

Chimia 46 (1992) 138–140
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Modification des polymères conducteurs avec de petites particules métalliques; propriétés des films de polypyrrole et de polyaniline platinés

Martine Ulmann^{a)}, Robert Kostecki^{a)}, Jan Augustynski^{a)}*, David J. Strike^{b)} et Milena Koudelka-Hep^{b)}

Abstract. The properties of two π -conjugated conducting polymers, polypyrrole, and polyaniline, modified with small amounts of Pt, have been investigated. Both polymers were prepared by electrochemical (cyclic voltammetric) polymerization in the form of thin films (less than 1 μm for polypyrrole, ca. 50- μm thick for polyaniline). It is shown that incorporation, *via* electrodeposition, of small amount of dispersed Pt particles, inside the polymer film, leads to radical change of its properties. Thus, the polypyrrole film electrode containing ca. 200 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ of Pt exhibits remarkably stable electrocatalytic activity towards anodic oxidation of an important fuel cell reactant – CH_3OH . In contrast with the bulk Pt metal or the Pt dispersed on other supports, a polypyrrole/Pt composite does apparently not undergo poisoning, even in the course of prolonged oxidation runs. We show also that the incorporation of Pt microparticles, into several tens of μm thick polyaniline films, results in a large enhancement of their redox switching rate between isolating and conducting states and *vice versa*.

Introduction

Des travaux, qui continuent en s'intensifiant depuis désormais une quinzaine d'années, ont permis de synthétiser et de caractériser toute une nouvelle catégorie de polymères à conductivité métallique [1]. En fait, certains parmi ces polymères ont même atteint des conductivités très proches de celle du cuivre [2]. Des possibilités de préparation de ces matériaux, par oxydation chimique ou électrochimique, sous des formes très diverses, y compris de films minces, permettent d'envisager une vaste gamme d'applications

allant des piles rechargeables, des capteurs chimiques et des vitres électrochromiques, jusqu'aux nerfs artificiels.

Les possibilités d'utilisation de polymères conducteurs peuvent être sensiblement étendues par l'incorporation de fines particules métalliques, principalement de métaux nobles ayant une bonne résistance à la corrosion [3].

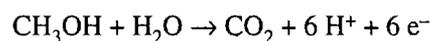
Ainsi, les propriétés électrocatalytiques de la plupart de ces polymères vis-à-vis de l'oxydation anodique de petites molécules organiques sont considérablement améliorées lorsque le film de polymère conducteur contient, *e.g.*, une faible quantité de particules de platine [4]. Nous montrons qu'à la suite de l'incorporation de fines particules de Pt, les films de polypyrrole acquièrent une activité élevée et durable pour l'oxydation du méthanol. L'activité observée dépasse celle du platine massif et également celle du platine dispersé sur d'autres types de supports. Une autre modification intéressante de propriété d'un polymère conducteur sera illustrée par une nette augmentation de la vitesse avec laquelle la polyaniline passe d'un état isolant (réduit) à un état conduc-

teur (oxydé) et *vice versa*. Ces observations indiquent que le temps de réponse de capteurs chimiques ou de dispositifs d'affichage électrochromique, utilisant un film de polyaniline, peut être amélioré grâce à l'incorporation de particules de Pt ou de Pd.

Résultats et discussion

Oxydation du méthanol sur des électrodes en polypyrrole avec platine incorporé

Pour évaluer les propriétés électrocatalytiques des électrodes en polypyrrole/Pt, nous avons choisi l'oxydation anodique du CH_3OH , une réaction qui revêt une considérable importance pratique en vue de son application dans les piles à combustible. L'oxydation électrochimique du CH_3OH , qui conduit principalement à la formation de CO_2



n'est possible qu'en présence de catalyseurs très actifs appartenant au groupe des métaux nobles. Tous ces catalyseurs souffrent cependant d'empoisonnement progressif, attribué généralement à la chimisorption de CO formé, en faible quantité, au cours de la réaction [5]. Nous présentons ici, pour la première fois, la confirmation de l'hypothèse que l'incorporation d'un catalyseur métallique (en l'occurrence le Pt) à l'intérieur d'un polymère conducteur (polypyrrole) permet, dans une large mesure, de prévenir son empoisonnement. La *fig. 1* montre la variation des courants d'oxydation du CH_3OH , au cours d'essais de 12 h, pour des électrodes en platine (film mince) et en polypyrrole contenant des particules de Pt incorporées. Lors de ces essais, le potentiel des électrodes était maintenu constant (potentiostat EGG 273A). L'examen de la *fig. 1* indique clairement que, malgré une charge en platine relativement faible, de l'ordre de 200 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, les électrodes en polypyrrole atteignent des densités de courant jusqu'à 2 ordres de grandeur supérieures à celles obtenues pour le film de Pt. En outre, après une diminution initiale, qui s'étend sur une période de 2 h environ, les courants d'oxydation du CH_3OH sur des électrodes en polypyrrole/Pt se stabilisent (en subsistant seulement de légères fluctuations). Par contre, les courants enregistrés pour les électrodes de Pt, décroissent tout au long des essais. Les différences entre les deux types d'électrodes apparaissent le plus nettement dans des solutions acides (*fig. 1b et c*). Il faut également préciser que le film de polypyrrole (sans Pt) est pratiquement inactif vis à vis de l'oxydation du CH_3OH . Le voltammogramme enregistré

*Correspondance. Dr. J. Augustynski^{a)}

^{a)} Département de Chimie Minérale Analytique et Appliquée
Université de Genève
30, Quai Ernest-Ansermet
CH-1211 Genève 4

^{b)} Institut de Microtechnique
Université de Neuchâtel
2, rue A.-L. Breguet
CH-2000 Neuchâtel

en présence de CH₃OH pour une électrode en polypyrrole (fig. 2a), est identique à celui obtenu pour l'électrode en polypyrrole/Pt dans une solution sans CH₃OH (fig. 2b, tracé en pointillés).

Les résultats décrits ci-dessus indiquent que la voie consistant à disperser (par dépôt électrochimique) les particules d'un catalyseur métallique dans la matrice d'un polymère conducteur, offre une solution possible contre les effets d'empoisonnement de certaines réactions électrochimiques importantes. La viabilité de ce système devrait être prochainement confirmée par des essais de longue durée (s'étendant sur des semaines). On peut également s'attendre à ce que la stabilité physique du catalyseur (c'est-à-dire sa résistance à l'agglomération) soit sensiblement accrue. Il paraît plausible que le mécanisme d'oxydation du CH₃OH (et également celui d'autres molécules organiques similaires) puisse être modifié en raison de l'existence d'un 'triple contact' catalyseur métallique/polymère conducteur/solution. Ainsi, la diminution de l'activité de l'électrode polypyrrole/Pt, observée dans la phase initiale de l'oxydation de CH₃OH, pourrait être liée seulement à la désactivation de la partie du dépôt de Pt se trouvant à la surface du film de polypyrrole, au contact direct de la solution.

Effet de l'incorporation de particules de platine sur la conversion entre la forme isolante et conductrice de polyaniline

Comme dans le cas du polypyrrole, le dépôt de Pt dans le film de polyaniline était précédé d'une période d'immersion dans une solution de H₂PtCl₆ (cf. Partie expérimentale). Pendant ce laps de temps, les anions HSO₄⁻ présents le long des chaînes de la forme oxydée du polymère (et dont le rôle est de compenser les charges positives localisées sur des atomes d'azote), sont partiellement échangés contre les ions HPtCl₆⁻. Après le transfert dans une solution de H₂SO₄, les ions HPtCl₆⁻, adsorbés et/ou incorporés dans le film, sont réduits électrochimiquement formant de fines particules métalliques. De telles particules sont visibles, en tant que points blancs à la surface des fibres de polyaniline, sur l'image obtenue au microscope électronique à balayage (fig. 3).

On aurait pu s'attendre, à première vue, à ce que l'incorporation de particules métalliques conduise à une augmentation de la conductivité électronique du film et que la conversion entre la forme oxydée (conductrice) et la forme réduite (isolante) de la polyaniline soit beaucoup moins nette. Or, les mesures d'impédance réalisées pour des électrodes de polyaniline avec et sans platine, ont montré le contraire; c'est-à-dire un important accroisse-

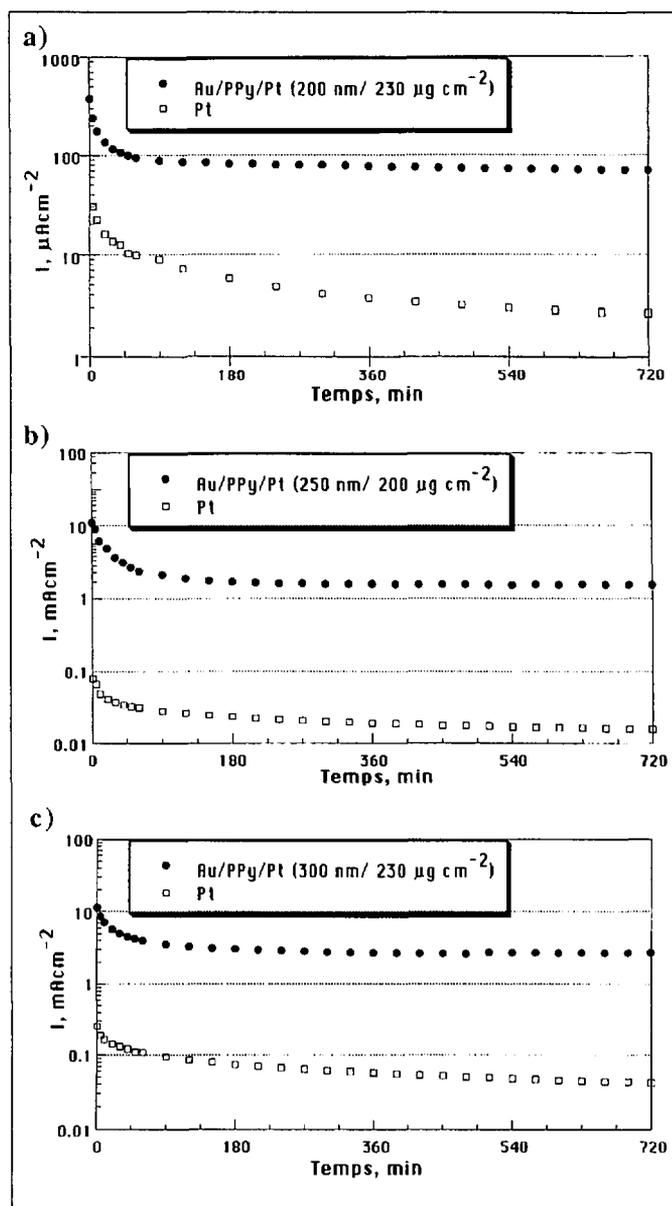


Fig. 1. L'évolution des densités de courant lors de l'oxydation de solutions 1M de CH₃OH, à potentiel contrôlé, sur des électrodes en Pt (film mince) et en polypyrrole contenant du Pt. Les indications entre parenthèses se réfèrent à l'épaisseur du film de polypyrrole et à la quantité de Pt. Température 25°.
 a) Solution 0, 1M de KCl tamponnée avec du tampon phosphate; E = 0,25 V vs. ECS; b) Solution 1M de H₃PO₄; E = 0,5 V; c) Solution 0, 1M de H₂SO₄; E = 0,5 V.

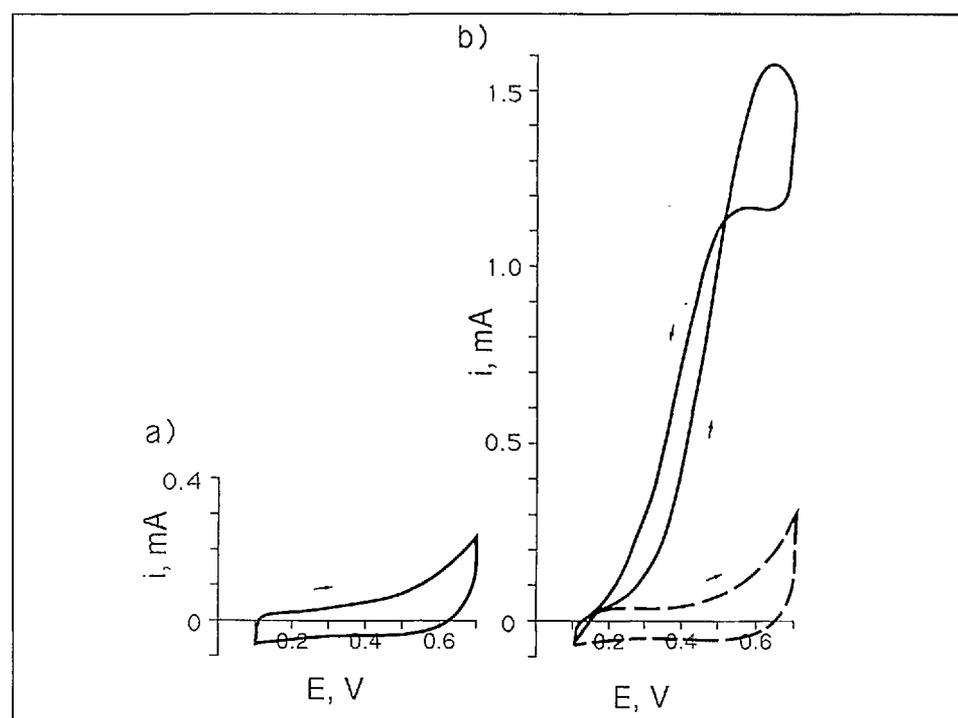


Fig. 2. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution 1M de CH₃OH dans H₃PO₄ 1M pour des électrodes a) en polypyrrole (film de 300 nm d'épaisseur) b) en polypyrrole avec Pt incorporé (200 μg · cm⁻²). La réponse voltammétrique dans H₃PO₄ 1M sans CH₃OH est montrée en pointillés. Température 25°; vitesse de balayage 25 mV · s⁻¹.

ment de la vitesse de transition état conducteur – état isolant et *vice versa* pour des échantillons contenant du Pt. Sur la *fig. 4* est représentée la variation de la résistance des films de polyaniline, seule et modifiée avec du Pt, lors du balayage de potentiel du polymère. La résistance augmente environ dix fois plus vite dans le cas de films contenant des particules de Pt.

Ces résultats montrent des possibilités d'amélioration des caractéristiques de différents dispositifs utilisant la polyaniline et principalement le temps de réponse des

affichages électrochromiques ou des capteurs chimiques. Dans certaines applications, le platine pourra être remplacé par le Pd et, éventuellement, le Ru.

Les effets du dopage de la polyaniline avec des particules de Pt, peuvent s'expliquer si l'on admet que la vitesse de la transition rédox du polymère est déterminée par celle du transfert d'électrons à la frontière entre les régions conductrices et non-conductrices du film [6]. Le transfert électronique y serait facilité par des particules de Pt distribuées le long des fibres de polyaniline.

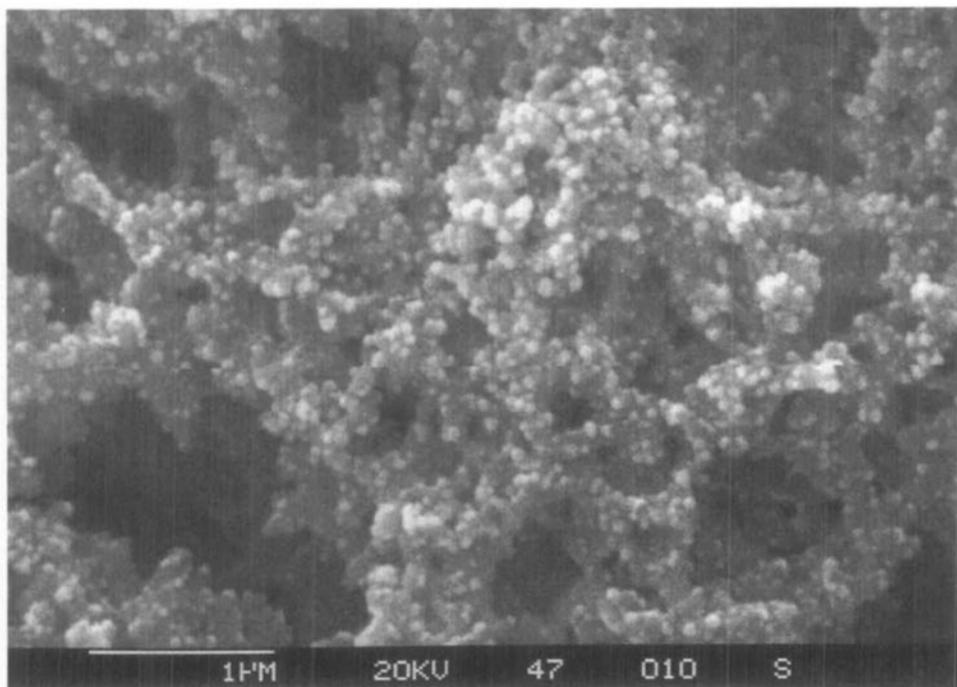


Fig. 3. Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage pour une électrode de polyaniline (ca. 50 µm d'épaisseur) contenant ca. 200 µg de Pt/cm²

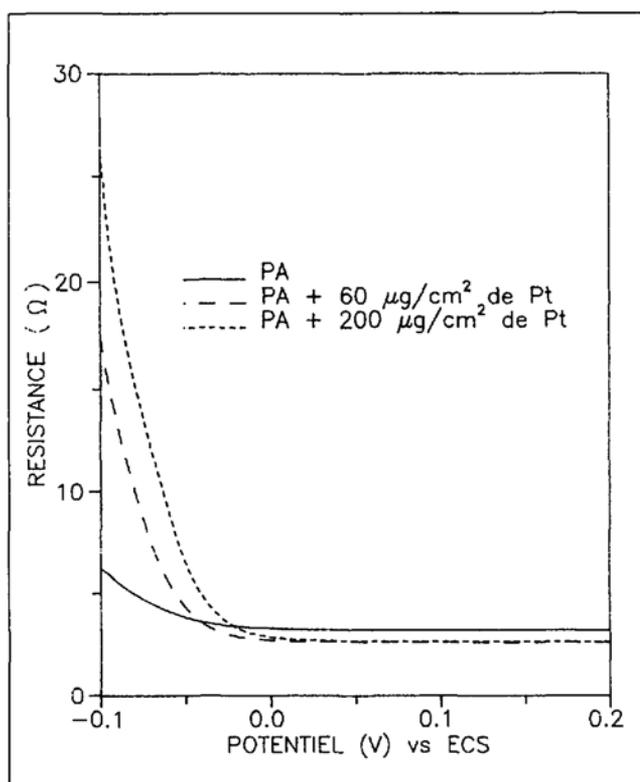


Fig. 4. Variation de la résistance des films de polyaniline (ca. 50 µm d'épaisseur) avec et sans Pt incorporé, mesurée dans H₂SO₄ 1M lors de la transition vers l'état isolant. T = 25°, v = 10 mV · s⁻¹.

Partie expérimentale

Les films de polymères conducteurs sont obtenus par électro-polymérisation, au moyen de la voltammétrie cyclique, sur des électrodes planes en or d'une surface proche de 0,2 cm². Les couches de polypyrrole, d'une épaisseur proche de 300 nm, sont formées dans une soln. 0,1M de KCl contenant 0,1M · dm⁻³ de pyrrole fraîchement distillé. Le potentiel de l'électrode est varié, d'une façon cyclique, à 25 mV · s⁻¹, entre 0,1 V et 0,825 V vs. ECS (électrode au calomel saturé). Les films de polyaniline sont également obtenus par voltammétrie cyclique, à 50 mV · s⁻¹, à partir d'une soln. 2,2M de H₂SO₄ contenant 0,5M · dm⁻³ d'aniline fraîchement distillée. Le potentiel de l'électrode est soumis à un balayage entre -0,18 V et 0,745 V vs. ECS. Les films de polyaniline étudiés sont beaucoup plus épais que ceux de polypyrrole et mesurent environ 50 µm.

Les dépôts électrochimiques des particules de Pt sont réalisés à partir de solns. diluées de H₂PtCl₆. Dans le cas du polypyrrole, le dépôt est effectué à -0,2 V vs. ECS, par impulsion potentiostatique simple ou répétée, après une période de préimmersion de 15 min [7]. Les électrodes de polyaniline sont préalablement exposées à la soln. de H₂PtCl₆, pour permettre l'incorporation d'ions HPtCl₆⁻, et ensuite transférées dans H₂SO₄ 1M en vue de la réduction électrochimique [6] (balayages cycliques du potentiel entre -0,2 V et 0,625 V vs. ECS).

Toutes les solns. ont été préparées à partir des produits de qualité *p.a.* (pour analyse) et d'eau bidistillée. Les mesures ont été effectuées à 25° sous atmosphère d'azote. L'analyseur d'impédance Solartron 1260 associé à l'interface électrochimique Solartron 1286 ont été utilisés pour déterminer l'impédance des films de polyaniline.

Ce projet a été financé par l'Office fédéral de l'énergie.

Reçu le 21 janvier 1992

- [1] *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 88.
- [2] M.K. Kanatzidis, *Chem. Eng. News* **1990**, Dec. 3, 36.
- [3] a) E.W. Paul, A.J. Ricco, M.S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1441; b) K.M. Kost, D.E. Bartak, B. Kazee, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2379.
- [4] a) P. Ocon Esteban, J.-M. Leger, C. Lamy, E. Genies, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 462; b) M. Gholamian, J. Sundaram, A.Q. Contractor, *Langmuir* **1987**, 3, 741; c) M. Gholamian, A.Q. Contractor, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 289, 69.
- [5] R. Parsons, T. Vander Noot, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 257, 9.
- [6] R. Kostecki, M. Ulmann, J. Augustynski, D.J. Strike, M. Koudelka-Hep, *J. Phys. Chem.*, à paraître.
- [7] D.J. Strike, M. Koudelka-Hep, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Appl. Electrochem.* à paraître.