

Electropolymerisation de monomère 3-amino-1,2,4-triazole sur une électrode de cuivre et effet du polymère sur la corrosion de l'électrode en milieu NaCl 3%

S. KERTIT, J. ARIDE

Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux, Ecole Normale Supérieure, B.P. 5118, Rabat, Maroc

A. SRHIRI, A. BEN-BACHIR

Laboratoire d'Electrochimie, Faculté des Sciences, Université Ibn-Tofail, Kénitra, Maroc

K. EL-KACEMI

Laboratoire d'Electrochimie Analytique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc

M. ETMAN

Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale du CNRS, 1 Place A. Briand 92195 Meudon Cédex, France

Received 30 March 1992; revised 12 February 1993

L'électropolymérisation d'un nouveau polymère à partir de 3-amino-triazole (ATA) est réalisée. L'électrolyte support était de l'eau distillée avec un mélange de méthanol et de KOH. Le microscope électronique à balayage (MEB), la voltammétrie cyclique et le chronoampérométrie ont été utilisées pour caractériser le nouveau polymère. Ces mêmes techniques ont été employées pour étudier la nature du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% par suite de la formation du polymère. L'électropolymérisation *in situ* du monomère donne lieu à un polymère isolant. Le traitement thermique du polymère améliore son homogénéité et son adhérence à l'électrode. Un mécanisme de la formation du poly-ATA est proposé. La formation du polymère aboutit à une diminution des courants cathodique et anodique. Les vitesses des réactions de réduction de l'oxygène et de dissolution du cuivre ont été remarquablement diminuées.

The electrochemical polymerization of a new polymer is described. The monomer used was 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) and the supporting medium was distilled water/methyl alcohol containing KOH. Scanning electronic microscopy (SEM), cyclic voltammetry and chronoamperometry were used, to characterize the new polymer. The same techniques were also used to study the nature of corrosion inhibition processes caused by the formation of the polymer on copper in NaCl 3%. The *in-situ* electropolymerization of the monomer gives an insulating polymer. Heat treatment of the polymer improves its homogeneity and adherence to the copper electrode on which it is formed. A mechanism for the formation of the poly-ATA is proposed. The formation of the polymer gives rise to a decrease in both anodic and cathodic currents. The rates of oxygen reduction and copper dissolution reactions are considerably decreased.

1. Introduction

Un effort important a été consacré pendant les dix dernières années pour d'une part, étudier, la formation *in situ* des dépôts de polymères organiques par électropolymérisation à la surface des matériaux, d'autre part, comprendre le mécanisme de formation

et la nature de ces polymères [1,2].

L'étude de la cinétique d'électropolymérisation ainsi que celle de la formation, la croissance et la morphologie des dépôts a fait l'objet de plusieurs travaux [3–5]. Ces dépôts possèdent des propriétés particulièrement intéressantes surtout du point de

vue de l'application: électrochimie analytique, électronique et protection contre la corrosion.

Plusieurs études ont été réalisées afin de préparer des dépôts de polymères résistant à la corrosion. Parmi les monomères utilisés on peut citer: l'aniline [6], le phénol [7], l'orthoaminothiophenol [8] et l'indole [9]; ce qui a conduit à des connaissances fondamentales sur l'électrochimie des dépôts de polymères isolants. Cependant, l'interaction métal-polymère et le comportement électrochimique du métal recouvert de dépôt de polymère en milieu corrosif n'est pas encore élucidé.

Le but de ce travail réside dans la préparation d'un nouveau dépôt de polymère à partir de l'électropolymérisation de 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) et l'étude de sa performance dans la protection contre la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3%.

2. Protocole expérimental

Le montage électrochimique utilisé a été décrit dans un travail antérieur [10]. Une cellule à trois électrodes a été utilisée. L'électrode de travail est constituée d'un disque en cuivre pur de surface 0.70 cm^2 . La contre électrode est en platine de grande surface. A moins que ce soit précisé explicitement, l'électrode de référence est au calomel saturé. La variation du courant au cours des mesures chronoampérométriques est suivie à l'aide d'un ampèremètre.

La préparation de l'état de surface de l'électrode de travail consiste en un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante variant de 200 à 1200, suivie d'un polissage fin par la pâte au diamant. Elle se termine par un lavage à l'acétone et à l'eau distillée et un séchage à l'air chaud.

Le dépôt du polymère est préparé par voltammétrie cyclique ou par chronoampérométrie. Le milieu d'électropolymérisation est constitué de: eau distillée - méthanol (50% en volume); KOH 0.1 M; ATA 0.2 M.

Après la polymérisation, l'échantillon est rincé à l'eau distillée et séché à l'air chaud puis traité thermiquement à 100°C pendant 30 mn(min). L'épaisseur de dépôt du polymère est déterminée par la relation suivante:

$$\delta = \frac{m}{d} \times S$$

où δ est l'épaisseur du dépôt, m la masse de polymère déposé électrochimiquement à la surface de l'échantillon, déterminée par la différence de poids entre l'électrode nue et revêtue du dépôt de polymère, S est l'aire de l'échantillon et d est la densité du polymère supposée égale à 1.

3. Resultats

3.1. Formation du poly-ATA

3.1.1. Voltammétrie cyclique sur électrodes de Cu et Pt.

Les caractéristiques intensité-potential obtenues, à

une vitesse de balayage de 30 mV s^{-1} sur des électrodes de Cu et de Pt en milieu eau distillée: méthanol + KOH 0.1 M avant et après l'addition du monomère 0.2 M sont représentées sur les Figs 1 et 2. L'analyse détaillée de ces figures conduit aux remarques suivantes:

(i) En présence du monomère, les courbes $I-E$ présentent dans la région anodique, un pic qui peut être attribué à l'électrooxydation du produit organique sur Cu ou Pt.

(ii) La valeur du potentiel correspondant au maximum du pic d'oxydation du monomère se situe vers 0.75 V et 1.1 V respectivement dans le cas du Pt et du Cu.

(iii) Sur électrode de Cu, le pic d'oxydation disparaît dès le premier cycle et les courants anodiques diminuent avec le nombre de cycles. Ce résultat indique qu'il y a formation d'un dépôt isolant.

(iv) Sur électrode de platine, on observe le même comportement du ATA. Cependant, un pic d'oxydation apparaît pendant l'aller du deuxième cycle à 0.4 V dont le courant diminue en fonction du nombre de cycles.

(v) Un pic d'oxydation d'intensité beaucoup plus faible que le précédent est observé dans le cas du Cu à -0.24 V dû à la présence de l'ATA en solution. La polarisation à ce potentiel ne conduit pas à une diminution linéaire du courant en fonction du temps; ce phénomène caractérise l'absence de poly-

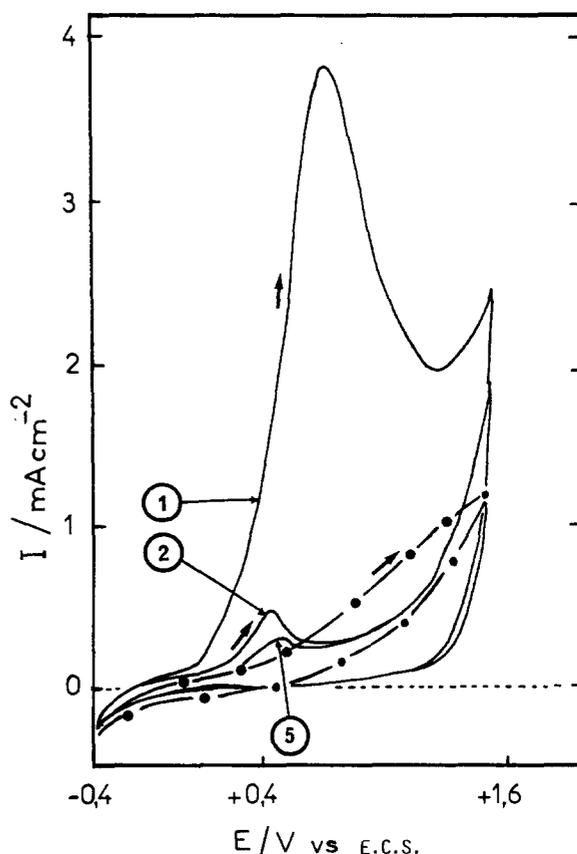


Fig. 1. Caractéristiques intensité-potential d'une électrode de platine en eau distillée avec méthanol (50% en volume) + KOH 0.1 M (●●●) avant addition de ATA; (—) après addition de 0.2 M ATA. 1, 2 et 5 indiquent les numéros de cycle. Vitesse de balayage: 30 mV s^{-1} .

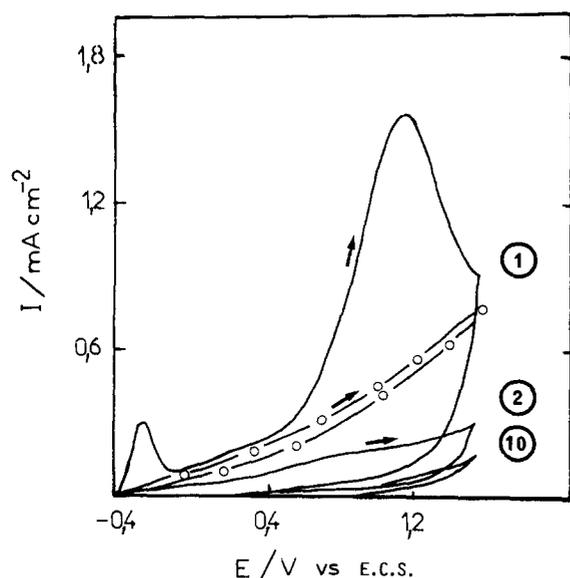


Fig. 2. Courbes intensité-potential d'une électrode de cuivre en milieu eau distillée avec méthanol (50% en volume) + KOH 0.1 M (ooo) avant addition de ATA; (—) après addition de 0.2 M ATA. 1, 2 et 10 indiquent les numéros de cycle. Vitesse de balayage: 30 mV s^{-1} .

mérisation. Mais après une heure d'électrolyse à un potentiel de -0.24 V , on obtient un produit noir réparti d'une façon non uniforme à la surface de l'électrode de Cu.

(vi) L'observation à l'oeil nu des électrodes de Cu et du Pt après les mesures de voltammétrie cyclique montre la présence d'un dépôt de couleur jaunâtre réparti d'une façon uniforme sur la surface des échantillons.

3.1.2. Mesures chronoampérométriques sur électrode de Cu. Les mesures chronoampérométriques (polarisation à potentiel constant) sont effectués à différents potentiels qui se situent avant et après le potentiel d'oxydation du monomère ATA. Les variations du courant d'oxydation en fonction du temps à différents potentiels anodiques (1.0 et 1.5 V) sont illustrés par la Fig. 3.

Pour des potentiels de polarisation entre 1.0 V et 1.5 V le courant diminue en fonction du temps, ce qui montre la formation d'une couche isolante à la surface du Cu. La faible valeur du courant obtenue à la fin de l'électrolyse est due à la grande résistance du film de polymère. L'électrolyse à 1.0 V pendant des temps supérieurs à 60 mn (min) conduit à l'apparition en plus du dépôt du polymère, de points verdâtres à la surface de l'électrode. Après 120 mn (min) d'électrolyse à 1.5 V on obtient à la surface de l'échantillon (électrode de Cu) un dépôt uniforme de couleur jaunâtre.

Le dépôt de poly-ATA obtenu par polarisation à 1.0 et 1.5 V qui résiste (avant et après traitement thermique à 100°C pendant 30 mn (min)) au test de papier scotch et au rinçage dans un bac aux ultrasons, indique une bonne adhérence du film de polymère sur l'électrode. Le dépôt de poly-ATA est insoluble dans les solvants usuels polaires ou non polaires.

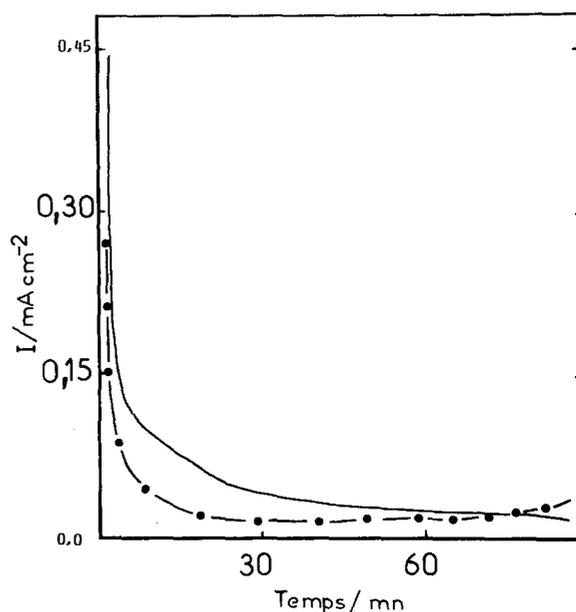


Fig. 3. Courbes chronoampérométriques sur une électrode de Cu en milieu eau distillée-méthanol (50% en volume) + 0.1 M KOH + 0.2 M ATA: (—) 1,5 V; (●●●) 1 V.

3.1.3. Epaisseur du dépôt. L'épaisseur du dépôt de poly-ATA dépend de plusieurs facteurs, à savoir: le potentiel d'électrolyse, le nombre de cycle de voltammétrie, le temps de polarisation et la concentration en monomère. Sa valeur est d'environ $0.5 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$ respectivement pour des temps de polarisation à 1.5 V de 60 mn (min) et 180 mn (min).

3.2. Etude électrochimique de la corrosion

3.2.1. Courbes intensité-potential. Nous avons effectué une étude comparative sur la réponse électrochimique des interfaces Cu nu/NaCl 3% et Cu revêtu de poly-ATA/NaCl 3%. Le dépôt de polymère est obtenu par polarisation à 1.5 V pendant 120 mn (min). Les courbes intensité-potential correspondantes sont obtenues après un maintien préalable au potentiel de corrosion de l'échantillon pendant 30 mn (min). Les réponses cathodiques ou anodiques sur les Figs 4 et 5 sont enregistrées à partir du potentiel de corrosion par variation du potentiel. Le potentiel de corrosion du Cu recouvert de poly-ATA est plus positif que celui du Cu nu. Les valeurs de E_{cor} sont de -0.210 V et -0.160 V respectivement pour le témoin et le Cu revêtu de film de polymère.

Dans la région cathodique (Fig. 4), on constate un palier de courant dans un domaine de potentiel entre -0.7 et -1.1 V dans le cas du Cu nu. Ce palier est dû à la réduction de l'oxygène. Dans le cas du Cu couvert de poly-ATA les courants cathodiques diminuent. Le courant cathodique mesuré à -0.8 V pour le cuivre couvert de dépôt est $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, dans le cas du témoin sa valeur est de $650 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Dans le domaine anodique (Fig. 5), la courbe potentiodynamique du Cu nu peut être divisée en trois parties distinctes:

(i) une partie où le courant anodique augmente jusqu'au potentiel du pic d'intensité de courant maximale,

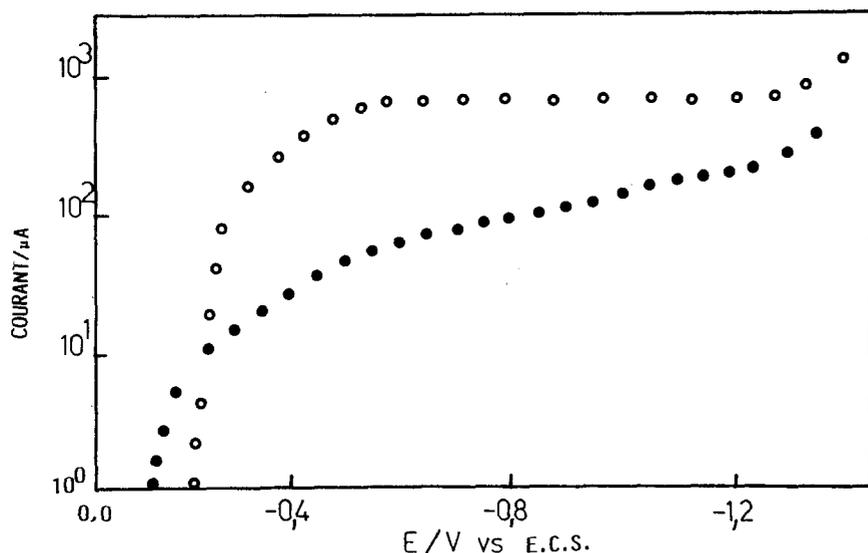


Fig. 4. Courbes intensité-potential de la polarisation cathodique d'une électrode de cuivre nue (ooo) et recouverte de poly-ATA (●●●) en milieu NaCl 3%. Surface de l'électrode = 0.7 cm².

(ii) une deuxième partie qui se situe entre les potentiels du maximum et du minimum de courant, et

(iii) une troisième partie qui commence à partir du potentiel du pic d'intensité minimale.

Avec du Cu couvert de poly-ATA, la courbe anodique présente la même allure que celle du témoin. On retrouve donc les trois domaines de potentiels mais avec une intensité de courant anodique très réduite. Ainsi, à 0 V la valeur de la densité de courant sur l'électrode de cuivre avec poly-ATA (150 μA cm⁻²) est 100 fois moins importante que celle obtenue avec du Cu nu (15 mA cm⁻²).

La résistance de polarisation (R_p) d'une électrode

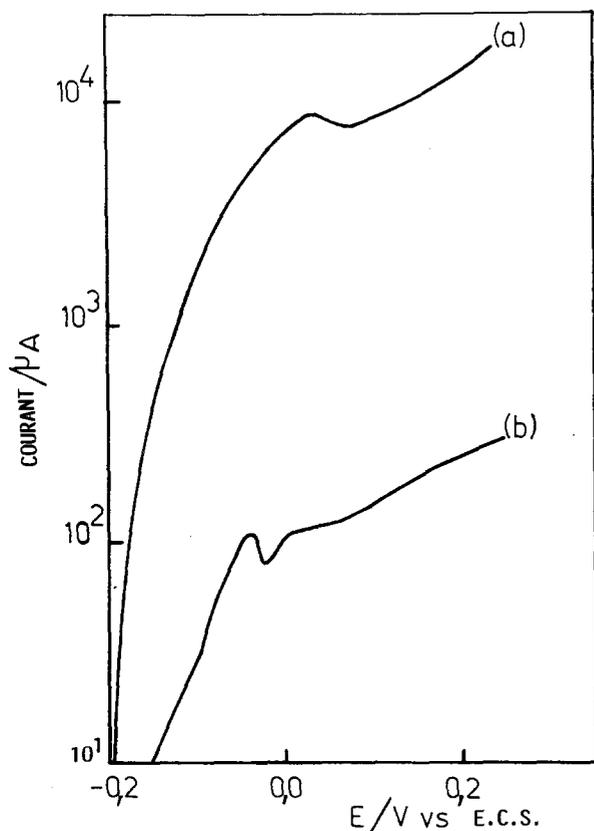


Fig. 5. Courbes intensité-potential de la polarisation anodique d'une électrode de cuivre nue (a) et recouverte de poly-ATA (b) en milieu NaCl 3%. Surface de l'électrode = 0.7 cm².

est égale à la pente de la courbe intensité-potential à plus ou moins 10 mV, par rapport au potentiel de corrosion. Ses valeurs sont de 300 et 9000 Ω cm² respectivement pour le Cu nu et le Cu revêtu de poly-ATA.

3.2.2. Performances de tenue de corrosion du film de poly-ATA avec le temps d'immersion.

(a) Evaluation de R_p et de E_{cor}

La variation de R_p et de E_{cor} du Cu revêtu avec du poly-ATA préparé par polarisation anodique à 1.5 V pendant 120 mn (min), en fonction de la durée d'immersion dans NaCl 3% aéré est illustrée dans les Figs 6 et 7.

L'allure de la courbe $\log R_p = f(t)$ représentée sur la Fig. 6 montre deux domaines distincts: le premier domaine correspond à la diminution de R_p jusqu'à une valeur minimale de 3000 Ω cm², pour une durée d'immersion de 4 h, et le second domaine apparaît après 4 h d'immersion où R_p augmente.

Notons que R_p reste supérieure à la résistance de polarisation R_p avec le Cu nu (300 Ω cm²).

Le potentiel de corrosion, après un déplacement immédiat et pendant 90 mn (min) vers des valeurs plus cathodiques, change de nouveau vers les valeurs nobles (voir Fig. 7). Un comportement similaire a été déjà signalé par Deslouis *et al.* [11] dans le cas du cuivre nu en milieu NaCl 0.5 M. Ces auteurs ont attribué l'augmentation de E_{cor} vers les valeurs nobles pour des temps d'immersion long, par le fait qu'il y a formation de produits de corrosion à la surface de l'échantillon.

4. Discussion et conclusion

L'étude du comportement électrochimique du composé organique ATA dans le milieu eau distillée-méthanol/KOH 0.1 M sur électrodes de cuivre et de platine montre que l'oxydation anodique de ce composé conduit à la formation d'un dépôt de polymère homogène, isolant et adhérent à la surface. Le potentiel du maximum du pic d'oxydation du composé

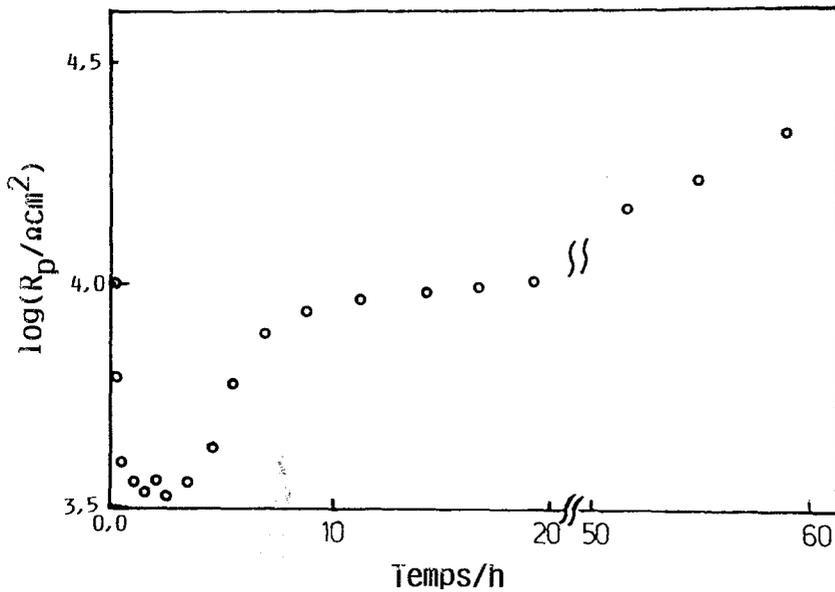
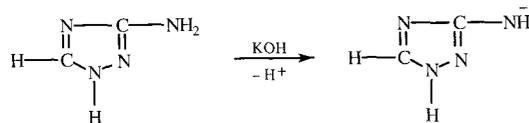


Fig. 6. Variation en fonction du temps d'immersion, de la résistance de polarisation, R_p (Ωcm^2), d'une électrode de Cu recouverte par poly-ATA en milieu NaCl 3%.

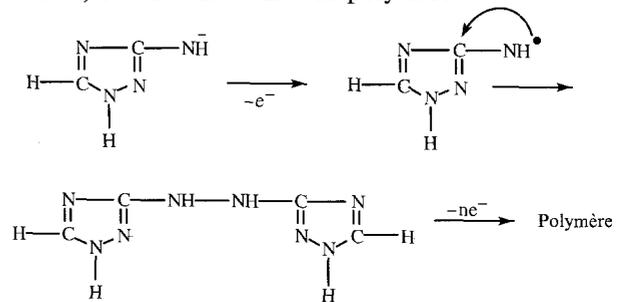
organique étudié dépend de la nature du métal utilisé comme support d'électropolymérisation. L'épaisseur maximale du dépôt formé par voltammétrie cyclique ou par polarisation anodique à 1.5 V est de 2 μm .

L'étude comparative du comportement électrochimique des composés ATA et le 1,2,4-triazole sur une électrode de cuivre (Fig. 8) montre que cette électrode ne subit aucune oxydation anodique contrairement au composé ATA. La seule différence entre les deux composés organiques du point de vue structure moléculaire est la présence de la fonction amine $-\text{NH}_2$ dans ATA. L'électropolymérisation de ce dernier est donc basée sur le groupement amino. En effet, on suggère que l'oxydation de l'ATA se fait par déprotonation de la fonction $-\text{NH}_2$ en milieu basique comme dans le case de l'aniline [6] et on obtient ainsi l'anion suivant:



3-amino-1,2,4-triazole-(ATA)

L'anion formé subit une oxydation électrochimique *in situ* à la surface de l'électrode métallique conduisant à la formation du radical libre et par oxydation successives, on obtient un film de polymère:



La vérification expérimentale de ce mécanisme, par analyse du dépôt de poly-ATA en utilisant les méthodes spectroscopiques XPS et IR, est en cours d'étude.

Les dépôts de poly-ATA présentent des propriétés intéressantes comme l'homogénéité, l'adhérence, ce qui nous a amené à examiner leur résistance à la corrosion en milieu NaCl 3% et leur faculté de protéger le cuivre contre la corrosion.

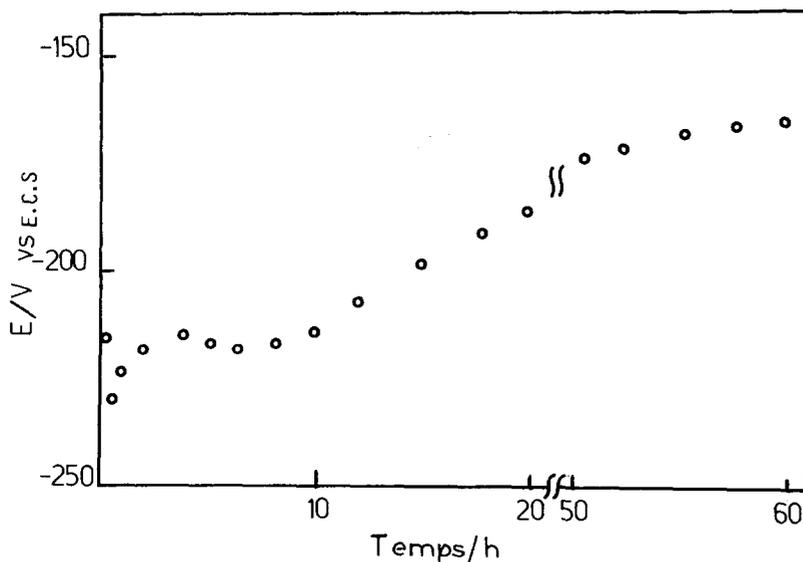


Fig. 7. Variation, en fonction du temps d'immersion du potentiel de corrosion, E_{cor} , d'une électrode de cuivre recouverte par du poly-ATA en milieu NaCl 3%.

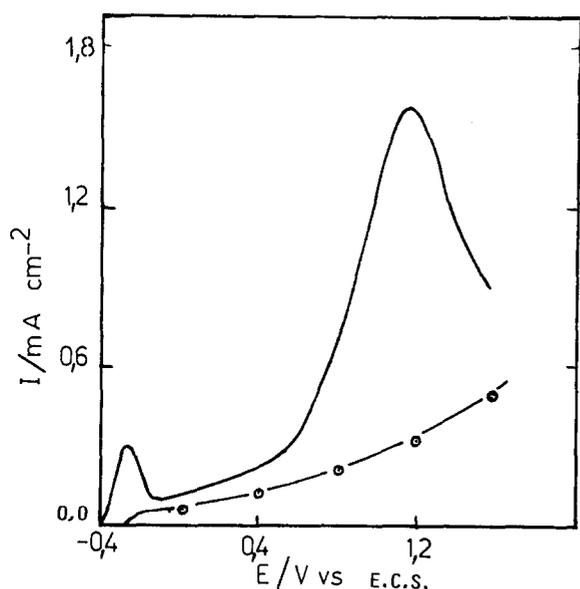


Fig. 8. Comportement électrochimique de ATA 0.2M (—) et de triazole 0.2M (○—○) sur une électrode de cuivre en milieu méthanolique: eau distillée-méthanol (50% en volume)/KOH 0.1M.

L'étude électrochimique de corrosion de Cu nu et de Cu couvert de poly-ATA montre que ce dernier conduit à une augmentation de la résistance de polarisation et à une diminution très nette des courants cathodiques et anodiques. Ce phénomène est attribué à une inhibition à la fois de la réaction de réduction de l'oxygène et de la réaction de dissolution du Cu. L'allure des courbes anodiques avant et après la formation du dépôt de polymère est la même; elle montre que le poly-ATA agit par réduction de l'aire active de la surface du Cu sans modification du mécanisme de dissolution du métal.

De nombreux travaux [12–14] ont attribué la première partie de la courbe anodique du Cu en milieu NaCl 3% à la dissolution du Cu en CuCl_2 et la deuxième partie à la formation de CuCl . La troisième partie correspond à la formation de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

La méthode de spectroscopie d'impédance est souvent utilisée pour caractériser les qualités protectrices des dépôts sur les métaux [15–20]. L'étude de la performance de tenue à la corrosion du film de polymère étudié en fonction de la durée d'immersion dans NaCl 3% montre que R_p et E_{cor} du Cu revêtu par le poly-ATA diminuent dès les premières heures d'immersion. Ce résultat peut être expliqué par une dégradation de la résistance à la corrosion du dépôt de poly-ATA. Cette dégradation peut être attribuée à plusieurs facteurs:

(i) présence ou création des pores dans le film de poly-ATA lorsque ce dernier prend contact avec une solution corrosive.

(ii) affaiblissement des liaisons interfaciales entre le polymère et le Cu,

(iii) pénétration de l'oxygène, Na^+ et Cl^- dans les pores du polymère ou à l'interface métal-polymère,

(iv) hydratation de polymère ...

Remerciements

Les auteurs expriment leurs vifs remerciements à Monsieur Max Costa, Directeur du LEI, pour l'accueil de Monsieur S. Kertit du 1^{er} Octobre au 31 Décembre 1991. Les critiques constructives de A. Tadjeddine et l'aide technique de Madame A. Boutry et le soin entrepris par Madame Y. Rodier pour réaliser ce texte sont très appréciés.

Bibliographie

- [1] G. Mengoli, *Adv. Polym. Sci.* **33** (1979) 1.
- [2] C. Barbero, J. J. Silber and L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* **263** (1989) 333.
- [3] P. Mourcel, M. C. Pham, P. C. Lacaze and J. E. Dubois, *ibid.* **145** (1983) 467.
- [4] G. Tourillon and F. Garnier, *ibid.* **135** (1982) 173.
- [5] P. Chardrasekhar and R. W. Gulbs, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 1337.
- [6] G. Mengoli, M. T. Munari, P. Bianco and M. M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* **26** (1981) 4247.
- [7] G. Mengoli and M. M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 643c.
- [8] S. Daolio, G. Mengoli, M. M. Musiani and P. Bianco, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1405.
- [9] M. S. Schimeisen and F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* **19** (1989) 401.
- [10] S. Kertit, J. Aride, A. Ben-Bachir, A. Srhiri, A. Elkholy and M. Etman, *ibid.* **19** (1989) 83.
- [11] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli and M. M. Musiani, *ibid.* **18** (1988) 374.
- [12] A. L. Bacarella and J. C. Griess, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 459.
- [13] B. Tribollet and J. Newman, *ibid.* **131** (1984) 2780.
- [14] B. Miller and M. I. Bellavance, *ibid.* **119** (1972) 1510.
- [15] A. Bonnel, M. Duprat, F. Dabosi, J. Durant and L. Cot, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 711.
- [16] J. Hubrech, J. Verrecken and M. Piens, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2015.
- [17] J. F. McIntyre and H. Leidheuser, Jr, *ibid.* **133** (1986) 43.
- [18] G. W. Walter, *J. Electroanal. Chem.* **118** (1981) 259.
- [19] F. Mansfeld, M. W. Kending and S. Tsai, *Corrosion* **38** (1982) 478.
- [20] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti, *Surf. Technol.* **4** (1976) 237.