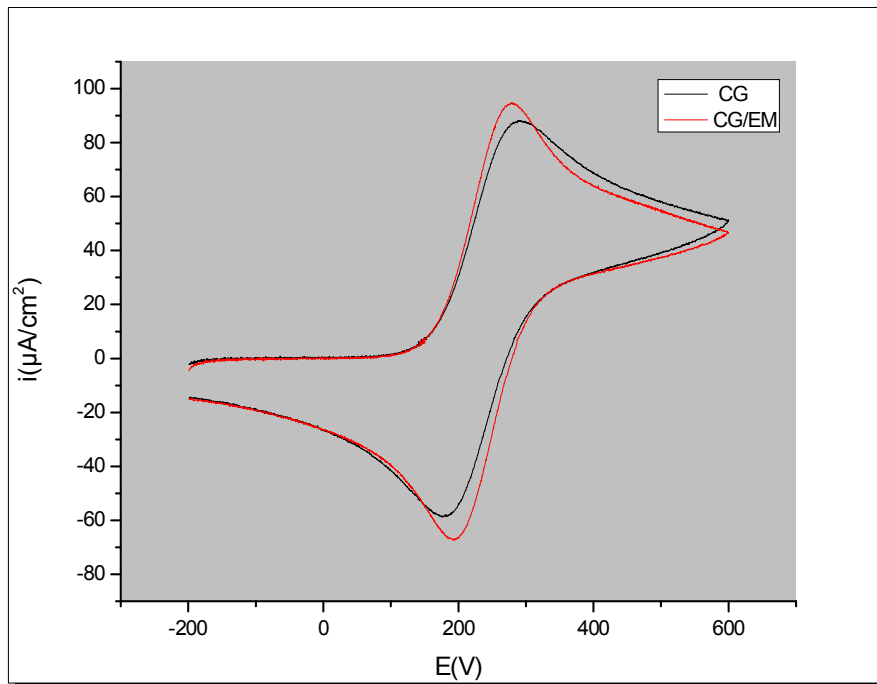


Figure III.13.Le Voltammogramme Cyclique de ferrocyanide en ECG et ECG /EM. (électropolymérisation à potentiel imposé)

C.1.1 Etude à Oméga-3 sur Carbone vitreux :

Les Voltammogrammes suivant présentent les réponses d'Oméga-3 à la surface de Carbone vitreux et les électrodes modifiées à l'aide deux méthodes (Voltammétrie à Onde Carré, et voltammétrie cyclique).

C.1.2. Voltammogramme à Onde Carré :

On observe que la réponse d'Oméga-3 à l'électrode modifiée est très bon par rapport l'électrode de Carbone, quand on observe un développement très clair dans les pics plus un autre pic d'oxydation à l'intervalle [1800mV, 2000mV] comme signifie à (figure III.14).

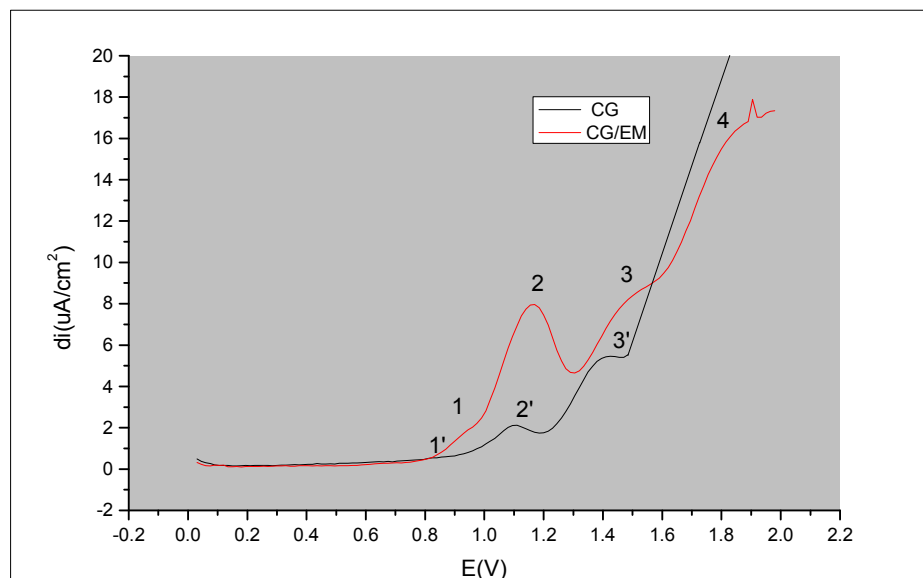


Figure III.14.Le Voltammogramme SW d'Omega-3 en ECG et ECG/EM.

C.1.3. Voltammogramme Cyclique:

On observe que le voltammogramme cyclique d'Oméga-3 à l'électrode modifié est très bon, par rapport l'électrode de Carbone, quand on observe un développement très clair dans le pic d'oxydation comme signifie à (**figure III.15**).

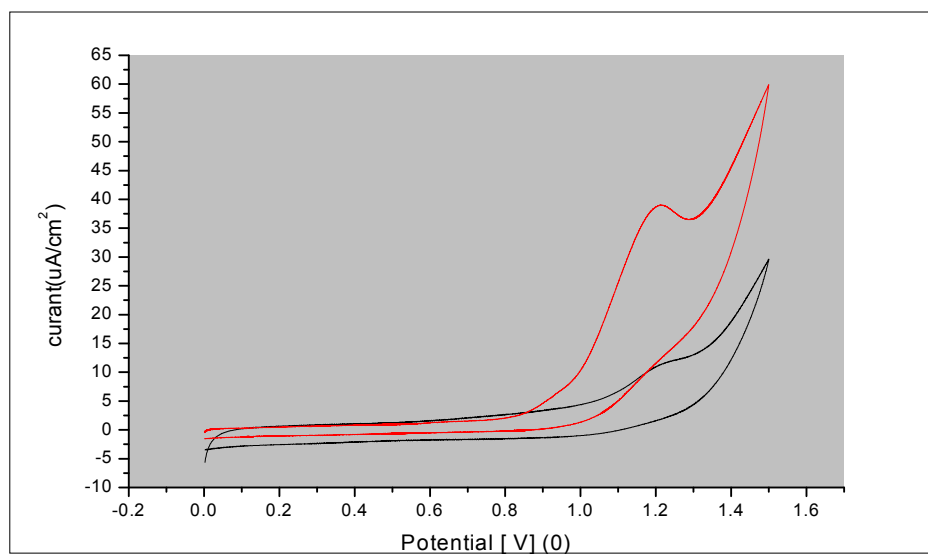


Figure III.15.Le Voltammogramme Cyclique d'Oméga-3 en ECG et ECG/EM.

III.2.Photoélectropolymérisation:

Le Voltammogramme suivant présente la réponse d'Acide caféique à FTO/TiO₂ électrode et électrode modifié.

On observe une chute dans le courant, mais le Voltammogramme bien définie par rapport FTO/TiO₂ électrode (**figure III.16**).

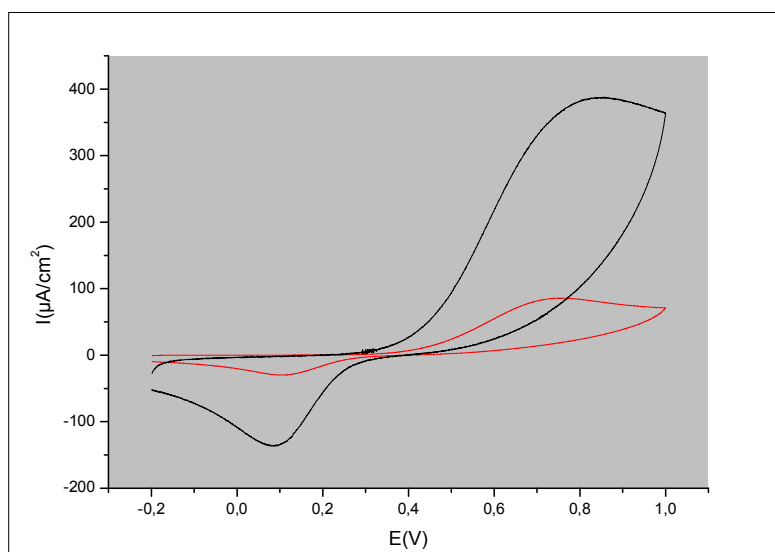
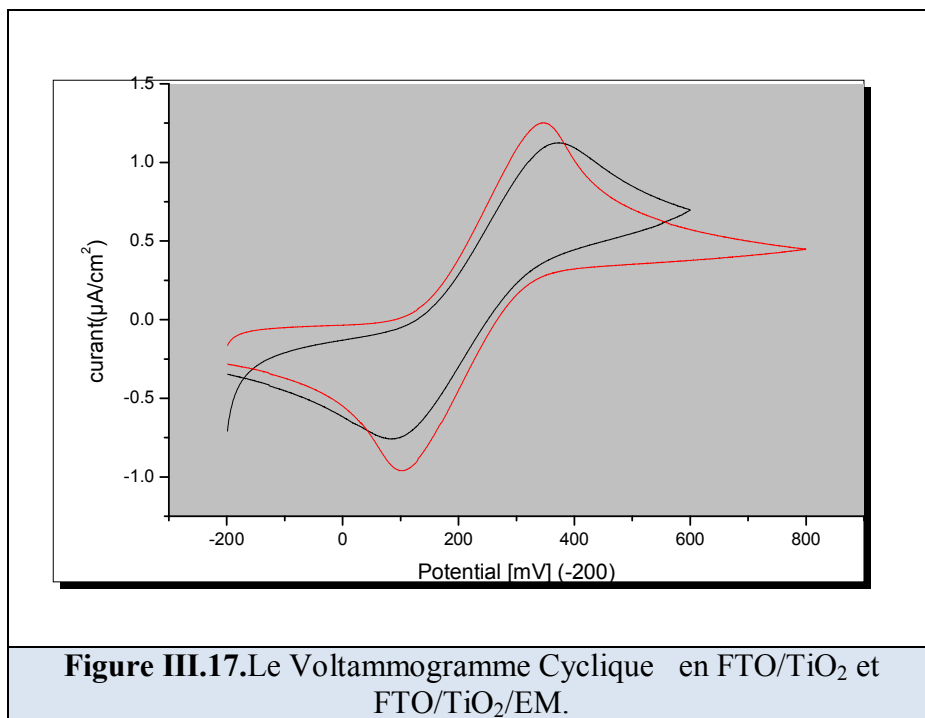


Figure III.16. Le Voltammogramme cyclique d'Acide caféique en FTO/TiO₂ et FTO/TiO₂/EM.

Résultats et discussions

Le voltammogramme suivant présente la réponse de ferrocyanure à FTO/TiO₂ électrode et électrode modifié.

On observe une augmentation dans le courant par rapport FTO/TiO₂ électrode (figure III.17).



III .3 .Quelques facteurs influents sur la polymérisation

III .3 .1.La nature des électrodes (de travail) :

En cas de changement de l'électrode, la réponse de détermination est variée parce que ce dernier est une matière caractérisée par des propriétés physicochimiques spécifiques.

III .3 .2.Le milieu électrolytique:

On choisit la solution aqueuse comme milieu d'étude, mais le cas d'oméga-3 on choisit un milieu organique parce que l'oméga-3 n'est pas soluble dans l'eau.

III .3.3.Potentiel de formation :

Avant nos résultats positifs (formation de départ) on a essayé beaucoup plus pour préciser l'intervalle de formation et ensuite à peu près le potentiel de polymérisation ; on essaye des intervalles hors, ou grand, mais à la fin on détermine deux potentiels de polymérisation :

Le premier à -1000 : forme un départ isolant.

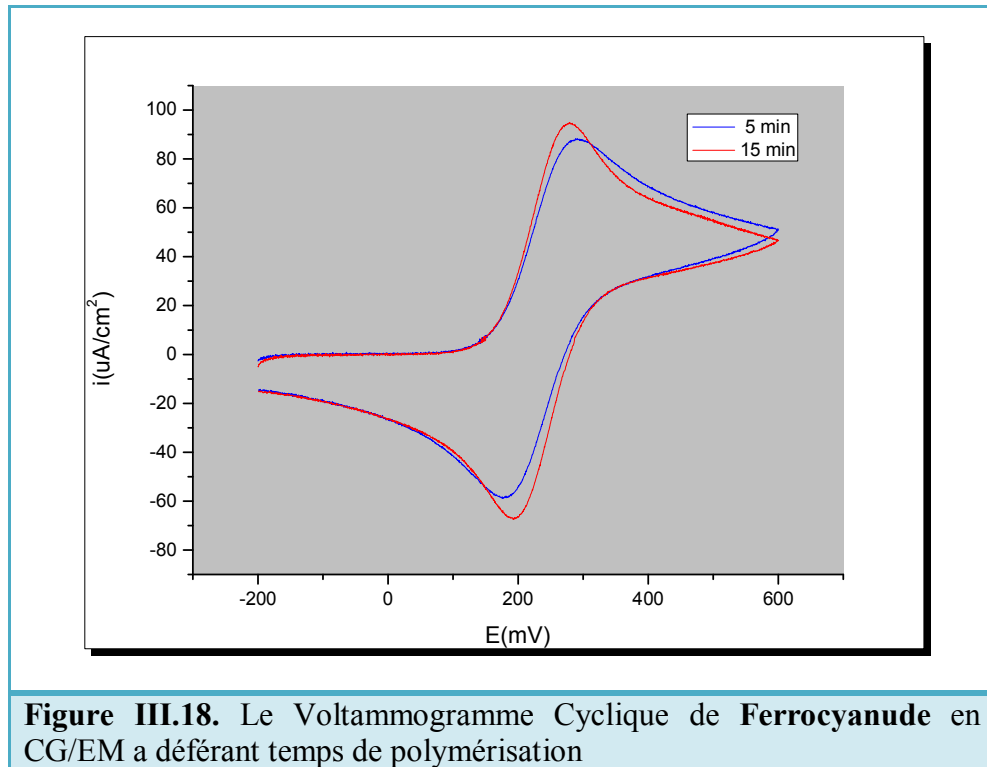
Le deuxième à 1400 : forme un départ conducteur, qui est utilisé à la formation de dépôt par un potentiel imposé.

III .3 .4.Le choix du mode de synthèse :

On pratiquer quelques méthodes de synthèse qui résultent plusieurs réponses déférent malgré l'électrode utiliser est le même pondant tous le travail.

III .3 .5.Le temps de polymérisation :

Selon la voltammogramme suivant le currant est augmanté avec le temps de polymérisation (figure III.18)



III.4.Influence des différentes vitesses à la réponse de test :

- On observe que le curant anodique est augmenté avec l'augmentation de vitesse,
- le curant cathodique est chuté quand la vitesse est augmenté,
- et tous jours la réponse d'électrode modifiée reste la meilleure.

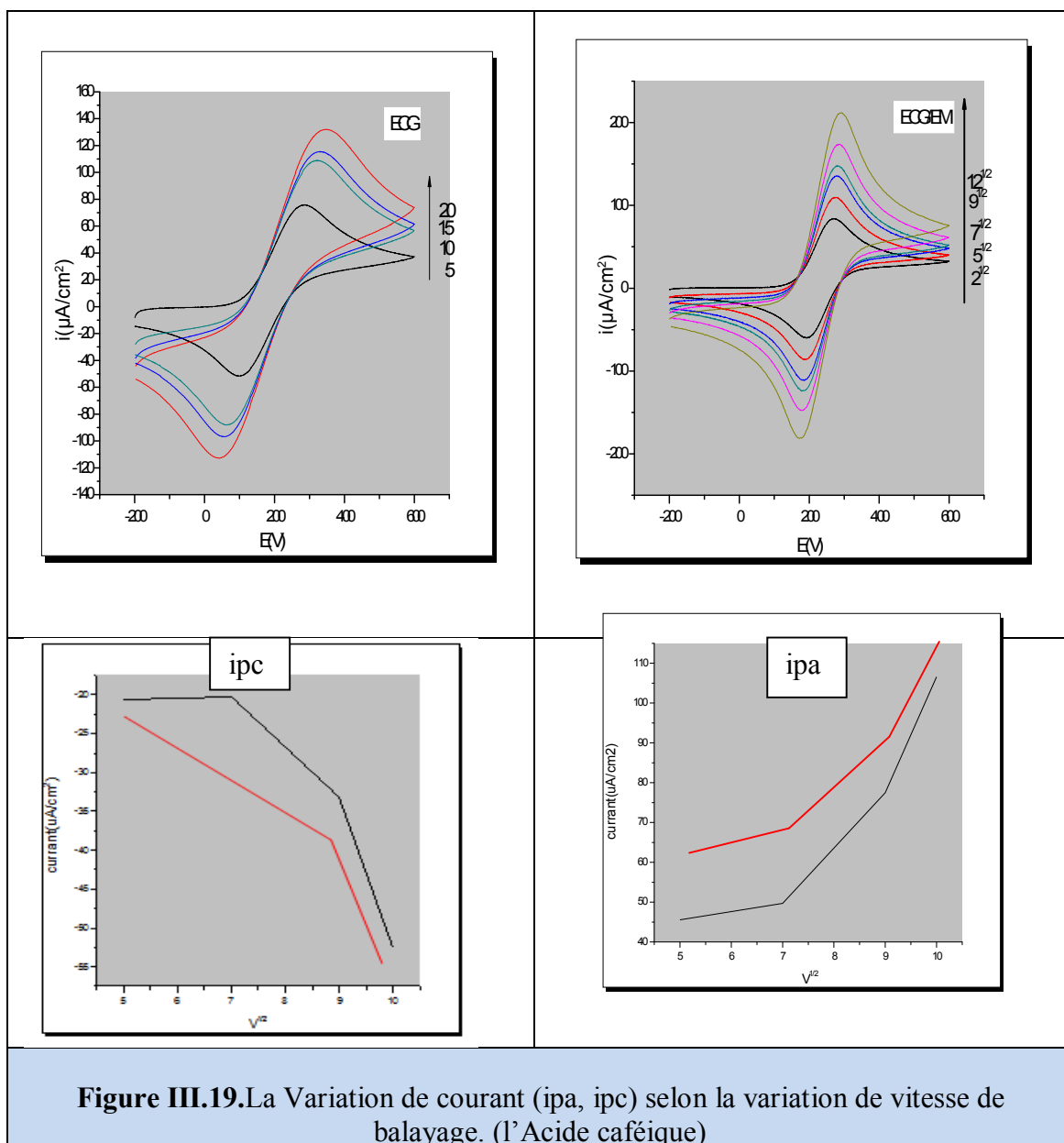
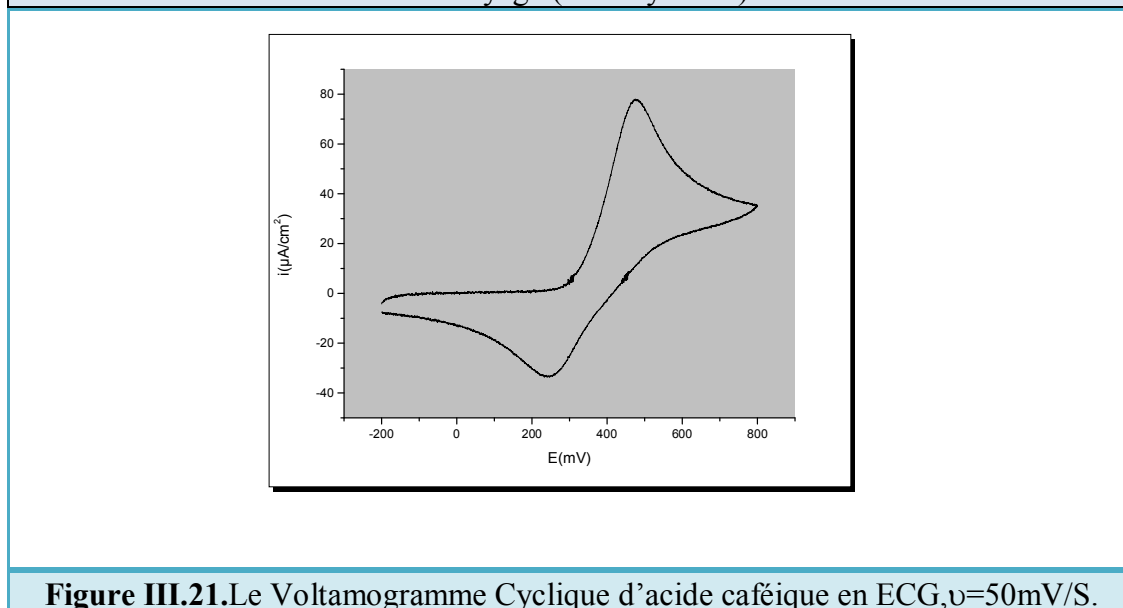
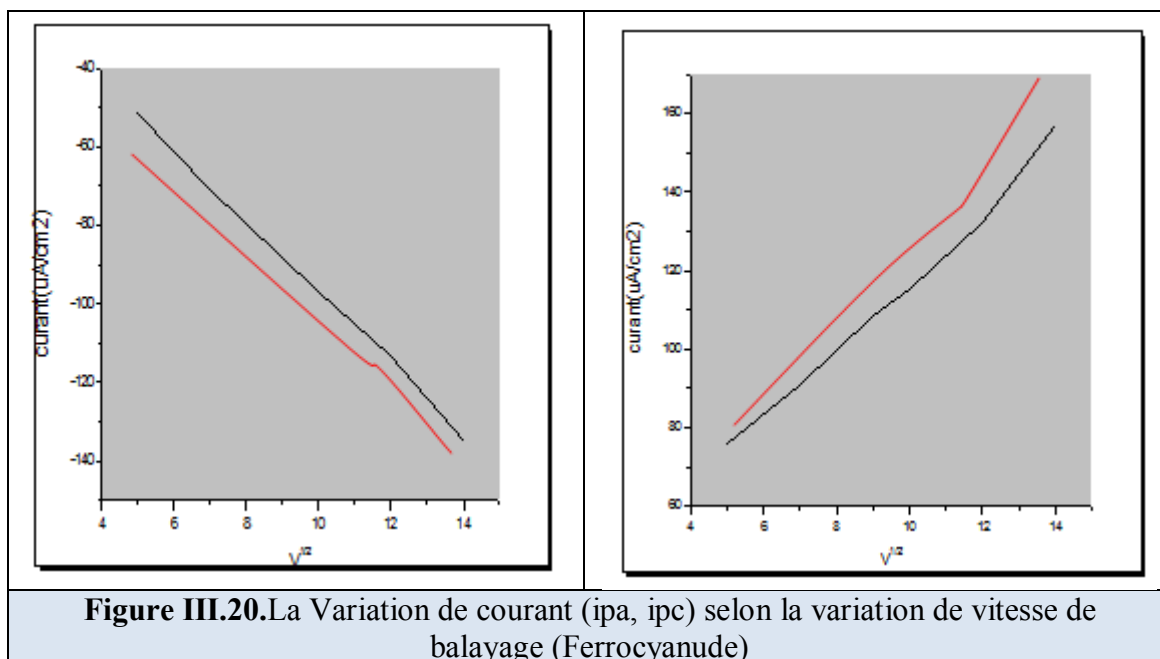


Figure III.19. La Variation de courant (i_{pa} , i_{pc}) selon la variation de vitesse de balayage. (l'Acide caféique)

III.5. Etude de comportement électrochimique :



Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogramme sont regroupés dans le tableau :

Tableau III.1. Les paramètres électrochimiques de La réponse d'acide caféique en électrode de carbone vitreux (ECG)

$v(\text{mV/S})$	$i_{pa} (\mu\text{A/cm}^2)$	$i_{pc} (\mu\text{A/cm}^2)$	$E_{pa} (\text{mV})$	$E_{pc} (\text{mV})$	$E_{pa} - E_{pc} (\text{mV})$	$E_{1/2}(\text{mV})$	I_a/I_c
50	77,5	-52,56	478.68	243.94	224.74	361.31	1,47

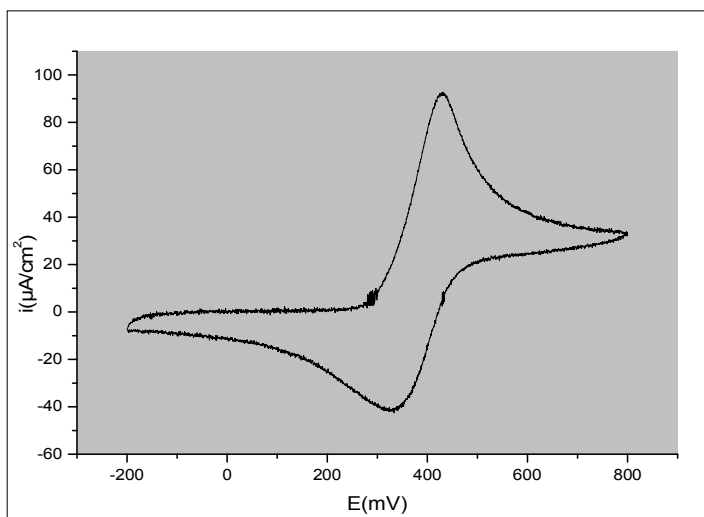


Figure III.22. Le Voltamogramme Cyclique d'Acide caféique en ECG/EM, $v=50\text{mV/S}$..

Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogramme sont regroupés dans le tableau :

Tableau III.2. Les paramètres électrochimiques de La réponse d'Acide caféique en ECG/EM

$v(\text{mV} / \text{S})$	$I_{pa} (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$	$I_{pc} (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$	$E_{pa}(\text{mV})$	$E_{pc} (\text{mV})$	$E_{pa} - E_{pc} (\text{mV})$	$E_{1/2}(\text{mV})$	I_a/I_c
50	92.46	-41,25	432,037	326,708	105,329	379.372	2,24

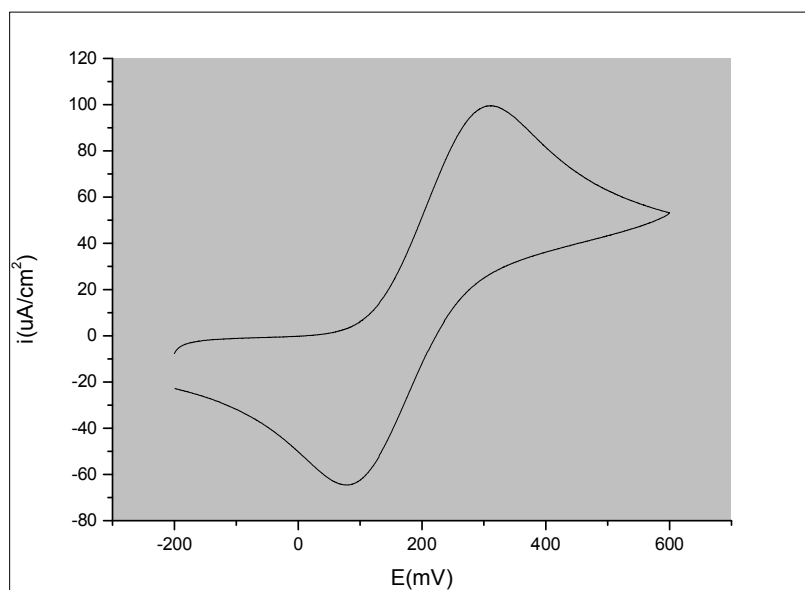


Figure III.23. Le Voltamogramme Cyclique de Ferrocyanude en ECG.

Résultats et discussions

Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogramme sont regroupés dans le tableau :

Tableau III.3. Les paramètres électrochimiques de la réponse Ferrocyanure en ECG

$v(\text{mV}/\text{S})$	$I_{pa} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{pc} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{pa} (\text{mV})$	$E_{pc} (\text{mV})$	$E_{pa} - E_{pc} (\text{mV})$	$E1/2(\text{mV})$	I_a/I_c
50	108,6	-88	313,166	78,68	234,486	195.923	1,234

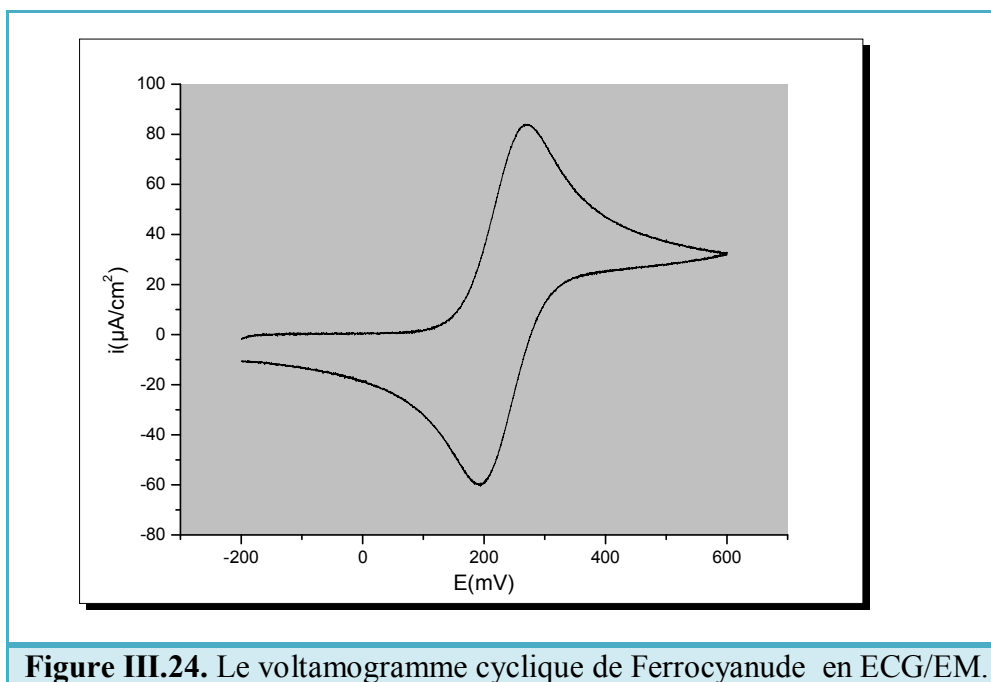


Figure III.24. Le voltamogramme cyclique de Ferrocyanure en ECG/EM.

Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogramme sont regroupés dans le tableau :

Tableau III.4. Les paramètres électrochimiques de La réponse de Ferrocyanure en ECG/EM

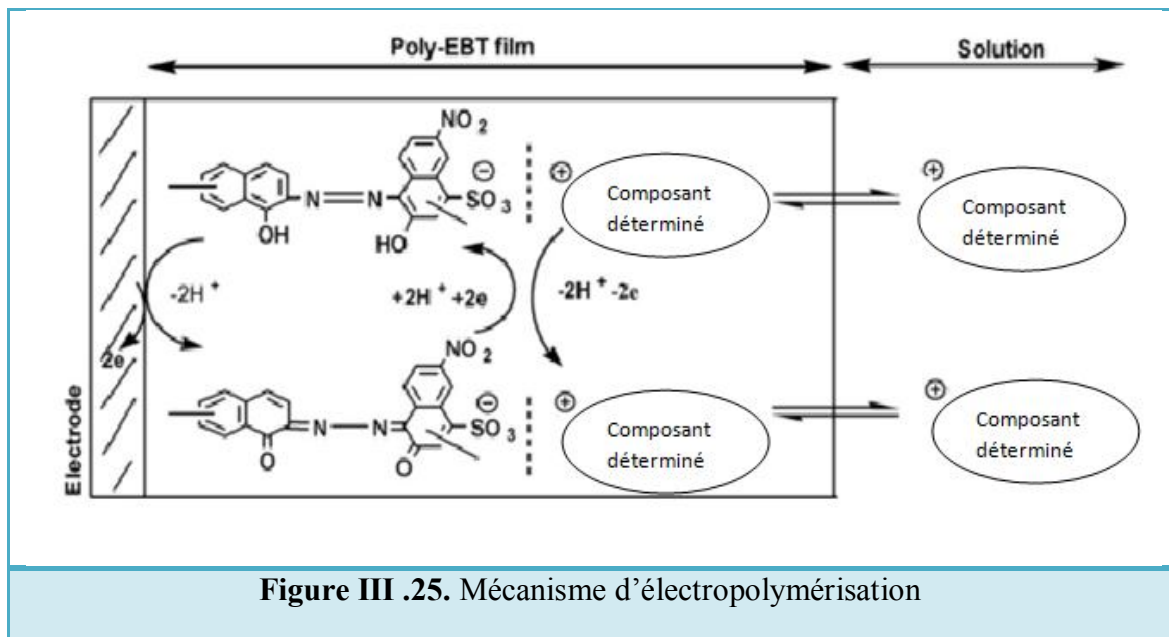
$v(\text{mV}/\text{S})$	$I_{pa} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{pc} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{pa} (\text{mV})$	$E_{pc} (\text{mV})$	$E_{pa} - E_{pc} (\text{mV})$	$E1/2(\text{mV})$	I_a/I_c
50	136,66	-111,85	276,8	186,52	90,28	131.66	-1,221

III.5. Mécanisme d'électropolymérisation :

- Le potentiostat éjecte des électrons ; quels sont activé la surface du verre (action des électrons),
- cette action capté les monomères,
- les monomères formé un couche à la surface d'électrode (couche diélectrique),

Résultats et discussions

- et déduire une perturbation dans les fonctions de monomère et accélérer l'oligomérisation,
- avec le temps forme un dépôt polymérique à la surface d'électrode,
- on a confirmé la formation de cet dépôt avec les variations de réponses entre les deux cas (avant et après la polymérisation).



III.6.Mécanisme de Photoélectropolymérisation :

- La lampe UV donne une énergie $h\nu$ (photon) ; cette énergie active la surface du verre (action des électrons),
- cette action capte les monomères,
- les monomères forment une couche à la surface de la lame (couche diélectrique),
- les photons perturbent aussi les fonctions de monomère et accélèrent l'oligomérisation,
- avec le temps forme un dépôt polymérique à la surface de la lame,
- on a confirmé la formation de cet dépôt avec les variations de réponses entre les deux cas (avant et après la polymérisation).

Conclusion

Conclusion générale

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire de master, consiste à étudier les conditions expérimentales permettant l'élaboration des électrodes solide modifiée par l'électropolymérisation et Photoélectropolymérisation de noire ériochrome T (EBT) (polymérisation par voie électrochimique). Chaque chercheur étudie la polymérisation de noire ériochrome T (EBT) à électrode différente pour améliorer la détermination de quelques composants chimiques sur tout à domaine pharmaceutique.

Nous avons mesuré et analysé les propriétés électrochimiques des électrodes modifiées par l'électropolymérisation et Photoélectropolymérisation de noir Eriochrome T(EBT). L'utilisation de ces électrodes pour détermination des produits chimiques électroactifs comme l'Acide caféique et le Ferrocyanure et l'Oméga-3.

. L'analyse du film obtenu par voltammétrie cyclique montre des pics anodiques et cathodiques caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du polymère formé.

La réponse électrochimique d'Acide caféique et le Ferrocyanure et l'Oméga-3 sur les électrodes modifiées (GC/EM, FTO /EM, FTO/TiO₂ /EM, Cgra/EM) par l' noire ériochrome T (EBT), plus claire par rapport aux électrodes sans modification (GC,FTO,FTO,FTO/TiO₂,Cgra),où observe que la réponse de ferrocyanure à ces électrodes modifiées (GC/EM, FTO / EM, FTO/ TiO₂ /EM, Cgra / EM) est la meilleure par rapport l'Acide caféique l'Oméga-3 .

Références

References

- [1] Franky So (Ed.), Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, 2010.
- [2] F. Gardiner and E. Carter (Eds.), Polymer Electronics – A Flexible Technology, Smithers, Shawbury (GB), 2009.
- [3] Ben Amrani Hassen ,Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques DOCTORAT D. 2012
- [4] V.A. Myamlin, Yu.V. Pleskov, Electrochemistry of Semiconductors, Plenum Press, New York (1967).
- [5] H. Mathieu, Physique semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson (1998).
- [6] J.W. Hill, R.H. Petrucci, M. Dion et M. Lamoureux, Chimie Generale, Edition de nouveau pedagogique Inc, Paris (2002).
- [7] P.W. Atkins, Les Concepts de Chimie Physique, Editions Dunod, Paris (1998).
- [8] A.J. Bard et L.R. Faulkaner, Electrochimie: Principes, Methodes et Applications, Masson,Paris (1983).
- [9] H. Letheby, J, the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. Chem. Soc. 15 (1962) 161.
- [10] J. Heinze; Electronically conducting polymers – Springer, Topics in Current Chemistry 152 (1990) 1.
- [11] F. Goppelsroeder, Compte Rendu, J. Springer Link Electrochemical Doping of Poly(3-vinylperylene) and Electrical Properties of Doped Polymers. 331 (1976) 1392.
- [12] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa et G.P. Gardini, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, The effects of electrolyte on electrical conductivity of electrochemically prepared polypyrrole and polythiophene films ,Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 635.
- [13] G. Tourilion et F. Garnier; Electrochemically Prepared Polypyrroles from Aqueous Solutions,Electroanal. Chem. 135 (1982) 173.
- [14] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang et A.F. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 578.
- [15] C.K. Chiang, A.F. Heeger, Y.W. Park, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, J. Chem. Phys. 69 (1978) 5098.

- [16] S. Etienne et L. David, Introduction à la physique des polymères, Paris, (2002).
- [17] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer et P. Decroly, Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne(2001).
- [18] J. Bost, M. Plastique, T.I, Chimie. App. Tech. Ed doc., Paris 2nd(1985).
- [19] J.M. Margolis, Conductive polymers and plastics, Chapman et Hall, New york, (1989).
- [20] R. Sugimoto, S. Takda, H.B. Gu, K. Yoshino, Chem. Express, 1,635 (1986)
- [21] F. Naso, J. Mater. Design of π -Conjugated Systems Using Organophosphorus Building Blocks ,Chem, 14, 11,2004
- [22] M.Troupel, Y. Rollin, S. Sibill, J. Perichon, J.F. Fauvarque, J. Organomet. Cross-Electrophile Coupling: Principles of Reactivity and Selectivity ,Chem, 202,(1980)435
- [23] G. Schiavon, G. Zotti, G. Botempelli, J. Poly(2,5-thienylene)-coated electrodes formed by electroreduction of a nickel adduct with 2,5-dibromothiophene, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Electroanal. Chem., 161(1984)323
- [24] G. Schiavon, G. Zotti, J. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices ,Electroanal. Chem., 163(1984)385
- [25] Z. Xu, G. Horowitz, F. Garnier, J. Journal of Materials Chemistry ,Reinvestigation of the nickel phosphine catalysed electrochemical synthesis of poly(2,5-pyridine). X-Ray crystal structures of $[\text{Ni}_2\text{Br}_2(\mu\text{-5-BrC}_5\text{H}_3\text{N-C}^2\text{,N})_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{PtBr}(5\text{-BrC}_5\text{H}_3\text{N-C}^2)(\text{PPh}_3)_2]$,Electroanal. Chem., 246(1988)467
- [26] G. Schiavon, G. Zotti, G. Botempelli, J. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,2,6-Polynaphthylene films from cathodic coupling of an organonickel(II) complex of 2,6-dibromonaphthalene, Electroanal. Chem., 186(1985)191
- [27] S. Zecchin, G. Schiavon, R. Tomat, G. Zotti, J. Journal of Materials Chemistry ,Electroanal. Chem., 251(1986)377
- [28] K. Imanachi, M. Satoh, Y. Yasuda, R. Tsushima, S. Aoki, J. Journal of the Brazilian Chemical Society,pH effects on the ohmic properties of bromophenol blue-doped polypyrrole film, Electroanal. Chem., 242 (1988)203.

[29] Mosbah Salima , SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DENOUVEAUX POLYMERES CONDUCTEURS, MAGISTRE, 2007

[30] L. Coche, B. Ehuiss, D. Limosin et J.-C. Moutet, J. Org. Chem. 55 (1990) 5905.

[31] **A. Zouaoui**, Journal of Materials Chemistry, **Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2001).**

[32] J.P. Evan, Adv. The Electrochemistry of Conducting Polymers Sci. Eng. 1 (1990)75.

[33] J. Heinze, Electronically conducting polymers, Electrochemistry IV vol .152 (1990) 1-47.

[34] Logiciel PowerSuite, Princeton Applied Research, Advanced Measurement Technology, Inc; 2003

[35] Allen J. BARD, Lary R. FAULKNER, électrochimie ; principes, méthodes et applications; MASSON; 1983

[36] Joseph WANG, analytical electrochemistry, Second Edition. Wiley-VCH; 2000

[37] J. BOSSON et J. GUITTON, Manipulations d'électrochimie, MASSON; 1972

[38] R BENMEBROUK SAMIA &MOKADDAM RABAB ,Electrodéposition et caractérisation d'oxyde titane sur conducteur ,Master Académique ,2014

[39]. Deepa M .B .,Mamatha G.P., Sherigara B.S., Arthobanaik Y, Journal of Materials Chemistry, Electrochemical studies of ceftriaxone on eriochrome black-T polymer film modified glassy carbon electrode 2011.

[40] Ongera Gilbert , B.E.Kumara Swamy ,Umesh Chandra ,B.S.Sherigara, Journal of Materials Chemistry,Electrocatalytic Oxidation of Dopamine and Ascorbic Acid at poly(Eriochrome Black T) modified carbon paste electrode, 2009

[41]Umesh Chanda ,Ongra Gilbert,B.E.Kumara Swamy,Yadav D Bodke and B.S Sherigara , Journal of Materials Chemistry, Electrochemical Studies of Eriochrome Black T at Carbon Paste Electrode and Immobilized by SDS Surfactant:A Cyclic Voltammetric Study,2008

[42]. Hong Yao ,Yuanyuan Sun ,Xinhua Lin ,Yuhai Tang ,Liying Huang, Journal of Materials Chemistry,Electrochemical Characterization of Poly(eriochrome black T)Modified Glassy Carbon Electrode and its Application to Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid, 2007.

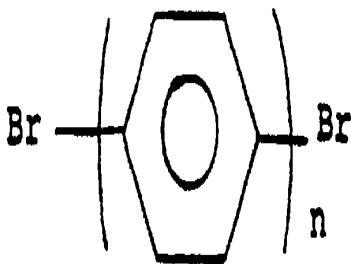
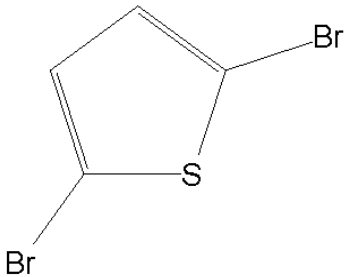
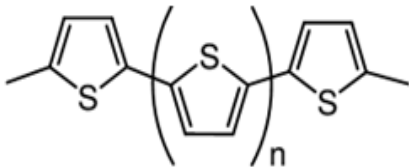
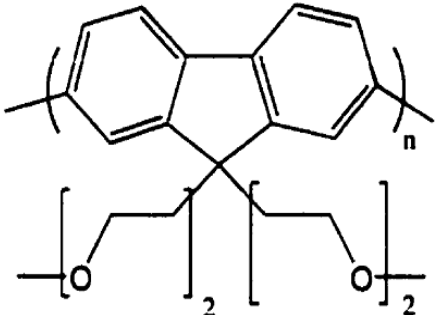
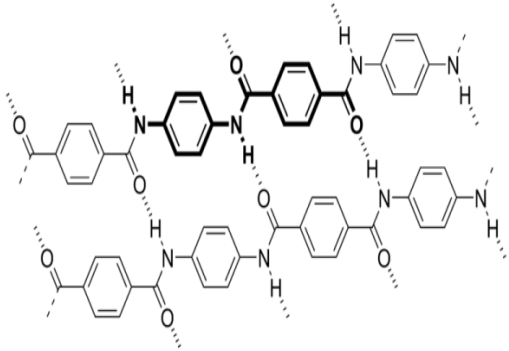
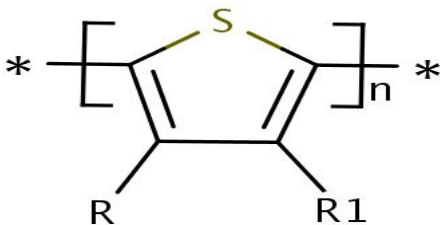
[43] Youll Wei-Liqiang Luo .Yaping Ding .Xiao Liu .Yuliang Chu , Journal of Materials Chemistry,A Glassy Carbon Electrode Modified With poly (eriochrome black T) for Sensitive Determination of Adenine and Guanine ,2013

[44] Liheng Wang .Xiaolei Liao .Yingtao Ding .Fei Gao.Qingxiang Wang, Journal of Materials Chemistry,DNA biosensor based on Glassy Carbon Electrode Modified With Electropolymerized Eriochrome Black T, 2013

Les Annexes

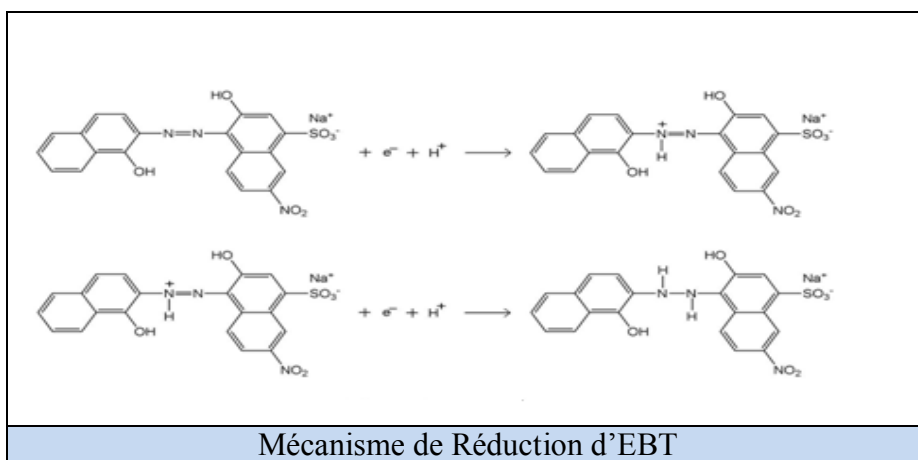
Les Annexes

Annex I.1:

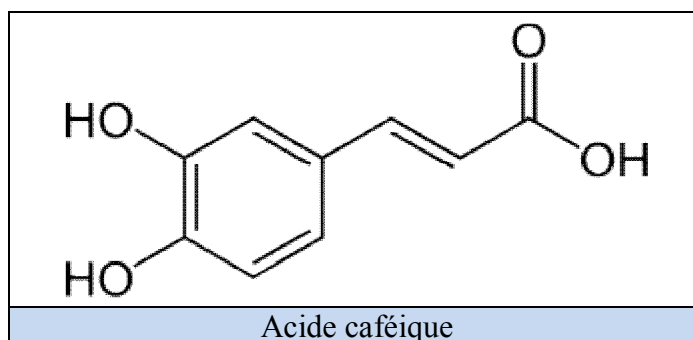
	
polyparaphénylène	2-5-dibomothiophène
	
Polythiophène	polyfluorènes
	
polyparaphénylène	Poly 2-5 thiénylène

Les Annexes

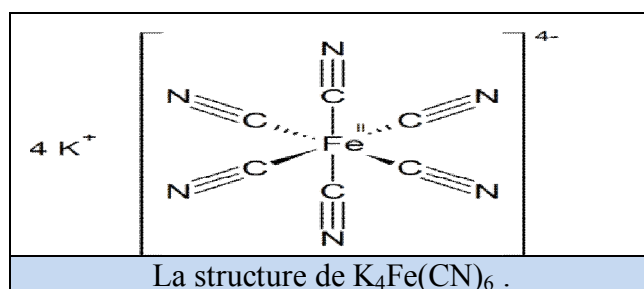
Annex II.1



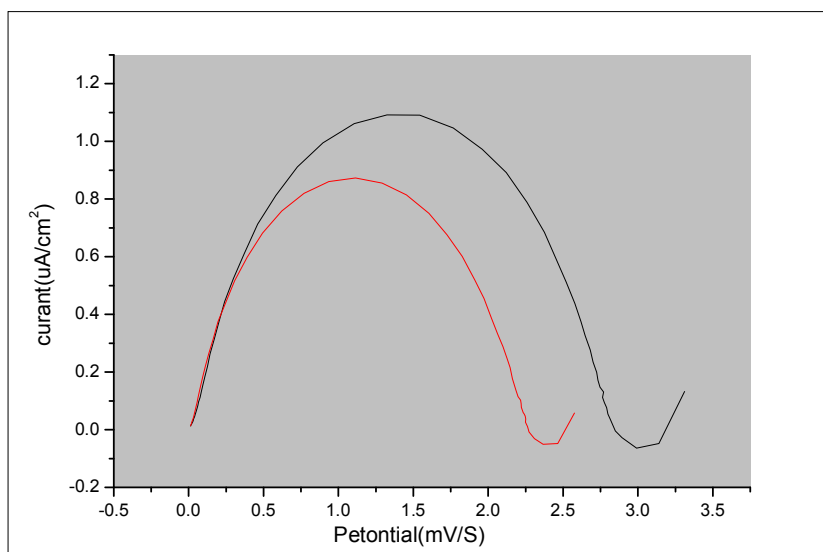
AnnexII.2



AnnexII.3



Annex III.1



La réponse de Ferrocyanide de potassium en C_{gra} et C_{gra}/EM à l'aide d'impédance.