



UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI
BORDJ BOU ARRERIDJ

Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Licence

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME:

POLYMERES CONDUCTEURS

Préparé par :

- Mezhoud Fatiha
- Chelbabi Imane

Soutenu le: 23/06/2013

Devant le jury :

- ✓ Président: Me H.Kebiche.
- ✓ Rapporteur: Mr F.Tennah.
- ✓ Examineur: Mr N.Chellali.
- ✓ Examineur: Me K.Berdjane.

Université de BBA.
Université de BBA.
Université de BBA.
Université de BBA.

Année Universitaire: 2012-2013

REMERCIEMENTS

Nous remercier, tout d'abord, ALLAH, le tout puissant, de m'avoir aidé à achever ce modeste travail.

Et nous exprimons en premier lieu le professeur tennah directeur de mémoire, pour leur encadrement et leurs conseils.

Nous sommes Très Honoré De Vous avoir comme président du Jury de notre mémoire.

Nous vous remercions pour la gentillesse et la spontanéité avec Lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail.

Merci enfin au lecteur qui par essence justifie la rédaction de ce document.

Mezhoud fatiha

Chelbabi Imane

Dédicace

A ma chère famille

Pour les deux personnes qui, mon entouré par un grand amour, et m'encouragé jusqu'au bout du chemin, qui n'ont plus hésité de sacrifier leur temps et leur moyens pour me rendre tous les conditions de travail faciles, pour les deux personnes qui j'aime énormément mama

AMRIA e papa Abd Hamid

*A mes chères sœurs qui me remontent le moral quand je me fatigue. Zizi et Ikram,
HORJA et KARIMA, qui je l'estime beaucoup*

*A mes frères, CHARIF qui ma toujours aider dans les moment difficiles , AMAR,
FARID NASSREDINE et leur fammes*

*A tous mes neveux et nièces ISLAM SAEDA ADAM MARWA AMINO et
IYAD qui je les adores sans exception*

*Tous mes ONCLES et TANTES, COUSIN Surtout BACHIRE ET SA FAMILLE sans
oublier oncle FARHATE et tante CHAFIAA ET mon chère MARI KARIM et tes sœurs*

*A tous mes chères amies HANANE SAMAH ADILA WAFI MOUNA MIYADA
MEBARKA IMANE et son Bébé.*

A mes amies et camarades sans exception

A toutes les personnes qui ont participé, de loin ou de près, à la réalisation du présent travail.

FATIHA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes chères parents pour les grands Sacrifices

qu'il on en duré pour faire de moi ce qui je suis

*A celle qui a tracé mon chemin par ces conseils, je dirais que la vie mérite d'être Partagée
ensemble*

*A mon chère mari WALID et mon petit bédé MOUHAMD et ses parents et ses frères et
ses Sœurs et ses enfants.*

A mes chères soeurs et mes frères

A tous mes ONCLES et TANTES, COUSINS et COUSINES

A mes amies et camarades sans exception

A tous qui me sens chère.

IMANE

Résumé

Dans ce présent travail nous avons présenté une recherche bibliographique sur les polymères conducteurs intrinsèques. Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3 \text{ S/cm}$) pour le polynitrure de soufre $[(-\text{S}=\text{N}-)_x]$. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa ont découverts une conductivité électrique du polyacétylène dopé et leurs travaux ont été récompensés par le prix Nobel 2000.

Notre travail a porté sur des généralités sur les polymères conducteurs intrinsèques après avoir rappelé la définition d'un polymère organique conducteur nous reprenons la théorie de la conduction dans les polymères, un bref aperçu concernant les méthodes de synthèse chimique et électrochimique d'un polymère, ainsi que la notion de dopage et on termine par des méthodes de caractérisations très courantes et quelques applications possibles ou déjà mises en œuvre. Cette étude nous l'avons appliquée sur le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline.

Mots Clés: polymère conducteur intrinsèques, Polyaniline, Polythiophène, polypyrrole, dopage, synthèse chimique, synthèse électrochimique,

Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I LES POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES (PCI)	
I.1. UN PEU D’HISTOIRE SUR LES POLYMERES.....	2
I.2. DEFINITION D’UN POLYMERE.....	3
I.3. LES POLYMERES CONDUCTEURS.....	4
I.4. TYPES DE POLYMERES CONDUCTEURS.....	5
I.4.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	5
I.4.2. Polymères conducteurs ioniques.....	5
I.4.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	6
I.5. THEORIE DE LA CONDUCTION DANS LES PCI.....	6
I.5.1. Conductivité.....	6
I.5.2. Mécanisme de la conduction.....	7
I.5.3. Modèle des bandes d’énergie.....	10
I.5.4. Porteurs de charge.....	11
I.6. SYNTHESE DES PCI.....	13
I.6.1. Synthèse par voie chimique.....	13
I.6.2. Synthèse par voie électrochimique.....	13
I.7. DOPAGE DES PCI.....	16
I.8. CARACTERISATIONS DES PCI.....	18
I.8.1. Spectroscopie infrarouge.....	19
I.8.2. Spectroscopie UV–visible.....	19
I.8.3. Voltammétrie cyclique.....	20
I.9. APPLICATIONS DES PCI.....	21
I.9.1. Stockage de l’énergie (batteries, piles rechargeables).....	21
I.9.2. Lutte anti-corrosion.....	21
I.9.3. Matériaux absorbant les microondes.....	22
I.9.4. Electrochromisme.....	22

I.9.5. Capteurs chimiques et biomédicaux.....	22
I.9.6. Détecteurs d'explosifs ultrasensibles.....	22
CHAPITRE II LE POLYPYRROLE	
II.1. LE PYRROLE.....	23
II.2. LE POLYPYRROLE.....	24
II.3. SYNTHÈSE DU POLYPYRROLE	25
II.3.1. Synthèse chimique.....	25
II.3.2. Synthèse électrochimique.....	26
II.3.3. Mécanisme d'électropolymérisation.....	27
II.4. DOPAGE DU POLYPYRROLE.....	28
II.5. CARACTERISATIONS DU POLYPYRROLE	30
II.5.1. Spectroscopie infrarouge (IRT).....	31
II.5.2. Spectroscopie UV-Visible.....	32
II.5.3. Voltammétrie cyclique	32
II.6. APPLICATIONS DU POLYPYRROLE.....	32
II.6.1 Electrochromisme : Afficheurs électrochromes (écrans plats, OLED).....	33
II.6.2. Protection des métaux contre la corrosion.....	35
CHAPITRE III LE POLYTHIOPHENE	
III.1. LE THIOPHENE.....	36
III.2. LE POLYTHIOPHENE.....	36
III.3. SYNTHÈSE DU POLYTHIOPHENE.....	38
III.3.1. Synthèse chimique.....	39
III.3.2. Synthèse électrochimique.....	42
III.3.3. Mécanisme d'électropolymérisation.....	42
III.4. DOPAGE DE POLYTHIOPHENE.....	43
III.5. CARACTERISATIONS DU POLYTHIOPHENE	45
III.5.1. Spectrophotométrie IR.....	45
III.5.2. Spectrophotométrie UV-Visible	45
III.5.3. Voltammétrie cyclique	46
III.6. APPLICATIONS DU POLYTHIOPHENE.....	48
III.6.1 Electrochromisme : afficheurs électrochromes (écrans plats, OLED)	48
III.6.2 Stockage de l'énergie.....	49
III.6.3 Application antistatique.....	50
CHAPITRE IV LA POLYANILINE	
IV.1. L'ANILINE	51

IV.2. LA POLYANILINE.....	51
IV.3. SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE	53
IV.3.1. Synthèse chimique	54
IV.3.2. Synthèse électrochimique	55
IV.3.3. Mécanisme d'électropolymérisation.....	55
IV.4. DOPAGE DE LA POLYANILINE	57
IV.5. CARACTERISATIONS DE LA POLYANILINE	58
IV.5.1. Spectroscopie FTIR.....	58
IV.5.2. Spectrophotométrie UV-visible.....	59
IV.5.3. Voltammétrie cyclique.....	61
IV.6. APPLICATIONS DE LA POLYANILINE.....	62
IV.6.1. Stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)	63
IV.6.2 Electrochromisme : afficheurs électrochromes (écrans plats, OLED).....	64
Conclusion Générale	65
Bibliographie	

Abréviations

PANi : Polyaniline

PPy : Polypyrrole

PCEx : Polymères conducteurs extrinsèques

Pt : polythiophène

PPP : le polyparaphénylène

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

Eg : Energie du gap

HOMO: Bande de valence

LUMO: Bande de conduction

p : Positif

n : Négatif

LEB : Leucoéméraldine base

PB : Pernigraniline base

EB : Emeraldine base

ES : Emeraldine sel

PNB : Pernigraniline base

PSA : Persulfate d'ammonium

σ : Conductivité électrique

PPV : polyparaphénylène vinylite

OLED: Organic Light Emitting Diodes:

Liste des figures

Figure I-1: Exemple de quelques polymères conducteurs	5
Figure I-2 : évolution de la conductivité électrique de polymères conjugués sous dopage	7
Figure I-3 : les orbitales σ et π d'une molécule d'éthylène.....	8
Figure I-4 : Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système conjugué.....	9
Figure I-5 : Structure des bandes.....	10
Figure I-6 : Niveaux d'énergie des orbitaux π/π^* dans un monomère et son polymère conducteur.....	11
Figure I-7: Porteurs de charge dans le polypyrrole: (a) polaron, (b) bipolaron[19].....	12
Figure I-8 : schématisation de la synthèse chimique d'un polymère conducteur.....	14
Figure I-9 : Schéma de cellule électrochimique courante.....	15
Figure I-10 : Représentation schématique du type de dopage (p) et (n).....	16
Figure I-11: Principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau.....	19
Figure I-12 : Courbe de voltamétrie cyclique pour un couple redox réversible.....	19
Figure I -1: Formule chimique du pyrrole.....	23
Figure II-2: Structure du polypyrrole.....	23
Figure II-3: Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid.....	24
Figure II-4: deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique	25
Figure II-5 : réaction globale d'électropolymérisation du pyrrole.....	26
Figure II-6 : Mécanisme de d'électropolymérisation du pyrrole.....	27
Figure II-7 : Polypyrrole dopé ($x = 0,25$).....	28
Figure II-8 : Processus réversible dopage-dédopage redox dans le polypyrrole.....	28
FIGURE II-9 : Spectre IR du polypyrrole-FeCl ₃	29
Figure II-10 : Spectre UV-Visible du polypyrrole[39].....	30
Figure II-11: Courbe de voltammétrie cyclique d un film depolypyrrole.....	30
Figure II-12 : structure d'une OLED.....	33
Figure II-13 : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	34
Figure III-1 : Structure de thiophène.....	35
Figure III-2 : Structure de polythiophène.....	36
Figure III-3 : Influence de la conjugaison sur le potentiel de polymérisation.....	36
Figure III-4 : Représentation des couplages possibles durant la polymérisation de polythiophènes substitués.....	38

Figure III-5 : Méthode Mc Cullough pour la synthèse d'un organomagnésien sélectif, permettant l'obtention d'un polymère régulier [45].....	39
Figure III-6 : Mécanisme d'électropolymérisation du polythiophène[48].....	42
Figure III-7 : Processus réversible dopage-dédopage redox dans le polythiophène.....	43
Figure III-8 : Spectre FTIR de polythiophène	43
Figure III-9 : Spectre UV-Visible d'un polythiophène.....	45
Figure III-10 : Courbe de voltamétrie cyclique de polybithiophène à différentes vitesses de balayage.....	46
Figure III-11 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	47
Figure III-12 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible	47
Figure III-13 : Panneau solaire photovoltaïque.....	48
Figure III-14 : représent generic construction de batterie, electroactive polymere peut utiliser cathode ou anode[50].....	49
Figure III-15 : revêtement antistatique dans les tubes cathodiques CRT contre la poussière.....	49
Figure IV-1 : La formule de la monomère aniline est C_6H_7N [10]	50
figure IV-2 : La formule de polyaniline.....	51
Figure IV-3 : Les différentes structures de la polyaniline (PANi) [42]	52
Figure IV-4 : Schéma d'une synthèse chimique de la polyaniline.....	54
Figure IV-5 : Mécanisme de polymérisation de l'aniline, proposée par Wei et al.....	56
Figure IV-6 : Dopage protonique de la polyaniline (Émeraude base).....	57
Figure IV-7 : Spectres IR de la PANI sel et base.....	58
Figure IV-8. a : Spectre UV-Visible de la PANI-ES.....	59
Figure IV-8. b : Spectre UV-Visible de la PANI-EB.....	60
Figure IV-8.c : Courbe spectroélectrochimique de la polyaniline.....	60
Figure IV-9 : Courbe de voltamétrie cyclique de la polyaniline.....	61
Figure IV-10 : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone	62
Figure IV-11 : Schéma d'un composant électrochromique.....	63

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Dates importantes dans l'histoire des polymères.....[03]

Tableau III-1 : Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PTh.....[45]

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, les matériaux polymères occupent une place importante dans la vie tous les jours. Bien qu'ils soient isolants, les polymères peuvent sous certaines conditions, présenter des propriétés électroniques et optiques remarquables.

Le développement des polymères organiques conducteurs à partir de molécules aromatiques a connu un large essor depuis la découverte dans les années 70 d'une conduction dans le polyacétylène dopé par l'iode [1]. Depuis une trentaine d'années, les chercheurs chimistes et physiciens continuent dans leurs travaux, à vouloir améliorer la solubilité de ces nouveaux matériaux en additionnant des chaînes alkyles, leurs propriétés opto-électroniques, leur gap de façon à le rendre le plus petit possible et améliorer ainsi leur conductivité.

Le présent travail est un début de contribution à ce nouvel axe de recherche. Ainsi, le premier chapitre est très général. Après avoir rappelé la définition d'un polymère organique conducteur nous reprenons la théorie de la conduction dans les polymères, un bref aperçu concernant les méthodes de synthèse chimique et électrochimique d'un polymère, ainsi que la notion de dopage. Ce chapitre se termine par des méthodes de caractérisations très courantes et quelques applications possibles ou déjà mises en œuvre

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à l'étude de polypyrrole, la conductivité, la synthèse par voie chimique et électrochimique, ses propriétés et caractérisations et enfin quelques applications du polypyrrole.

Dans le troisième chapitre l'étude porte sur le polythiophène et dans le quatrième chapitre l'étude porte sur la polyaniline et nous terminons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I:
Les Polymères
Conducteurs
Intrinsèques (PCI)

CHAPITRE I**LES POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES (PCI)****I.1. UN PEU D'HISTOIRE SUR LES POLYMERES**

Le développement industriel des polymères commença avec la fabrication du nitrate de cellulose (1833) et la synthèse de la première matière plastique : le « celluloïd » en 1865. A la fin de XIX^{ème} siècle, de nouvelles substances, telle que la « bakélite » (Baekeland, 1909), furent obtenues à partir des goudrons d'huile et des produits de pyrolyse du bois.

Jusqu'en 1920, les polymères furent considérés comme des agglomérats de petites molécules liées entre elles par des liaisons faibles. En 1922, cette hypothèse fut contredite par Staudinger (prix Nobel 1953), le père de la chimie des hauts polymères et le créateur du mot « macromolécule », qui affirma que ces liaisons sont covalentes. Carothers confirma ces résultats en 1926, avec la synthèse des polyamides (nylon 6.6). Ainsi, fut naitre « la chimie macromoléculaire ». Les recherches se poursuivirent après, tantôt pour développer les théories (Flory et Huggins, 1942), tantôt pour développer de nouvelles méthodes de synthèse (Ziegler et natta, Chauvin, Schrock et Grubbs, etc.) (Tableau 1).

Aujourd'hui, l'accent est mis sur le développement de nouvelles techniques de polymérisation en vue d'obtenir des polymères d'architecture variée et de structure bien définie. De plus les polymères biodégradables ou issus de la biomasse sont en plus utilisés pour certaines applications [1].

I.2. DEFINITION D'UN POLYMERE

Le mot polymère vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. Un polymère est un composé de masse moléculaire élevée formé à partir de petites molécules appelées monomères. Leur nombre peut varier de 100 à 100 000 unités. Les propriétés d'un polymère ne varient pas si l'on fait varier ce nombre, en plus ou en moins, de quelques unités [2,3].

Une oligomère est aussi constituée à partir de molécules de monomères mais en nombre restreint, de 4 à 15 unités. A la différence du polymère, le retrait ou l'addition d'unités monomériques fait varier ses propriétés. Les monomères sont les composés de base des polymères.

Tableau 01 : Dates importantes dans l'histoire des polymères. [1]

1770	Priestley utilise le mot gomme (caoutchouc ou rubber) pour la matière qui efface le crayon
1806	Gough (GB) expérimente l'élasticité du caoutchouc naturel
1838	Regnault (France) polymérise le vinylidène à l'aide de la lumière du soleil
1839	Goodyear (USA), Macintosh et Hancock (GB) réalisent la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1860	Réalisation de moules avec du shellac et de la gutta-percha.
1868	Hyatt réalise des articles moulés en nitrate de cellulose (celluloïd).
1907	Baekeland (USA) réalise des résines formol phénol.
1910	premier procédé de fabrication de rayonne (soi artificielle) aux USA.
1884-1919	Fisher (Allemagne) établit les formules de plusieurs sucres et protéines.
1914-1918	Les polymères apparaissent dans l'aviation.
1920	Staudinger (Allemagne) avance la notion de macromolécule.
1927	Polyvinyle chlorure ou PVC.
1929	Carothers (USA) synthétise et caractérise des polymères de condensation.
1931	Polyméthacrylates et caoutchouc synthétique appelé néoprène.
1937	Polystyrène (styrène-butadiène dans le buna S).
1938	Nylon 66.
1941	Production industrielle de polyéthylène en Grande-Bretagne.
1942-1945	Polyester insaturé, silicones, polyuréthanes, polyamide 6.
1947-1948	Epoxy, ABS.
1950-1957	Polyesters, Mousses polyuréthane, Polyéthylènes linéaires, Polypropylènes, Polycarbonates.
1960 ...	Polycyanoacrylates, polysulfones, polyamides, polyimides, etc., mise en œuvre de Techniques modernes de mesure (GPC, DSC).
1970 ...	Polyacrylates, polyphosphazènes, polynorbornènes, PBT, ... etc.
1980 ...	Polysilanes, polymères à cristaux liquides, fibres très résistantes, polyéther éther Cétone ou PEEK, polymères conducteurs, etc.

Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogènes, d'oxygène, d'azote plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons

covalentes. Le nombre moyen de monomère dans les macromolécules d'un polymère représente le degré de polymérisations.

Le monomère ou encore la mère est la molécule de base qui a la propriété d'être très réactive avec elle –même parce qu'elle possède soit une double liaison (alcène, dialcène, etc.), soit un groupe fonctionnel double (diacide, diamine, dialcool, disocyanate, etc., ou encore acide-amine, acide-alcool, etc.) [4].

I.3. LES POLYMERES CONDUCTEURS

Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3 \text{S/cm}$) pour le polynitrure de soufre $[(-\text{S}=\text{N}-) \text{X}]$ [5]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa[6,7] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène en effectuant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur : c'est le phénomène de dopage. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel en 2000.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylène, les polypyrrole, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinylyles de para-phényle (PVPP) illustrés sur la figure(I-1)[8].

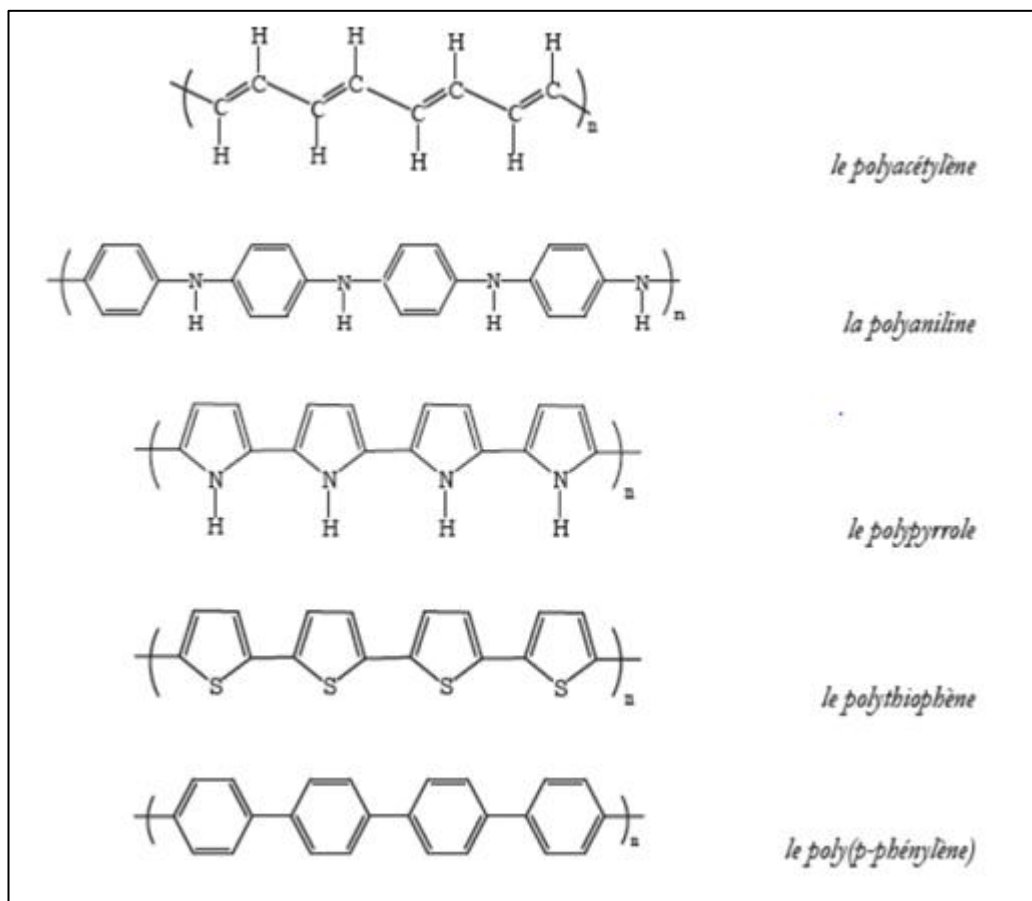


Figure I. 1: Exemple de quelques polymères conducteurs.

I.4. TYPES DE POLYMERES CONDUCTEURS

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués.

I.4.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés et dans les protections anticorrosion.

I.4.2. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les

années 80. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible.

I.4.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaro-ionique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités.

Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents. Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base.[9].

I.5. THEORIE DE LA CONDUCTION DANS LES PCI

I.5.1. Conductivité

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité.

Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les métaux (comme le cuivre ou l'aluminium) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres » et les solutions d'électrolytes (ayant des ions en solution). Pour ces dernières, la valeur de la conductivité dépend de la nature des ions présents dans la solution et de leurs concentrations. La conductivité d'une solution peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre.

Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière, etc. Ces propriétés sont de plus en plus mises à profit pour réaliser des capteurs. (Figure : I-2)

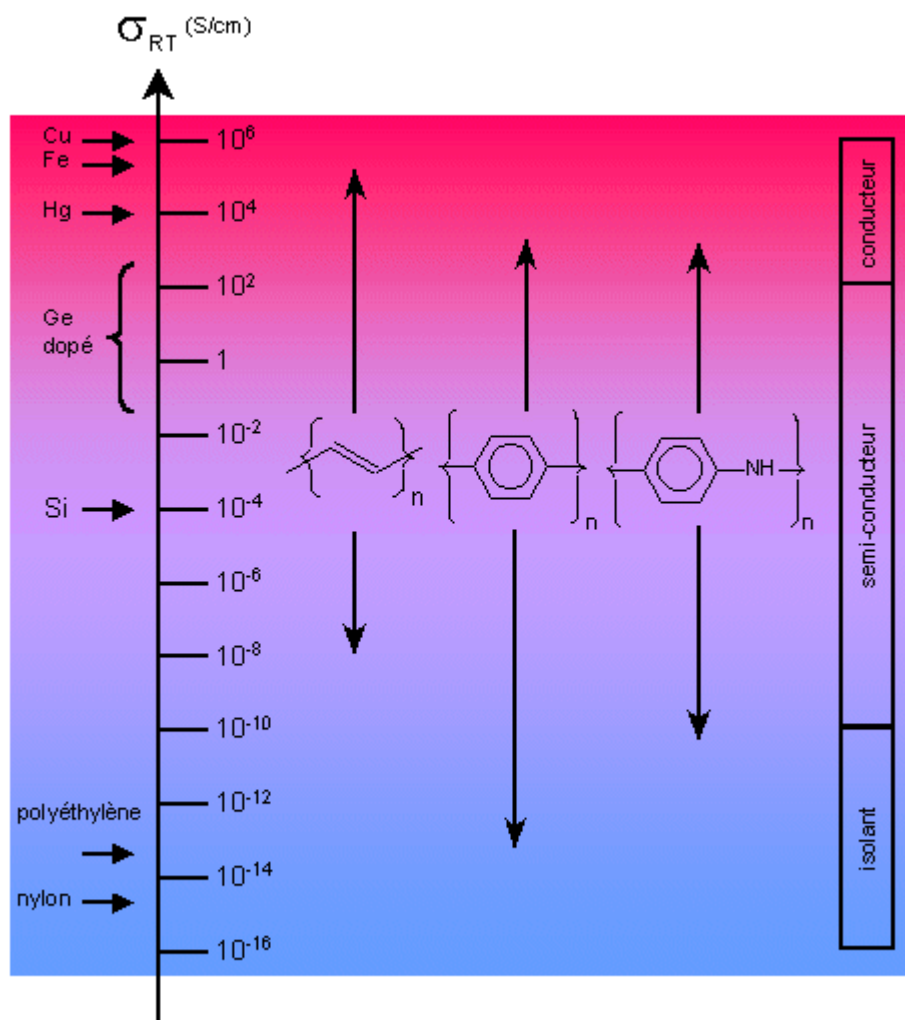


Figure 1.2 : évolution de la conductivité électrique de polymères conjugués sous dopage.

Largement utilisée en chimie, l'unité de la conductivité électrique dans le système international d'unités (SI) est le Siemens par mètre ($A^2 s^3 m^{-3} Kg^{-1}$). C'est le rapport de la densité de courant par l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de celle de la résistivité. Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma : σ . Selon les matériaux, σ varie de $10^8 S.m^{-1}$ à $10^{-22} S.m^{-1}$ [10].

I.5.2. Mécanisme de la conduction

L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales atomiques 2p. Une liaison simple entre deux atomes de carbone résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides sp^3 de chaque atome de carbone. Ces liaisons σ assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. Par conséquent, les

électrons ne peuvent pas se déplacer et un matériau possédant ce type de liaison est généralement isolant.

Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone est dit "d'hybridation sp^2 ". Il possède 4 électrons de valence mais n'a que 3 voisins. Ainsi, l'un des électrons de valence de l'atome de carbone (Électron π) se situe sur une orbitale p_z qui pointe perpendiculairement au squelette de la chaîne. Le recouvrement de deux orbitales p_z de deux atomes voisins de carbone doublement liés forme un orbital moléculaire π [11].

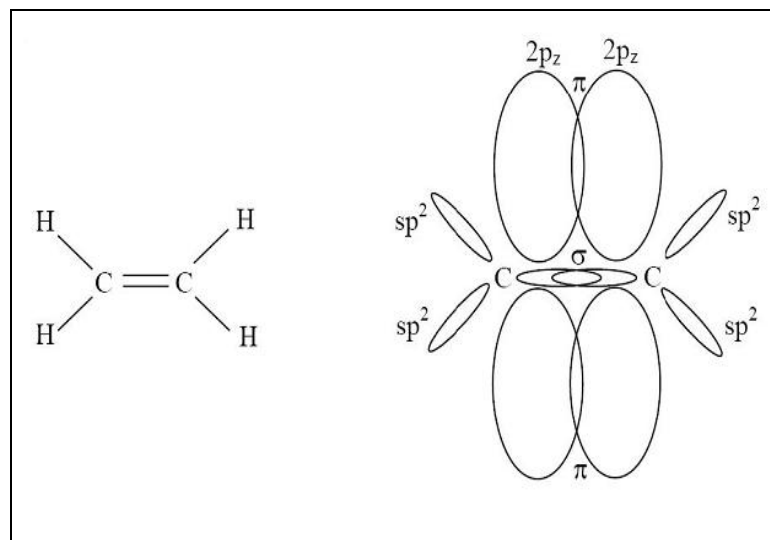


Figure I-3 : Les orbitales σ et π d'une molécule d'éthylène.

Dans les polymères isolants, que l'on appelle polymères saturés (par exemple le polyéthylène $(C_2H_4)_n$), chaque atome de carbone (figure I-3) de la chaîne macromoléculaire est lié par une liaison simple (de type σ) à quatre atomes voisins (hybridation sp^3). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne, le matériau est alors un isolant électrique [12].

Dans les polymères conducteurs, la structure est différente : chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales p_z , forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons π . Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors des polymères conducteurs qu'ils sont des polymères conjugués, c'est à dire qu'ils présentent une alternance de simples et doubles liaisons. Les liaisons simples, de type σ , qui correspondent à la mise en commun de deux électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même

manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison π) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité [12].

Le caractère conducteur d'un polymère conjugué est dû à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. Ainsi, l'électron peut passer librement d'un atome de carbone à l'autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale pz, un système d'orbitales π délocalisé se crée le long de la chaîne. Le recouvrement de ces orbitales π est énergétiquement favorable [13].

Cependant, la délocalisation des électrons π le long de la chaîne n'est généralement pas homogène. En effet, si l'on prend par exemple une chaîne de polyacétylène, on se rend compte assez facilement que les liaisons entre les atomes de carbone de la chaîne n'ont pas toutes la même longueur. Les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples étant donné qu'elles sont plus fortes. Si une liaison double est "affaiblie", le réseau subira une distorsion, appelée distorsion de **Peierls**. Cette idée, comme l'indique son nom, est venue de **Peierls**, qui a montré qu'une chaîne hypothétique d'atomes de sodium équidistants était instable et subirait une transition type métal-isolant à basse température en changeant l'espacement entre les différents atomes [14]. Il est possible de montrer que la distorsion structurale diminue l'énergie électronique en créant un gap. Dans le cas du polyacétylène, la distorsion sera suffisante pour augmenter le gap énergétique entre la bande de valence et celle de conduction et rendre ce polymère isolant à l'état pur [13.14]

I.5.3. Modèle des bandes d'énergie

Les semi-conducteurs inorganiques classiques sont souvent décrits par le modèle de bandes. En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. La bande remplie, la plus élevée en énergie, est appelée bande de valence ou HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). La première bande permise au-delà de la bande interdite est appelée bande de conduction ou LUMO (Lowest Unoccupied Orbital). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande HOMO vers le bas de la bande LUMO est appelée **gap** [15].

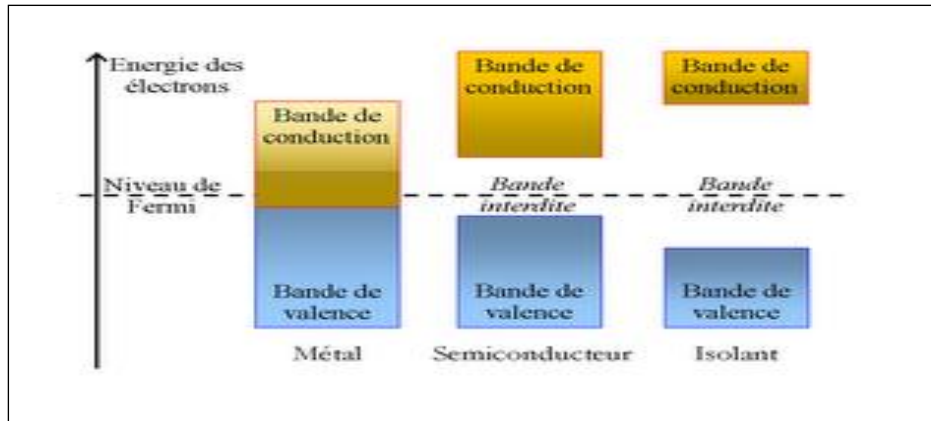


Figure I-5 : Structure des bandes.

Les propriétés conductrices des matériaux conventionnels dépendent essentiellement de la structure électronique et de la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdit. Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieure à 5eV

Les polymères conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de leur chaîne. Les atomes de carbone qui les composent sont donc hybridés sp^2 , ce qui confère aux chaînes une structure plane [16]. Cette planéité va permettre le recouvrement des orbitales Pz le long de la chaîne, ce qui va conduire à une hybridation de type π . Selon les principes d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls, les états d'énergies des différentes orbitales Pz vont se regrouper en bandes (cf. Figure I-5) : la bande de valence (bande π) qui regroupe les niveaux d'énergie occupés, et la bande conduction (bande π^*) qui regroupe les niveaux d'énergie inoccupés. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdits [17].

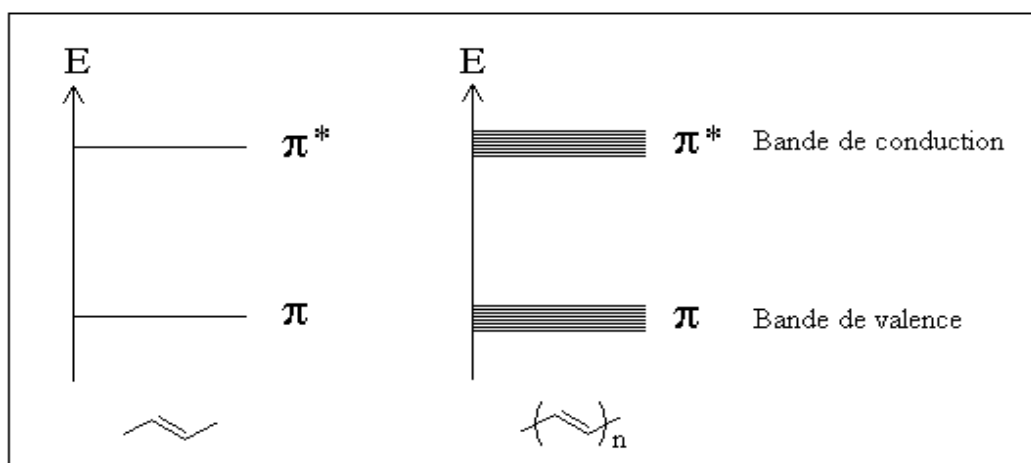


Figure I-6 : Niveaux d'énergie des orbitaux π/π^* dans un monomère et son polymère conducteur.

Le gap d'un polymère conducteur est typiquement compris entre 1,5 et 3 eV. Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) la lumière dans le domaine du visible.

Les polymères conducteurs ont la particularité d'avoir une bande soit partiellement vide, soit partiellement remplie. Cette caractéristique importante permet l'oxydation des polymères conducteurs avec formation d'un radical cation en faisant passer des électrons de la bande de valence à celle de conduction. Le radical cation ainsi formé est partiellement délocalisé sur plusieurs unités de monomères et est appelé polaron. Un bipolaron est la délocalisation de deux charges sur un segment de polymère comme le montre la figure I.6 [18].

I.5.4. Porteurs de charge

Des défauts peuvent apparaître dans la structure conjuguée des polymères conducteurs, laissant un électron ou un trou non apparié, qui devient un porteur de charge potentiel. La nature de ces défauts varie d'un polymère à l'autre. Certains polymères conjugués ont un état fondamental dégénéré et d'autres ont un état fondamental non dégénéré [19].

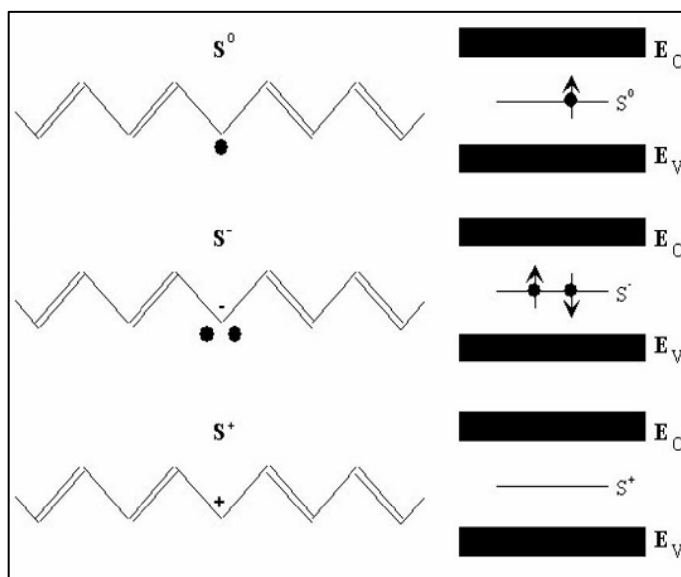


Figure I-7: Porteurs de charge dans le polyacétylène : soliton neutre, soliton négatif ou soliton positif [19].

Pour un polymère dont l'état fondamental est dégénéré, les défauts dans la structure conjuguée donnent naissance à des solitons, illustrés dans la figure I.7. Comme l'énergie est la même des deux côtés du défaut, un soliton peut se propager librement le long de la chaîne du polymère. Cependant, la plupart des polymères conjugués ont un état fondamental non dégénéré. Dans ce cas, un défaut dans l'alternance des liaisons modifie l'énergie de la chaîne de polymère.

Dès lors, un tel défaut est accompagné d'un autre défaut permettant de garder une énergie minimale de part et d'autre du "couple" de défauts, sur la chaîne. Ces défauts sont donc localisés et peuvent être décrits comme une paire de solitons en interaction. Dans la structure de bandes, ils correspondent à des états localisés qui apparaissent à l'intérieur du gap. On les appelle polarons. Si d'avantage de charges sont introduites sur la chaîne conjuguée, elles peuvent donner naissance à d'autres polarons sur d'autres segments, ou se placer sur les défauts déjà existants et former ainsi des bipolarons. Ces deux types de quasi particules, en l'occurrence les solitons et les polarons, peuvent être créés de façon permanente par dopage chimique ou électrochimique dans les polymères conjugués [20].

I.6. SYNTHÈSE DES PCI

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus simple et la moins polluante. Ajoutons qu'évidemment, d'autres voies existent.

I.6.1. Synthèse par voie chimique

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse. La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique). C'est notamment le cas du polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le Catalyseur type Ziegler.

Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène ainsi que leurs dérivés sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs figure :I-8[21].

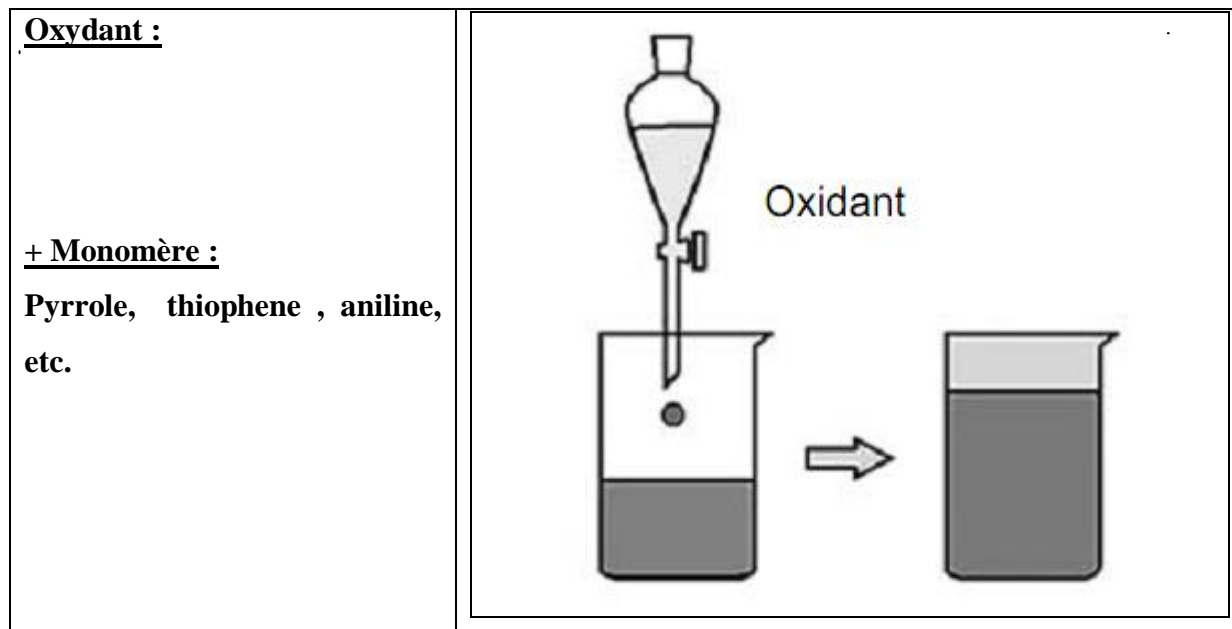


Figure I-8 : schématisation simplifiée de la synthèse chimique d'un polymère conducteur.

I.6.2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes: ce sont notamment le mode galvano statique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant à l'électrode de travail, ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi. L'électrosynthèse est effectuée soit dans une solution électrolytique comprenant un solvant organique anhydre et un électrolyte indifférent soit dans une solution électrolytique aqueuse. Pour la synthèse et l'étude électrochimique, on utilise la cellule suivante :

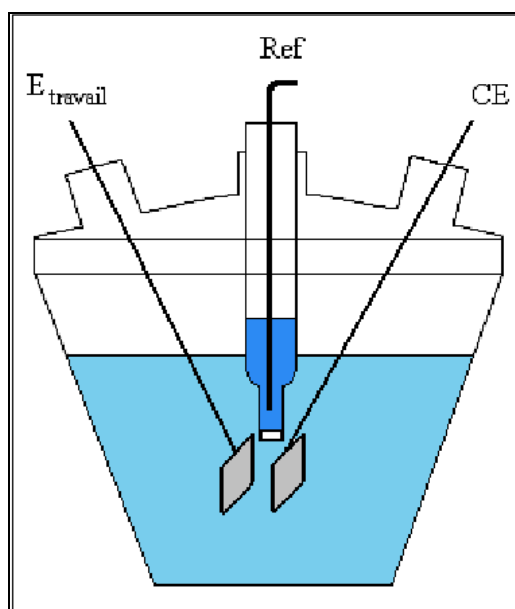


Figure I-9 : Schéma de cellule électrochimique courante

Le système (Figure I-10) est constitué de trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. L'ensemble est plongé dans l'électrolyte et relié électriquement à un appareillage de commande et à un microordinateur.

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- une relative facilité de mise en œuvre,
- l'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles,
- des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films,
- une adhérence et une homogénéité des films greffés,
- la possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

Par exemple, dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissout en milieu acide; la polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre $-0.2V$ et $+0.8V$ en milieu acide. Certains polymères comme les phénylène diamine ne sont solubles qu'en milieu organique. Le pyrrole est aussi aisément électro polymérisable soit en milieu acide, soit en milieu neutre et

permet l'obtention de films polymériques utilisables comme membranes. La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation des amines aromatiques par la formation du radical cation en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère puis des chaînes de polymères [22].

I.7. DOPAGE DES PCI

Le dopage dans les polymères conjugués, est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (oxydation) ou donneuses d'électrons (réduction) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux [23].

Ce dopage peut être chimique ou électrochimique. Il peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté, accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système.

Les charges positives ou négatives sont délocalisées sur plusieurs segments de monomères et la compensation de celles-ci se fera par insertion de cations (dopage n) ou par l'insertion d'anions (dopage p). Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage redox est réversible comme l'indique la figure I. 10[23].

Le dopage redox peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n correspond à une réduction, c'est-à-dire à un ajout d'électrons. Le dopage de type p correspond à une oxydation, c'est-à-dire à un retrait d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate

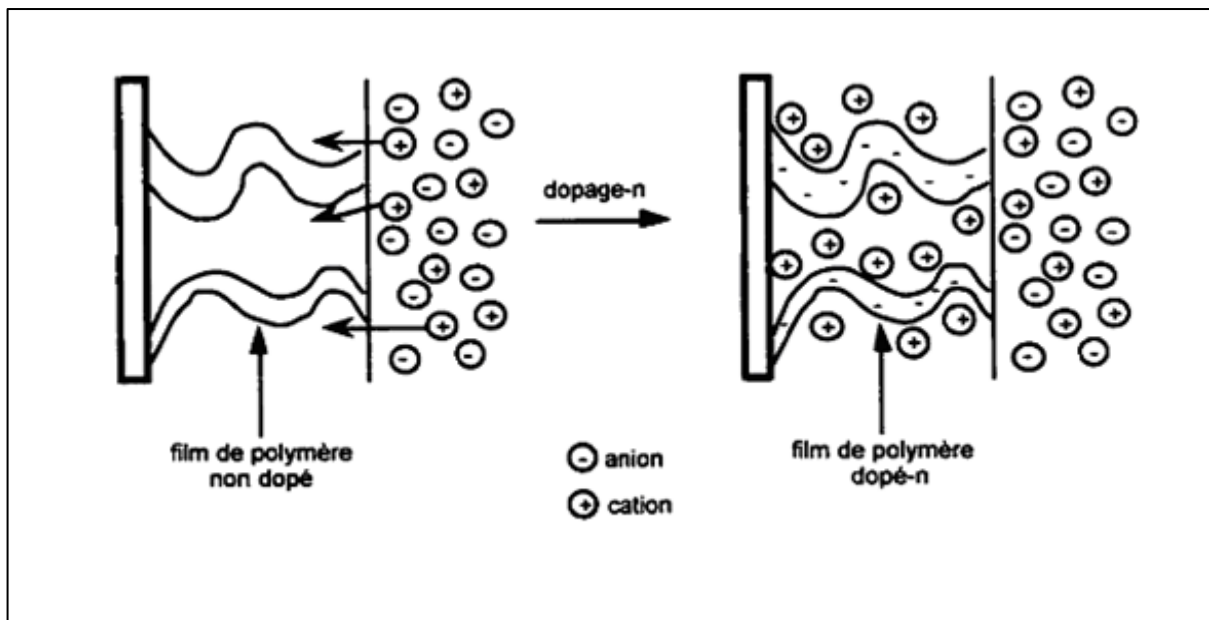
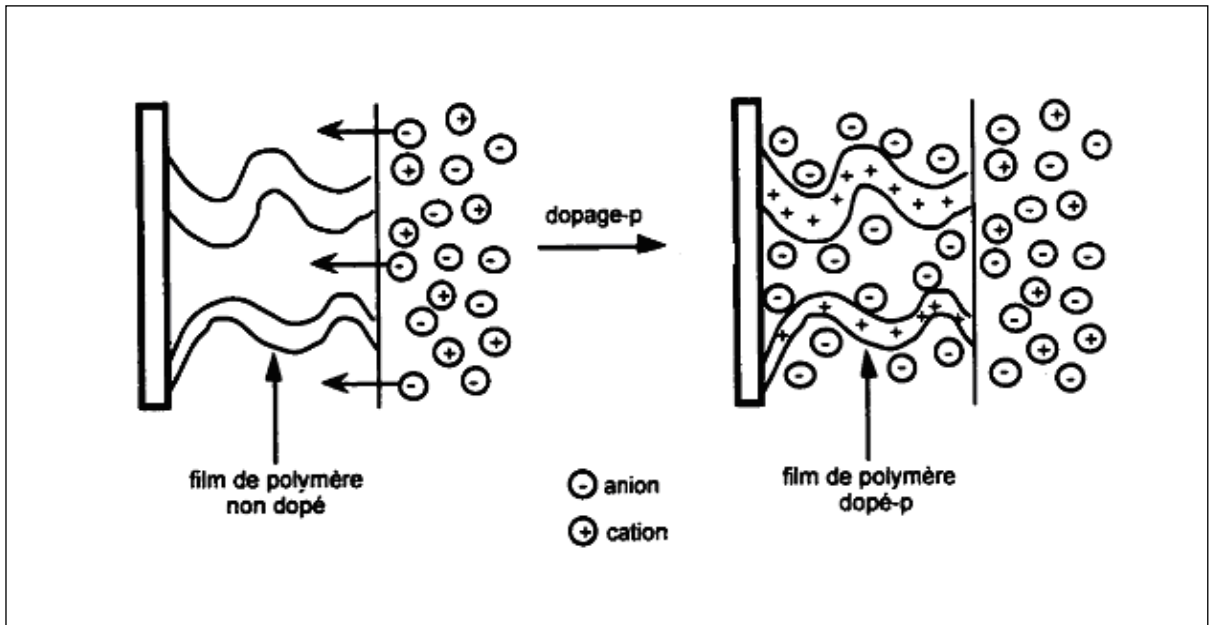


Figure I-10 : Représentation schématique du type de dopage (p) et (n).

I.8. CARACTERISATIONS DES PCI

I.8.1. Spectroscopie infrarouge

Le Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Elle est fondée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances, permettent d'en effectuer des dosages à des teneurs et quantité de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Cette méthode permet alors d'accéder et structure directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformation elle et structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, et est qualitative et peut être quantitative.

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Le spectrophotomètre IR. Dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux : l'un servant de référence, l'autre utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.

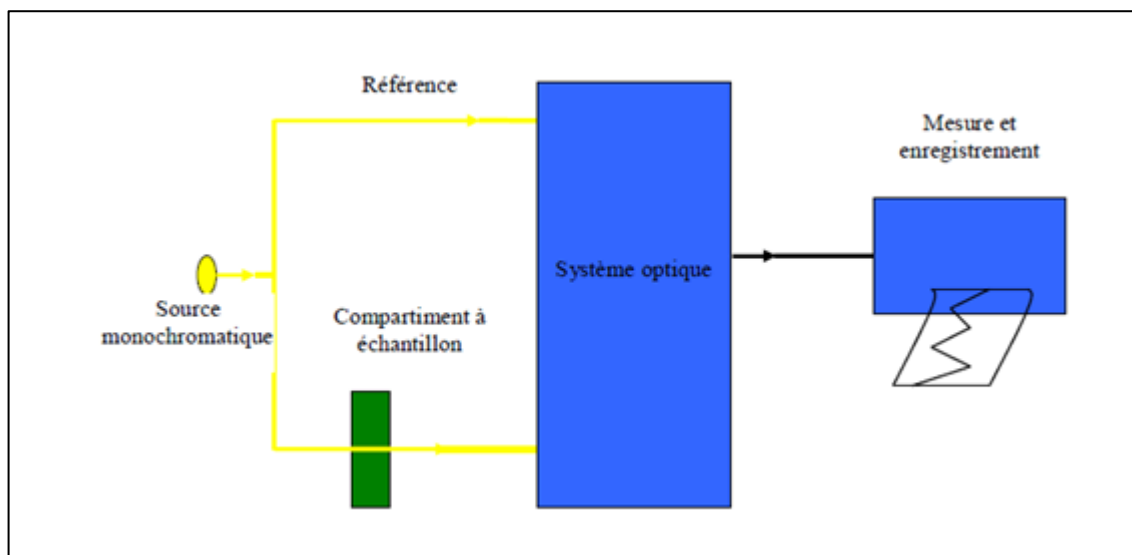


Figure I-11: Principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau.

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (mm), soit en nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (vibration de valence) ou δ (vibration de déformation) en cm^{-1} . Supposons que pour une longueur d'onde donnée l'échantillon absorbe, l'énergie faisceau mesure sera alors plus obscure que le faisceau de référence. Le système de détection mesure alors la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence [24].

I.8.2. Spectroscopie UV visible.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liants) de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes par exemple, sur une orbitale moléculaire antiliante π^* est appelée transition $n-\pi^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\pi-\pi^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes n sont plus élevées que ceux des orbitales liantes π . Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire ; c'est la transition $n-\pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* antiliante. [25].

I.8.3. Caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. C'est une méthode potentiodynamique, qui apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox fixé à la surface de l'électrode. Elle est employée en électrochimie sous diverses formes pour l'étude de réactions ou la détermination du domaine de stabilité électrochimique d'un électrolyte.

Le principe de cette méthode, consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial E_i jusqu'à la valeur de potentiel final E_f selon l'équation suivante :

$$E_f = E_i + vt$$

Où :

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

t : Temps en seconde.

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

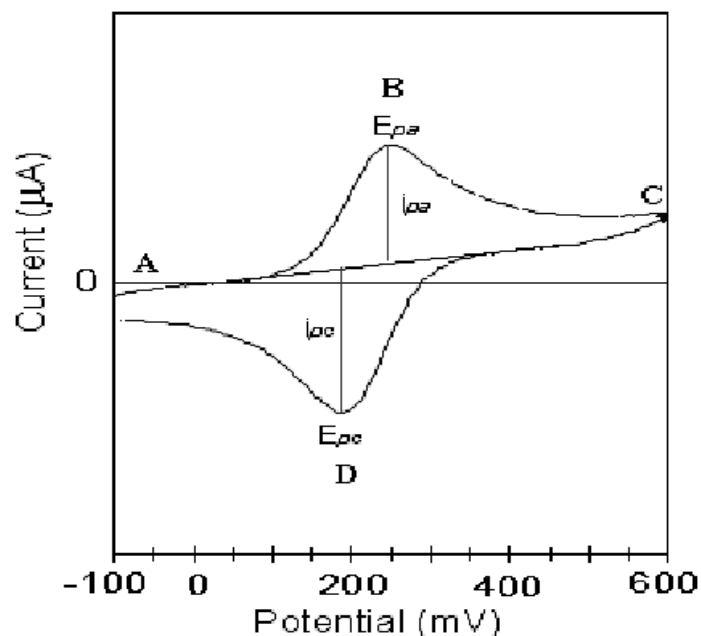


Figure I-12 : Courbe de voltamétrie cyclique pour un couple redox réversible.

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

mécanisme peut être réversible ou irréversible. On peut citer les avantages de la voltamétrie comme suit :

- la rapidité des mesures.
- La possibilité de limiter le nombre de réactions ou de stopper une suite de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.
- L'étude de la réoxydation des produits déposés sur la surface de l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimique [26].

I.9. APPLICATIONS DES PCI

Le champ d'application des polymères conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété des caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces Systèmes.

I.9.1. Stockage de l'énergie (batteries, piles rechargeables)

Le polymère est déposé sous forme de couche mince sur Pt, Au, ou ITO, dédopé est immergé dans un milieu électrolytique. L'application entre les deux électrodes d'une tension supérieure à 3,9V ou 2,1V conduit à charger la batterie. Le polythiophène a une capacité de 70Ah.Kg-1 et une densité d'énergie de 40 à 60 Wh.Kg-1 (même gamme que celle de la batterie acide en plomb) [23]

I.9.2. Lutte anti-corrosion

Les techniques de fabrication des composites utilisent les polymères dans la protection des métaux contre la corrosion. Wessling et col ont montré que le dépôt d'un film composite contenant une fraction de PANi sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion.

Ainsi Bayer AG commercialise des films transparents à base de polythiophène substitué pour la protection anti-statique des pellicules photographiques et fabrique des boîtiers contenant de la PANi pour la protection des composants électriques, combinés au téléphone mobile, modems, boîtiers de connecteurs, appareils de mesure, éléments d'ordinateurs ou appareils vidéo [27].

I.9.3. Matériaux absorbant les microondes

Certains polymères conducteurs, en particulier le polyacétylène dopé, se montrent très efficaces pour absorber avec une réflexion très faible les ondes électromagnétiques dans le domaine des hyperfréquences. Cette propriété, qui demande un conditionnement adéquat du système, peut être mise à profit pour concevoir des blindages électromagnétiques ainsi que des masques capables d'atténuer le phénomène d'écho-radar.[23].

I.9.4. Electrochromisme

La plupart des polymères conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. Cela est particulièrement spectaculaire pour le polypyrrole et la polyaniline. Dans ce dernier cas, une simple variation de potentiel électrique fait passer un film mince de la couleur verte à la couleur rouge. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour les postes de télé. [23].

I.9.5. Capteurs chimiques et biomédicaux

L'absorption spécifique d'espèces chimiques donnant lieu à des interactions redox avec les polymères résultant en une modification mesurable de la conductivité permettant le dosage. Si la polymérisation s'effectue en présence d'enzymes spécifiques, le capteur permet le dosage de substances particulières, permettant par exemple le dosage en continu du glucose chez les prématurés [28].

I.9.6. Détecteurs d'explosifs ultrasensibles

Les scientifiques du Massachusetts Institut de Technologie (MIT) ont mis au point une nouvelle technique qui permet d'augmenter considérablement la sensibilité des systèmes de détection chimique pour les explosifs. Les chercheurs ont développé un nouveau polymère organique semi-conducteur (SOP) capable de détecter les traces de vapeurs de TNT (trinitrotoluène) et de DNT (dinitrotoluène) lorsqu'il est irradié par un faisceau ultraviolet (UV) [23.28].

CHAPITRE II

Le Polypyrrole

CHAPITRE II

LE POLYPYRROLE

II.1. LE PYRROLE

L'histoire scientifique du pyrrole commence en 1834 par sa détection dans les huiles de goudron par le chimiste Runge. Il nomma le composé détecté du nom de « pyrrole » dérivé du grec pyrros qui signifie rouge car il observait des émanations de vapeurs d'une coloration rouge intense au contact des huiles de goudron avec du bois de pin imbibé d'acide chlorhydrique. Pourtant, il ne réussira jamais à isoler le composé car les vapeurs rouges qu'il observait résultaient de la dégradation du pyrrole.

C'est en 1858 que le pyrrole a été isolé sous sa forme pure et que sa structure a été établie par Anderson qui lui a attribué la formule brute C_4H_5N . Une décennie plus tard, Baeyer qui travaillait sur le noyau indole confirma la structure du pyrrole. Finalement, c'est dans les années 1950 que des études spectroscopiques et de diffraction aux rayons X permettront de déterminer les caractéristiques structurales précises de la molécule.

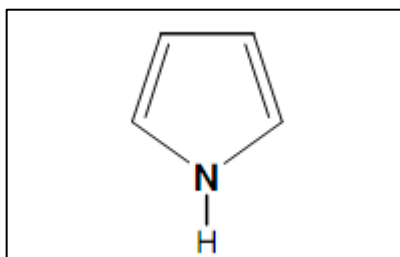


Figure II 1: Formule chimique du pyrrole.

Le pyrrole, dont le nom IUPAC est azole, est un hétérocycle chaînon. Il possède un point d'ébullition de $129,8^{\circ}\text{C}$ sous 760 mm Hg, une densité de 0,961 à 20°C et une masse molaire de $67,09\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le pyrrole est un liquide jaune-marron lorsqu'il est exposé à l'air et à la lumière. Cette coloration provient de l'auto- oxydation de ce composé par action de l'oxygène, alors qu'il est incolore lorsqu'il est fraîchement distillé.

La formule brute du pyrrole C_4H_5N a une masse molaire $67,0892 \pm 0,0038\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (C 71,61 %, H 7,51 %, N 20,88 %) et $\text{pK}_{\text{a}0,4}$ (PyrH⁺/PyrH), 16,5 (PyrH/Pyr) [29].

II.2. LE POLYPYRROLE

La découverte à la fin des années 1970 d'une conductivité presque équivalente à celle des métaux pour du polyacétylène oxydé a suscité un fort intérêt dans le monde entier et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués.

Le polyacétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PANi) et le Polypyrrole (PPy). [30].

Le polypyrrole a été particulièrement étudié pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques et électrochimiques. Ce polymère possède en outre deux états conducteurs : oxydé (dopé positivement) et réduit (dopé négativement).

Le polypyrrole s'obtient grâce à l'action des acides ou des oxydants (chimiques ou électrochimiques) ou par traitements thermiques sur le monomère pyrrole.

Les produits obtenus par oxydation du pyrrole sont connus depuis plus d'un siècle. Les premiers 'noirs de pyrrole' ont été présentés en 1968 par **Dall'Olio** et col. Qui décrivent la préparation par synthèse électrochimique de films fragiles, mais conducteurs. Cependant les polymères conducteurs intrinsèques, n'ont connu de véritable développement que dans les années 70[31].

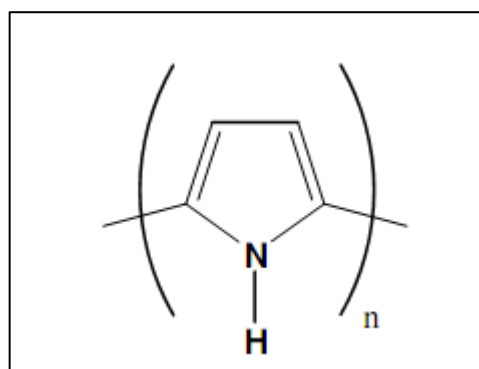


Figure II-2: Structure du polypyrrole.

Le polypyrrole a des structures de résonance dites formes aromatiques et quinoid (Figure II.2). Dans cet état neutre le polymère ne conduit pas et ne devient pas seulement conduisant quand il est oxydé. La charge liée à l'état oxydé est délocalisée typiquement au-dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron) (Figure II.3).

Dans la plupart des cas, les polymères conducteurs ont une conductivité électrique plus élevée dans un environnement inerte, et une fois exposés à l'air perdent leur conductivité et sont donc considérés instables, mais le polypyrrole est compté le plus stable malgré la présence de l'oxygène [32].

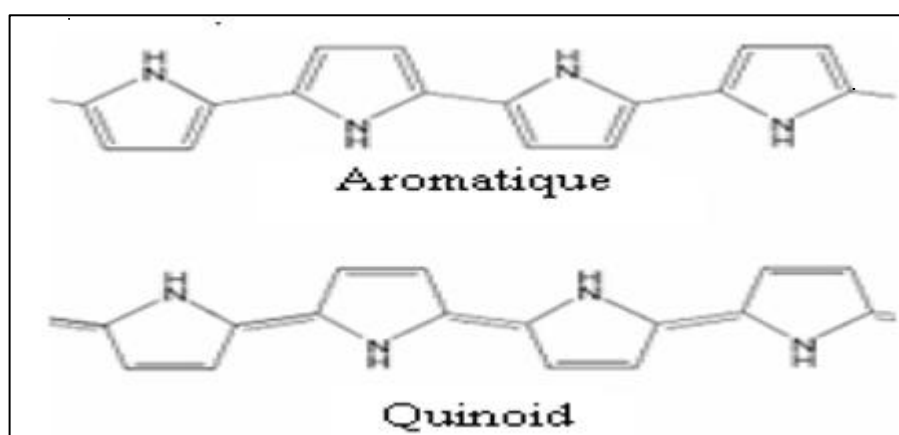


Figure II-3: Structure chimique de polypyrrole sous les formes aromatique et de quinoid.

Les propriétés optiques du polypyrrole sont une conséquence directe à la structure électronique, et se résultent à partir de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction dans la structure conjuguée qui s'appelle l'espace de bande (0.5-3eV).

Les propriétés optiques peuvent être changées pendant le processus redox, menant à une variété d'application. Ces propriétés sont exploitées dans le développement des dispositifs électrochromiques et luminescents [32.33].

Le polypyrrole est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique, on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le pote e l'ordre de 100 S/cm [33].

II.3. SYNTHÈSE DU POLYPYRROLE

La synthèse du polypyrrole à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, contrairement aux méthodes électrochimiques. Par contre, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité [34].

II.3.1. Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther.

Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur (un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tel que FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de cuivre (II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique, Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{2+} est facilement éliminable du polymère.

Plusieurs méthodes et techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer les mécanismes «complexes» de polymérisation du pyrrole, toutefois on peut en donner un schéma simplifié correspondant à deux réactions de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 et CuCl_2 .

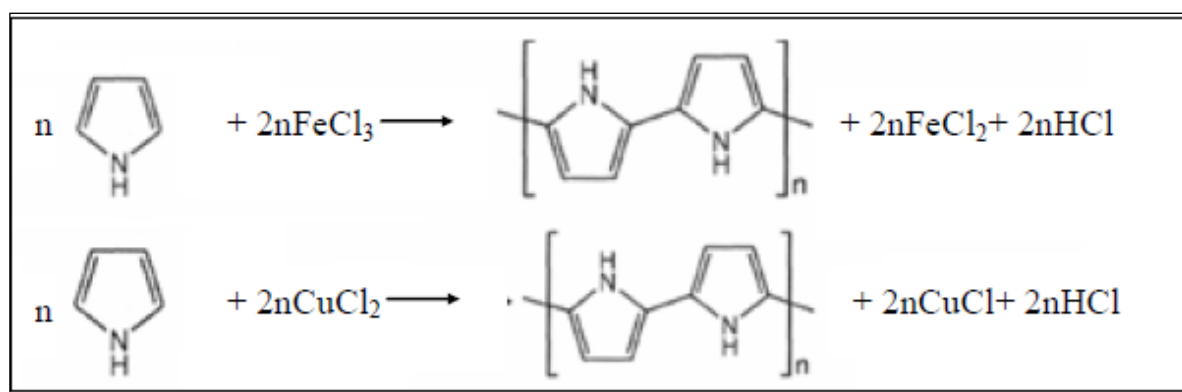


Figure II-4:deux réactions de polymérisation simplifiées du pyrrole par voie chimique.

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons π conjugués permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges [35].

Ceux-ci, de type polaron et/ou bipolaron sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en

fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs et de la nature du solvant. [36].

II.3.2. Synthèse électrochimique

Le mécanisme d'électro synthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et al, fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère.

A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation (figure II.5) dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de 2 protons ($-2 H^+$), conduit au dimère du pyrrole. Ce dernier s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme. Après de multiples itérations de ce principe, nous nous retrouvons en présence de filaments de polypyrrole en chevêtres. La réaction globale de polymérisation est la suivante :

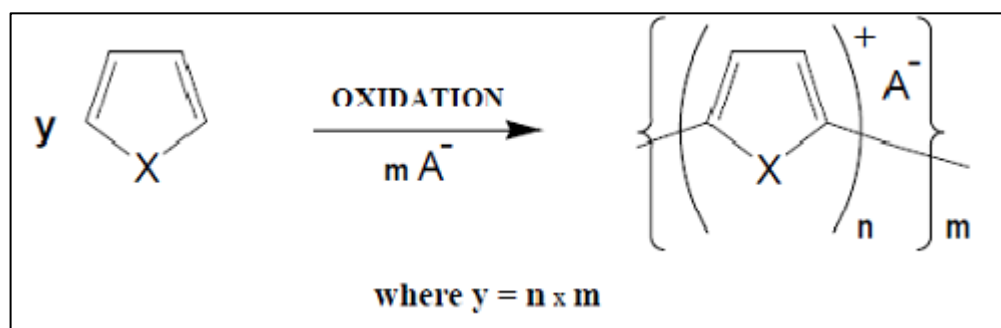


Figure II-5 : réaction globale d'électro polymérisation du pyrrole.

La longueur de l'oligomère formée augmente, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne, et précipite alors sur la surface de l'électrode. La structure exacte du polypyrrole, comme pour tout polymère en général, est difficile à déterminer. Il en résulte que la synthèse de films de polypyrrole ayant des propriétés spécifiques demeure un travail empirique [37].

II.3.3. Mécanisme d'électro polymérisation

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. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électro polymérisation. 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 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 monomère [23].

La réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation. Cette réaromatisation constitue l'axe principal du stade chimique.

Le dimère, qui s'oxyde électrochimiquement plus facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage.

Le potentiel d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes [32], l'électro polymérisation se poursuit en passant par des stades successifs électrochimiques et chimiques selon un schéma général de type électrochimique (chimique et électrochimique) "E (CE)", comme le montre la (figure II-2), 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, adsorbée à l'électrode, une couche noire de polymère. [32].

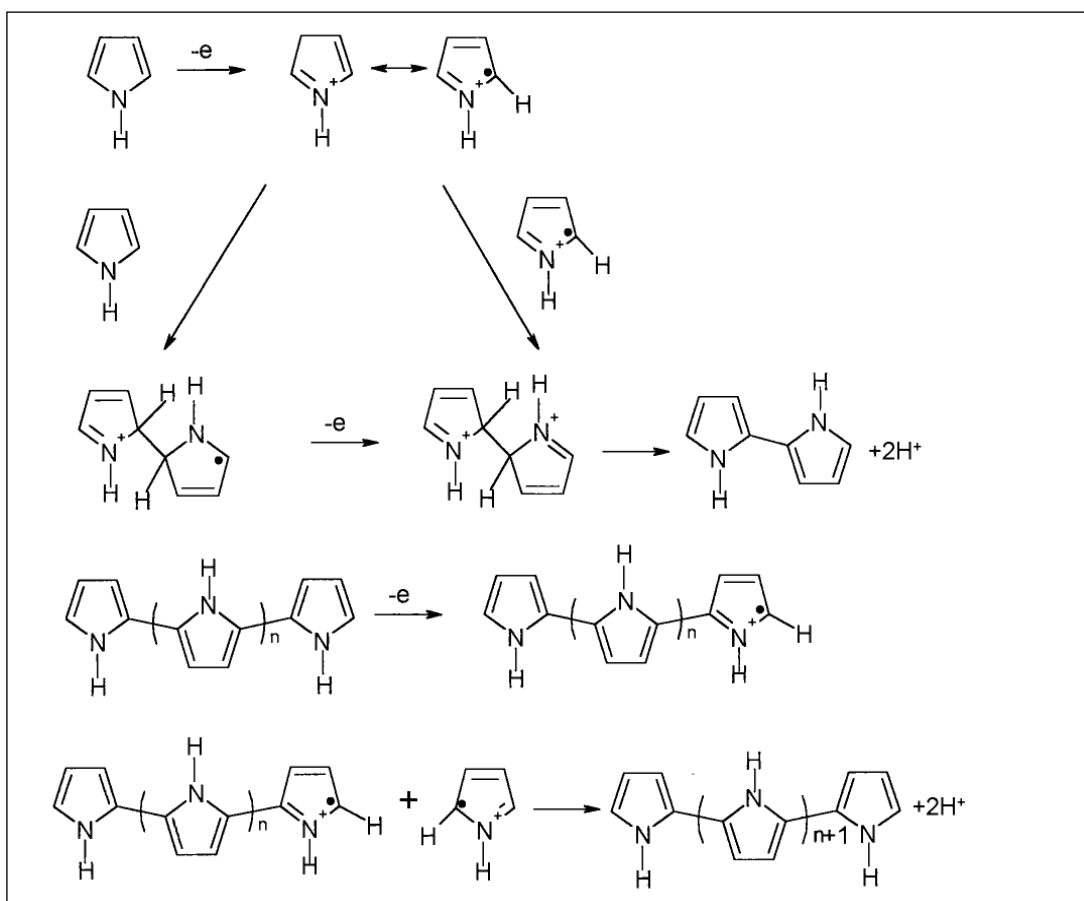


Figure II-6 : Mécanisme de l'électro polymérisation du pyrrole d'après Diaz et col.

La durée de polymérisation doit cependant être en accord avec la cinétique de polymérisation, la polymérisation est généralement terminée au bout de 24h

II.4. DOPAGE DU POLYPYRROLE

Le polypyrrole est conducteur dans son état oxydé. Il s'agit d'une oxydation partielle des unités monomères, on parle alors de degré d'oxydation moyen fractionnaire x , aussi appelé taux de dopage. Celui-ci est déterminé grâce à la présence des ions dopants. Le taux de dopage est compris entre 0,25 et 0,33, pour le polypyrrole (figureII-7). Ces valeurs correspondent à une charge positive délocalisée pour trois ou quatre cycles pyrrole.

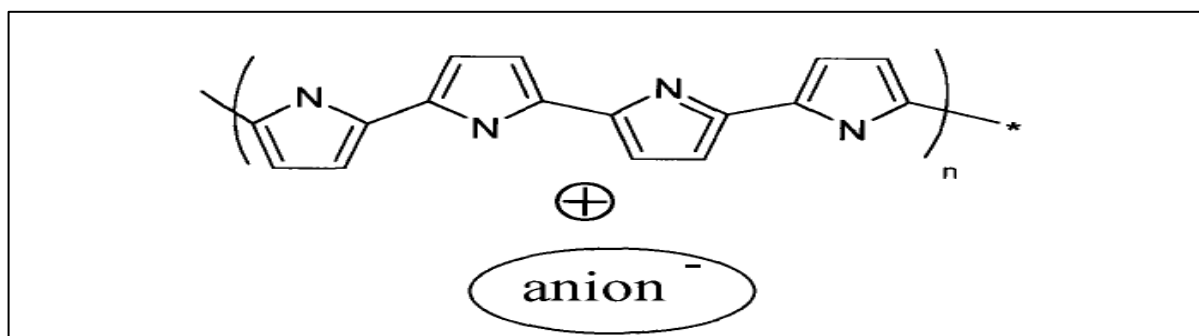


Figure II-7 : Polypyrrole dopé ($x = 0,25$).

Les dopants typiques utilisés sont les anions suivants : AsF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, CF_3SO_3^- , PF_6^- , Cl^- . Il existe deux principales méthodes de dopage du polypyrrole, toutes deux se basant sur une oxydo-réduction. [37].

La première méthode, appelée dopage chimique, expose le polymère à un des acides ou des bases de Lewis comme (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) ou à des métaux comme (FeCl_4^- ou RSO_3^-).

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique (redox), utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère [23].

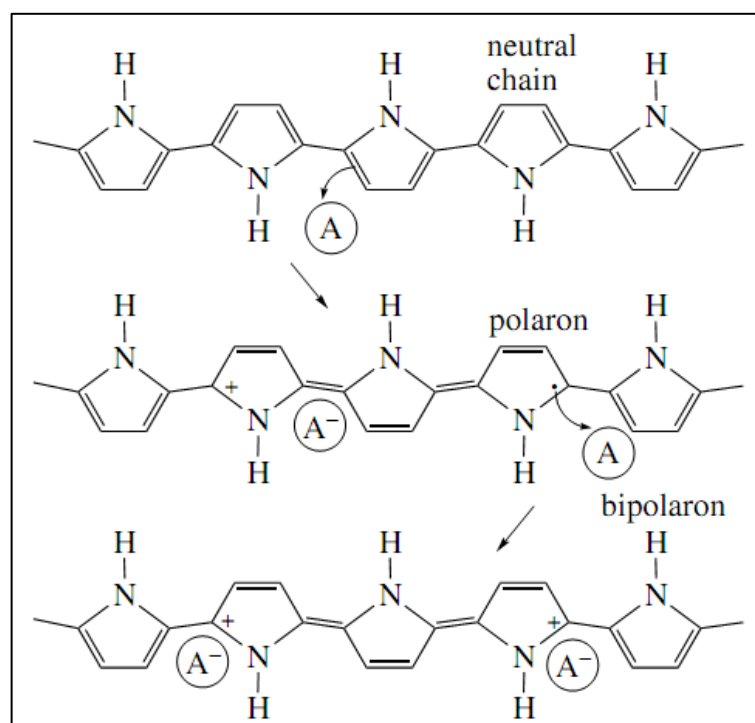


Figure II-8: Processus réversible dopage-dédopage redox dans le polypyrrole

II.5. CARACTERISATIONS DU POLYPYRROLE

II.5.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La figure : II-9 présente le spectre IR d'échantillon Ppy- FeCl_3 . Les bandes caractéristiques du PPY dans le spectre sont :

- La bande de 1544 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $\text{C} = \text{C}$ dans l'anneau de pyrrole.
- La bande 1171 cm^{-1} correspond à la vibration de C-N .
- La bande de C-C dans le pyrrole est indiquée par les bandes à 1043 et 908 cm^{-1} .

Les bandes entre 784 et 675 cm^{-1} indiquent également les vibrations de déformation de N-H dans le polymère [39]

- La bande de 3450 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison N-H .

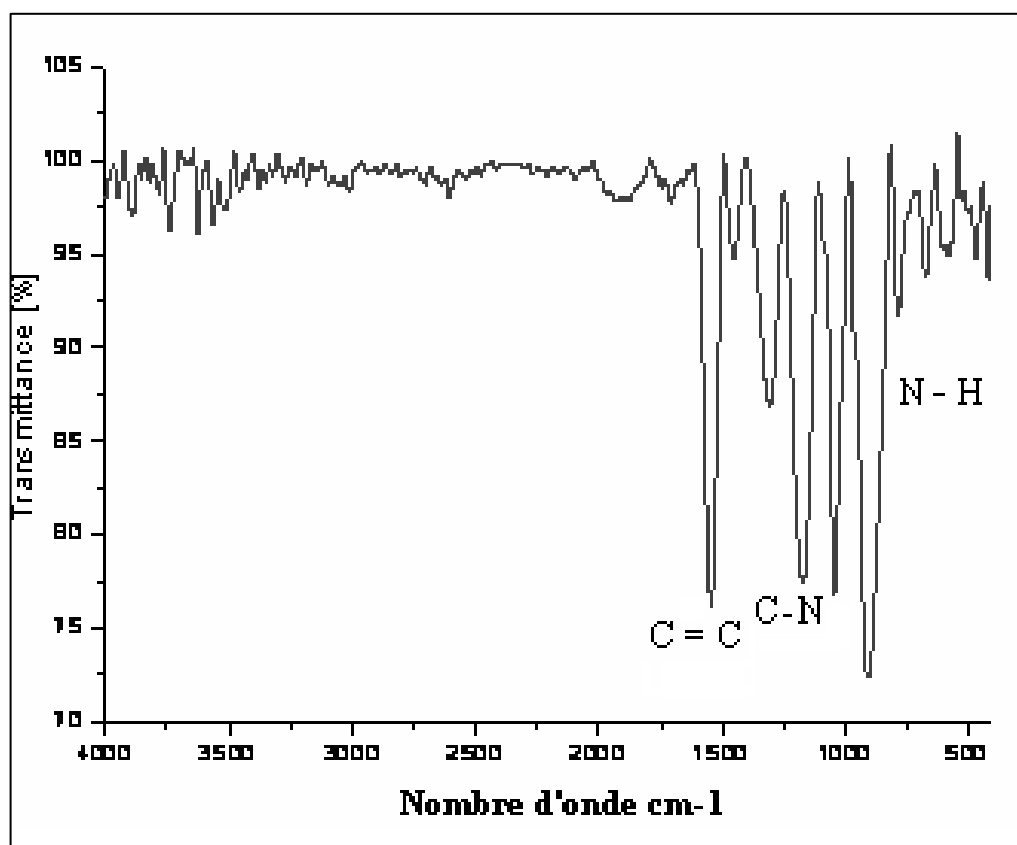


FIGURE II-9 : Spectre IR du polypyrrole-FeCl₃

II.5.2. Spectroscopie UV-Visible

Cette courbe UV- Visible à différents potentiels – courbe spectro électrochimique- d un film de polypyrrole montre :

Une première absorption vers 360 nm attribuée a la transition ($\pi-\pi^*$) ; une deuxième absorption vers 460 – 540 nm attribuée al état faiblement oxydée du polypyrrole - transition du polaron- et une troisième absorption vers 780 – 880 nm attribuée al état complètement oxydée du polypyrrole (transition du bipolaron)-[40].

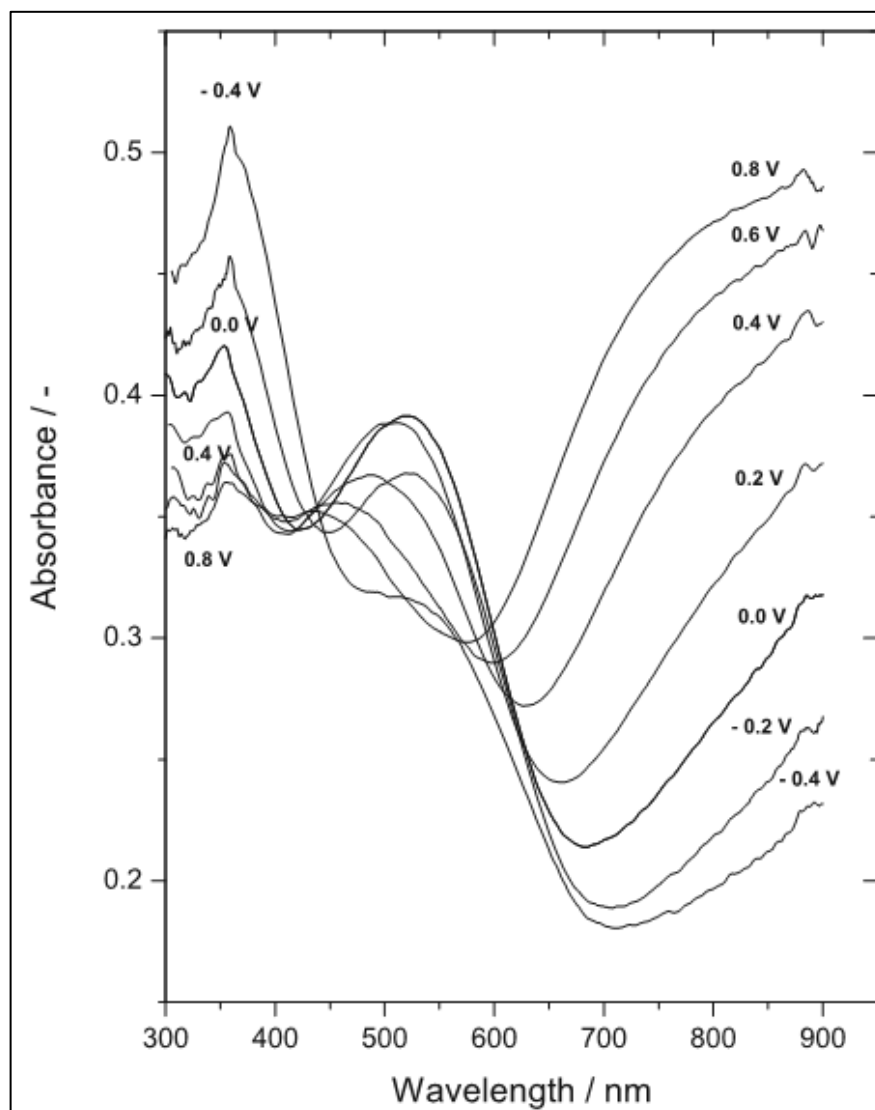


Figure II-10 : Spectre UV-Visible du polypyrrole.

II.5.3. Voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes obtenus (Figure II-11) sont caractérisés par un pic anodique attribué à l'oxydation du polypyrrole (avec insertion d'anions de l'électrolyte). Le pic cathodique indique la réduction du polypyrrole (avec expulsion de l'anion incorporé)[12].

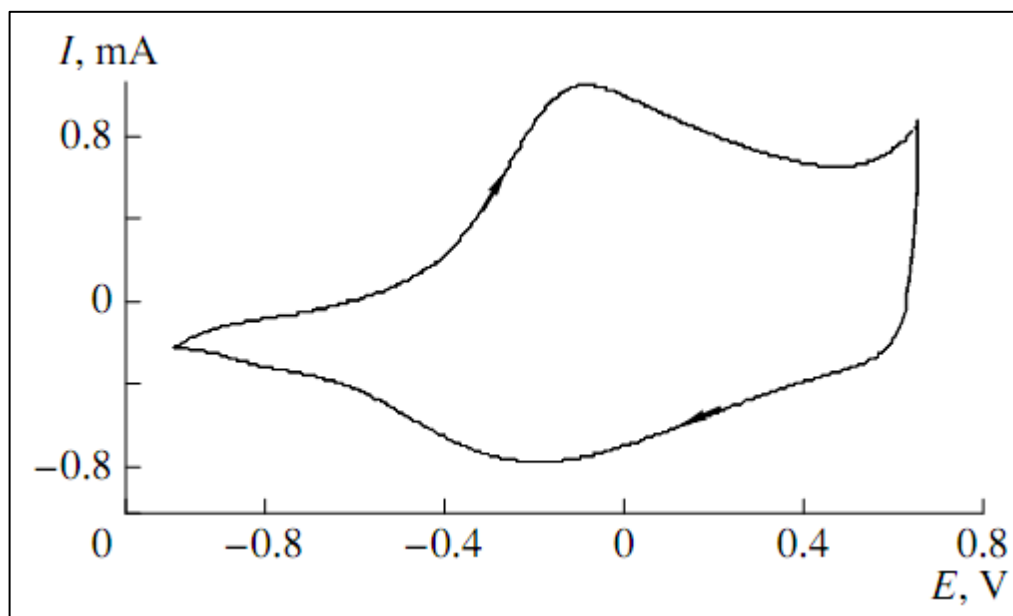
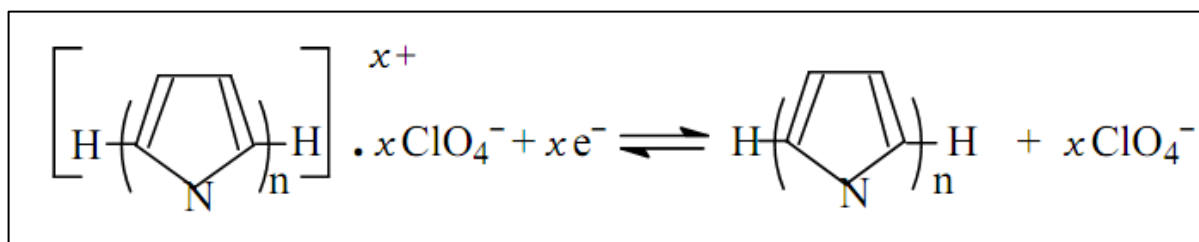


Figure II-11: Courbe de voltamètre cyclique d'un film de polypyrrole.

Le processus réversible d'oxydation-réduction du polypyrrole en présence d'un électrolyte comportant l'anion ClO_4^- peut être schématisé par l'équilibre suivant :



II-6. APPLICATIONS DU POLYPYRROLE

En général, on peut considérer deux catégories d'applications pour le polypyrrole :

Les applications statiques sont basées sur la conductivité électrique intrinsèque des matériaux, combinée avec la facilité de traitement et les propriétés communes aux polymères. On pourra citer comme exemple d'application statique, l'utilisation de manière extensive par **Baytron P** du polypyrrole comme revêtement antistatique ou matériel d'emballage pour composants électronique. Les applications dynamiques utilisent les modifications des propriétés optiques et électriques, lorsqu'un potentiel est appliqué au film de polypyrrole.

Les propriétés électrochimiques du polymère sont utilisées pour produire des glaces et miroirs pouvant devenir opaques ou réfléchifs lors de l'application d'un courant électrique.

Une application généralisée des fenêtres électrochromes pourrait faire économiser des milliards de dollars par an sur les coûts d'air conditionné.

On retrouve certains polymères conducteurs au sein même du corps de certains mammifères, où ils permettent la transduction de la lumière ou du son en signal électrique, par exemple dans la peau, les yeux, l'oreille ou le cerveau. Leur conductivité semble permettre l'absorption de la lumière par la peau [32.33].

II.6.1 Electrochromisme : Afficheurs électrochromes (écrans plats, OLED)

Les OLED sont des éléments électroniques émetteurs de lumière. A la manière d'une LED conventionnelle, ils créent de la lumière lorsqu'ils sont traversés par un courant. La différence, se situe au niveau de la structure matérielle du composant. Les LEDs conventionnelles sont faites d'un semi-conducteur métallique, les OLED, ou Organic Light Emitting Diodes (découverts en 1987), utilisent également une matière conductrice comme élément actif, mais celle-ci est organique. Leurs avantages sont un bon rendement, une faible consommation et une très grande flexibilité d'utilisation, etc.

La structure de base est simple : une couche de matériau émissif organique (EML) est prise en « sandwich » entre 2 électrodes. L'une de celles-ci est réfléchissante (cathode), et l'autre est transparente (anode). Ainsi, la lumière émise est dirigée d'un seul côté. L'électrode transparente est fabriquée en ITO (Indium Tin Oxyde), qui est le conducteur transparent le plus courant. La couleur de la lumière dépend de l'EML utilisée. On connaît actuellement entre autres des matériaux produisant les 3 couleurs primaires, ce qui permet la réalisation de tout le spectre de couleurs.

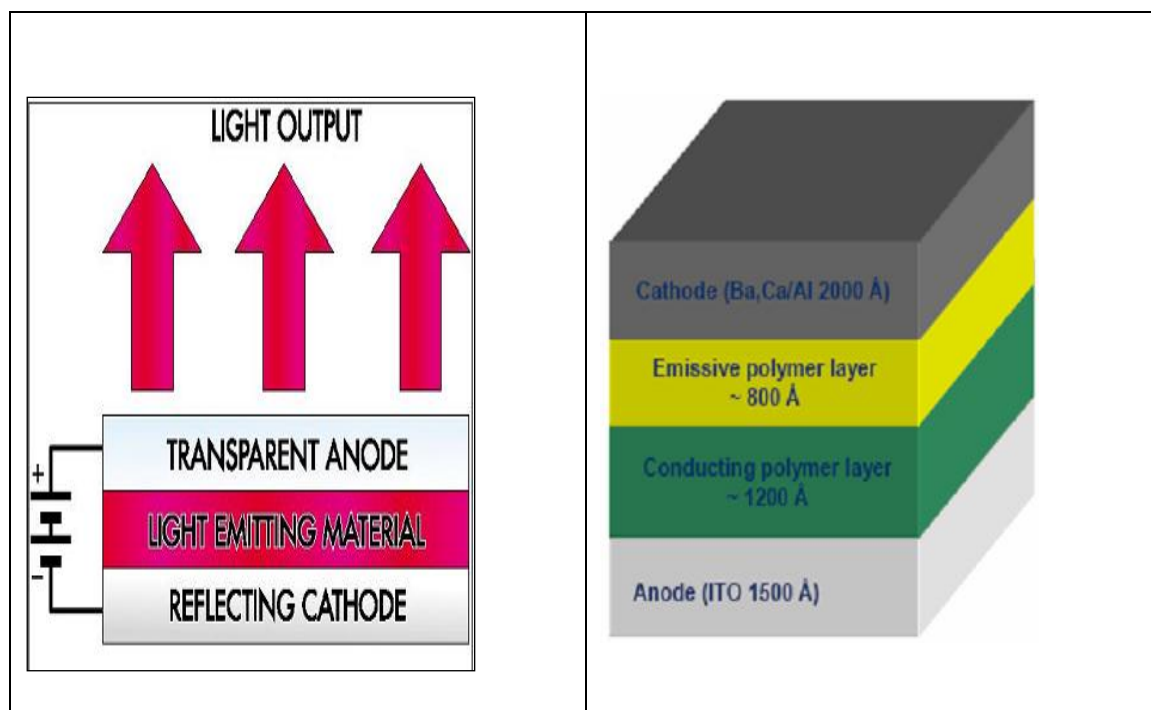


Figure II-12 : structure d'une OLED

<u>Polymer</u>	<u>dedopé</u>	<u>Dopé</u>
Polythiophène	rouge	Bleu
Polypyrrole	jaune-vert	rouge
Polyaniline	jaune	vert/bleu

Applications

Ecrans de TV, de portable, de mp3, Etc.

Sony 13" full color display



Figure II-13 : Oled dans un écran plat Sony.

II.6.2. Protection des métaux contre la corrosion

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure II-13 [40].

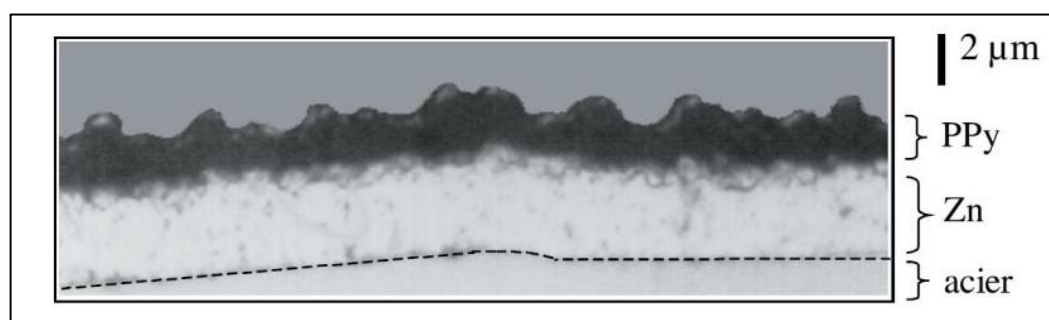


Figure II-14 : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.

CHAPITRE III:

Le Polythiophène

CHAPITRE III

LE POLYTHIOPHENE

III.1. LE THIOPHENE

Le **Thiophène** est un composé organique hétérocyclique aromatique de formule brute C_4H_4S . C'est un liquide limpide incolore ayant une odeur qui rappelle celle du benzène. Le thiophène est souvent trouvé naturellement dans le pétrole à des concentrations de quelques pourcents. Le thiophène est un des composés utilisés pour dénaturer l'alcool. La réaction de polymérisation du thiophène conduit au polythiophène. Le thiophène possède les propriétés physiques suivantes :

Point d'ébullition : $84^{\circ}C$

Point de fusion : $-38^{\circ}C$

Densité relative (eau = 1) : 1.06

Solubilité dans l'eau : nulle

Tension de vapeur à $12.5^{\circ}C$: 5.3 kPa

Densité de vapeur relative (air = 1) : 2.9

Point d'éclair : $-1^{\circ}C$

Température d'auto-inflammation : $395^{\circ}C$

Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 1.5-12.5

Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : 1.81

Masse molaire : $84,14 \pm 0,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (C 57,1 %, H 4,79 %, S 38,11 %,) pKa : 38,4[41]

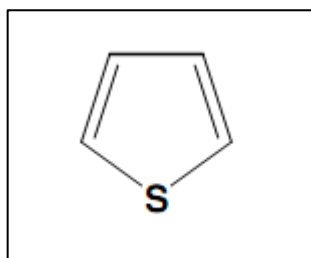


Figure III.1 : Formule chimique de thiophène.

III.2. LE POLYTHIOPHENE

Le couplage sur les positions 2,5 du thiophène donne une structure du polymère qui est une chaîne linéaire et permet la délocalisation des charges puisqu'il y a alternance de liaisons simples et

doubles. Plusieurs travaux de recherche ont porté sur la polymérisation électrochimique du thiophène. Ces travaux ont pu montrer que certains paramètres expérimentaux influents sur le rendement en polymère, sur sa conductivité et sur l'adhérence à la surface de l'électrode. Le tableau 1-2 montre l'effet du degré de conjugaison du monomère sur le potentiel d'oxydation pour la polymérisation de dérivés du thiophène.

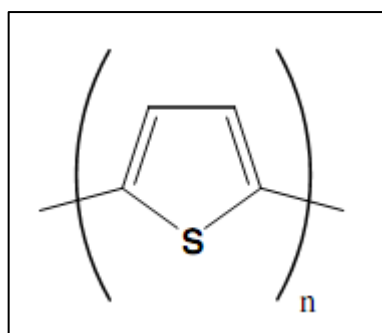


Figure III.2 : Structure globale du polythiophène.

De plus, les travaux de Lemaire et al. ont montré que l'allongement de la chaîne conjuguée du monomère (thiophène < bithiophène < trithiophène) (figure III-3) conduit à un comportement électrochimique du polymère de moins en moins réversible. Evidemment, le degré de conjugaison (ou longueur de la chaîne) n'est pas le seul paramètre qui influence la polymérisation. Roncali a mis en évidence l'influence des conditions de synthèse sur la polymérisation de monomères à base de thiophène [42].

Monomère	Structure	Potentiel d'oxydation (V/ECS)
Thiophène		2,02
Bithiophène		1,32
Trithiophène		1,05

Figure III.3 : Influence de la conjugaison sur le potentiel de polymérisation.

Le PT et la plupart de ses dérivés présentent l'avantage de posséder une bonne stabilité vis à vis de l'atmosphère aussi bien à l'état neutre qu'à l'état oxydé (dopé). Cette stabilité peut être

maintenue jusqu'à 900° C dans un milieu constitué de gaz inerte ou dans le vide. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la polymérisation électrochimique du thiophène et de ses dérivés. Cette technique consiste à déposer par oxydation (polymérisation anodique) ou par réduction (polymérisation cathodique) du monomère, un film de polymère à la surface d'un métal noble et inerte tel que le platine et l'or, ou sur un semi-conducteur [43].

Macroscopiquement, les polythiophènes sont des polymères principalement amorphes, bien que des zones cristallines soient observées lorsque les polymères sont particulièrement réguliers. Ils se présentent sous différentes formes selon la méthode de synthèse utilisée.

Les synthèses chimiques conduisent à des polymères sous forme de poudres très fines dont les couleurs varient du rouge au noir. Ils sont infusibles et insolubles dans tous les solvants aqueux ou organiques connus. En revanche, en greffant sur le noyau thiophène de longues chaînes (alkyles \geq butyl, alkoxy ...), les polythiophènes peuvent être dissous dans certains solvants, ce qui permet d'en faire des films plus ou moins épais, ou encore des gels. Les principales études structurales ont été effectuées sur ce type de polymères solubles.

Les synthèses électrochimiques donnent lieu à des dépôts de polymères sur les électrodes. Selon les conditions de synthèse, les films peuvent être plus ou moins épais, plus ou moins homogènes macroscopiquement, plus ou moins ordonnés macroscopiquement.

De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés chimiques et optiques des polythiophènes, ainsi que pour comprendre les mécanismes de conduction et les paramètres qui influencent ces propriétés [44].

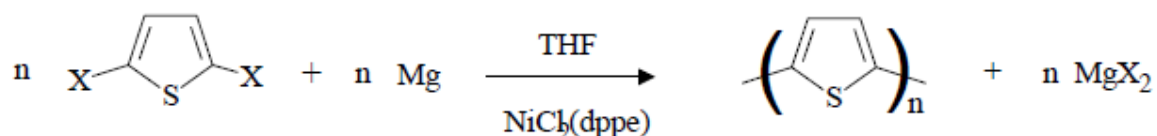
La principale caractéristique des polythiophènes est de posséder différents états électroniques selon le potentiel auquel ils sont soumis. A l'état neutre, ils possèdent d'intéressantes propriétés isolantes (conductivité $\sigma \sim 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$). En revanche, une fois dopés, ils changent de structure et deviennent d'excellents conducteurs électroniques (jusqu'à 10^3 S.cm^{-1}).

III.3. SYNTHESE DU POLYTHIOPHENE

Il existe différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour les polythiophènes, étudiées et optimisées depuis une vingtaine d'années.

III.3.1. Synthèse chimique

Les premières publications de synthèses chimiques de polythiophènes datent du début des années 80. Le principe de la synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (principalement diiodé ou dibromé) en présence de magnésium et catalysée par un métal de transition.



La réaction se passe sous atmosphère inerte dans un solvant anhydre. Les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de $1 \text{ à } 10 \text{ S.cm}^{-1}$ lorsqu'ils sont dopés. De plus, cette méthode permet d'obtenir des polymères uniquement couplés en 2,5.

Cependant, l'étape d'insertion du magnésium dans la liaison Carbone-Halogène est incontrôlable. Elle conduit ainsi à des grignards possédant aléatoirement un ou deux groupements organomagnésiens. Dans le cas du PTh, il n'y a pas de problème de régiorégularité du fait de la symétrie de la molécule. En revanche, pour les thiophènes monosubstitués, le monomère est asymétrique et différents couplages structuraux peuvent se produire (Figure III-4) [43].

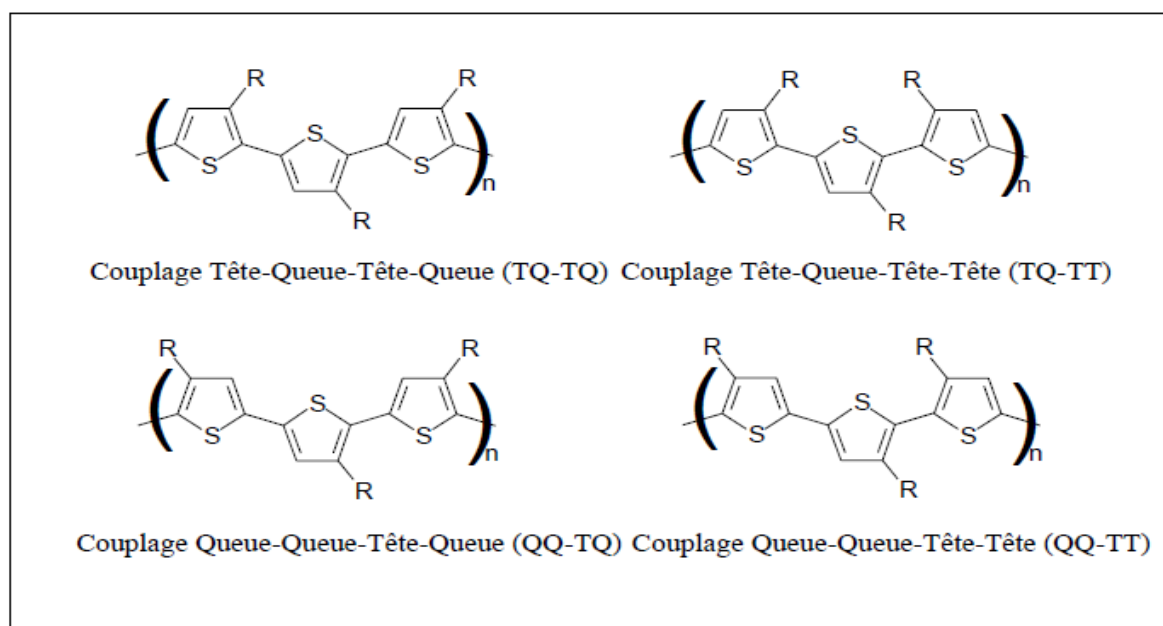


Figure III-4 : Représentation des couplages possibles durant la polymérisation de polythiophènes substitués.

Les couplages TQ-TQ conduisent à des polymères réguliers et plans, qui présentent des longueurs de conjugaison importantes et donc de bonnes conductivités. Les autres couplages provoquent des répulsions stériques entre substituants, ce qui entraîne des distorsions de la chaîne. Il s'en suit une perte de conjugaison électronique et ainsi une perte de conductivité.

Pour éviter les couplages défectueux, Mc Cullough et al. ont mis au point un protocole de synthèse permettant d'obtenir sélectivement un unique organomagnésien (Figure III-5) [45].

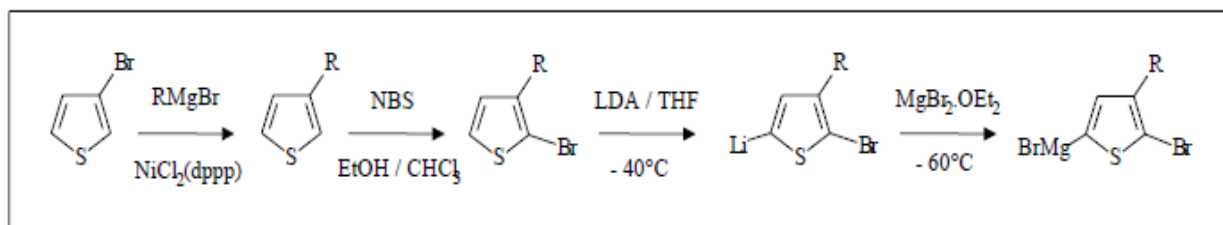
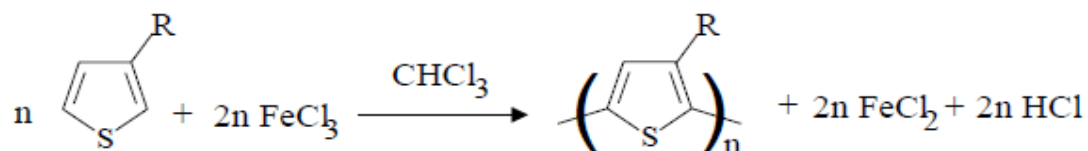


Figure III-5 : Méthode Mc Cullough pour la synthèse d'un organomagnésien sélectif, permettant l'obtention d'un polymère régulier [45].

Ce protocole conduit à des polythiophènes possédant 100 % de couplages TQ-TQ, ce qui permet d'obtenir des conductivités de l'ordre de $100 \text{ à } 1000 \text{ S.cm}^{-1}$. Le grand inconvénient de cette méthode de préparation est le nombre important d'étapes de synthèses qui limite les rendements (de l'ordre de 10% en masse) et augmente le coût des produits.

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3). Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80%.



La réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant rigoureusement anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible. Les principaux solvants utilisés sont le tétrachlorométhane, le chloroforme, ou le dichlorométhane [46].

La réaction a besoin de FeCl_3 solide. Les solvants dans lequel il est totalement dissous ne permettent pas la polymérisation. Une étude de Niemi et al. Montre que la partie soluble du FeCl_3 (0,1M dans le CHCl_3) se trouve sous forme de dimères. Cette conformation inhibe le caractère acide de Lewis du FeCl_3 et le rend inerte chimiquement.

Le mécanisme de réaction de cette synthèse est assez controversé. Cependant, le mécanisme le plus généralement admis est l'oxydation des monomères par le FeCl_3 conduisant à la formation de radicaux cations qui se couplent et donnent des dimères après déprotonation. Le potentiel d'oxydation des dimères étant inférieur à celui des monomères, ils sont favorablement réoxydés en radicaux cations et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux cations. Plus la chaîne formée est longue et plus son potentiel d'oxydation est faible, ce qui favorise la réoxydation de celle-ci.

Cette réaction conduit donc à des polymères de haute masse moléculaire : les masses moyennes en nombre (Mn) se situent typiquement entre 10000 et 100000 et les masses moyennes en poids (MP) entre 50000 et 300000. Les indices de polydispersité ($\text{IP} = \text{MP}/\text{Mn}$) sont relativement élevés, indiquant une dispersité de longueurs de chaîne.

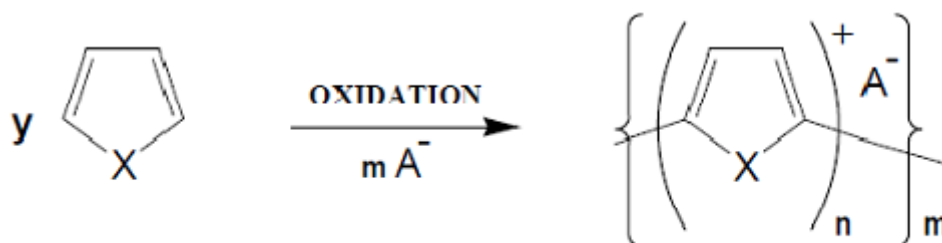
Thermodynamiquement, les couplages en positions 2 et 5 par rapport au soufre sont largement favorisés par rapport aux couplages en position 4 [46]. Cependant, la virulence de cette réaction donne lieu à 15 à 30 % de couplages défectueux de différentes sortes : des couplages 2,4 qui rompent la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère (~ 5%), ainsi que des couplages 2,5 irréguliers qui engendrent des distorsions de la chaîne (10-25%). Pour éviter ces défauts de régiorégularité, Andersson et al. ont mis au point un protocole dans lequel l'oxydant est ajouté par petites fractions pour limiter la violence de la réaction et ainsi favoriser la régiosélectivité thermodynamique. Ils obtiennent ainsi des couplages réguliers TQ-TQ de plus de 90%.

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur au potentiel de dopage du polymère. Les anions dopants sont principalement sous forme FeCl_4^- ou Cl^- . Il faut donc procéder à un lavage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre. Généralement, après lavage il reste des quantités en fer et en chlore inférieures à 1 % en poids.

D'autres méthodes chimiques de polymérisation ont été rapportées, telles que l'oxydation par le CuClO_4 , en milieu organique ou encore par le AsF_5 en phase gazeuse [47].

III.3.2. Synthèse électrochimique

Les méthodes électrochimiques de synthèse des polythiophènes sont très utilisées. La réaction globale d'électropolymérisation du thiophène est la suivante :



$$\text{where } y = n \times m$$

Ces méthodes permettent une grande précision de contrôle de la réaction et donc des propriétés des polymères obtenus. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

III.3.3. Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme de polymérisation est initialisé par l'oxydation électrochimique de monomères à la surface de l'électrode de travail, ce qui crée autour de l'électrode une couche de monomères sous forme de radicaux cations (cf. Figure III-6). Comme pour la synthèse chimique au FeCl_3 , l'étape suivante est le couplage chimique de deux radicaux cations, qui conduit à un dimère après la perte de deux protons. Le dimère est ensuite réoxydé au contact de l'électrode, formant de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation, et ainsi de suite ... Lorsque les chaînes ainsi formées deviennent insolubles, elles précipitent à la surface de l'électrode et forment un film. Cependant, plus le film est épais et plus la chute ohmique est importante entre le potentiel fourni et le potentiel réel à l'interface électrode/solution. La réaction s'achève lorsque cette chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation. Cette limitation est assez importante car les épaisseurs maximales sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns [48].

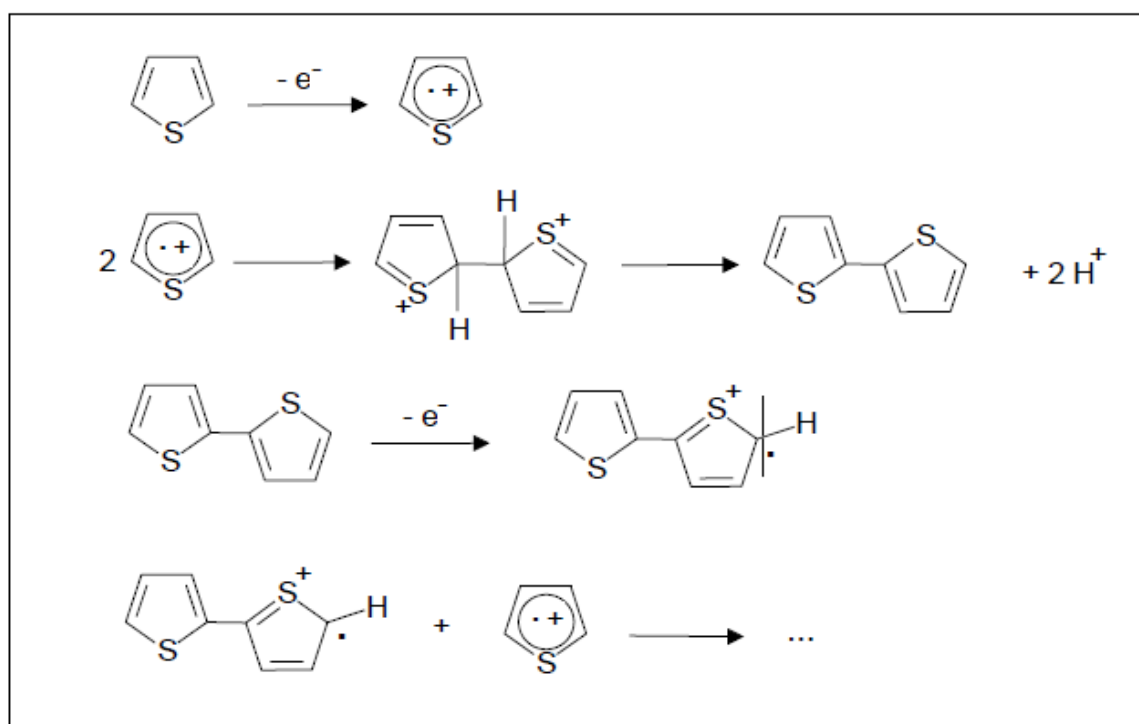


Figure III.6 : Mécanisme d'électropolymérisation du polythiophène[48].

La structure des films de polymère dépend fortement des conditions de synthèse : électrolyte, méthode électrochimique, substrat, etc. Différents substrats sont utilisés comme électrode de travail. Les substrats ITO (oxydes d'étain et d'indium) déposés sur verres ainsi que des métaux nobles (platine et or) sont préférablement utilisés pour l'étude des polymères ainsi que pour les caractérisations.

III.4.DOPAGE DE POLYTHIOPHENE

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les polythiophènes possèdent des gaps entre 1,7 et 2,3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap.

Doper un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et s'apparient pour donner des radicaux cations appelés polarons[43]. Une oxydation plus poussée conduit à la création de dications appelés bipolarons(Figure III-7). L'électroneutralité du système est

assurée par l'incorporation (dopage) ou l'éjection (dédopage) de contre-ions (dopants). Ces processus rédox et dopage/dédopage sont réversibles.

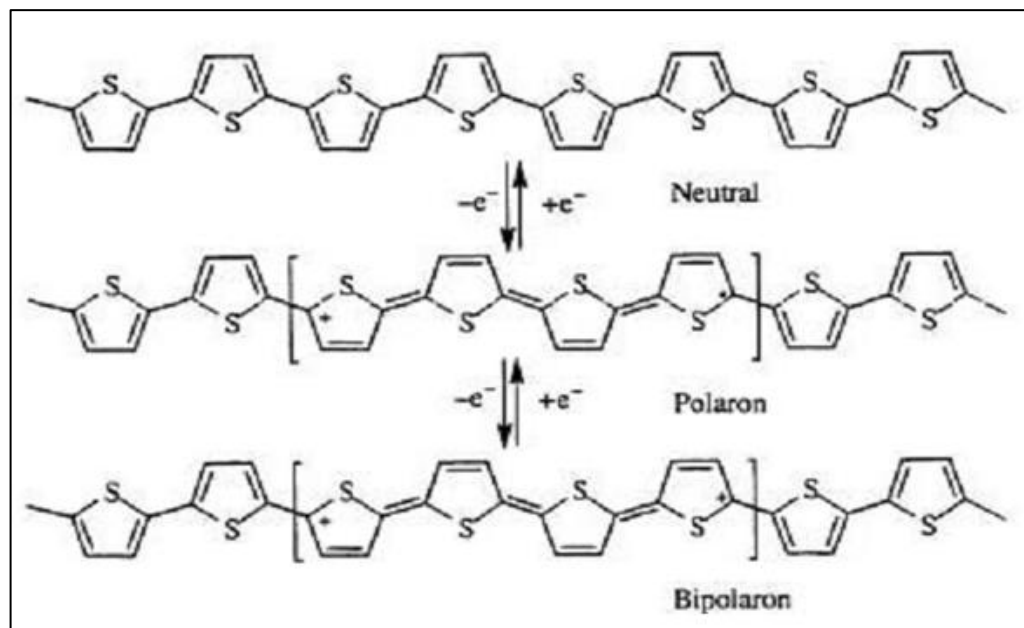


Figure III-7 : Processus réversible dopage-dédopage redox dans le polythiophène

III.5. CARACTERISATIONS DU POLYTHIOPHENE

III.5.1. Spectrophotométrie IR

La Figure III-8 représente le spectre infrarouge du PTh entre 600 et 3300 cm^{-1} et le Tableau III-1 présente l'attribution des principaux pics du spectre.

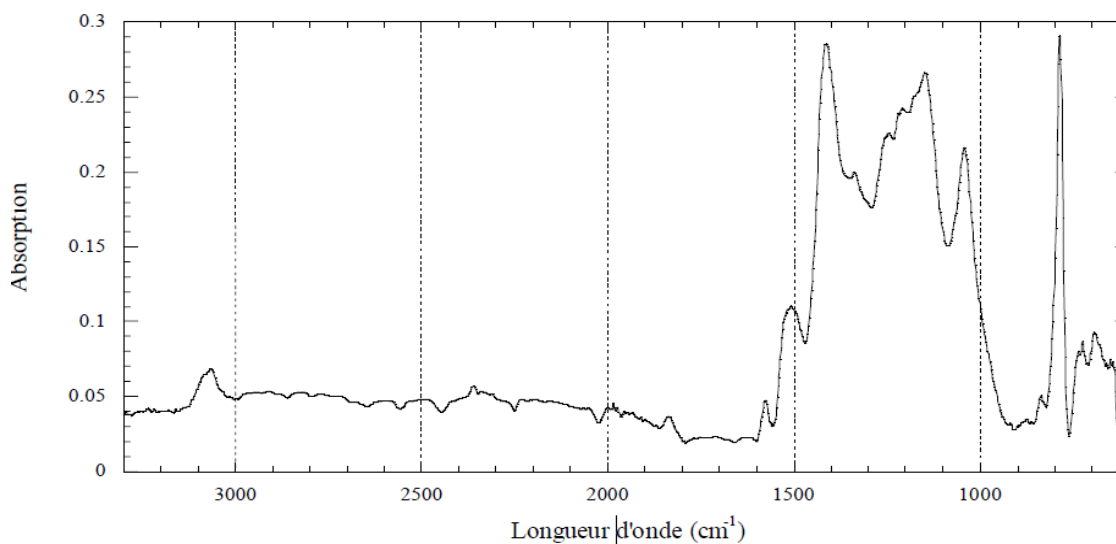


Figure III.8: Spectre FTIR de polythiophène .

Tableau III-1 : Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PTh.

Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution
3066 f	ν_{C-H}
1508 m	$\nu_{C=C}$ (asym)
1413 TF	$\nu_{C=C}$ (sym)
1338 F ep	ν_{C-C}
1245 F ep	-
1211 F ep	$\delta_{C-H\beta}$
1149 TF	$\delta_{C-H\beta}$
1043 F	$\delta_{C-H\beta}$
836 tf	$\gamma_{C-H\alpha}$
786 TF	$\gamma_{C-H\beta}$

Intensités : TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, ep : épaulement.

Notations des vibrations : ν : vibrations de valence, δ : vibrations de déformation dans le plan, γ : vibrations de déformation hors du plan.

Le spectre est conforme à ceux de la littérature, Le pic situé à 786 cm⁻¹ correspond à la déformation hors du plan des liaisons C-H placées en β du soufre tandis que les pics situés à 725 et 836 cm⁻¹ correspondent aux mêmes modes pour les liaisons C-H placées en α du soufre, et qui sont donc des bouts de chaînes, La faible intensité de ces pics montre que le polymère possède de fortes masses moléculaires.

III.5.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La Figure III-9 montre le spectre d'absorption d'un Polythiophène à plusieurs niveaux de dopage. Cette courbe UV- Visible a différents potentiels – courbe spectro electrochimique- montre :

Une première absorption vers 550 nm attribuée a la transition ($\pi-\pi^*$). Lorsque le potentiel augmente (oxydation du PT), on observe un changement de structure qui se caractérise par la disparition de la bande d'absorption à 550 nm et par l'apparition d'une bande d'absorption vers 700 – 1100 nm attribuéeal état faiblement oxydé du polythiophène - transition du polaron ; si le potentiel est plus élevé ; une troisième absorption apparait vers 1250 nm attribuée a l' état complètement oxydé du polythiophène(transition du bipolaron)-[40].

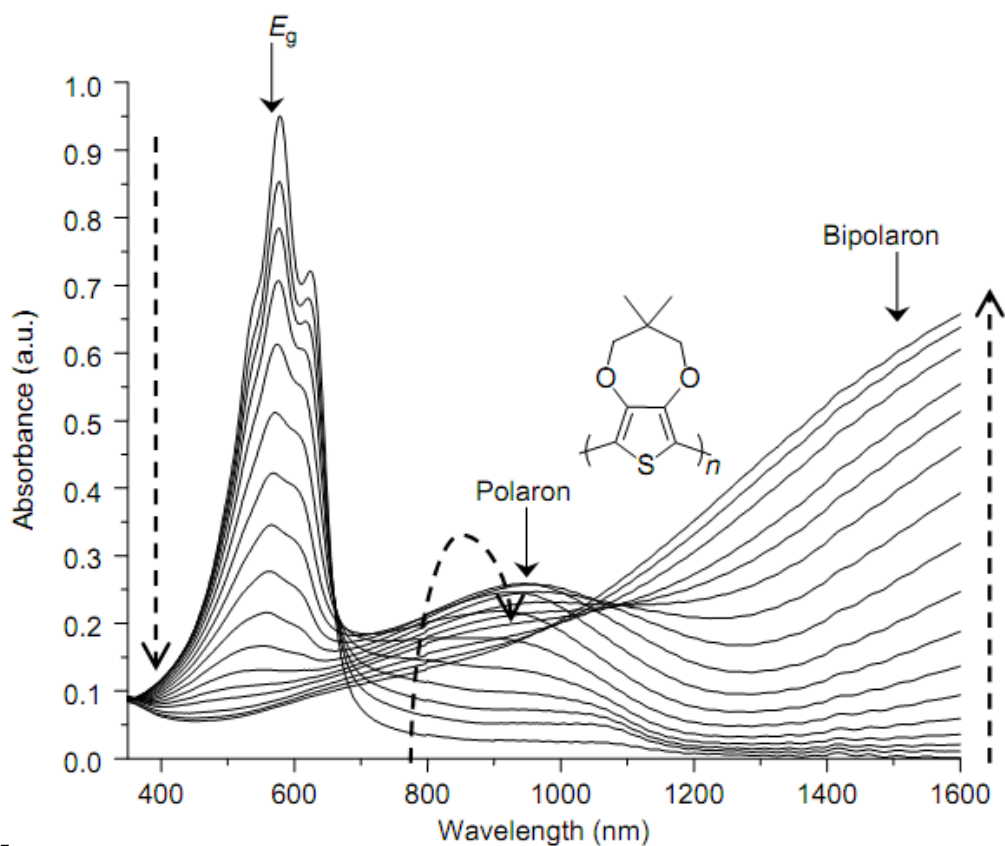
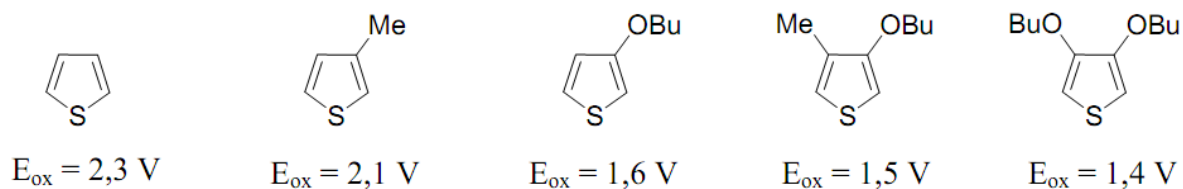


Figure III-9 : Spectre UV-Visible d'un dérivé de Polythiophène.

II.5.3. Voltammétrie cyclique

Le thiophène étant difficilement oxydable, les études électrochimiques portent plutôt sur des dérivés de thiophène tel le bithiophène, les alkylthiophènes, les alkyloxythiophènes, etc.



Les voltamogrammes obtenus présentent un pic anodique attribué à l'oxydation du polythiophène (avec insertion d'anions de l'électrolyte). Le pic cathodique indique la réduction du polythiophène (avec expulsion de l'anion incorporé).

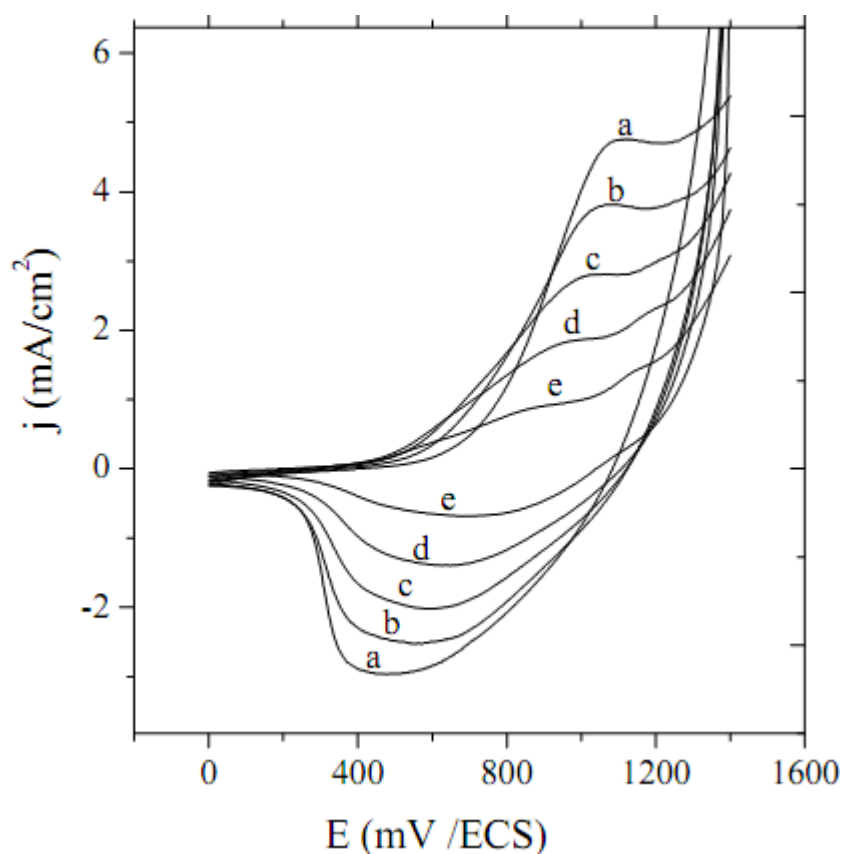
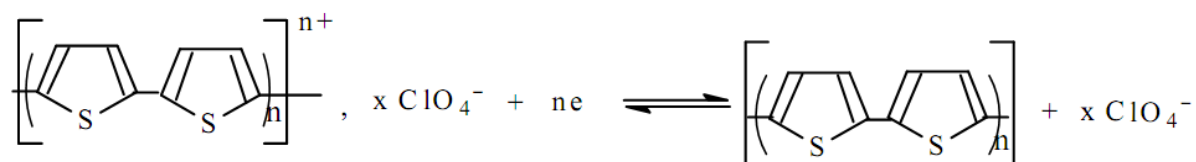


Figure III-10: Courbe de voltamétrie cyclique de polybithiophène à différentes vitesses de balayage.

Le processus d'oxydation-réduction réversible du polybithiophène (Figure III-10) peut être schématisé par l'équilibre suivant [12] :



III.6. APPLICATIONS DU POLYTHIOPHENE

III.6.1 Electrochromisme : afficheurs électrochromes (écrans plats, OLED)

L'application des propriétés d'électroluminescence des polythiophènes est beaucoup étudiée dans des systèmes de diodes électroluminescentes et de systèmes photovoltaïques, en parallèle avec les polyparaphénylène vinylites (PPV) [44]. Les propriétés optiques sont intéressantes pour les applications dans des systèmes électrochromes (écrans plats, verres photosensibles, ...)

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les Affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure III-11, elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

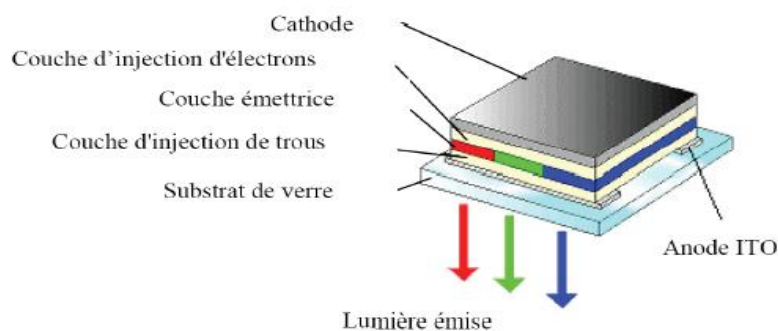


Figure III-11 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Figure III-12). [44]



Figure III-12 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.



Figure III.13 : Panneau solaire photovoltaïque.

III.6.2 Stockage de l'énergie

Les quantités d'électricité que les polythiophènes sont capables d'incorporer lors de leur dopage (50 mAh/g pour le dopage positif et 30 mAh/g pour le dopage négatif) sont très intéressantes pour les systèmes de stockage de l'énergie. Ils sont ainsi étudiés comme cathodes dans des systèmes lithium.

Une autre application envisagée pour les polythiophènes est leur utilisation comme matières actives dans des électrodes de supercondensateurs[48].

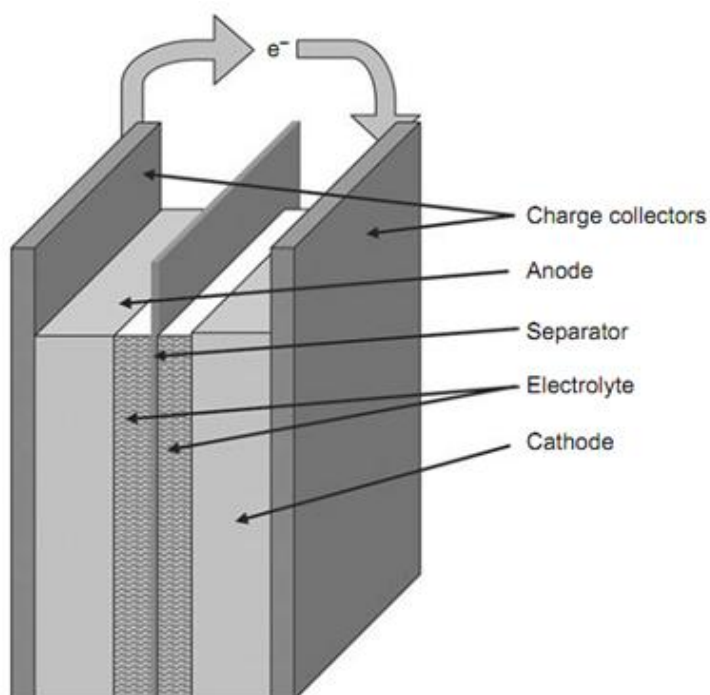


Figure III-14 : Schéma d'une batterie où le polymère conducteur peut être utilisé comme cathode ou anode.

III.6.3 Application antistatique

Les propriétés isolantes des polythiophènes à l'état neutre ainsi que leurs excellentes propriétés de tenue à la température en font de bons matériaux pour les revêtements antistatiques ainsi que pour le blindage électromagnétique [48].

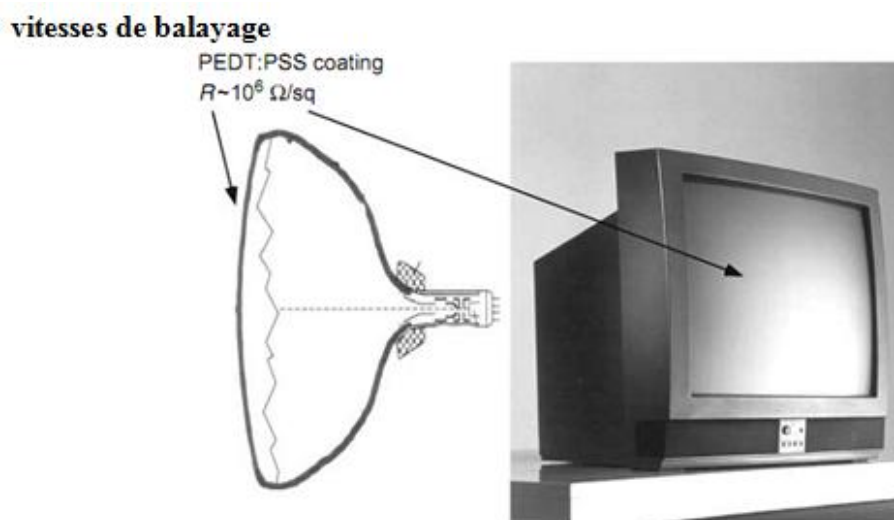


Figure III-15 ; revêtement antistatique dans les tubes cathodiques CRT contre la poussière.

CHAPITRE IV:

La Polyaniline

CHAPITRE IV

LA POLYANILINE

IV.1. L'ANILINE

L'**aniline**, est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement.

L'aniline appelée également aminobenzène est un liquide coloré, huileux et inflammable. Le tableau 1 présente quelques propriétés de l'aniline. L'aniline est fabriquée à partir du nitrobenzène par hydrogénation ou par réduction par le fer dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique. L'aniline possède les caractéristiques principales suivantes :

Appellation synonyme : Aniline, Aminobenzène

Formule moléculaire : $C_6H_5NH_2$

Etat physique : Liquide

Masse molaire : 93,12 g/mole.

Point de fusion : 6,15 C°

Point d'ébullition : 184,4 C° à 1 atm.

Solubilité dans l'eau : 34 g/l à 20 °C, 35 g/l à 25 °C

Masse spécifique : 1,02173 à 20°C. [50].

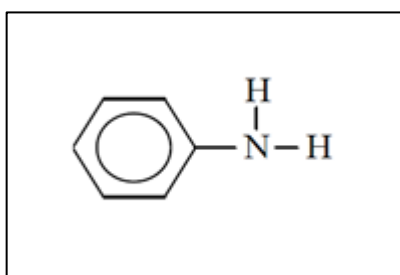


Figure IV-1 : Formule chimique de l'aniline

IV.2. LA POLYANILINE

La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline. La synthèse de la polyaniline (PANi) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANi, par

oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi. Néanmoins, c'est en 1986 que Mac Diarmid décrivit la PANi comme un nouveau polymère conducteur. Le prix Nobel de Chimie 2000 a été décerné à Mac Diarmid et col, pour leurs travaux sur ces matériaux. [51].

La structure simplifiée de la PANi est la suivante : Ceci dit, cette structure n'est pas

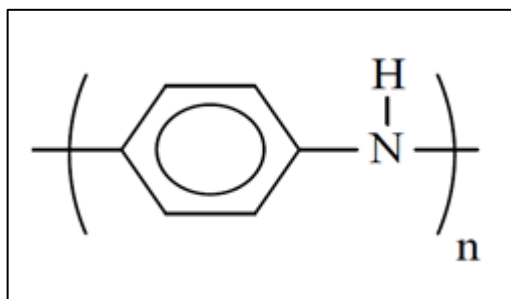
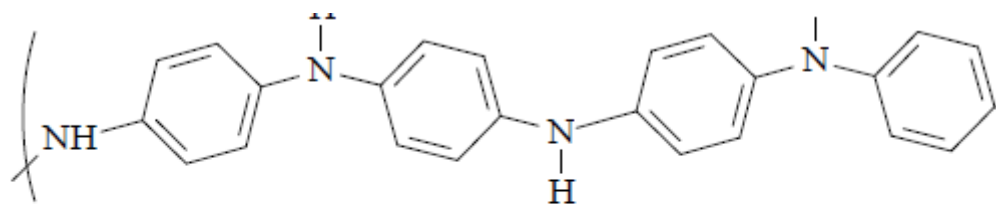


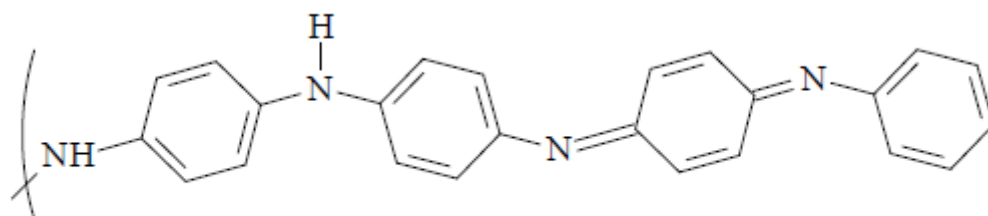
Figure IV-2 : Structure globale de la polyaniline.

La polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons π sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. Il s'agit cependant d'une approximation grossière. Sachant cela, il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué, ceci est à l'origine des propriétés électroniques et optiques de la PANi [52].

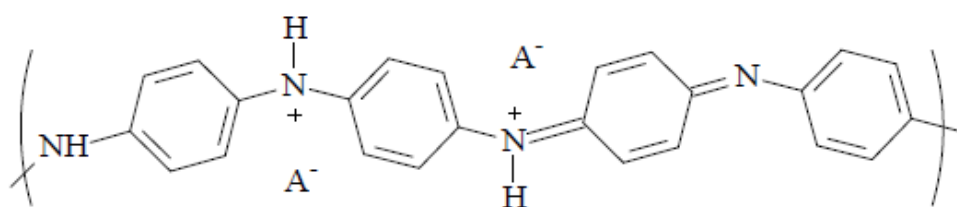
Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes leucoemeraldine(**a**), emeraldine base (**b**), emeraldine sel (Conducteur électronique), (**c**) et pernigraniline(**d**) [53]. Ces structures sont présentées dans la figure IV-3.



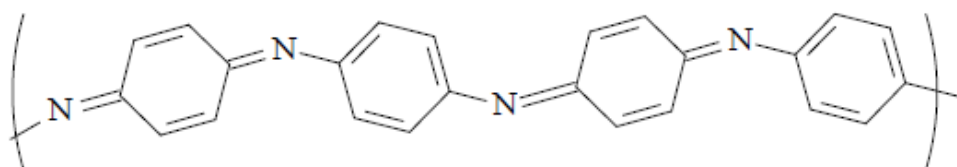
Leucoemeraldine (a)



Emeraldine base (b)



Emeraldine sel (conducteur électronique) (c)



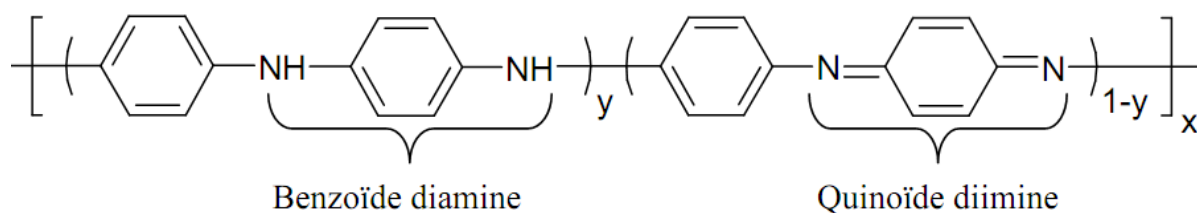
Pernigraniline (d)

Figure IV-3 : Les différentes structures de la polyaniline (PANi) [53]

IV.3. SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE

Il existe différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour la polyaniline, ils ont été étudiés et optimisés depuis une trentaine d'années [53]. La structure de la

polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante:



Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de y sont :

- la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- la forme semi-oxydée, $y=0,5$: éméraldine base (EB, bleue)
- la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette)

Le polymère peut atteindre son état hautement conducteur par la protonation des imines $=N-H$ dans son état éméraldine ou par oxydation des $-NH-$ dans son état leucoéméraldine.

IV.3.1. Synthèse chimique

La polyaniline peut être synthétisée par une polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline. Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule et même phase.

La méthode la plus utilisée est l'oxydation de la monomère aniline par le persulfate d'ammonium, (Figure IV-4) en milieu aqueux acide H_2SO_4 , pour un pH entre 1 et 3. A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent

Utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte) [53.54].

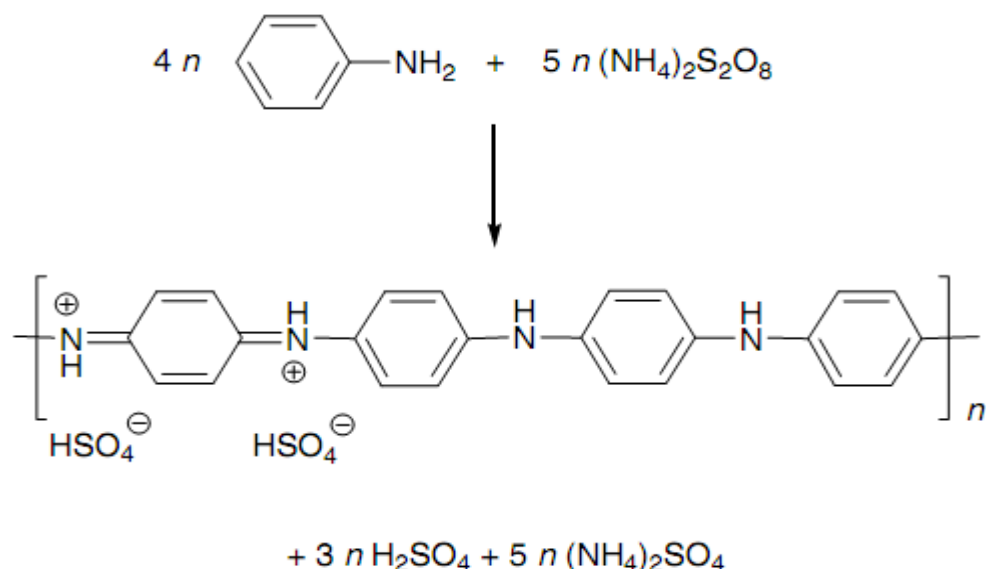


Figure IV-4 : Schéma d'une synthèse chimique de la polyaniline.

IV.3.2. Synthèse électrochimique

La synthèse par voie électrochimique permet un contrôle fin des étapes d'initiation et terminaison et procède stoechiométriquement du point de vue électrochimique. En plus ; Les réactions électrochimiques sont souvent plus propres que les procédés chimiques. Les méthodes généralement utilisées pour ce mode de synthèse sont de plusieurs types :

- Intensiostatique (ou à courant constant) : classiquement une valeur de densité de courant adéquate sur une électrode de platine.
- Potentiostatique (ou à potentiel constant) : ceci conduit généralement à des dépôts poudreux, peu adhérents à l'électrode.
- Balayages en potentiel (cycles) : cette technique donne un polymère fortement adhérent à la surface de l'électrode. Des films épais et pelables peuvent être fabriqués. Ils sont conducteurs électriques. Ces films à l'état oxydé sont des cations polyaniline. La charge est équilibrée par incorporation de contre-anions provenant de l'électrolyte présent dans la solution [55].

IV.3.3. Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical. Le radical cation aniline possède plusieurs formes de résonance. Deux mécanismes sont proposés :

a/ Le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline.

b/ Ou bien le couplage de deux cations radicalux. Ce deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature.

Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis il est de nouveau couplé avec un cation radical, ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical.

La chaîne polymère obtenue est sous la forme réduite (LEB). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en PNGB. Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère.

En réalité, la polymérisation se fait en milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation des sites imines, forme base de la PANI. A ce stade, la polyaniline est sous sa forme émeraude sel [58].

Le mécanisme de la réaction de synthèse de la PANI est schématisé sur la figure VI-5. C'est une polymérisation radicalaire en chaîne qui implique trois étapes : initiation ou amorçage, propagation et terminaison. L'initiateur qui provient de la décomposition de l'agent oxydant $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ en deux radicaux libres, réagit avec le monomère en produisant une espèce réactive qui peut réagir avec un autre monomère et résulter en une nouvelle espèce réactive.

Le processus de propagation continu jusqu'à ce que le monomère soit épuisé. Le polymère précipite lorsque les bouts de chaînes réactifs sont désactivés par couplage, c'est l'étape de la terminaison. [57].

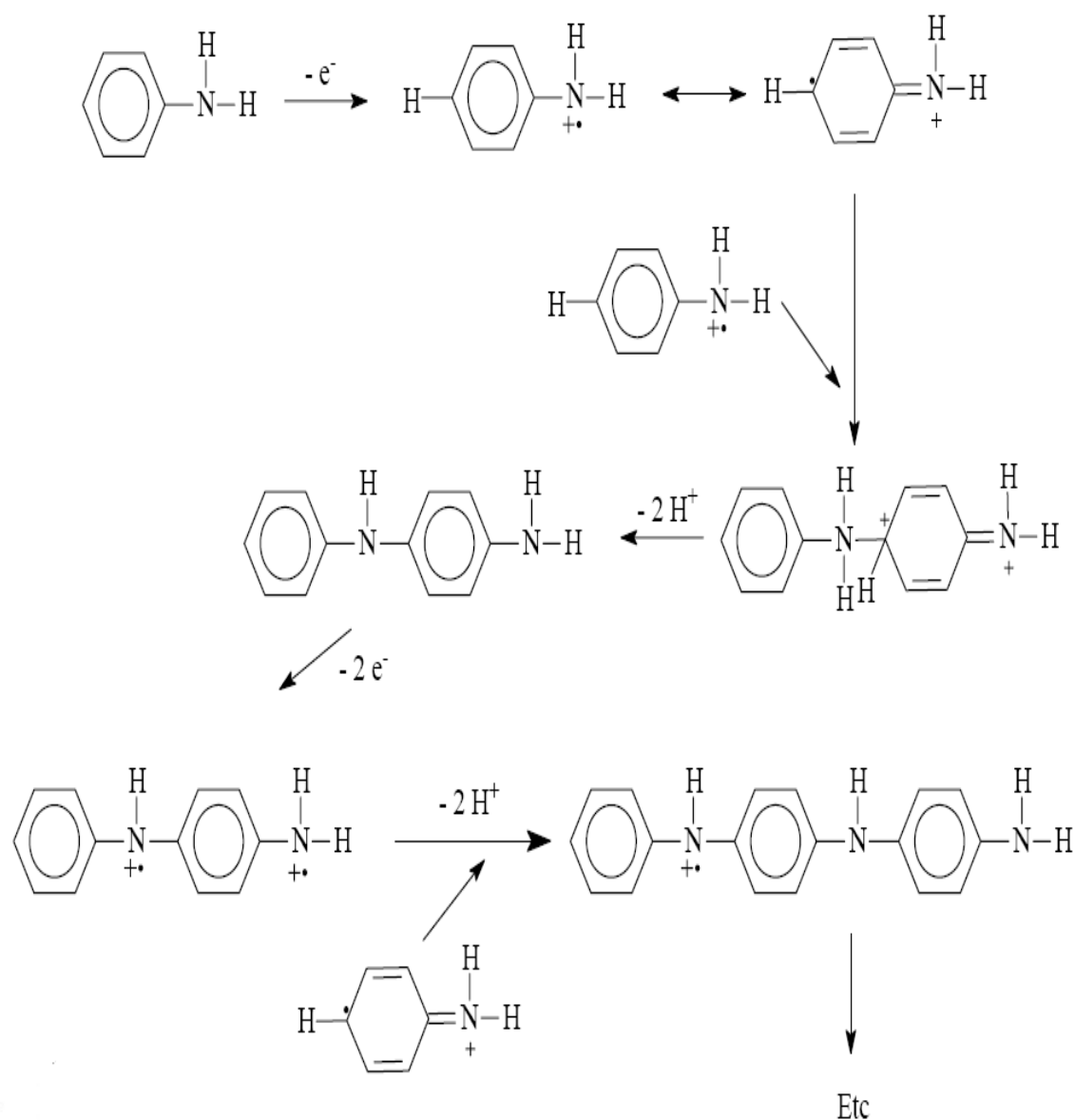


Figure IV-5: Mécanisme de polymérisation de l'aniline, proposée par Wei et al..

IV.4. DOPAGE DE LA POLYANILINE

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANi peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANi subit un dopage de type p.

Le dopage de la PANi peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système, grâce au dopage protonique du polymère où seul le nombre des électrons des orbitales p impliqués dans la conjugaison diminue. Ce phénomène a longtemps constitué l'une des originalités de la PANi dans la classe des PCEI. Alors que La majeure partie des auteurs

s'accordaient sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines ($-N=$). Le mécanisme de dopage protonique de PANi est montré en Figure IV-6. [23].

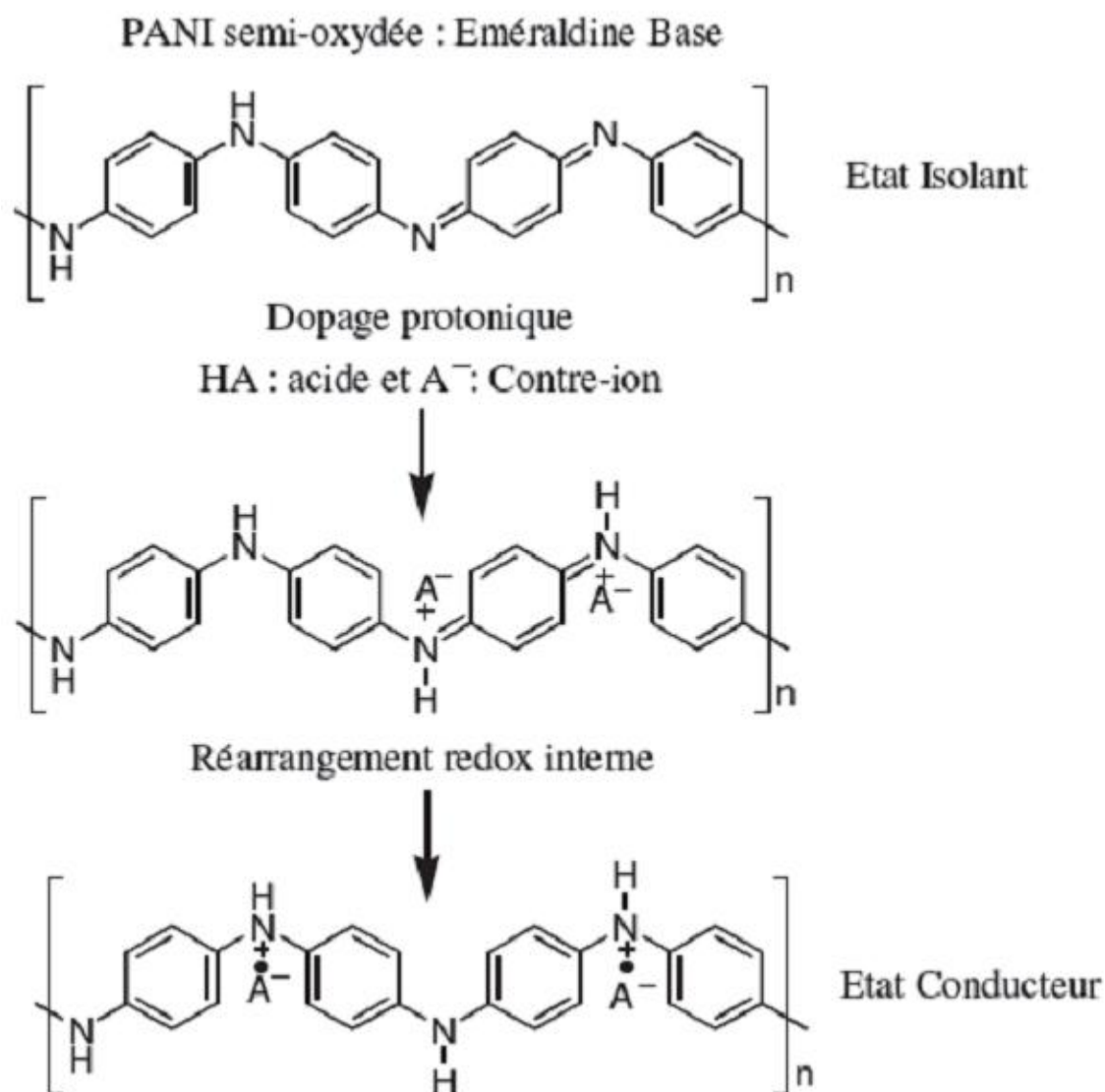


Figure IV-6: Dopage protonique de la polyaniline (Éméraldine base).

IV.5. CARACTERISATIONS DE LA POLYANILINE

IV.5.1. Spectroscopométrie FTIR

Les **Figures IV-7 :a–b** représentent les spectres IR des PANI-EB et PANI-ES. La **Figure IV.8.a** montre les bandes d'absorption caractéristiques de la forme éméraldine base : on note deux bandes intenses et étroites situées vers 1586 cm^{-1} et 1494 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations de valence azote-système quinoïde-azote ($N=Q=N$) et azote-système benzénoïde-azote ($N-B-N$) du polymère. Des bandes de moindres importances situées à 1310 cm^{-1} et 1160 cm^{-1}

correspondent aux vibrations d'élongations(C-N) des groupements benzoïde et quinoïde. Ces résultats correspondent à ceux décrits dans la littérature pour la PANI émeraldine base.

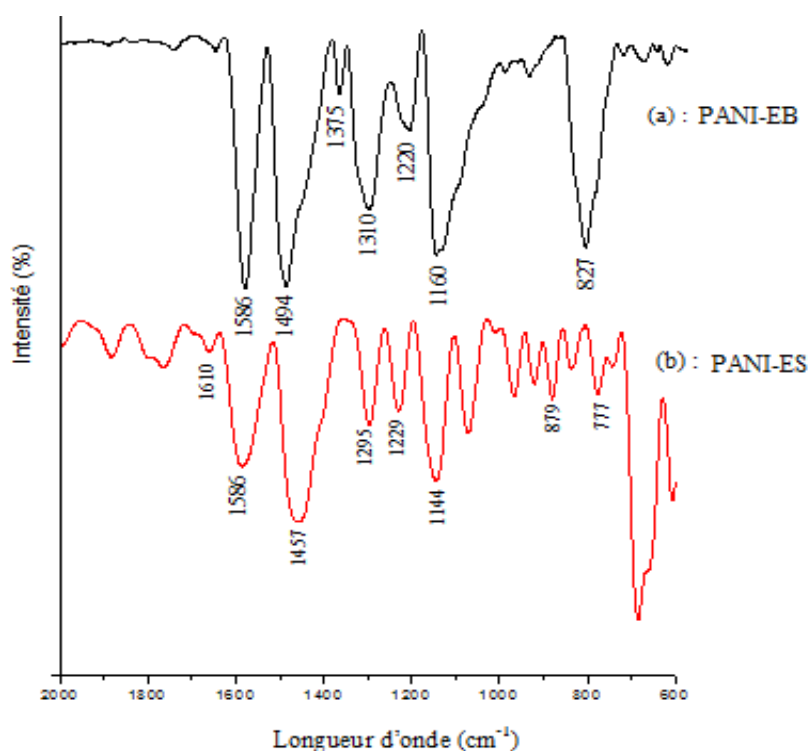


Figure IV-7: Spectres IR de la PANI sel et base.

La **Figure IV.7.b**, représente les bandes caractéristiques de la PANI émeraldine sel, les deux bandes intenses à 1586 cm^{-1} et 1457 cm^{-1} sont associées respectivement aux vibrations de valence des liaisons (C=C) des cycles quinoïde et (C-C) des cycles benzoïde. Ces deux raies donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline. Les bandes à 1295 cm^{-1} et 1229 cm^{-1} correspondent aux élongations (C-N) du polymère. Celle qui apparaît vers 1144 cm^{-1} correspond au mode de vibration (B-NH+=Q) formé lors de la protonation de la PANI. Cette bande confirme la protonation de l'émeraldine [58].

IV.5.2. Spectrophotométrie UV-visible

Le passage de la forme isolante à la forme conductrice est accompagné par un changement de couleur de la polyaniline, qui peut facilement être caractérisé par spectroscopie UV-Visible. Les spectres UV-Visible de la PANI dans sa forme sel et sa forme base dissoute dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO) sont représentés sur les **Figures IV-8 a, b et c**.

La **Figure IV.8.a** montre la forme émeraldine base du polymère. Le spectre montre deux maximums d'adsorptions situés à 338 nm et à 633 nm associés respectivement à la transition

électronique (π - π^*) relative aux électrons du système benzoïde délocalisé sur les atomes d'azote des sites amine du polymère et à la transition des électrons entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) du système benzoïde et l'orbitale moléculaire de plus basse énergie (LUMO) du système quinoïde du polymère.

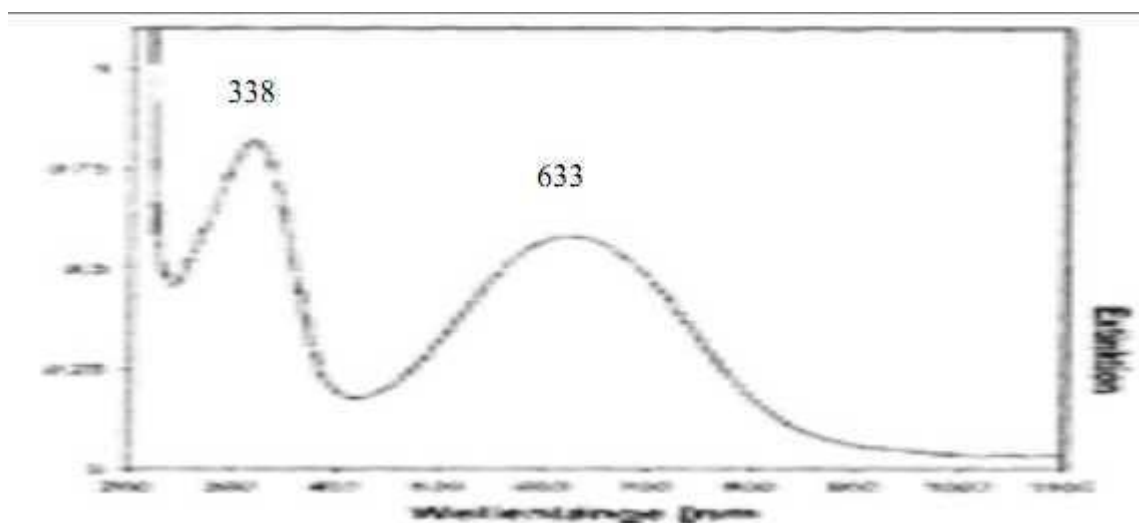


Figure IV-8. a : Spectre UV-Visible de la PANI-EB.

Le spectre UV-Visible de la PANI protonée montre des différences par rapport au spectre de la PANI-EB (Figure IV-8.b). On remarque ainsi l'apparition de nouvelles bandes vers à 440 nm et 780 nm et la disparition complètement de la bande d'absorption à 633 nm tandis que l'intensité de la bande située à 338 nm, diminue considérablement. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée. Elles correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 360 nm), π -polaron (bande à 440 nm) et polaron- π^* (bande large à 780 nm). [58].

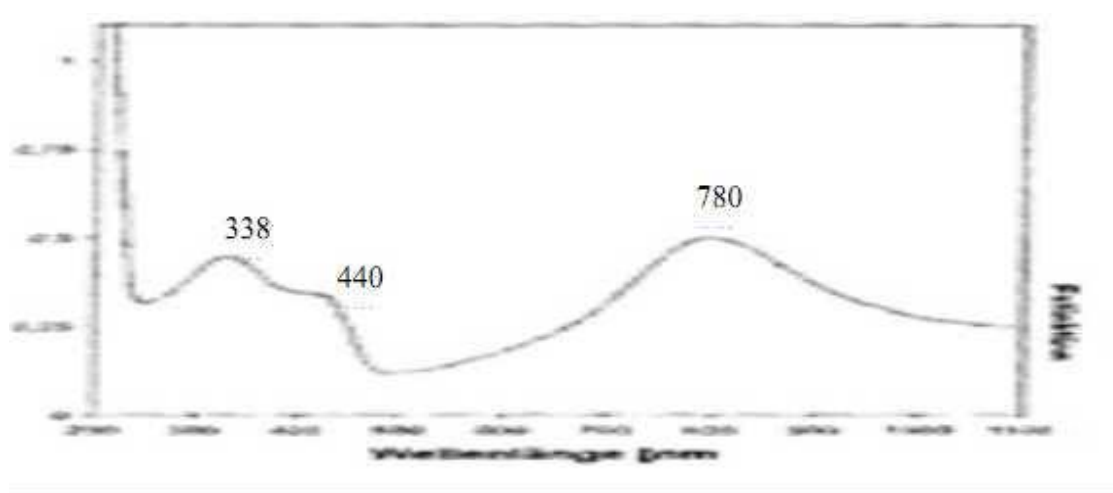


Figure IV-8. b: Spectre UV-Visible de la PANI-ES.

La Figure III-9-c montre le spectre d'absorption d'un polyaniline à plusieurs niveaux de dopage. Cette courbe UV-Visible à différents potentiels – courbe spectroélectrochimique- montre :

Une première absorption vers 300 nm attribuée à la transition (π - π^*). Lorsque le potentiel augmente (oxydation du PAN), on observe un changement de structure qui se caractérise par la disparition de la bande d'absorption à 300 nm et par l'apparition d'une bande d'absorption vers 420 – 700 nm attribuée à l'état faiblement oxydé du polyaniline - transition du polaron

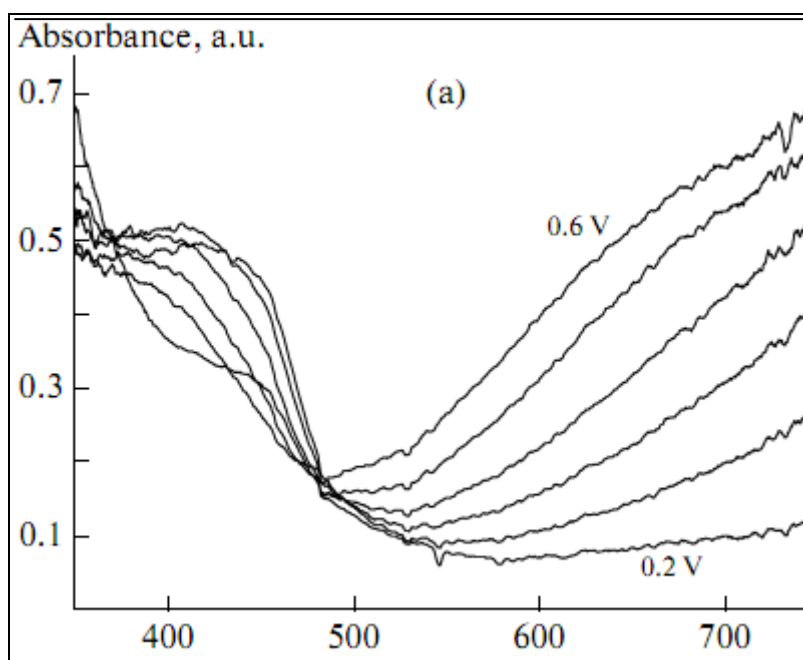


Figure IV.8.c: Courbe spectroélectrochimique de la polyaniline.

IV.5.3. Voltammétrie cyclique

La courbe de voltamétrie cyclique (Figure IV-10) de la polyaniline présente deux réactions redox. Le premier pic anodique (0,2 V) indique l'oxydation de la forme leucoéméraldine de la polyaniline en emeraldine sel. Le deuxième pic anodique (0,7V) correspond à l'oxydation de l'éméraldine obtenue en pernigraline sel.

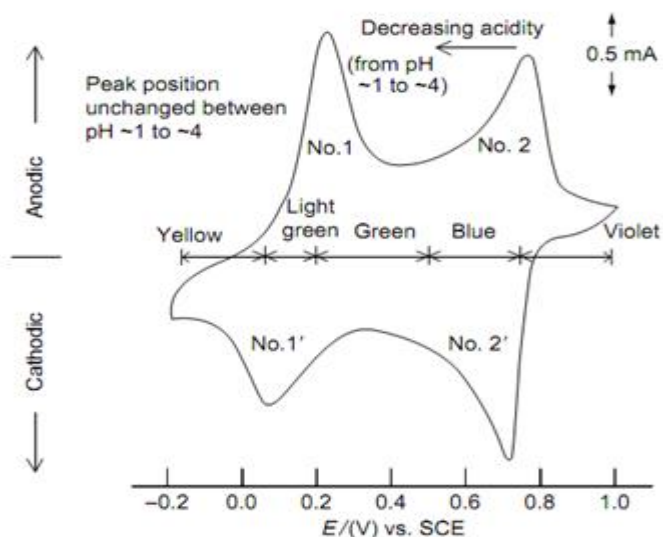
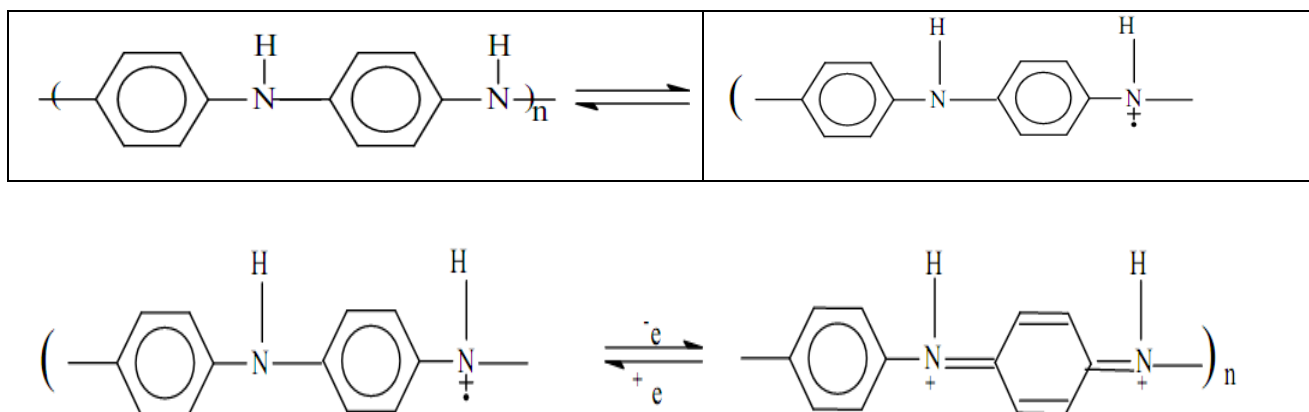


Figure IV-9 : Courbe de voltamétrie cyclique de la polyaniline.

Ces deux oxydations sont réversibles et s'accompagnent de changements de couleur caractéristiques réversibles en fonction du potentiel appliqué. Elles peuvent être représentées par les deux réactions rédox suivantes :



IV.6. APPLICATIONS DE LA POLYANILINE

La polyaniline reste encore peu appliquée aux techniques industrielles courantes, mais commence à percer en ce début de millénaire. On peut citer :

IV.6.1. Stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société

Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes.

Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure IV-10. Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium [40].

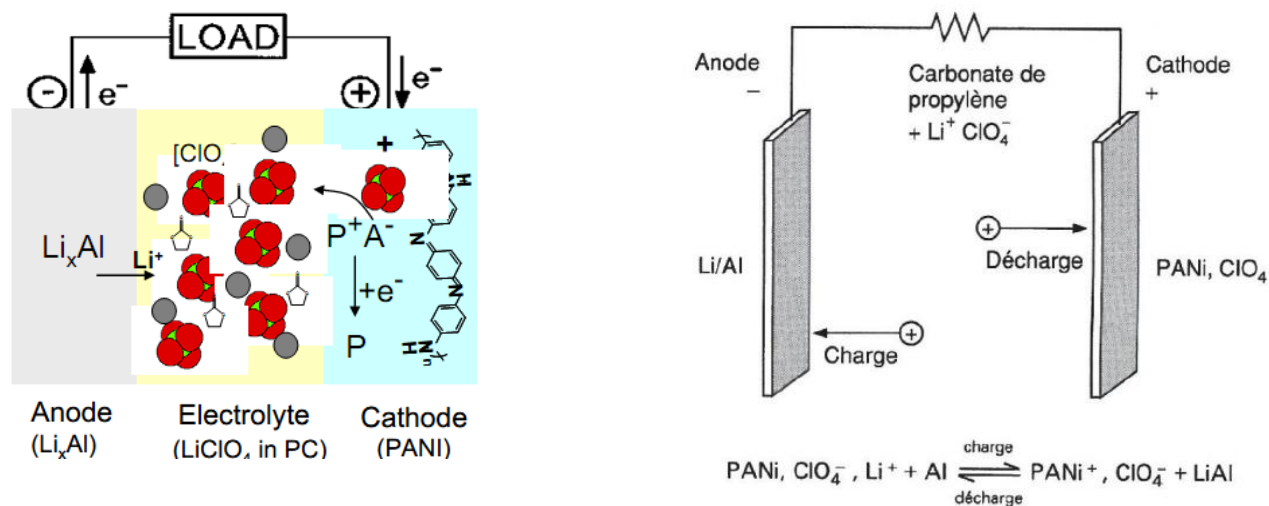


Figure IV-10 : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.

Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions Li^+ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion Li^+ redevient du lithium et se dépose sur Li/Al . La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire nous avons présenté une étude bibliographique sur quelques polymères conducteurs intrinsèques parmi les plus étudiés : polypyrrole, polythiophène et polyaniline. Ce sont des polymères aromatiques conjugués essentiellement synthétisés par voie chimique et électrochimique. Ils peuvent présenter des conductivités électriques assez élevées pouvant atteindre 100 S/cm sous dopage mais peuvent aussi perdre cette conductivité électrique et redeviennent semi-conducteurs à l'état dédopé. Cette conductivité électrique est assurée par des porteurs de charges tels que les solitons, les polarons et les bipolarons. Le dopage peut être réalisé par voie chimique ou électrochimique. Il peut être de type p ou type n.

Ces polymères conducteurs intrinsèques sont essentiellement caractérisés par spectroscopie IR, UV-Visible et par voltamétrie cyclique. La spectroscopie IR permet d'atteindre leurs structures chimiques. La spectroscopie UV-Visible montre les transitions possibles des différents porteurs de charge : transition électronique, transition du polaron et transition du bipolaron. La voltamétrie cyclique permet de caractériser le passage réversible du polymère conducteur intrinsèque de l'état neutre (dédopé) à l'état oxydé (dopé). Notons que d'autres méthodes de caractérisation peuvent être utilisées.

Nous avons terminé notre étude par la description de quelques applications déjà mises en œuvre : électrochromisme (Oled) et stockage de l'énergie (batterie).

Référence
Bibliographique

Référence Bibliographique

- [1] :C.Chssanieux,S.Pascal,Le indispensable en polymères ;Eds.G.M.L.Dumas et R.L.Ben-Ain ,presse Bréal,Saint-Etienne(2008).p194
- [2] :R.MILCENT, Chimie organique : Stéréochimie ;entités réactives et reactions , EDP Sciences , les Ulis (2007)p124
- [3] :S.Etienne, L.David ,Introduction à la physique des polymères ,Dunod ,Paris(2002)
- [4] :C.Charlier,ETUDE DES MATERIAUX :les polymères et consorts,publietudiant, liege(2010).p78
- [5] : Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J. ; Cooper, T.M.;Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., 1997,p 167.
- [6] :Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.;J. Chem.Soc.,Chem. Commun. 1977,p (16), 578.
- [7] :Chiang, C.K; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.;Louis, E.J.;Gau, S.C.; MacDiarmid, Alan G. Phys.Rev. Let. 1977,p39(17), 1098.
- [8]:K.D. Kreuer; S.J. Paddison ; E. Spohr ; M. Schuster ; Chem. Rev., 104, 4637,(2004).
- [9]: J. M. MARGOLIS; Conductivepolymers and plastics, Chapman et Hall, New York,(1989).
- [10]: R.D. Mc Cullough, P.C. Ewbank, Handbook of ConductingPolymers 2nd Ed. édité par (+T.A.Skotheim, R.L.Elsenbauer and J.R.Reynolds (1998) p 225-258.
- [11] :P.G.Pickup, dans Modern Aspects of Electrochemistry, édité par R.E.White, J.Bockris et B.E.Conway, Kluwer Academic / Plenum Publishers**33** (1999) 549-597
- [12]: R. BROWN, "Handbook of PolymerTesting: PhysicalMethods", 1ère édition, Marcel Dekker Inc., New York - USA, 1999, pp 172-177.
- 13**: M. MARECHAL, "Polyélectrolytes pour Piles à Combustibles: Outils et Méthodes de Caractérisations", Thèse Doctorat, Grenoble: Institut National Polytechnique, 2004, pp262.
- [14]: H. BOULEHDID, "Elaboration et Caractérisation d'une Membrane Cationique Monosélective par Modification Chimique d'un Film ETFE ", Thèse Doctorat,
- [15]: E. NAUDIN, "Caractérisation Physico-Chimique des Composants d'uneSupercapacité Electrochimique a Base de Polymères Conducteurs ", Thèse PhD,Montréal: Université de Montréal, 2001, pp 203.93 Bruxelles: Université Libre de Bruxelles, 2007, pp 194.

Référence Bibliographique

- [16] :W.R.Salaneck, R.Lazzaroni, N.Sato, M.P.Keane, N.Correia, S.Lunell,
ConjugatedPolymericMaterials : Opportunities in Electronics, Optoelectronics and
MolecularElectronics. édité par J.L.Brédas and R.R.Chance, NATO SERIES **182** (1990),p 101-113.
- [17] :P.G.Pickup, dans Modern Aspects of Electrochemistry, édité par R.E.White, J.Bockris et
B.E.Conway, Kluwer Academic / Plenum Publishers**33** (1999) p 549-597
- [18]: M. J. WWOKUR," Structural Studies of ConductingPolymers ", **In:** T.A. SKOTHEIM, R.L.
ELSENBAUMER, J.R. REYNOLDS, "Handbook of ConductingPolymers", 2^{ème} édition, New
York: Marcel Dekker, 1998, pp 707-726.
- [19]: G. ADIAN, "Principles of Polymerisation ", 4^{ème} édition, New York, John Wiley and
Sons,1998, pp 163-164.
- [20]: R.MENON, C. O. YOON, D. MOSES, A. J. HEEGER," Metal-Insulator Transition in
DopedConductingPolymers ", **In:** T.A. SKOTHEIM, R.L. ELSENBAUMER et J.R. REYNOLDS,
"Handbook of ConductingPolymers", 2^{ème} edition, New York: Marcel Dekker, 1998, pp 27-84.
- [21]: M. QUINTIN, "Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules et de Nanocomposites, Etude
de Leur Comportement vis-à-vis de l'Insertion Electrochimique du Lithium", Thèse Doctorat,
Bordeaux: Université Bordeaux I, 2006, pp 205.
- [22] : J. CHAUSSARD, " Electrosynthèse Organique ", Technique de l'ingénieur,Vol. 17, N°J
5970, 1991, pp 3-6
- [23] : S.MADANI, " Etude comparative de polymères conducteurssynthétisés par voie chimique et
électrochimique", Mémoire De mastere,Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif, 2005, pp .
- [24]: Généralité sur Spectroscopie Infrarouge IR2, htm. Université. Paris-Sud XI.
- [25]. R. M. Sil Verstein, G. C. Basler, T.C. Morill, *Identification spectrométrique de composés
organique*, Editeur WILEY & SONS 1991.
- [26]: H. NAARMANN," ConductingPolymers ", **In:** D.E. HUDGIN, "Handbook of
PolymerSynthesis ", 2^{ème} édition, New York: Marcel Dekker, 2005, pp 731-773.
- [27]: H. NAARMANN," ConductingPolymers ", **In:** D.E. HUDGIN, " Handbook of
PolymerSynthesis ", 2^{ème} édition, New York: Marcel Dekker, 2005, pp 731-773.
- [28] :G. W. EHRENSTEIN et F. MONTAGNE, " Matériaux polymères : Structure, Propriétés et
Applications ", Hermès Science Publications, Paris, 2000, pp 365.
- [29]: Joule, J. A.; Mills, K. Heterocyclic Heterocyclic Chemistry, 4th Edition, Blackwell
Publishing, pp 237 pp 237-272.
- [30]: N.C.T. MARTINS, T. MOURA E SILVA, M.F. MONTEMOR, J.C.S. FERNANDES,
M.G.S. FERREIR. "Electrodeposition and Characterization of Polypyrrole Films on
Aluminium Alloy 6061T6", Electrochimica Acta, Vol.9, 2007, pp1701-1739.

Référence Bibliographique

- [31]: P. A. MABROUK, "Oxidative Electropolymerization of Pyrrole from Neat Monomer Solution", *Synthetic Metals*, Vol.105, 2005, pp 101–105.
- [32]: R.M.G. RAJAPAKSE, R.M.M.Y. RAJAPAKSE, H.M.N. BANDARA, B.S.B. KARUNARATHNE, "Electrically Conducting Polypyrrole–Fuller's Earth Nanocomposites: Their Preparation and Characterisation", *Electrochimica Acta*, Vol.5, 2008, pp 2946–2952
- [33]: I. DALTON, P. C. JASON, S.M. ROYALE, "The Effect of the Addition of Sulfonate-Doped-Polypyrroles on the Dielectric Properties of Polypyrrole / Silicone Composites", *DRDC Atlantic* Vol.249, 2004, pp 1–27.
- [34] : J. W Kim, F Liu, H. J Choi, *J Ind Eng Chem*, (2002), 8, 399–403
- [35] : A Benali, Synthèse et Caractérisation Electrochimique du polypyrrole. Application comme primaire, thèse de magister, Université *M'Hamed Bougara* - Boumerdes, (2009), p 4
- [36] : M Quintin, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2006), p 9.
- [37] : E Fortin., microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (2005), p76.
- [38]: K.DOBLHOFER, K.RAJESHWAR, " Electrochemistry of Conducting Polymers ", **In**: T.A. SKOTHEIM, R.L. ELSENBAUMER, J.R. REYNOLDS, "Handbook of Conducting Polymers", 2ème édition, New York: Marcel Dekker, 1998, pp 531-581.
- [39]:V. PONNUSWAMY, P. JAYAMURUGAN*, S. DEIVANAYAKI *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* Vol. 12, No. 2– 20 *Tmailnadu, India* vol 2, fev 2010 p 315-320.
- [40] :LIANG CHENGHUA CARACTRISATION ELECTRIQUE DE POLYMERE CONDUCTEURE INTRINSEQUE POLYANILINE / POLYURETHANE DANS UNE LARGE GAMME DE FREQUENCE(DC à 20 GHS) ,UNIVERSITE D OPAL,DOCTORAT , 02 JUILLET 2010,p8-11
- [41] :fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques <http://www.cdc.gov/>consultée le 17/12/ 2012
- [42] :A.Rudge, I.Raistrick, S.Gottesfeld, J.P.Ferraris *Electrochim. Acta* **39** (1994) 273-287.
- [43] :C.K.Chiang, Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098
- [44]: Alexis laforguesynthèse et caracerisation de polymeres conducteurs applcation au stokage de l'énergie ,these de doctorat l universite paris XII val de marne,19 mars 2001,p21
- [45] :R.D.McCullough, M.Jayaraman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 135-136.
- [46] :S-H.Jin, H-J.Lee, Y-K.Sun, H-D.Kim, K-N.Koh, Y-S.Gal, D-K. Park, *Eur. Polym. Journal* **35** (1999) 89-94.

Référence Bibliographique

- [47]: M.R. Andersson, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, M. Theander, O. Inganäs, *Synthetic Metals* **101** (1999) 11-12.
- [48]: L. Kreja, W. Czervinski, J. Kurzawa, M. Kurzawa, *Synthetic Metals* **72** (1995) 153-158. 171
- [49] Reguig Bendoukha Abdelkarim, Ahmed Yahiaoui, Aïcha Hachemaoui, Mohammed Belbachir, Abdelbasset Khelil, *Synthesis and Properties of Polythiophène Benzylidene and Their Photovoltaic Applications, Materials Sciences and Application*, 2011, 2, 1014-1021
- [50]: A. K. D. Diaw, A. Yassar, D. Gningue-Sall, and J.-J. Aaron, *Synthetic routes, characterization, electrochemical and spectral properties of p-substituted N-phenylpyrroles*, *ARKIVOC* 2008 (xvii)
- [51]: G. RAMYA, C. RENUGADEVI, CHEPURI R.K. RAO, D.C. TRIVEDI, "Investigations on Pyridine-3-Sulphonic Acid Doped Polyaniline and Polypyrrole: Metalloading Through Dopant Molecules", *reactive and functional polymers*, Vol. 68, 2008, pp 701–709.
- [52]: A.G. MACDIARMID, *Synthetic Metals: a novel role for organic polymers*, Nobel lecture, December 8, 2000, [www.nobel.se / Chemistry / laureates/2000](http://www.nobel.se/Chemistry/laureates/2000). Consulté en : 02/2008.
- [53]: S. S. HARDAKER, R. V. GREGORY, "Polyaniline" **In**: J. E. MARK, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, Inc. 1999, pp 271-275
- [54]: I.D. RAISTRICK, "Electrochemical Capacitors" **In**: J. MCHARDY, F. LUDWIG, "Electrochemistry of Semiconductors", Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A, 1991, pp 340-342
- [55]: A. EFTEKHARI, M. HARATI, M. PAZOUKI, "Electrochemical Synthesis of Polyaniline Macro-tubes on Aluminium Substrate", *Synthetic Metals*, Vol. 156, 2006, pp 643–647.
- [57] : B. M. Sheikh-Ali, G. Wnek, *Advanced polymeric materials: Functional electroactive polymers*, in *Chemistry of advanced materials: an overview*, Ed. L. V. Interrante et M. J. Smith, ISBN., Wiley, **1998**
- [58]: MELLE BAZIZ MERIEM, *Synthese et caractérisation de nanocomposites polyaniline – sepolite* Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mémoire de Magister, 2010, pp 72, 78, 79