



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A.
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie de l'environnement

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Intitulé

Influence de la méthode d'électropolymérisation sur quelques propriétés du polythiophène

Présenté Par :

- **HALKOUM Khaoula**
- **LATAMNA Salsabyle**

Le :23/06/2024

Jury de soutenance :

Président : KHELLADI M.Redha Professeur Univ BBA

Encadreur :DADACHE Derradji MCA Univ BBA

Co-Encadreur : CHIKOUCHE Imene MCA Univ F.A.Sétif 1

Examinatrice : FAID Hayatte MCA Univ BBA

Année universitaire : 2023-2024

Remerciement

Ce travail de mémoire a été réalisé en collaboration du laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi-conducteur (LCCNS) de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 .

Nous remercions tout d'abord le Bon DIEU « **ALLAH** » notre Créateur de nous avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Nous remercions notre encadrant Mr **DADACHE** Derradji pour la confiance et le soutien qu'il nous accorde tout le soutien qu'il nous accordés tout le long de ce travail.

A notre Co-encadreur, Dr. **CHIKOUCHE** IMENE

Nous tenons à exprimer notre gratitude pour la qualité de son encadrement et ses compétences. Grâce à ses conseils précieux, sa disponibilité infailible et ses qualités humaines, nous avons pu mener à bien ce mémoire. Nous la remercions profondément pour la confiance qu'elle nous a témoignée et pour nous avoir guidées étape par étape dans notre travail.

Nous remercions aussi Monsieur **KHELLADI MOHAMED REDHA** pour ses conseils, commentaires, encouragements et patience tout au long de ce projet de mémoire nous ont été d'une aide très précieuse.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

A la fin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés de prêt ou de loin à la réalisation de notre travail.

Dédicace

A mes plus grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance infinis

A ma très chère mère NADJET , qui m'a toujours été d'un grand soutien moral, par ses encouragements, elle a toujours demeuré dévouée à mon bien être, ce témoignage est en guise de reconnaissance de ma part.

A mon très cher père ABD EL KARIM , qui a toujours fait preuve d'amour et de courage pour assurer à tous une bonne éducation, qu'il puisse jouir de ce qui a été le fruit de ses encouragement et de ses sacrifices, il a toujours été pour moi l'un de ces extraordinaires pères aux talents multiples, je n'ai rien de plus cher à lui dédié que ce modeste mémoire en témoignage de ma gratitude.

A la personne que mon cœur a choisie comme partenaire de vie, merci pour tout le soutien et les encouragements que vous m'avez apportés tout ce temps.

A mes frères KHAIR EL DINE et HACHEM Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez et encouragement, merci d'être toujours là pour moi, en témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A ma sœur YASSMINE En souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments. Pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent, ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour merci d'être toujours à mes côtés je prie Dieu le tout puissant pour qu'il te donne bonheur, réussite et prospérité.

A ma chère tante SALIHA la plus forte femme du monde

A mes amis qui je porte les plus beaux souvenirs: YASSMINE , NOR EL HODA , ISMAHEN

SALSABIL

Dédicace

Je dédie ma remise de diplôme et ma joie à moi-même,

À celui qui m'a rendue femme, la source de ma vie, mon amour et ma tendresse,

*À mon soutien qui a toujours été à mes côtés, me soutenant, relevant mon moral et
m'encourageant,*

À mon cher père "Ismail Halkoum",

*À celle qui est la plus précieuse pour moi, mon paradis et ma constante source de bonheur, ma
mère je t'aime,*

À mes chères sœurs "Kholoud et Chahed",

À mon frère "Khaled", mon sourire constant,

À tous ceux que j'aime et qui m'aiment,

À mes camarades de promotion."

Khaoula

Table des matières

Liste des figures

Liste des Abréviations

Chapitre I :Etude bibliographique

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
I.1. Introduction :	4
I.2.Polymères conducteur :	4
I.3. Propriétés des polymères conducteurs :	5
I.3.1. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs :	5
I.3.2. Conductivité des polymères conducteurs :	7
I.3.3. La stabilité de polymères conducteurs :	9
I.4. Mécanisme d'électropolymérisation des monomères:	9
I.5. Domaines d'applications de polymères conducteurs :	10
I.5.1. Batteries et piles :	10
I.5.2. Protection des métaux contre la corrosion :	11
I.5.3. Electronique :	11
I.5.4.Cellules photovoltaïques :	11
I.6. Types de polymérisation des polymères conducteurs :	12
I.6.1. Polymérisation chimique :	12
I.6.2. Polymérisation électrochimique :	13
I.6.2.1. Facteurs influençant l'électropolymérisation :	16
I.7. Le polythiophène :	17
I.7.1. Définition du polythiophène :	17
I.7.2. Dopage de polythiophène :	17
I.7.3. Propriétés du polythiophène :	18
I.7.4. Electrosynthèse du polythiophène :	18
I.7.5. Les applications du polythiophène	19
Références bibliographiques :	20

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

II.1 Produits Chimiques :	23
---------------------------------	----

II.1.1 Solvant et Electrolyte support :	23
II.1.2 Réactifs :	23
II.2 Matériels et méthodes utilisés :	23
II.2.1 EC-Lab SP300 :	23
II.2.2 Cellule électrochimique :	24
II.3 Techniques électrochimiques :	25
II .3.1 Voltammétrie cyclique :	25
II.3.1.1 Définition de la voltammétrie cyclique :	25
II.3.1.2. Principe de la voltammétrie cyclique :	26
II.3.1.3. Avantages :	27
II.3.2 Chronoampérométrie :	27
II .3.3 Chronopotentiométrie :	28
II.3.3.1 Définition :	28
II.3.3.2 Principe de la méthode :	29
II.3.4 Spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE) :	30
II.4 Méthodes de caractérisation physiques	31
II.4.1 Microscopie à force atomique (AFM)	31
II.4.1.1 Principe.....	31
II.4.2 UV-visible :	32
II.4.2.1 Principe :	32
II.4.3 Spectroscopie infrarouge :	33
II.4.3.1 Principe :	33
Références bibliographiques :	34

Chapitre III Electrosynthèse et caracterisation du polythiophène

III.1. Introduction :	36
III.2. Essai à blanc :	36
III.3. Electrosynthèse du polythiophène :	37
III.3.1. Electrosynthèse par voltammétrie cyclique :	37
III.3.2. Electropolymérisation du thiophène à E imposé :	39
III.3.3. Electropolymérisation du thiophène par la méthode galvanostatique :	40
III.4. Caractérisation des films de PTh obtenus par les trois techniques :	41
III.4.1. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique :	41
III.4.2. Caractérisation par UV-Visible :	42
a) Spectres de transmittance :	42

b) Energie du gap optique :	43
III.4.3. Caractérisation morphologique par AFM :	45
III.5 .Analyse spectroscopique Infrarouge:	46
III.6. Amélioration de la conductivité du polythiophène par insertion de microparticules d'or (Au) :	47
III.7. Conclusion :	49
Références bibliographiques	50
Conclusion générale	51

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Exemple de quelques polymères conducteurs.

Figure I.2 : Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur.

Figure I.3 : Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

Figure I.4 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes.

Figure I.5 : Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.

Figure I.6 : Mécanisme d'électropolymérisation des polyhétérocycles pentagonaux.

Figure I.7 : Représentation des couplages possible de la polymérisation de polythiophènes substitués.

Figure I.8 : Oxydation directe de monomère de thiophène par le chlorure ferrique (FeCl_3).

Figure I.9 : Premières étapes de polymérisation du thiophène

Figure I.10 : Schéma de cellule électrochimique courante

Figure I.11 : Mécanisme d'électropolymérisation du thiophène

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

Figure II.1 : EC-Lab SP300.

Figure II.2 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Figure II.4 : Allure générale d'une courbe courant-temps

Figure II.5 : Réponse électrochimique d'un signal de courant continue par chronopotentiométrie

Figure II.6 : Calcul de la résistance de transfert à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. (a) Représentation traditionnelle sous forme de diagramme de Nyquist. (b) circuit équivalent

Figure II.7: Schéma de principe d'un microscope à force atomique

Figure II.8 : Spectre UV-visible

Chapitre III : Electrosynthèse et caractérisation du polythiophène

Figure III.1 : Voltampérogramme cyclique enregistré sur le carbone vitreux dans une solution organique d'acétonitrile contenant le tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) 0,1 mol/l avec $v = 50$ mV/s.

Figure III.2 : Les voltampérogrammes cycliques obtenus après 10 cycles successifs dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ 10^{-1}M contenant $5 \times 10^{-3}\text{M}$ de thiophène sur différentes électrodes. Vitesse de balayage 100 mV/s. (A) l'Or, (B) :carbone vitreux, (C) cuivre et (D) le platine (Pt).

Figure III.3 : Electropolymérisation du thiophène sur carbone vitreux par la méthode potentiostatique dans l'acétonitrile et 0,1 M TBAP à différents potentiels imposés.

Figure III.4 : Electropolymérisation du thiophène par chronopotentiométrie à différentes valeurs de I imposé.

Figure III.5 : Diagramme de Nyquist enregistré sur une électrode en carbone vitreux recouverte d'un film de polythiophène et plongée dans $\text{CH}_3\text{CN} / \text{TBAP}$ 0,1M.

Figure III.6 : Spectres de transmittance optique des couches minces de polythiophène préparés sur une surface de FTO par trois techniques.

Figure III.7 : Courbes de T_{auc} des couches minces de polythiophène obtenus sur une surface de FTO avec différentes méthodes d'élaboration : (A) potentiel imposé, (B) courant imposé et (C) Voltammétrie cyclique.

Figure III.8 : Images AFM en 2D des couches minces de PTh déposées sur FTO par trois techniques de déposition électrochimique : (A) la voltammétrie cyclique, (B) la chronoampérométrie et (C) la chronopotentiométrie.

Figure III.9 : Spectres FTIR de PTh préparés par trois techniques différentes.

Figure III.10 : Images AFM en 2D de l'électrode Au/PTh.

Liste des Abréviations

PTh : Polythiophène

CV : Voltammétrie cyclique

KCl : Chlorure de potassium

E_{ref}: Electrode de Référence

E_{aux}: Electrode Auxiliaire

ECS : Electrode saturé au Calomel

AFM : Microscopie à Force Atomique

ECS : Electrode saturé au Calomel

ET : Electrode de travail

PAC : pile à combustible

C₄H₄S : Monomère de thiophène

CH₃CN : acétonitrile

TBAP : tétrabutylammonium perchlorate

Au : Or

KCl : chlorure de potassium

ITO : oxyde d'étain dopé à l'indium

IR : Infrarouge

UV : Ultraviolet

SIE : Spectroscopie d'impédances électrochimiques

AFM : Microscopie à force atomique

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères étaient considérés comme des isolants électriques avant l'invention des polymères conducteurs (polymères conjugués), mais ces polymères organiques possèdent des propriétés électriques et optiques uniques similaires à celles des semi-conducteurs inorganiques. Une chaîne carbonée conjuguée se compose de liaisons simples et doubles alternées, où les liaisons π hautement délocalisées, polarisées et riches en électrons sont responsables de son comportement électrique et optique [1]. Ils présentent de nombreux avantages par rapport aux semi-conducteurs inorganiques, tels qu'une mise en œuvre facile et des gaps optiques modulables.

Parmi les nombreux polymères conducteurs, les poly(thiophènes) (PThs) et leurs dérivés sont devenus le sujet d'un intérêt considérable pour les applications aux supercondensateurs et aux biocapteurs depuis plus de deux décennies [2, 3]. En raison de leur stabilité thermique à température ambiante, ils ont été utilisés dans de nouveaux dispositifs optiques tels que les diodes électroluminescentes de surface (SLED) et les diodes électroluminescentes (LED) [4]. Ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosifs sur les métaux oxydables tels que le fer et le zinc.

Le polythiophène et ses dérivés peuvent être déposés électrochimiquement [5, 6], constituant un processus potentiellement simple pour la préparation de dispositifs. L'électropolymérisation, une méthode fascinante de fabrication de polymères conducteurs tels que le polypyrrole et le polythiophène, a suscité un intérêt croissant en raison de ses implications potentielles dans divers domaines, allant de l'électronique organique à la conversion d'énergie. La polymérisation électrochimique offre un contrôle précis sur la morphologie, la structure et les propriétés du polymère résultant, ce qui en fait une méthode prometteuse pour la synthèse de matériaux conducteurs sur mesure. Le polythiophène, en particulier, présente un intérêt particulier en raison de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée et de sa capacité à être modifié chimiquement pour ajuster ses propriétés.

La synthèse électrochimique du polythiophène peut être obtenue par oxydation du monomère (thiophène) à courant ou à potentiel imposé ou par balayage de potentiel.

L'objectif de ce travail de fin d'étude est de développer une compréhension complète de la relation entre méthode d'électrosynthèse du polythiophène et ses propriétés morphologiques et électriques. Différentes techniques électrochimiques,

Introduction générale

spectroscopiques et d'analyse de surfaces seront utilisées pour la caractérisation du polymère obtenu.

Le manuscrit est organisé autour de trois chapitres. Le premier chapitre rappelle les notions fondamentales sur les polymères organiques conducteurs en particulier, le polythiophène et ses applications.

Le second chapitre décrit les techniques expérimentales et les appareils utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons.

Le troisième chapitre développe la synthèse du polythiophène sur une électrode de carbone vitreux par différentes méthodes électrochimiques, suivie d'une caractérisation des films par les méthodes d'analyse usuelles.

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1] Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Thin Solid Films* 1984, 11, 93–103.
- [2] Alhalasah, W.; Holze, R.J. *Solid State Electrochem.* 2005, 9, 836–844.
- [3] Azizi, M.; Schneider, W.; Plieth, W.J. *Solid State Electrochem.* 2005, 9, 429–437.
- [4] J. Pei, W.-L. Yu, W. Huang, and A. J. Heeger, *Macromolecules* 33 (2000) 2462–2471.
- [5] Morgenstern, T.; König, U. *Synth. Met.* 1994, 67, 263–266.
- [6] Morgenstern, T.; König, U.; Schultze, J.W. *Mater. Sci. Forum* 1995, 191, 213–218.

Chapitre I Etude bibliographique

I.1. Introduction :

Depuis plusieurs années, les polymères conducteurs électroniques ont attiré beaucoup d'attention dans le cadre de nombreuses études, en raison de leur capacité unique à passer de manière réversible d'un état isolant à un état conducteur, souvent accompagnée d'une transition optique. Cette caractéristique ouvre la voie à de multiples applications potentielles, notamment en tant que semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtements pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, dispositifs électrochromes et composants dans les cellules solaires. L'objectif de ce chapitre est de mener une étude approfondie sur les polymères organiques conducteurs, en détaillant leurs propriétés, leur mécanisme d'électropolymérisation et leurs domaines d'applications.

I.2. Polymères conducteur :

Dans les débuts des années 1970, le champ des polymères organiques conjugués a émergé avec la découverte de la conductivité métallique remarquable du polynitrure de soufre, atteignant environ 10^3 S/cm [1]. Cette avancée a captivé l'attention de la communauté scientifique, incitant à explorer d'autres composés susceptibles de présenter des propriétés similaires. En 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [2, 3] ont réalisé une percée majeure en démontrant qu'ils pouvaient ajuster la conductivité électrique du polyacétylène en introduisant de manière contrôlée des molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, transformant ainsi le polymère de l'état isolant à conducteur par un phénomène appelé dopage. Depuis lors, les chercheurs ont imaginé et créé de nombreux polymères conjugués stables dotés de conductivités électriques élevées. Leurs travaux pionniers ont été récompensés par le prix Nobel en 2000. Les principales catégories de ces polymères conducteurs comprennent le polyacétylène, le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline et le polyvinyle de para-phényle, comme illustré dans la figure I-1 [4].

Chapitre I Etude bibliographique

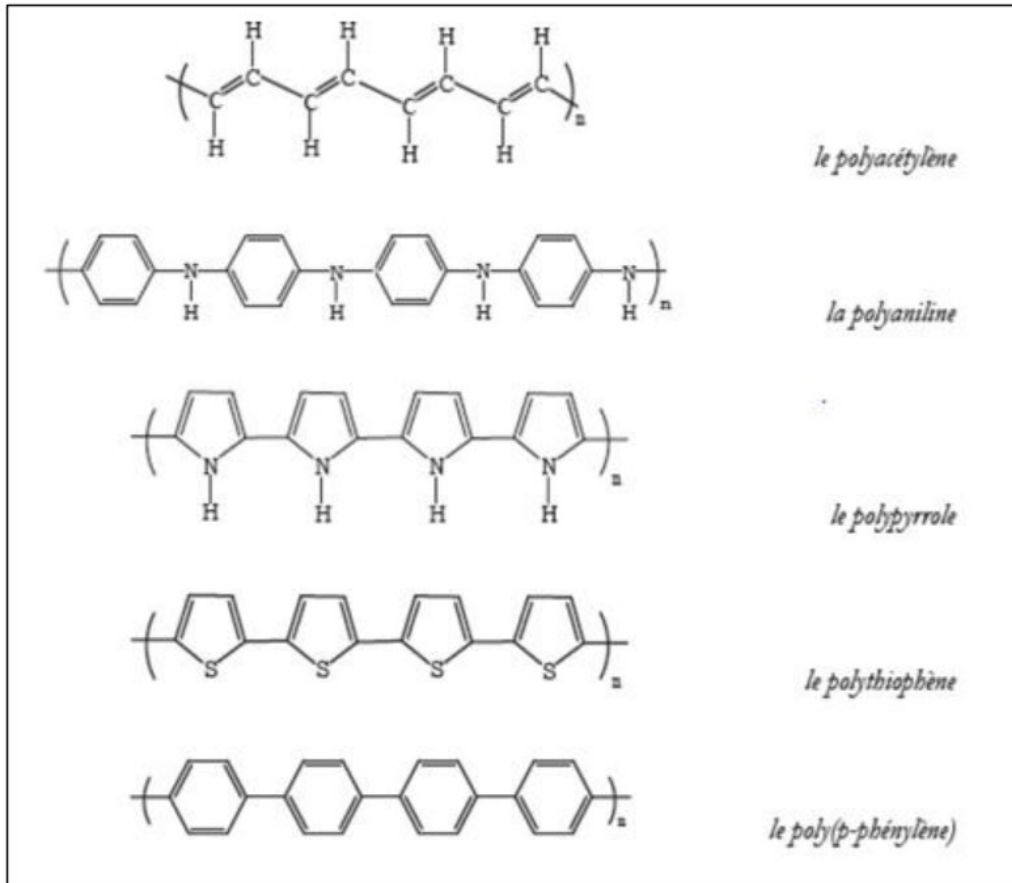


Figure I.1 :Exemple de quelques polymères conducteurs.

I.3. Propriétés des polymères conducteurs :

I.3.1. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs se distinguent par leur structure conjuguée le long de la chaîne, avec des atomes de carbone présentant une hybridation sp^2 . Cette configuration confère une structure plane au matériau [5, 6]. La surface plane favorisera le chevauchement des orbitales P_z le long de la chaîne, entraînant ainsi une hybridation de type π .

Selon le principe d'exclusion de Pauli et le phénomène de distorsion de Peierls, les niveaux d'énergie des différentes orbitales P_z vont s'agencer en bandes (Figure I-2). La bande de valence regroupe les niveaux d'énergie occupés, tandis que la bande de conduction regroupe les niveaux d'énergie inoccupés. Entre les deux, il existe un intervalle de niveaux d'énergie interdits [7].

Chapitre I Etude bibliographique

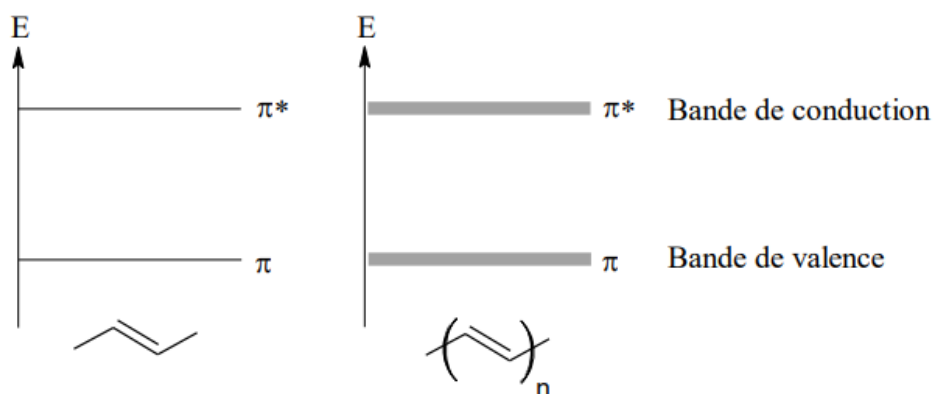


Figure I.2: Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur.

Un matériau est considéré comme isolant lorsque la différence d'énergie entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieure à 5 eV. En dessous de cette valeur, les polymères exhibent une conductivité significative. Par exemple, les polythiophènes ont des écarts d'énergie compris entre 1,7 et 2,3 eV, les situant ainsi dans la catégorie des semi-conducteurs. Pour que ces matériaux puissent conduire l'électricité, il est nécessaire que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui nécessite une énergie d'excitation dépassant la différence d'énergie entre les deux bandes.

Modifier la conductivité d'un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) implique la formation de défauts structuraux connus sous le nom de solitons, qui sont essentiellement des électrons non appariés. Cependant, ces solitons sont instables et se combinent pour former des radicaux cations appelés polarons (Figure I-3). Ces polarons créent des états d'énergie, localisés dans la bande interdite. Le déplacement de ces polarons sur la chaîne macromoléculaire crée la conduction. Lorsque la concentration de polarons atteint un seuil critique le long de la chaîne, ils se regroupent à nouveau pour former des entités connues sous le nom de bipolaires. Ces porteurs de charges entraînent une reconfiguration de la chaîne polymère vers une structure quinoïdale [8].

Chapitre I Etude bibliographique

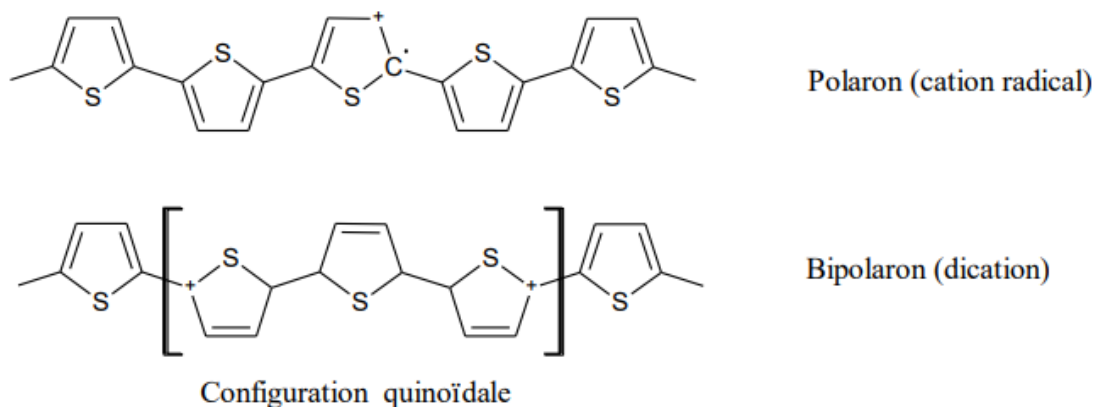


Figure I.3 : Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

I.3.2. Conductivité des polymères conducteurs :

Les polymères se différencient des métaux par leur faible capacité à conduire le courant, ce qui en fait des isolants efficaces. Cette propriété isolante est avantageuse dans de nombreuses applications plastiques, notamment pour l'isolation des fils électriques. Cependant, au cours des deux dernières décennies, une nouvelle classe de polymères organiques, appelés "métaux synthétiques", a émergé, présentant une capacité surprenante à conduire le courant. Ces matériaux sont actuellement en développement pour diverses applications pratiques telles que les batteries, les capteurs et les biocapteurs[9.10].

Depuis le début des années 1980, les chercheurs utilisent des concepts de la physique tels que les polarons et les bipolarons pour expliquer les phénomènes électroniques observés dans les polymères organiques conducteurs[11].

Chapitre I Etude bibliographique

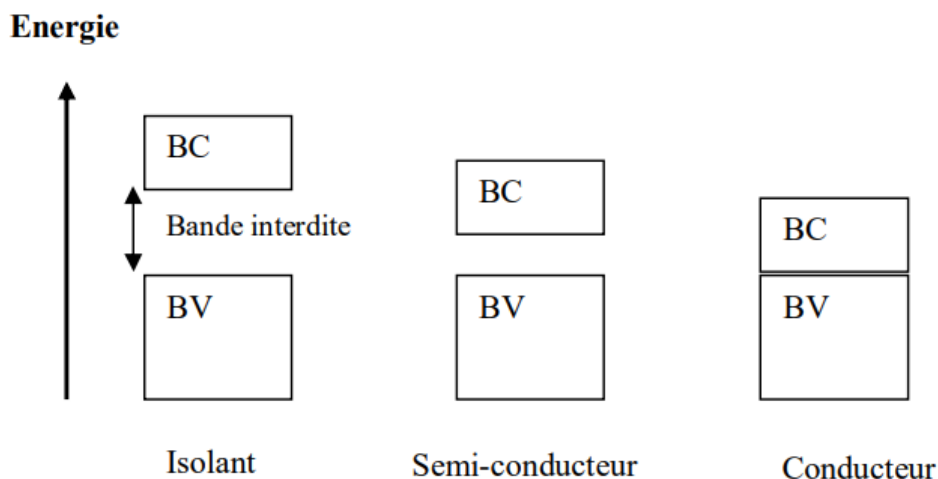


Figure I.4 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes.

Lorsqu'un électron est retiré (ce qui constitue une oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué non dopé, comme le polyacétylène ou le polypyrrole, cela crée un site libre, soit un trou soit un radical-cation. Contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes, ce site libre ne se délocalise pas complètement. Seulement, une délocalisation partielle survient sur quelques unités monomériques, entraînant un défaut structural. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée, ce qui lui confère une énergie supérieure à celle de la bande de valence.

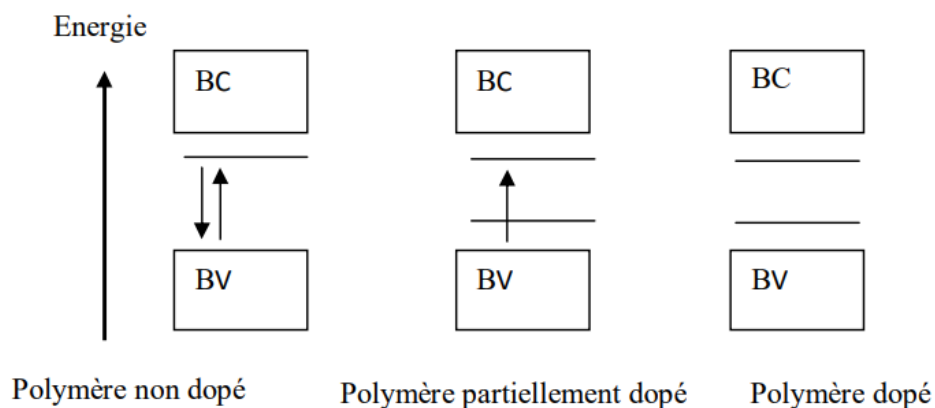


Figure I.5 : Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.

L'énergie réside précisément à l'intérieur de la bande interdite. Le radical-cation (R), qui se délocalise partiellement le long de quelques segments polymériques, est désigné sous le terme de polaron. Lorsqu'un autre électron est retiré du polymère déjà oxydé contenant le polaron, deux scénarios peuvent se produire : soit cet électron

Chapitre I Etude bibliographique

provient d'un segment de polymère différent de celui qui a été oxydé, soit il provient du même segment de polymère déjà oxydé, créant ainsi un dication nommé bipolaron(Figure I.5).

I.3.3. La stabilité de polymères conducteurs :

Le potentiel d'oxydation facilite l'oxydation du polymère, ce qui influence sa stabilité lorsqu'il est exposé à l'air dans son état oxydé ou neutre. Comprendre et maîtriser ces réactions est essentiel pour de nombreuses applications de ces matériaux. Il est important de noter que la stabilité du polymère dans ses deux états est limitée par sa réactivité avec l'oxygène et avec des bases de Lewis telles que l'eau [12].La stabilité de la forme neutre peut généralement augmenter tandis que la stabilité de la forme oxydée peut diminuer lorsque son potentiel redox devient plus anodique.

I.4. Mécanisme d'électropolymérisation des monomères:

Le processus d'initiation de l'électropolymérisation, en particulier son mécanisme, n'a pas encore été complètement élucidé. Plusieurs chercheurs ont examiné ce mécanisme dans le cadre de diverses études [13.14].

La seule certitude réside dans la première étape, où le monomère neutre est oxydé en radical cation (polaron). Diaz et ses collègues ont avancé l'hypothèse selon laquelle, lors de la polymérisation du pyrrole, les monomères se dimérisent par le couplage de deux radicaux cations après leur oxydation sur l'électrode. Ils ont également suggéré que les protons sont éliminés du dihydrodimère doublement chargé, conduisant ainsi à des espèces neutres [15].

La préparation électrochimique des polymères conducteurs conjugués tels que les polyhétérocycles pentagonaux est réalisée par voie d'électropolymérisation [16] donnée par la figureI.6.

Chapitre I Etude bibliographique

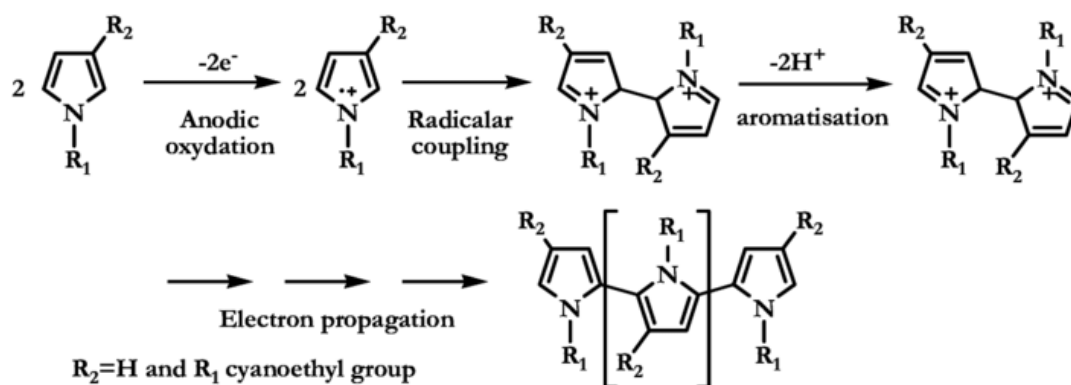


Figure I.6 : Mécanisme d'électropolymérisation des polyhétérocycles pentagonaux.

Étant donné que le dimère est plus facilement oxydable en son radical cation que le monomère, la réaction de couplage entre un dimère radical cation et un autre radical cation se poursuit de cette manière, conduisant après plusieurs réactions successives à la formation d'un polymère organique conducteur.

Ces matériaux moléculaires sont directement obtenus dans leur état conducteur oxydé. Les dimères aromatiques et les oligomères dotés de chaînes plus longues présentent des potentiels d'oxydation moins élevés que ceux des monomères. Par exemple, le thiophène présente un potentiel d'oxydation de +1,65 V/ECS, tandis que celui du polymère correspondant est de 1,1 V/ECS.

I.5. Domaines d'applications de polymères semi conducteurs :

I.5.1. Batteries et piles :

Dans le contexte des batteries rechargeables, l'utilisation de lithium (Li) comme électrode dans un électrolyte composé de 2-méthyl(tétrahydrofuranne)/THF/2-méthylfuranne/LiAsF₆ a démontré que le lithium réagit avec tous les solvants aprotiques polaires ayant des groupes fonctionnels tels que C-O, C-N, C-S. De plus, la présence d'un faible pourcentage (0,5% à 4%) de méthyl-2furanne dans l'électrolyte améliore significativement le nombre de cycles de vie des batteries rechargeables (Li-TiS₂). Cette amélioration découle de la réactivité du méthyl-2furanne à la surface du lithium, où il se réduit et polymérise[16].

La présence du méthyl-2furanne permet la formation d'espèces qui entravent la réaction des autres espèces présentes en solution, telles que la saturation des espèces alcoxy et la réduction de l'effet des traces d'eau qui contaminent la surface du lithium.

Chapitre I Etude bibliographique

De plus, sa présence empêche la destruction du solvant et du sel sur l'électrode de lithium (Li) [17,18].

I.5.2. Protection des métaux contre la corrosion :

Les pièces en acier peuvent être vulnérables aux conditions agressives telles que la pollution atmosphérique ou d'autres agents corrosifs. Les polymères conducteurs, grâce à leurs propriétés anti-corrosion, fournissent une solution en optimisant la protection tout en préservant la conductivité de l'acier. Pour ce faire, il est possible de créer une "barrière" entre l'acier et son environnement extérieur en appliquant une couche de polymère.

I.5.3. Electronique :

Des transistors à effet de champ ont été mis au point en utilisant des couches minces de semi-conducteurs, composées soit d'oligomères organiques conjugués tels que les oligomères de thiophène, soit de polyalcènes linéaires. Les résultats de ces expériences sont extrêmement prometteurs, démontrant des mobilités d'effet de champ comparables à celles du silicium amorphe hydrogéné[19].

I.5.4. Cellules photovoltaïques :

Contrairement à la diode électroluminescente, dont le fonctionnement repose sur l'émission de lumière lors du passage du courant électrique, la cellule photovoltaïque opère sur le principe de la conversion de l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Lorsque les photons solaires atteignent généralement un semi-conducteur minéral, ils libèrent des porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction. Cependant, dans le cas des polymères semi-conducteurs, le processus est plus complexe, impliquant les différentes orbitales moléculaires des polymères. L'excitation des électrons par les photons se produit lorsque ceux-ci passent de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital en anglais) à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital en anglais).

Chapitre I Etude bibliographique

I.6. Types de polymérisation des polymères conducteurs :

I.6.1. Polymérisation chimique :

La polymérisation chimique désigne le processus où la réaction chimique qui conduit à la création d'un polymère à partir de monomères. Ce processus aboutit à la formation d'un polymère synthétique. Par exemple, la synthèse des polythiophènes implique une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène(généralement diodé ou dibromé) en présence de magnésium et sous la catalyse d'un métal de transition.

La réaction se déroule dans un environnement inerte en utilisant un solvant sans eau. Les taux de rendement peuvent atteindre jusqu'à 90% lorsque les conditions sont rigoureusement maîtrisées. Les polymères résultants affichent des conductivités généralement situées entre 1 et 10 S.cm⁻¹ lorsqu'ils sont dopés.

Cependant, le processus d'insertion du magnésium dans la liaison Carbone-Halogène reste imprévisible. En conséquence, cela conduit à la formation de Grignards avec une distribution aléatoire de un ou deux groupes organomagnésiens[20]. Dans le cas du PTh, la symétrie de la molécule élimine tout problème de régularité de la région. Cependant, pour les thiophènes monosubstitués, la nature asymétrique du monomère permet l'apparition de différents couplages structuraux potentiels.

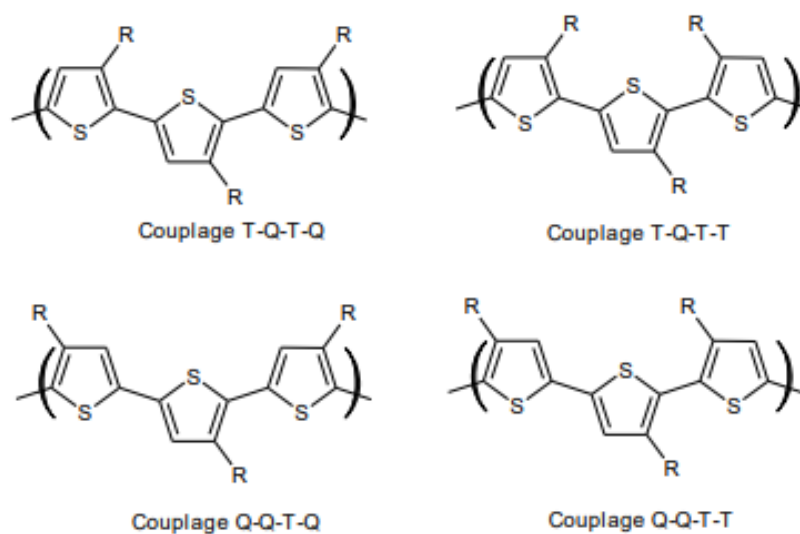


Figure I.7 : Représentation des couplages possible de la polymérisation de polythiophènes substitués.

Chapitre I Etude bibliographique

M. Culloch et ses collègues ont développé un protocole de synthèse visant à éviter les couplages défectueux, permettant ainsi d'obtenir de manière sélective un seul composé d'organomagnésien[21].

Une méthode largement employée pour synthétiser les polythiophènes en raison de sa simplicité et de son efficacité consiste en l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3) (voir Figure I-8)[22 ,23]. Généralement, les rendements massiques de polymérisation dépassent les 80 %. [24,25].

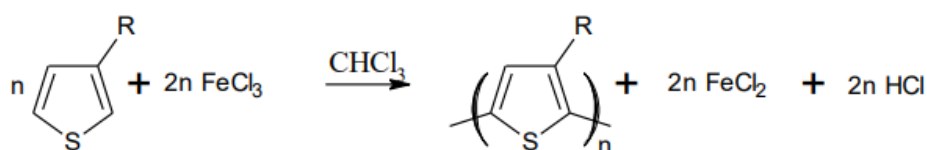


Figure I.8: Oxydation directe de monomère de thiophène par le chlorure ferrique (FeCl_3).

Il y a un débat autour du mécanisme de réaction de cette synthèse [26,27]. Toutefois, le processus le plus couramment accepté implique que les monomères subissent une oxydation par le FeCl_3 , ce qui engendre la formation de radicaux cations. Ces radicaux cations s'associent ensuite pour former des dimères après déprotonation.

I.6.2. Polymérisation électrochimique :

L'électropolymérisation est un procédé électrochimique qui consiste à créer un film de polymère sur un substrat, généralement une électrode, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et un électrolyte support. Au cours de ce processus, l'électrolyte support est incorporé dans le polymère sous forme de contre-ion dopant. Ce processus implique le transfert d'électrons entre le substrat et le monomère dans la solution, facilitant ainsi la réaction de polymérisation.

La recherche sur les électrodes chimiquement modifiées est en plein essor. Ceci est motivé par la nécessité de créer des surfaces précises pour examiner les processus d'échange électronique. De plus, avec l'évolution des technologies vers la miniaturisation des systèmes, cette recherche revêt une importance croissante. Les réactions d'électropolymérisation offrent une méthode élégante et efficace pour modifier les surfaces conductrices[28,29]. En effet, ces réactions électrochimiques

Chapitre I Etude bibliographique

conduisent à des polymères aux propriétés intéressantes et originales par transfert électronique entre l'électrode et le monomère en solution au niveau de la double couche électrochimique.

La Figure I-9 illustre comment l'oxydation d'un monomère conduit à la formation d'un radical cation, pouvant s'associer à un autre radical cation pour former un dimère, ou à un autre monomère pour donner naissance à un dimère cationique radicalaire.

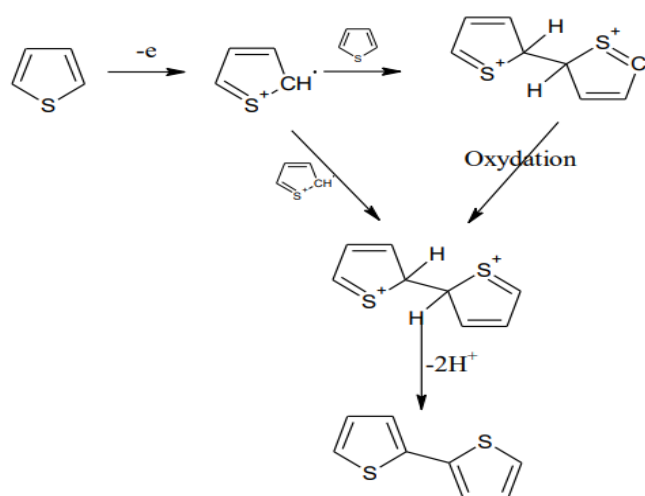


Figure I.9: Premières étapes de polymérisation du thiophène.

Diverses méthodes ont été employées pour examiner les processus de nucléation et de croissance qui aboutissent au dépôt de polymères sur l'anode [30,31]. Cette formation de longues chaînes bien structurées sur la surface de l'électrode est suivie par la croissance de chaînes qui peuvent être soit longues et flexibles, soit plus courtes et plus réticulées, en fonction des paramètres de polymérisation. La qualité d'un film polymérique produit par voie électrochimique dépend de multiples variables, telles que le matériau de l'électrode, la densité, la température, le solvant, l'électrolyte, la présence d'eau et la concentration en monomère. Deux autres facteurs clés, qui interagissent entre eux, sont la structure du monomère et le potentiel appliqué. Le potentiel nécessaire pour l'oxydation du monomère est influencé par la densité électronique dans le système π , où les groupes donneurs d'électrons diminuent le potentiel d'oxydation tandis que les groupes accepteurs l'augmentent.

Les synthèses électrochimiques se déroulent généralement dans des solvants, qu'ils soient aqueux ou organiques, et impliquent l'utilisation de montages à trois

Chapitre I Etude bibliographique

électrodes. Ces montages comprennent une électrode de travail (E_T), une électrode de référence (E_{Ref}) pour surveiller et contrôler le potentiel électrique de l'électrode de travail, et une contre-électrode (CE) qui facilite le passage du courant électrique(Figure I-10).

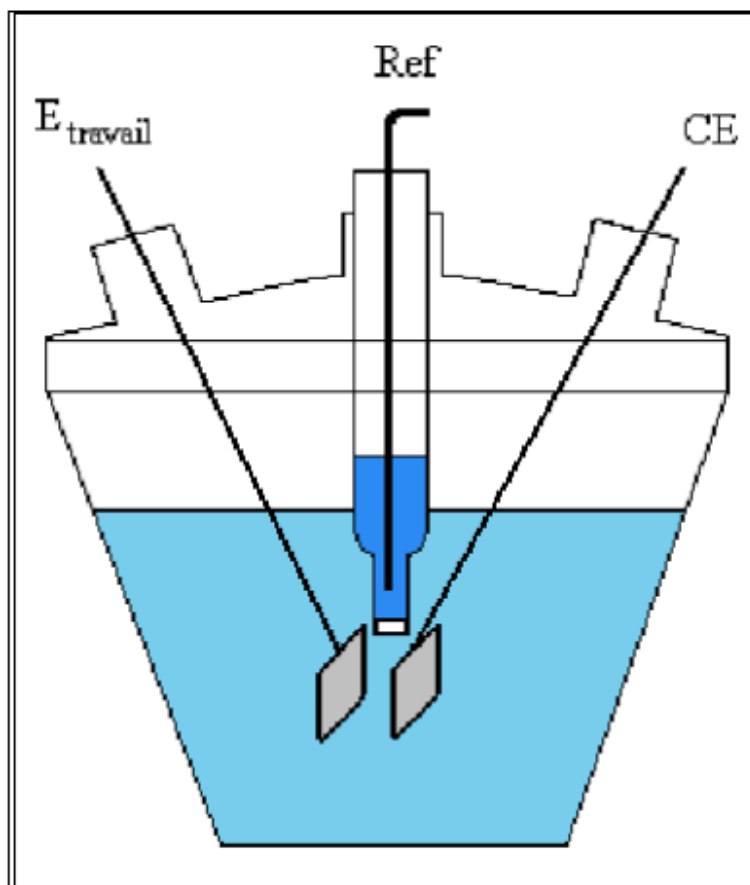


Figure I.10:Schéma de cellule électrochimique courante

Les techniques électrochimiques les plus fréquemment utilisées pour produire des films polymères à partir d'une solution de monomère incluent la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie. Ces approches offrent un contrôle précis sur la morphologie du polymère, ainsi que sur la masse et l'épaisseur du dépôt. La voltampérométrie cyclique est particulièrement utile pour suivre l'évolution de la réaction[32]. Le choix du courant appliqué en chronopotentiométrie permet d'obtenir soit des films fins et homogènes (faibles densités de courant) [33,34]. Les structures nodulaires, caractérisées par des densités de courant élevées, peuvent être obtenues par synthèse potentiostatique, soit en maintenant un seul potentiel, soit en procédant par étapes successives à différents potentiels. Cette méthode permet d'obtenir des films fins et uniformes[35,36].

Chapitre I Etude bibliographique

I.6.2.1. Facteurs influençant l'électropolymérisation :

A.nature des électrodes :

L'électrode opérative est celle où se déroule le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, positionnée à proximité pour réduire au maximum la chute ohmique. La variation de potentiel est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant I circule ainsi entre ces deux électrodes. Dans la pratique, les électrodes en platine sont couramment utilisées malgré leur coût élevé, car le platine est le métal qui répond le mieux aux exigences tant en oxydation qu'en réduction.

B.Le milieu électrolytique :

Le monomère initial doit être soluble dans le solvant, et le radical-cation électroformé à partir du monomère doit être hautement réactif. Cela permet d'éviter sa diffusion dans la solution et favorise la formation d'oligomères [37].

L'impact du milieu électrolytique sur la polymérisation électrochimique de certains composés aromatiques a été examiné en termes de nucléophilie du solvant ainsi que des forces d'interaction entre le radical cationique et le solvant. Alors que le pyrrole ou l'aniline peuvent être polymérisés dans des milieux aqueux ou non aqueux, certains polymères comme les polyfluorènes nécessitent des conditions très anhydres. L'effet de l'électrolyte-support est également crucial car il agit en tant qu'anions ou cations dopants dans la matrice polymère [38].

C.Solvants :

Le solvant doit évidemment dissoudre les substances de la synthèse. Habituellement, on utilise des solvants organiques. Dans notre étude, nous avons utilisé de l'acétonitrile comme solvant pour la préparation des solutions. Pour le rinçage, nous avons utilisé de l'acétone et de l'éthanol.

D.Potentiel de formation :

Chapitre I Etude bibliographique

La voltammétrie cyclique est une méthode efficace pour déterminer le potentiel optimal de formation du polymère. Ce processus dépend de la limite de potentiel observée lors des balayages répétés.

I.7. Le polythiophène :

I.7.1. Définition dupolythiophène :

Le thiophène est un composé hétérocyclique de formule C_4H_4S , constitué d'un cycle planaire à cinq chaînons. Il est aromatique, comme en témoignent ses nombreuses réactions de substitution. Le thiophène est un liquide incolore ayant une odeur similaire à celle du benzène.

L'étude des polythiophènes, en particulier dans le domaine des polymères conducteurs, s'est largement développée au cours des trois dernières décennies. Son importance a été pleinement reconnue avec l'attribution du prix Nobel de chimie à Alan Heeger en 2000 [39].

I.7.2. Dopage de polythiophène :

Un matériau est considéré comme isolant lorsque le fossé énergétique entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les polythiophènes, avec des écarts d'énergie situés entre 1,7 et 2,3 eV, entrent dans la catégorie des semi-conducteurs. Pour induire une conduction dans un tel matériau, il est nécessaire que les électrons franchissent le fossé entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui implique de fournir une énergie d'excitation supérieure à cette valeur de l'écart énergétique.

Doper un polymère conducteur, que ce soit par injection ou extraction d'électrons, implique la création de défauts structuraux, tels que des électrons non appariés, appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et se combinent pour former des radicaux cations appelés polarons [40]. Une oxydation plus poussée conduit à la création de dications appelés bipolarons. L'électroneutralité du système est assurée par l'incorporation (dopage) ou l'éjection (dédopage) de contre-ions (dopants). Ces processus de rédox et de dopage/dédopage sont réversibles.

Chapitre I Etude bibliographique

I.7.3. Propriétés du polythiophène :

- Les polythiophènes peuvent subir des cycles électrochimiques entre leurs formes oxydées et neutres sans subir de décomposition. Cette réaction redox s'accompagne de changements de couleur.
- Les polythiophènes ne réagissent pas avec l'eau, l'oxygène ou les ions hydrogène (H^+) aussi bien dans leur forme oxydée que neutre.
- Le polythiophène présente une bonne stabilité chimique comparativement à d'autres polymères conducteurs tels que le polyacétylène [41].
- Les propriétés électroniques et optiques des polythiophènes peuvent être modulées par l'ingénierie de dopage ou par des modifications chimiques. La bande interdite des polythiophènes varie de 1 à 3 eV selon le dopant et la chaîne latérale utilisés.
- Ses propriétés électrochimiques étendues et le contrôle de la morphologie peuvent être attribués aux conditions électrosynthétiques et aux modifications structurales. Cela fait du PTh l'un des PC les plus attrayants.

I.7.4. Electrosynthèse du polythiophène :

Il existe différents voies de synthèse chimiques et électrochimiques pour le polythiophène, étudiées et optimisées depuis une vingtaine d'années. Nous nous intéressons à la synthèse électrochimique qui est le sujet de notre étude.

Les techniques électrochimiques de synthèse des polymères offrent un niveau élevé de contrôle précis sur les réactions, ce qui se traduit par l'obtention de propriétés spécifiques de ces polymères.

Le mécanisme de l'électropolymérisation du thiophène implique l'oxydation du monomère (thiophène) ce qui conduit à la présence de cations radicalaires et leur dimérisation. Dans l'étape de propagation, cela se prolonge davantage en longueur et forme le polythiophène (PTh) (figure I.11).

Chapitre I Etude bibliographique

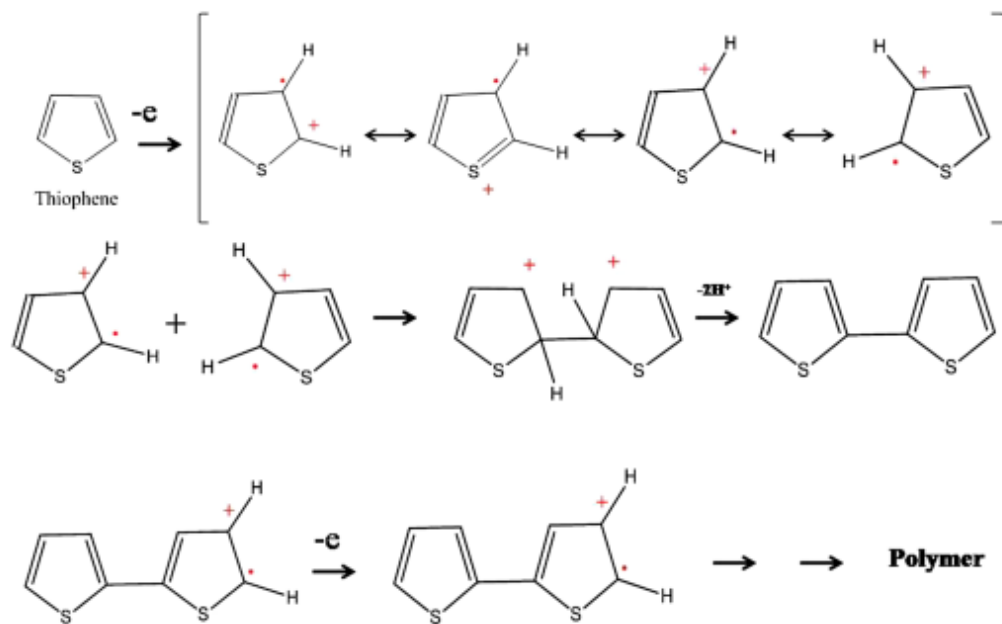


Figure I.11 :Mécanisme d'électropolymérisation du thiophène[40].

I.7.5. Les applications du polythiophène

Le polythiophène (PTh) et ses dérivés sont largement utilisés pour fabriquer des dispositifs optiques non linéaires, des modules photochromiques, des LED polymères, des revêtements anticorrosion et sont utilisés dans les dispositifs de stockage d'énergie.

Le PTh a été largement utilisé dans des matériaux à base de polymères conducteurs respectueux de l'environnement et thermiquement stables pour des applications telles que les capteurs chimiques et optiques, les diodes électroluminescentes et les écrans, les dispositifs photovoltaïques, la détection d'ADN, les interconnexions électroniques, les cellules solaires et les transistors.

Chapitre I Etude bibliographique

Références bibliographiques :

- [1] Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J. ; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., 1997, p 167.
- [2] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.; J. Chem.Soc., hem. Commun. 1977, p (16), 578.
- [3]: 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.
- [4] K.D. Kreuer; S.J. Paddison ; E. Spohr ; M. Schuster ; Chem. Rev., 104, 4637,(2004).
- [5] W. R. Salaneck, R. Lazzroni, N.Sato, M.P.Keane, N.Correia, S.Lunell, conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics. Édité par J.L.Brédas and R.R.Chance, NATO SERIES 182, 101-113 (1990)
- [6] McCullough, R. D., & Ewbank, P. C. (1998). Regioregular, head-to-tail coupled poly (3- alkylthiophene) and its derivatives. Handbook of conducting polymers, 2, 225-258.
- [7] Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., & Amalnerkar, D. P. (1999). Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. Materials Chemistry and Physics, 61(3), 173-191.
- [8] Yurtsever, E. (1999). Multiple bipolaron formation in oligothiophenes. Synthetic metals, 105(3), 179-183.
- [9] C. Wang, S. Shieh, E. LeGoff, et M. G. Kanatzidis, « Synthesis and characterization of A new conjugated aromatic poly (azomethine) derivative based on the 3', 4'-dibutyl-aterthiophene building block », Macromolecules, vol. 29, no 9, p. 3147–3156, 199
- [10] M. Bouhadid, « Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques », Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2008.
- [11] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, et G. B. Street, « Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping », Physical Review B, vol. 30, no 2, p. 1023, 1984.
- [12] Diaz, A. F., Bargon, J., & Skotheim, T. A. (1986). Handbook of conducting polymers. Vol. 1 Marcel Dekker, New York, 81. [21] L.Yongfanget Q. Renyaun, Synth.Met.53, 149 (1993).
- [13] T.A. Skotheim Handbook of conducting polymers, Ed, Marcel Dekker. New York, Vol 1 (1986).

Chapitre I Etude bibliographique

- [14] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P.Gardini, and J.F. Kwak, *Synth. Met.* 1: 329 (1979).
- [15] E.M. Genies, G.Bidan, A.F. Diaz *J.Electroanal. Chem*, 149 (1983) 101.
- [16] D. Aurbach, Y. Mlik, A. Meitay, P. Dan, *J. Electroanal. Chem*; 282 (1990) 73.
- [17] V. R. Koch, *Ibid*, 126 (1979) 181.
- [18] S. Subarao, D. H. Shen, Dawson, F. Deligiannis, Traszekwicz, G. Halpert, J. *Power Sources*; 22 (1988) 22.
- [19] Farrington, G. C., Scrosati, B., Frydrych, D., & DeNuzzio, J. (1984). The electrochemical oxidation of polyacetylene and its battery applications. *131(1)*, 7-12.
- [20] Lin, J. W. P., & Dudek, L. P. (1980). Synthesis and properties of poly (2, 5 thienylene)., *18(9)*, 2869-2873.
- [21] McCulloch, R. D., Williams, S. P., Tristram-Nagle, S., Jayaraman, M., Ewbank, P. C., & Miller, L. (1995). The first synthesis and new properties of regioregular, head-to-tail coupled polythiophenes. *Synthetic metals*, *69(1)*, 279-282.
- [22] Sugimoto, R. I., Takeda, S., Gu, H. B., & Yoshino, K. (1986). Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property. *Chem. Express*, *1(11)*, 635-638.
- [23] Sato, N., Rikukawa, M., Sanui, K., & Ogata, N. (1999). Fabrication and properties of selfassembled films of poly (thiophene) derivatives. *Synthetic metals*, *101(1)*, 132-133.
- [24] Jin, S. H., Lee, H. J., Sun, Y. K., Kim, H. D., Koh, K. N., Gal, Y. S., & Park, D. K. (1999). Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymer with a polythiophene backbone. *European polymer journal*, *35(1)*, 89-94.
- [25] Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C., & Fauvarque, J. F. (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *Journal of power sources*, *80(1)*, 142-148.
- [26] Olinga, T., & François, B. (1995). Kinetics of polymerization of thiophene by FeCl₃ in chloroform and acetonitrile. *Synthetic Metals*, *69(1)*, 297-298.
- [27] Niemi, V. M., Knuutila, P., Österholm, J. E., & Korvola, J. (1992). Polymerization of 3- alkylthiophenes with FeCl₃. *Polymer*, *33(7)*, 1559-1562.
- [28] Roncali, J. (1992). Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, *92(4)*, 711-738.
- [29] Arbizzani, C., Catellani, M., Mastragostino, M., & Cerroni, M. G. (1997). A spectroelectrochemical study of poly (dithienothiophenes). *423(1)*, 23-28.
- [30] Agrisuelas, J., Giménez-Romero, D., García-Jareño, J. J., & Vicente, F. (2006). Vis/NIR spectroelectrochemical analysis of poly-(Azure A) on ITO electrode. *Electrochemistry communications*, *8(4)*, 549-553.

Chapitre I Etude bibliographique

- [31] Kertész, V., Bácskai, J., & Inzelt, G. (1996). Monitoring of formation and redox transformations of poly (methylene blue) films using an electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, 41(18), 2877-2881.
- [32] Aeiyaich, S., Kone, A., Dieng, M., Aaron, J. J., & Lacaze, P. C. (1991). Electrosynthesis of polythiophene and poly (3-methylthiophene) films by oxidation of thiophene and 3- methylthiophene on an iron surface. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (12), 822-824.
- [34] Pickup, P. (1999). Conjugated metalopolymers. Redox polymers with interacting metal based redox sites. *Journal of Materials Chemistry*, 9(8), 1641-1653. [44] Gofer, Y., Killian, J. G., Sarker, H., Poehler, T. O., & Searson, P. C. (1998). The electrochemistry of fluorine-substituted polyphenylthiophenes for charge storage applications. *443(1)*, 103-115
- [35] Sarker, H., Gofer, Y., Killian, J. G., Poehler, T. O., & Searson, P. C. (1998). Synthesis and characterization of a series of fluorine-substituted phenylene-thienyl polymers for battery applications. *Synthetic metals*, 97(1), 1-6.
- [36] Lankinen, E., Sundholm, G., Talonen, P., Granö, H., & Sundholm, F. (1999). Synthesis, electropolymerization and electrochemical characterization of some new acrylate substituted thiophene derivatives. .
- [37] GUERGOURI, M. « Synthèse, étude et application potentielles de nouveaux polymères », Thèse Doctorat, Université de Constantine (2012).
- [38] A. JEDDIDI, A. BOUTARA, « Elaboration d'un matériau d'électrode à base silicium », Mémoire Master, Université de Ourgla (2018).
- [39] C.K.Chiang, Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098
- [40] E. K. Joice, S. Rison, K. B. Akshaya, A. Varghese, "Platinum decorated polythiophenemodified stainless steel for electrocatalytic oxidation of benzyl alcohol", *J. Applied Electrochemistry* 49 (2019) 937-947.

II.1 Produits Chimiques :

II.1.1 Solvant et Electrolyte support :

Dans notre, nous avons employé de l'acétonitrile (CH_3CN) comme solvant, avec du tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) comme sel support à une concentration de 10^{-1}M .

Pour l'électrodéposition des particules d'or (Au) en milieu aqueux, nous avons utilisé de l'eau bi-distillée comme solvant, avec du chlorure de potassium (KCl) comme sel support à une concentration de 10^{-1}M .

II.1.2 Réactifs :

Le monomère utilisé pour l'électrosynthèse des films de polythiophène au cours de cette étude est le thiophène, avec une formule chimique ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) et une concentration de $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

II.2 Matériels et méthodes utilisés :

II.2.1 EC-Lab SP300 :

C'est un potentiostat-galvanostat constitué de deux circuits : le premier circuit inclut un voltmètre connecté à une électrode de référence et une électrode de travail pour mesurer le potentiel d'une chaîne électrochimique ; le second circuit comprend un ampèremètre connecté à une électrode de référence et une électrode auxiliaire pour mesurer l'intensité du courant passant dans la cellule électrochimique [1].



Figure II.1 : EC-Lab SP300.

II.2.2 Cellule électrochimique :

Une cellule électrochimique opère soit en convertissant une réaction chimique en courant électrique, soit en utilisant un courant électrique pour provoquer une réaction chimique. La configuration élémentaire d'une telle cellule implique deux électrodes immergées dans une solution électrolytique. Dans le contexte de la voltammétrie cyclique, trois électrodes sont habituellement employées.

La disposition physique d'une cellule électrochimique est plutôt simple. Les électrodes de travail et de contre-électrode baignent dans une solution électrochimique, tandis que l'électrode de référence est placée dans un tube distinct à l'intérieur de la cellule, contenant la solution de référence. Ce tube doit être rempli à environ deux tiers de sa capacité - on peut recourir à une seringue et à une aiguille pour ajouter la solution [2]

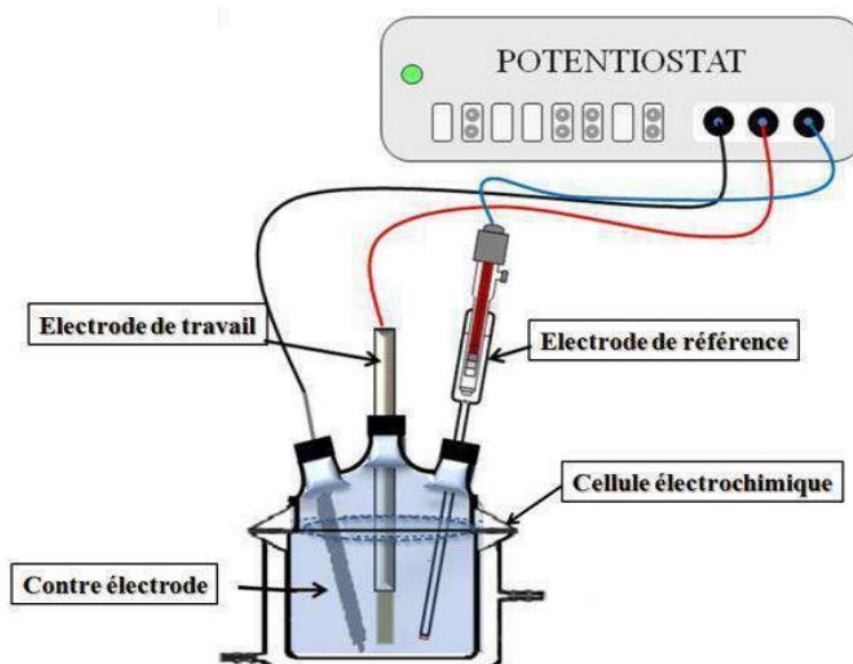


Figure II.2: Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques [3].

L'électrode de travail : Il s'agit d'un substrat constitué d'une couche semi-conductrice d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). Avant d'être introduite dans la cellule électrochimique, notre électrode de travail subit un traitement préalable.

Avant chaque mesure, le substrat ITO est dégraissé pendant 2 à 3 minutes dans de l'acétone, suivi d'un bain dans de l'éthanol, puis rincé soigneusement à l'eau distillée [4].

La contre-électrode : L'électrode auxiliaire est une plaque de platine (Pt) dont la fonction est de permettre la circulation du courant dans la cellule électrochimique[5].

L'électrode de référence : Cette électrode se compose d'un fil d'argent recouvert d'une couche de chlorure d'argent (AgCl), un solide peu soluble dans l'eau, plongé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium. Habituellement, une concentration élevée de chlorure de potassium est utilisée (de 1 à 3 mol.L⁻¹), mais elle reste inférieure à celle d'une solution saturée en KCl[6].

II.3 Techniques électrochimiques :

II .3.1 Voltammétrie cyclique :

II.3.1.1 Définition de la voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique est une méthode d'analyse électrochimique qui repose sur la détection du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des substances dissoutes dans une solution, provoquée par un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes particulières. Cette technique permet d'identifier et de quantifier de nombreux composés, ainsi que d'étudier les réactions chimiques impliquant ces substances [7].

La voltammétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe (voltampérogramme) les pics d'oxydation et de réduction [8]. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure II.4.

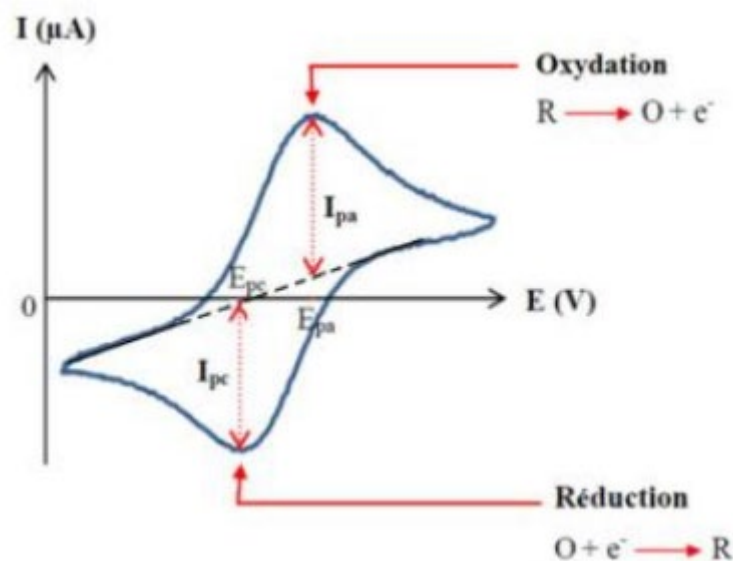


Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Où :

I_{pa} : courants de pic anodique

I_{pc} : courants de pic cathodique.

E_{pa} : potentiels de pic anodique

E_{pc} : potentiels de pic cathodique.

$E_{pa}/2$: potentiels à mi-hauteur de pic anodique.

$E_{pc}/2$: potentiels à mi-hauteur de pic cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [9].

II.3.1.2. Principe de la voltammétrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltammétrie cyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une programmation linéaire en potentiel en fonction d'une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes. Le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique à vitesse constante. Après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une

oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques [10].

II.3.1.3. Avantages :

- La rapidité de mesures.
- La capacité à interrompre une séquence de réactions en modulant la plage de potentiel balayé.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- Possibilité de caractérisation d'électrodes.

II.3.2 Chronoampérométrie :

Cette méthode électrochimique implique l'augmentation soudaine du potentiel de l'électrode de travail à une valeur élevée dans une plage où la substance devient électro-active. Ensuite, on mesure l'intensité en fonction du temps pendant que le système revient à l'équilibre, avec la diffusion comme seul phénomène de transport. Bien qu'elle soit peu courante en analyse, cette méthode est précieuse en électrochimie fondamentale.

Le courant varie selon l'équation de Cottrell[11] :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2}$$

Où:

i: la densité de courant ($A \cdot cm^{-2}$),

n: le nombre d'électrons échangés,

F: la constante de Faraday 96500 (C),

D: coefficient de diffusion ($cm^2 \cdot s^{-1}$),

C: la concentration ($mole \cdot cm^{-3}$)

et t: temps (s).

Le courant varie de manière linéaire en fonction de $t^{-1/2}$. Cette caractéristique linéaire permet d'inférer le coefficient de diffusion D à partir de la pente de la droite.

Dans les systèmes hétérogènes contrôlés par la diffusion, des valeurs initiales élevées de courant sont observées en raison de l'augmentation des germes à la surface, particulièrement lorsque la nucléation est impliquée. La figure ci-dessous illustre la forme d'une courbe courant-temps:

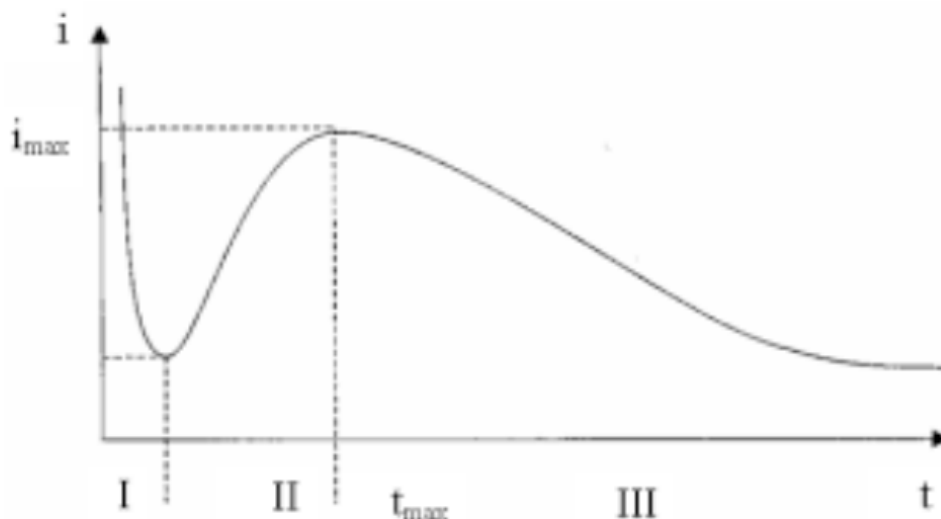


Figure II.4: Allure générale d'une courbe courant-temps [12].

- Zone I : nous traitons de la charge de la double couche, qui correspond au laps de temps requis pour que les germes se forment.
- Zone II:aborde le phénomène où le courant croît simultanément avec le développement des germes, lesquels recouvrent progressivement la surface de l'électrode jusqu'à atteindre une valeur maximale (I_{max}) à un temps déterminé (t_{max}).
- Zone III : la troisième section explique que le courant est restreint par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode, qui finit par être entièrement recouverte[13].

II .3.3 Chronopotentiométrie :

II.3.3.1 Définition :

La Chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec

formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée, et des films de stabilité remarquable [14].

II.3.3.2 Principe de la méthode :

Un courant étant maintenu constant, l'électrolyse s'effectue à une vitesse constante. Au moment du démarrage de l'électrolyse, la concentration de la substance électroactive à la surface des électrodes commence à varier. L'électrode adopte le potentiel d'équilibre en contact avec elle, qui varie au fil du temps. En l'absence de tout mouvement de convection (électrode fixe, solution non agitée), et lorsque l'effet de migration est négligeable grâce à un excès d'électrolyte support, la variation du potentiel au cours du temps devient caractéristique de la substance et de sa concentration. Ainsi, les courbes de potentiel en fonction du temps peuvent être utilisées à des fins analytiques.

Selon l'équation de Sand (la figure II.6), à un instant donné, appelé temps de transition, la concentration de l'espèce oxydante à l'électrode, $C_{Ox}(0,t)$, s'annule (courant de réduction).

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F S D_{Ox}^{1/2}}{2 i(t)} \cdot C_{Ox}^{\circ}$$

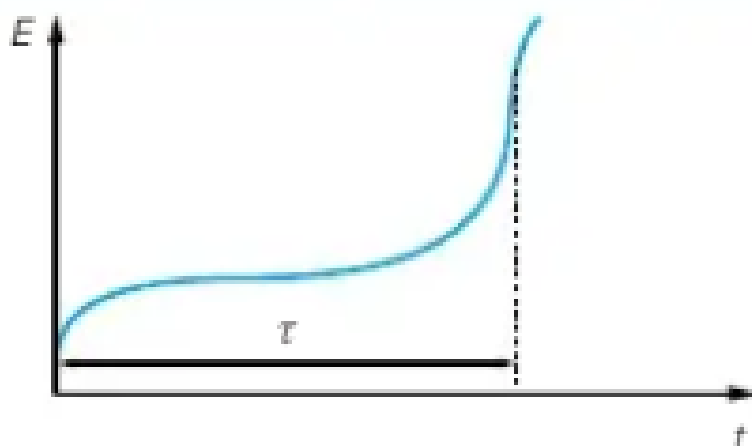


Figure II.5: Réponse électrochimique d'un signal de courant continu par chronopotentiométrie.

À cet instant, le flux de la substance électrolysée vers l'électrode est insuffisant pour consommer tout le courant imposé de telle sorte qu'il se produit un saut de potentiel pour atteindre une valeur telle qu'une autre réaction électrochimique puisse se produire et puisse consommer tout le courant imposé.

II.3.4 Spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE) :

Les systèmes physiques ou chimiques peuvent être représentés par des circuits électriques, comprenant des résistances, des condensateurs, des inductances, des sources de courant et des sources de tension. Par exemple, une cellule électrochimique peut être assimilée à un dipôle électrique caractérisé par une impédance Z . Cette approche, initiée par Sluyters en 1960, consiste à étudier les systèmes électrochimiques à l'aide de mesures impédancemétriques, en analysant leur réponse en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Ce signal, de faible amplitude, peut être appliqué seul ou superposé à une tension continue de polarisation. L'impédance $Z(\omega)$ peut être représentée soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z).$$

L'impédance électrochimique se manifeste lorsque l'interface réagit à un signal sinusoïdal (courant ou potentiel), superposé à un signal continu, ce qui permet d'assimiler le système métal/solution à un circuit électrique.

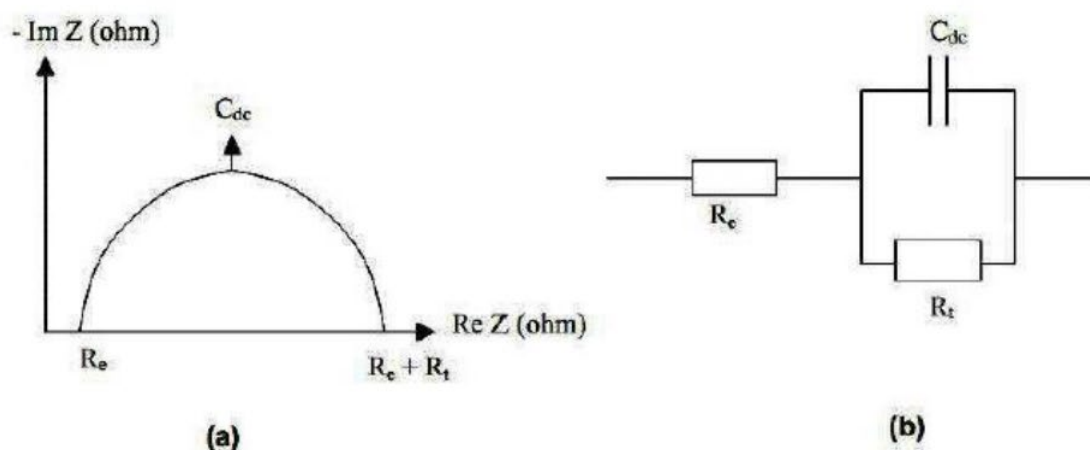


Figure II.6: Calcul de la résistance de transfert à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. (a) Représentation traditionnelle sous forme de diagramme de Nyquist. (b) circuit équivalent [15].

Les principaux usages en laboratoire de cette technique d'analyse incluent l'estimation de la résistance de polarisation et l'exploration des mécanismes élémentaires. Cependant, la spectroscopie d'impédance électrochimique offre également la possibilité de distinguer différentes composantes, telles que la résistance d'électrolyte R_e et la résistance de transfert R_t , qui peuvent différer de la résistance de polarisation.

II.4 Méthodes de caractérisation physiques

II.4.1 Microscopie à force atomique (AFM)

II.4.1.1 Principe

L'imagerie par AFM consiste à balayer, ligne par ligne, un échantillon adsorbé sur un support avec une pointe effilée, montée sur un cantilever très flexible et amenée au contact ou à une distance de quelques angströms de l'échantillon. Cette pointe est généralement en nitrure de silicium, et son extrémité présente un rayon de courbure de quelques nanomètres. La déflexion du cantilever, provoquée par l'interaction pointe – échantillon, est détectée par un système optique (diode à quadrants), et ce signal est utilisé pour minimiser la force appliquée sur l'échantillon par un système d'asservissement basé sur des céramiques piézo-électriques qui ajustent la hauteur de l'échantillon. Ces déplacements verticaux permettent de reconstituer la topographie de surface de l'échantillon. Durant le balayage, la force d'interaction entre l'échantillon et la pointe sera maintenue constante. En milieu liquide, cette force résulte majoritairement des forces électrostatiques attractives ou répulsives à longue portée, des forces attractives de van der Waals et des forces répulsives interatomiques. Deux principaux modes d'imagerie sont utilisés en biologie : le mode contact et le mode oscillant. la microscopie à force atomique [16].

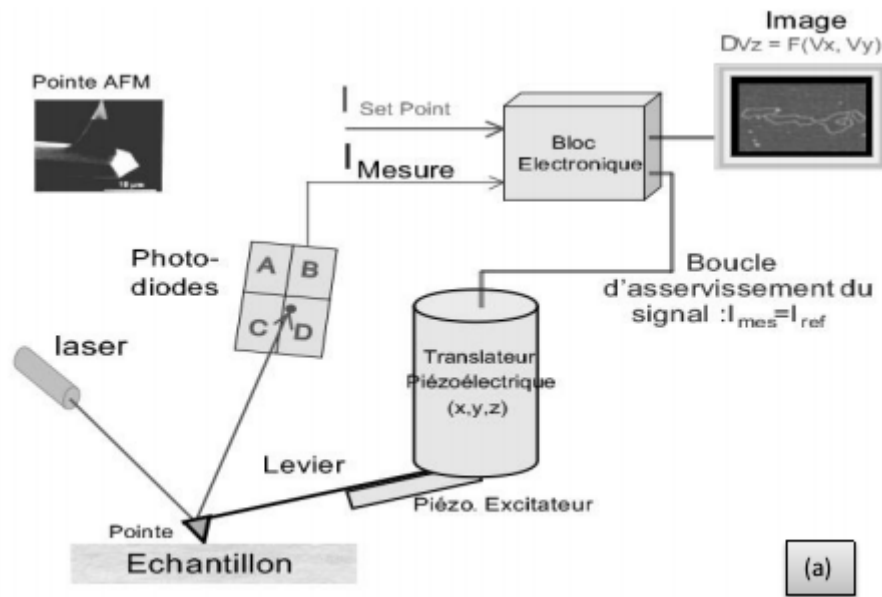


Figure II.7: Schéma de principe d'un microscope à force atomique [17, 18].

II.4.2 UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode physique non destructive, correspond à l'interaction entre la matière et le rayonnement UV-Visible. Typiquement, à cette échelle énergétique, des transitions électroniques sont observées. L'absorption ou émission d'énergie est liée à la redistribution des électrons au sein de la molécule [19].

II.4.2.1 Principe :

Un spectre UV-visible est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales d'énergie plus élevés. Elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité monte vers une orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé. Il est essentiel que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées [20]. La constante de Planck, représentée par h ($h = 6,63 \times 10^{-34} \text{J.s}$), est essentielle dans ce contexte. L'énergie absorbée dépend à la fois de la longueur d'onde de la lumière traversant l'échantillon et de l'épaisseur de ce dernier. La relation entre l'intensité du rayonnement incident, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-K.l.C)$$

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente à la longueur d'onde λ

C : concentration molaire de la solution en mol/dm³

K : coefficient d'absorption

l : épaisseur

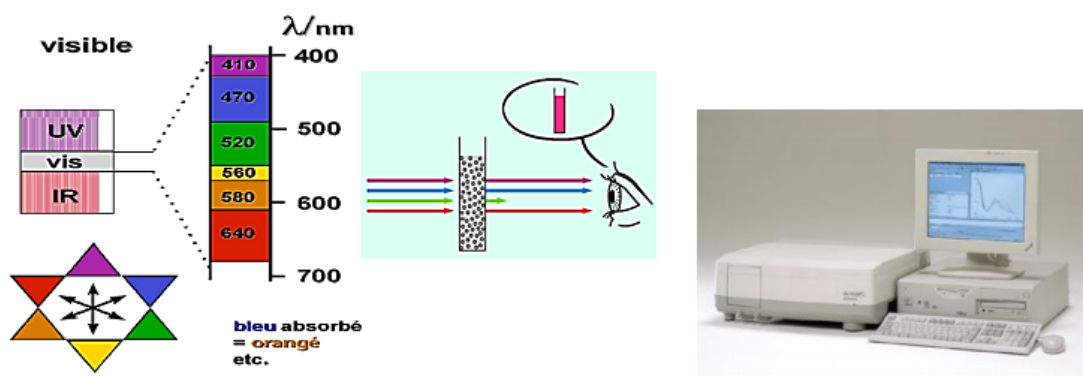


Figure II.8 : Spectre UV-visible [21].

La notion de transmission (T) est parfois utilisée : $T = I / I_0 \times 100$

II.4.3 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est connue comme une méthode d'analyse efficace dans l'étude de la composition chimique des revêtements organiques.

II.4.3.1 Principe :

La spectroscopie IR est basée sur le fait que toutes les liaisons d'une molécule vibrent. Ces vibrations peuvent être excitée par l'absorption de radiations électromagnétiques et l'observation des fréquences d'absorption donne des informations précieuses sur l'identité de la molécule et fournit des informations quantitatives sur la flexibilité des liaisons. Les nombres d'ondes associés aux divers modes de vibrations des composés chimiques sont compris entre 400 et 4000 cm⁻¹. Ces modes peuvent être directement observables sur le spectre infrarouge, qui pour un solide reflètent les détails de la structure cristalline.

Références bibliographiques :

- [1] L. LAMIRI. «Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques des films de copolymères issus du : bi thiophène et méthyle-2furanne», thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas – Sétif (2017).
- [2] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Advanced Practical Organic Chemistry*, 3rd edition. Manipal:Routledge 2013.
- [3] F. TOURI, « Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d'oxydes et d'alliages de zinc », thèse de Doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 (2018).
- [4] A.Naidji ,S.Merakchi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre »,mémoire en Master ,Université de BBA ,2021.
- [5] C. Lefrou, P. Fabry, J. C. Poignet, *Electrochemistry: the basics, with examples*. Springer Science & Business Media, (2012).
- [6] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), "Instrumental Methods in Electrochemistry ", Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [7] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, I. balberg, "Deposition of device quality, low H content amorphous silicon", *J. Appl. Phys.*69 (1991) 6728-6730.
- [8] B .BOUZIDI, « Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces », Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas – Sétif (2018).
- [9] M. BOUAOUD, « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn/Sn sur acier inoxydable », Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2014).
- [10]R.Damiche. « Synthèse d'une nouvelle generation d'aminophosntesa base de pyridine substitue et etude de leur activiteantioxydante et antimicrobienne », thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2017).

- [11] S. Zouggar, A. Fourar, «Elaboration des couches minces de ZnO modifiées par Mn, Ni, Cu et étude de leur activité électro catalytique », mémoire de Master, université de A. MIRA - Bejaïa (2016).
- [12] N. KADRI, M. CHOUABIA, « Elaboration et caractérisation d'une matrice de PEHD/SiO₂ », mémoire de Master, université de Guelma (2020).
- [13] S. Zouggar, A. Fourar, «Elaboration des couches minces de ZnO modifiées par Mn, Ni, Cu et étude de leur activité électro catalytique »,mémoire de master, université de A. MIRA - Bejaïa (2016).
- [14] K. HADDAD, A ; GHENAOU, "Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique", mémoire de Master, université de A. MIRA - Bejaïa (2018).
- [15] N. Bouamama, S. Madene, « élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin », mémoire deMagisteruniversité de A. MIRA - Bejaïa (2015).
- [16] G .Binnig, C. F Quate, C .Gerber, physicalreviewletters, (1986); livrenanobiotechnolgiesetnanobiologie p 381.382.
- [17] Portrait of ZhoresAlferov, russian Nobel prizer in Physics, 2000.
- [18] L. Robert, « Caractérisation mécanique des matériaux à partir de mesures optiques. Mécanique des matériaux », thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013.
- [19] N .Sidi Salah, H. Ben seghir, « Caractérisation et étude électrochimique d'un dérivé de calix [4] arène», mémoire de Master, Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi-BBA, (2018).
- [20] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie ; principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris (1983).
- [21] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby; "Structural and morphological evolution of β -MnO₂ nanorods during hydrothermal synthesis"J. Nanotechnology 20 (2009) 05561

III.1. Introduction :

Les films de polythiophène (PTh) étudiés dans cette étude ont été principalement obtenus par polymérisation électrochimique du monomère thiophène (Th) sur un substrat en carbone vitreux. Nous avons opté pour cette technique en raison de sa simplicité, de sa rapidité et de ses conditions de réalisation à température et pression ambiantes.

Au cours de notre revue de la littérature, nous avons conclu que le polythiophène peut être électrodéposé selon trois méthodes principales : la méthode potentiodynamique, potentiostatique ou galvanostatique. Chaque méthode présente ses propres avantages, comme expliqué au chapitre I. Par exemple, la méthode galvanostatique permet de déterminer la quantité de charge, rendant ainsi le contrôle des épaisseurs des films déposés plus facile [1, 2].

Nous allons présenter dans ce chapitre, l'étude de l'influence de la technique d'élaboration sur quelques propriétés du polythiophène sur une électrode en carbone vitreux.

III.2. Essai à blanc :

Dans le but de déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte support, nous avons tracé une courbe de voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile CH_3CN contenant le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) 0,1 M sur une électrode en carbone vitreux (environ $0,05\text{cm}^2$) avec une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure III.1).

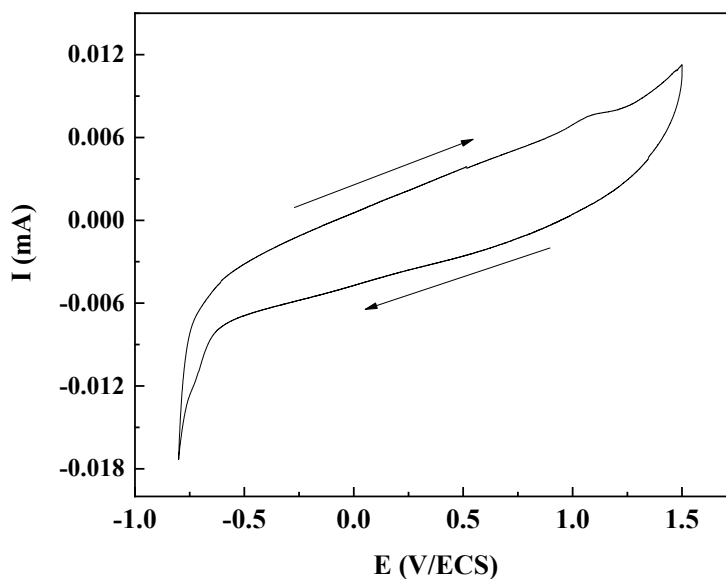


Figure III.1 : Voltampérométrie cyclique enregistrée sur le carbone vitreux dans une solution organique d'acétonitrile contenant le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) 0,1 mol/l avec $v = 50 \text{ mV/s}$.

Le voltampérométrie cyclique présenté (figure III.1) révèle une large plage de stabilité pour le solvant et l'électrolyte utilisés, s'étendant de -0,8 V à +1,5 V. Cette plage est favorable à l'étude électrochimique du monomère.

III.3. Electrosynthèse du polythiophène :

III.3.1. Electrosynthèse par voltammétrie cyclique :

Pour déterminer les paramètres du processus d'électrodéposition d'un revêtement polymère sur divers matériaux tels que l'or (Au), le platine (Pt), le cuivre (Cu) et le carbone vitreux (CV), nous avons examiné le comportement électrochimique de notre monomère (thiophène) en milieu organique à l'aide de la voltammétrie cyclique. Comme l'électropolymérisation du monomère se produit par oxydation anodique, notre analyse s'est concentrée sur la plage de potentiels anodiques. La Figure III.2 montre les voltampérométries obtenus à partir d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP } 10^{-1} \text{ M}$ contenant $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de thiophène, enregistrés sur une plage de potentiels de 0 à 1,5 V/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

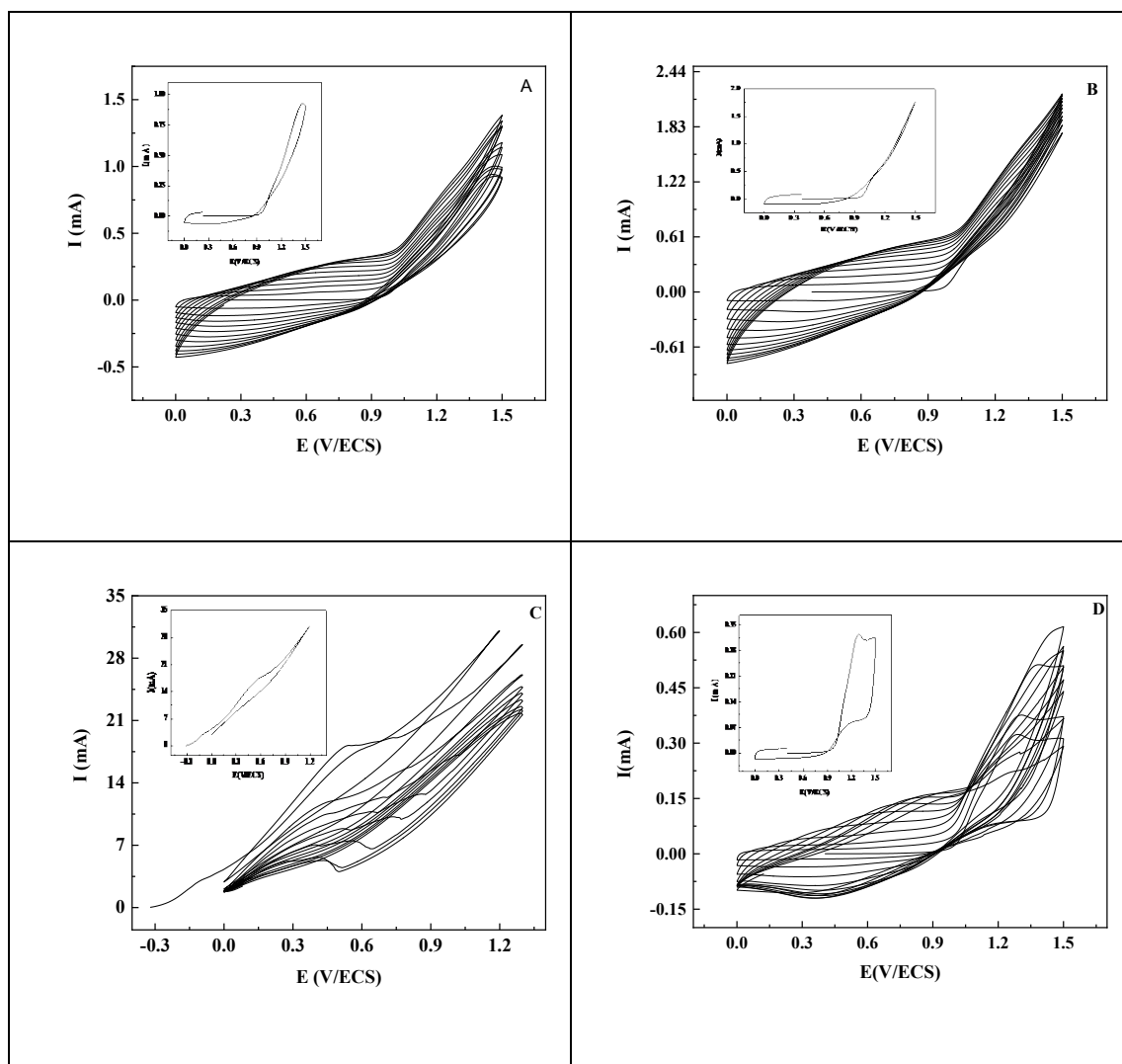


Figure III.2 : Les voltampérogrammes cycliques obtenus après 10 cycles successifs dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP } 10^{-1}\text{M}$ contenant $5 \times 10^{-3}\text{M}$ de thiophène sur différentes électrodes. Vitesse de balayage 100 mV/s.
 (A) l'Or, (B) :carbone vitreux, (C) cuivre et (D) le platine (Pt).

On constate sur ces voltammogrammes que toutes les courbes ont presque le même comportement. Lors du balayage aller, un pic anodique très intense apparaît autour de 0,95 V/ECS, correspondant à l'oxydation du monomère (Th) en son radical cation (courbes in-situ de la figure III.2), conduisant à la formation du premier dimère adsorbé à la surface de l'électrode. Pendant le balayage inverse, on observe un croisement caractéristique des phénomènes denucléation-croissance du polythiophène. De plus, on remarque sur les courbes A, B et C un épaulement vers 0,3 V/ECS, lié à la réduction du polymère formé lors de la réaction de polymérisation. Lors du deuxième balayage, un système réversible localisé à des potentiels inférieurs

à celui de l'oxydation du monomère apparaît ; il est attribuable au dopage p du polymère formé.

Par contre, sur la courbe D, les vagues d'oxydation et de réduction du polymère n'apparaissent pas cela est dû à la passivation de l'électrode de cuivre lors de l'oxydation du thiophène.

L'enregistrement successif des voltampérogrammes, comme il est présenté dans la figure III.2, présente une augmentation très importante de l'intensité du courant observée à chaque balayage supplémentaire témoigne d'une croissance rapide du film de polymère à l'électrode et un dépôt vert est observé à l'issue des dix voltammogrammes cycliques sur les surfaces des électrodes de Pt, Au et CV.

III.3.2. Electropolymérisation du thiophène à E imposé :

Dans cette partie, nous allons étudier la formation du film de polythiophène par imposition d'une valeur de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et observer ensuite la variation de courant au cours du dépôt.

L'étude de polymérisation par voltammétrie cyclique nous a donné des informations sur le potentiel d'oxydation du monomère qui commence à partir de 1 V, pour cette raison, nous avons choisi un domaine de potentiel compris entre 1 et 1,4 V. Les courbes de variation du courant en fonction du temps dans cette expérience obtenues sont rassemblées dans la figure III.3.

Les courbes obtenues présentent une similitude remarquable en termes de forme. Il est observé que le courant maximal (I_{max}) croît en parallèle avec l'augmentation du potentiel imposé. De plus, on constate une augmentation du courant d'oxydation du monomère à mesure que le potentiel imposé augmente. Après 50 secondes, une stabilisation du potentiel est observée.

On observe sur toutes les courbes trois zones distinctes :

La Zone 1 : dans ce domaine (0,79s), on voit une augmentation du courant jusqu'à une valeur maximale I_{max} .

La Zone 2 : (0,79s-7,32s) où on voit une diminution du courant.

La Zone 3 : (7,32s) dans cette zone, on voit presque une stabilisation du courant.

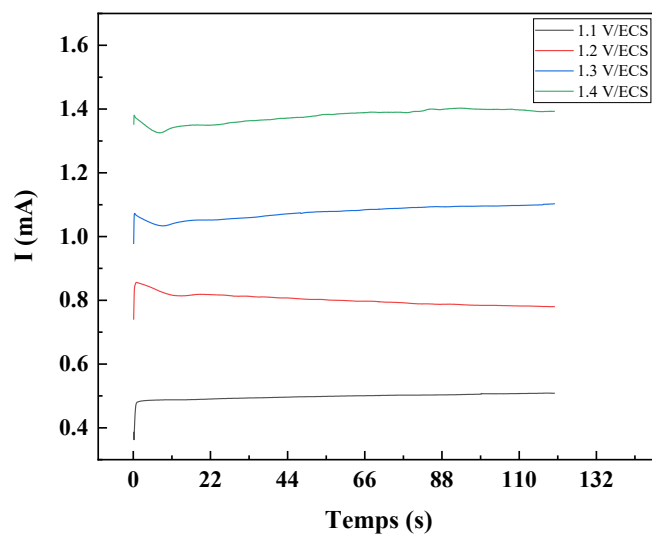


Figure III.3 : Electropolymérisation du thiophène sur carbone vitreux par la méthode potentiostatique dans l'acétonitrile et 0,1 M TBAP à différents potentiels imposés.

III.3.3. Electropolymérisation du thiophène par la méthode galvanostatique :

Pour analyser l'impact du courant appliqué sur la croissance des dépôts de polythiophène, nous avons tracé l'évolution du potentiel en fonction du temps après avoir appliqué les valeurs de courant suivantes : 0,3 mA, 0,4 mA et 0,5 mA. Les courbes correspondantes sont présentées dans la figure III.4.

Selon les résultats obtenus (figure III.4), on observe sur toutes les courbes que le potentiel d'oxydation du monomère (Th) augmente proportionnellement avec l'augmentation du courant imposé, ce qui a un impact direct sur la quantité de polymère déposé sur la surface de l'électrode et par conséquent sur l'épaisseur du polymère déposé. En augmentant le courant imposé, la charge électrique accumulée augmente, entraînant ainsi un dépôt de polythiophène plus épais.

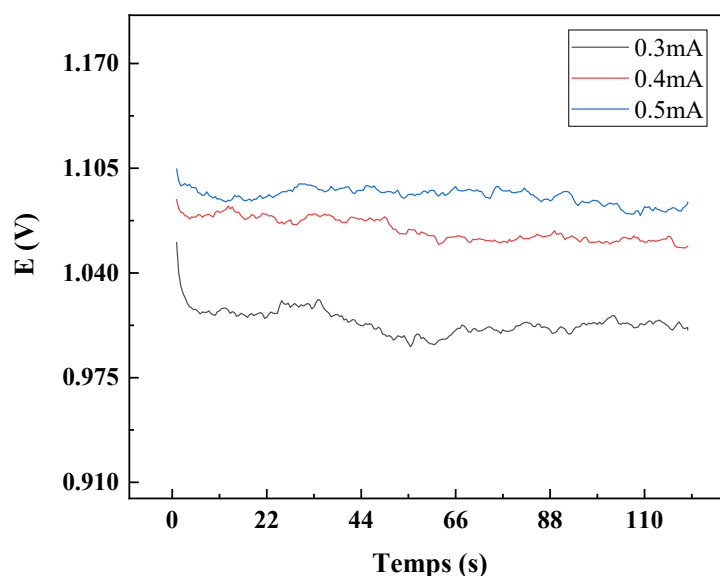


Figure III.4 :Electropolymérisation du thiophène par chronopotentiométrie à différentes valeurs de I imposé.

III.4. Caractérisation des films de PTh obtenus par les trois techniques :

III.4.1. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique :

Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées aux films de PTh obtenus sur carbone vitreux, en appliquant une composante alternative d'une amplitude de 10mV et en faisant varier la fréquence de 100kHz à 10 mHz. Les variations de l'impédance totale du système avec la fréquence, sont représentées dans le plan complexe (Figure I.5).

L'observation du diagramme à haute fréquence (HF) révèle la présence d'une seule boucle capacitive, représentée sous forme de demi-cercle. Cette boucle est associée à la réponse de notre électrode constituée de polythiophène sur carbone vitreux.

Les diamètres des cercles représentent les résistances de transfert de charge R_{ct} . La résistance d'électrolyte (R_s) est évaluée comme le point d'intersection à haute fréquence entre cette boucle et l'axe des réels.

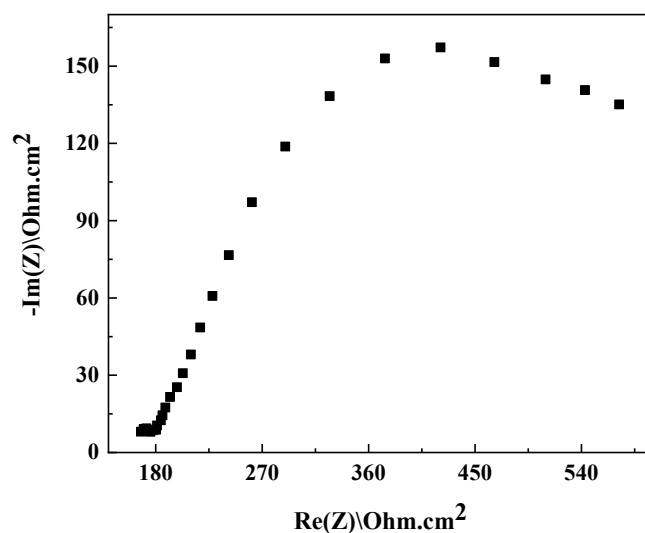


Figure III.5 : Diagramme de Nyquist enregistré sur une électrode en carbone vitreux recouverte d'un film de polythiophène et plongée dans $\text{CH}_3\text{CN} / \text{TBAP } 0,1\text{M}$.

III.4.2. Caractérisation par UV-Visible :

a) Spectres de transmittance :

La caractérisation optique a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de type UV-1900i de la marque SHIMADZU, situé au laboratoire de recherche "Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs" (LCCNS) à l'université F.A Sétif-1. Les spectres de transmission des dépôts de PTh synthétisés électrochimiquement sur une lame de FTO par les trois méthodes de polymérisation (10 cycles de balayages, $E_{\text{imposé}} = 1,2 \text{ V}$ et $I_{\text{imposé}} = 0,5\text{mA}$) ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 1100 nm.

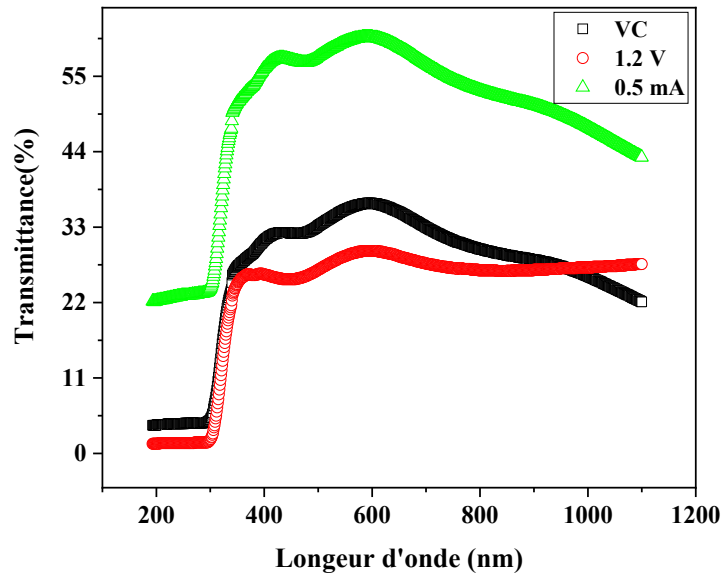


Figure III.6 : Spectres de transmittance optique des couches minces de polythiophène préparés sur une surface de FTO par trois techniques.

D'après la figure III.6, deux régions distinctes de transmission sont observées en fonction de la longueur d'onde :

Dans la région ultraviolette ($200 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$), on observe une forte absorption et une faible transmission, ce qui indique que les électrons de la bande de valence absorbent la lumière et transitent vers la bande de conduction. Dans la région visible ($300 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$), la transmission des films varie entre 29 % et 61 %.

La plus haute transmittance (61 %) est obtenue avec le film déposé à 0,5 mA. La limite de l'absorption fondamentale (seuil d'absorption) est située autour de 560 nm [3].

b) Energie du gap optique :

La mesure de l'absorption UV-visible sur nos échantillons préparés par les trois modes de polymérisation du thiophène a permis de déterminer leur largeur de bande interdite E_g (band gap). A partir des spectres de transmittance et en utilisant la formule de Kubelka-Munk, on trace la courbe de Tauc qui permet de déterminer E_g [4].

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n$$

Avec :

h = constante de Planck = $1239.7 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$

$\nu = \frac{1}{\lambda}$ = fréquence de l'onde (λ étant la longueur d'onde en nm)

B = constante

E_g = gap énergétique (en eV)

n = facteur dépendant de la nature de la transition électronique

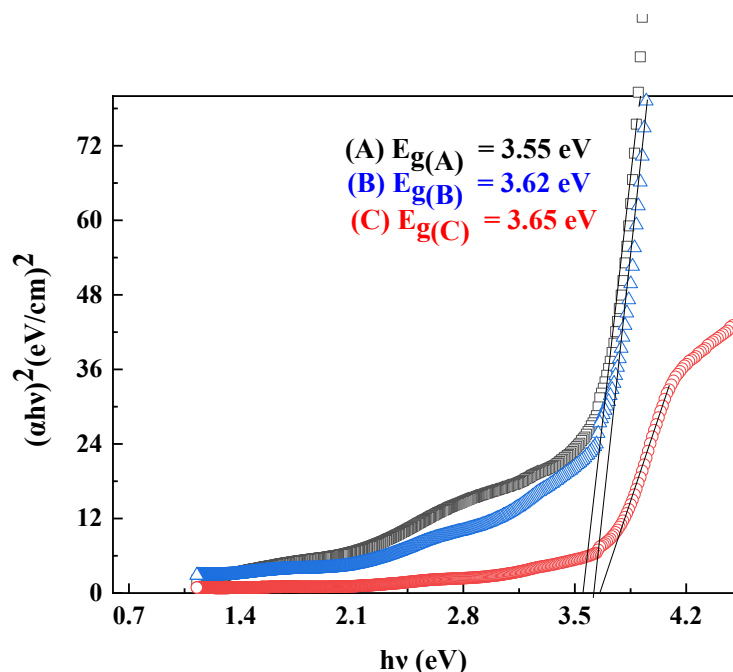
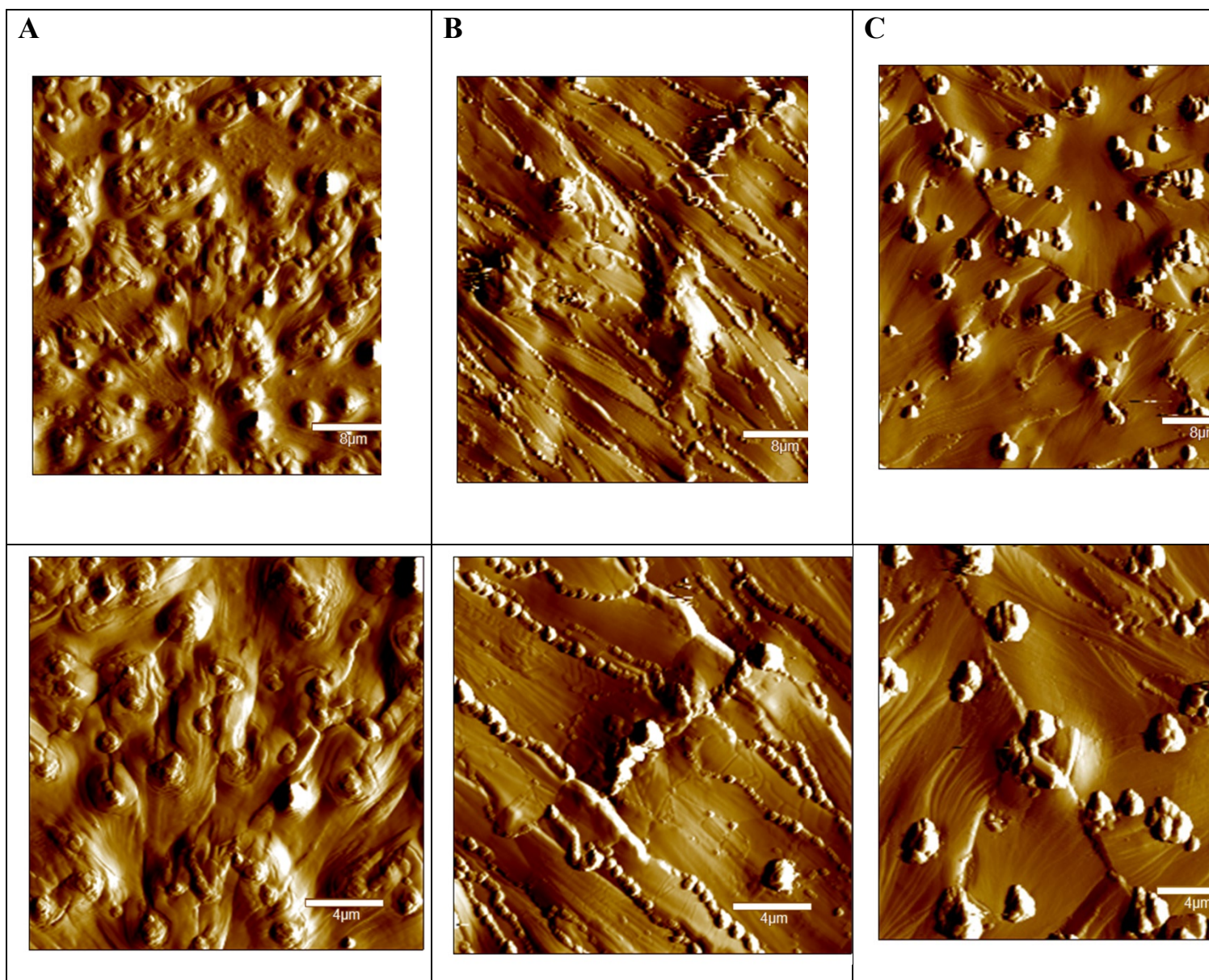


Figure III.7 : Courbes de Tauc des couches minces de polythiophène obtenus sur une surface de FTO avec différentes méthodes d'élaboration : (A) potentiel imposé, (B) courant imposé et (C) Voltammétrie cyclique.

La figure III.7 montre les courbes de Tauc pour déduire les énergies du gap optique (E_g) des couches polythiophène/FTO. Les valeurs du gap optique pour les trois les méthodes d'élaboration des films de polythiophène sur le substrat d'FTO sont 3.65, 3.62 et 3.55 eV. Ces résultats indiquent que l'énergie de la bande interdite optique varie légèrement avec la méthode d'élaboration.

III.4.3. Caractérisation morphologique par AFM :

Les caractéristiques morphologiques des films de PTh obtenus par les trois modes de polymérisation ont été examinées par le microscope à force atomique (AFM). Les images en 2D obtenues sont présentées dans la figure III.8.



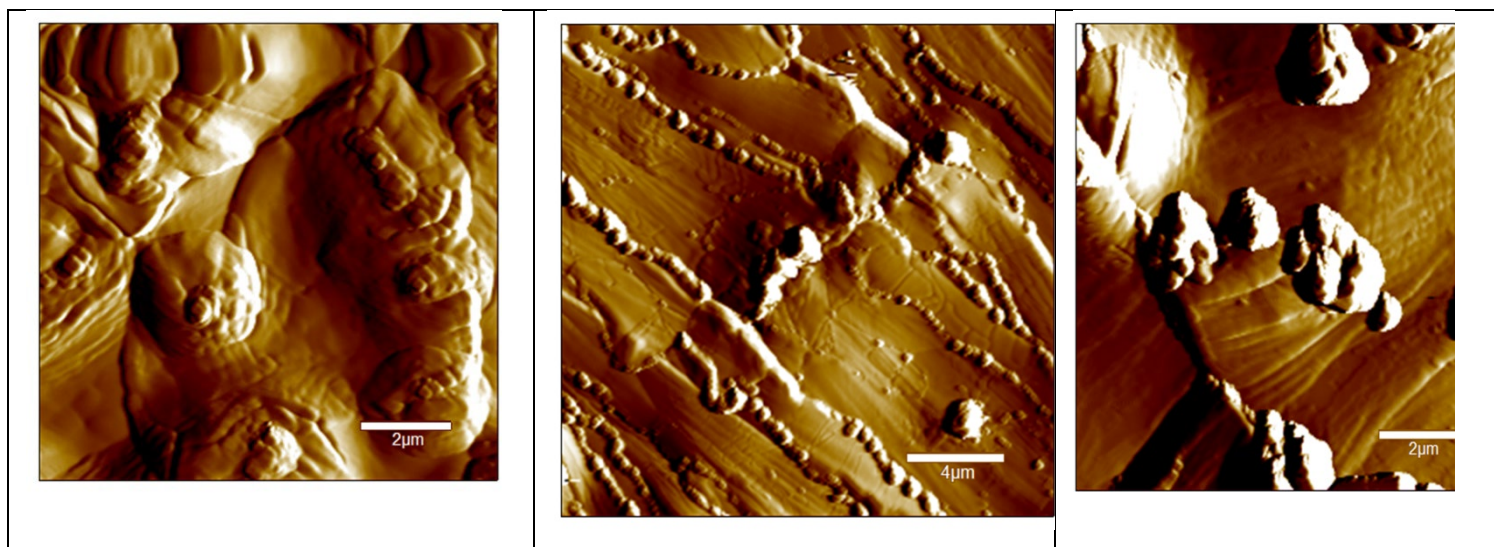


Figure III.8 : Images AFM en 2D des couches minces de PTh déposées sur FTO par trois techniques de dépôt électrochimique : (A) la voltammétrie cyclique, (B) la chronoampérométrie et (C) la chronopotentiométrie.

Ces images (figure III.8) révèlent une distribution hétérogène du dépôt de PTh sur la surface du substrat FTO pour les trois types de dépôts avec une forme aléatoire des grains (cratère volcanique). En outre, le mode de polymérisation à potentiel constant donne naissance à des lignes, ces dernières produisant de petits grains de forme sphérique. En revanche, le mode de polymérisation à courant constant génère des grains présentant une forme aléatoire similaire à des grains de blé.

III.4.4. Analyse spectroscopique Infrarouge:

Les spectres infrarouges (FTIR) des films de polythiophène (PTh) préparés par les trois méthodes d'électrosynthèse sont affichés dans la figure III.9. Ces spectres ont été enregistrés sur une plage de longueurs allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les spectres caractéristiques du polythiophène révèlent deux pics intenses et étroits qui apparaissent à 2957 cm^{-1} et 1473 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons aliphatiques (C-H) et conjuguées (C=C). L'émergence des pics à 737 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} et 1746 cm^{-1} indique la présence de liaisons (C-S), (C-H) aromatiques et (C=O) dans la structure du polythiophène, respectivement.

Dans le cas de l'acétonitrile (CH_3CN), on peut anticiper l'apparition de pics d'absorption caractéristiques à environ 2300 cm^{-1} et 1133 cm^{-1} . Ces pics sont associés respectivement aux vibrations des liaisons ($\text{C}\equiv\text{N}$) et ($\text{C}-\text{N}$) dans la molécule d'acétonitrile.

Le spectre infrarouge du tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) présente des bandes d'absorption à 621 cm^{-1} et 1072 cm^{-1} . Ces bandes sont associées respectivement à la vibration d'élongation des liaisons ($\text{C}-\text{Cl}$) et ($\text{Cl}-\text{O}$) dans la structure du TBAP.

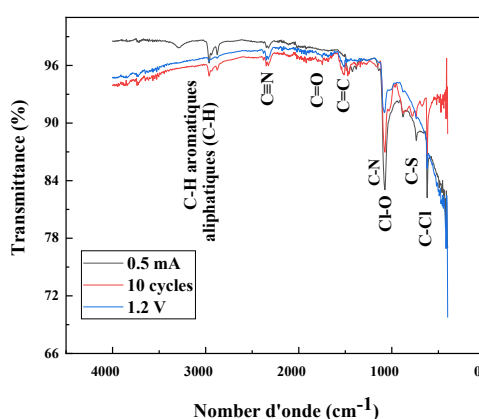


Figure III.9 : Spectres FTIR de PTh préparés par trois techniques différentes.

III.4.5. Amélioration de la conductivité du polythiophène par insertion de microparticules d'or (Au) :

Dans le contexte d'améliorer les propriétés électriques de notre polymère (PTh) synthétisé par voie électrochimique et après caractérisation par AFM des surfaces des films obtenus par les trois techniques d'élaboration, nous avons opté par insertion de microparticules d'or dans le film de polythiophène (figure III.10) élaboré par mode galvanostatique ($I_{\text{imposé}} = 0.5\text{ mA}$ pendant 3 min).

La figure III.10 montre les images AFM en 2D du dépôt de Au sur PTh. Il est clair que l'or a changé l'état de surface de l'électrode. Ces images révèlent la présence de micro-particules d'or de forme triangulaire dispersées sur toute la surface du film polymérique avec une taille moyenne des particules inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$.

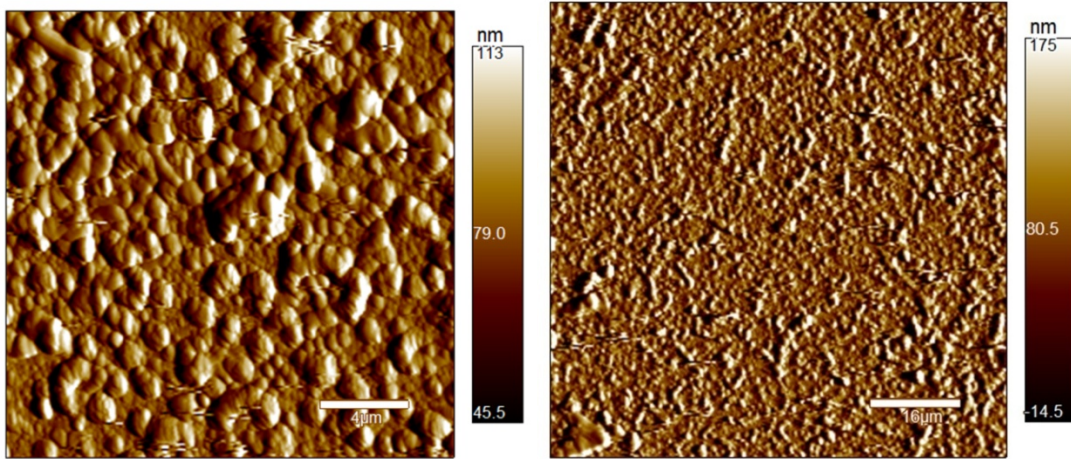


Figure III.10 : Images AFM en 2D de l'électrode Au/PTh.

Toutefois, le dépôt d'or sur l'échantillon préparé ne couvre pas uniformément la surface du PTh en raison du faible flux de courant pendant le processus de dépôt, ce qui restreint la nucléation et la croissance des microstructures d'or.

Les mesure de la conductivité électrique des matériaux PTh préparés par les trois modes d'électrosynthèse et Au/PTh ont été effectuées par la méthode des quatre pointes. Les résultats obtenus sont présentés au tableau III.10

Les résultats obtenus montrent que le polythiophène n'a pas d'effet considérable sur la conductivité du substrat (FTO). En effet, le film de PTh préparé par la méthode galvanostatique a provoqué une légère augmentation de la conductivité, passant de 1,351 S/cm à 1,492 S/cm.

Tableau III.1 : Conductivité du PTh avant et après insertion de Au dans sa matrice.

Electrode	FTO	PTh préparé par VC	PTh préparé à $E_{\text{imposé}}$	PTh préparé à $I_{\text{imposé}}$	Au/PTh Par VC
Conductivité (S/cm)	1,351	1,248	1,041	1,492	11,025

En observant attentivement les valeurs du tableau III.1, on s'aperçoit que l'amélioration de la conductivité est significative en insérant l'or dans la matrice du polythiophène (la valeur de la conductivité étant de 11,025 S/cm). Ce résultat est parfaitement en accord avec la littérature, car l'insertion des métaux

Chapitre III Electrosynthèse et caractérisation du polythiophène

nobles confère généralement aux polymères une meilleure conductivité électrique [5, 6]. Cela est peut-être dû à la présence de particules métalliques qui facilitent le déplacement des électrons au sein de la chaîne polymérique grâce aux liaisons conjuguées, ce qui conduit à une augmentation de la surface spécifique de l'électrode.

III.5. Conclusion :

Les résultats présentés dans ce chapitre ont démontré que la méthode d'électrosynthèse influe sur les propriétés des films de polythiophène obtenus. Une amélioration significative de la conductivité électrique du polythiophène peut se faire par insertion des particules de métaux nobles tel que l'or (Au) dans la matrice polymérique.

Références bibliographiques

- [1] R. Ma, K. N. Sank, C. Shi, J. L. Brash, I. Zhitomirsky, *Mater Lett.*, 65 (2011) 681.
- [2] D. O. Flamini, S. B. Saidman, *Corr. Sci.*, 52 (2010) 229.
- [3] G. Sasikala, R. Dhanasekaran, C. Subramanian, « Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass » 302 (1997) 71.
- [4] Kubelka, P. and Munk, F. (1931), "An article on Kubelka-Munk theory",
- [5] A. Raza, M. Tahir, A. Nasir, T. Yasin, M. Nadeem, "Sepiolite grafted polypyrrole: influence of degree of grafting on structural, thermal, and impedance properties of nanohybrid", 137 (2020) 49085.
- [6] A. Shakoor, H. Anwar, T. Z. Rizvi, "Preparation, characterization and conductivity study of polypyrrole-pillared clay nanocomposites", 42 (2008) 2101.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail a souligné l'impact des différentes méthodes d'électrosynthèse sur les propriétés des films de polythiophène (PTh). Trois techniques principales ont été étudiées : la méthode potentiodynamique, la méthode potentiostatique et la méthode galvanostatique.

Chaque méthode de polymérisation a un impact distinct sur les propriétés électrochimiques et morphologiques des films de polythiophène (PTh).

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a révélé que les films obtenus présentaient une seule boucle capacitive, ce qui indique une bonne réponse électrochimique.

De plus, les analyses morphologiques effectuées par microscope à force atomique (AFM) ont montré des différences dans la surface et la structure des films en fonction de la méthode de polymérisation utilisée. Les images AFM des films de PTh obtenus par les trois modes de polymérisation ont montré une distribution hétérogène du dépôt de PTh sur la surface du substrat FTO, avec une forme aléatoire de grains.

Les spectres UV-Visible ont permis de déterminer la transmission et le gap optique des films. Les résultats montrent une variation légère de l'énergie de la bande interdite optique (gap énergétique) selon la méthode de préparation, avec des valeurs comprises entre 3.55 et 3.65 eV.

La conductivité électrique des films de PTh a été mesurée par la méthode des quatre pointes et il a été constaté que l'insertion de particules de métaux nobles, comme l'or, dans la matrice de PTh, améliore significativement la conductivité qui atteint une valeur de 11.025 S/cm .

Cette étude montre que la méthode d'électrosynthèse choisie a un impact significatif sur les propriétés finales des films de polythiophène, et l'insertion de particules métalliques noble, notamment l'or, dans la matrice polymérique, permet d'améliorer considérablement la conductivité électrique des films, ces résultats sont en accord avec la littérature.

Résumé :

Le principal objectif de cette étude est d'explorer comment les différentes méthodes de synthèse du polythiophène par des procédés électrochimiques influencent ses propriétés morphologiques et électriques. Les techniques telles que la potentiodynamique, la potentiostatique et la galvanostatique permettent un contrôle précis de la morphologie, de la structure et de la composition des films de PTh, ce qui affecte de manière significative leurs propriétés électrochimiques, morphologiques, optiques et électriques. Cette recherche se concentre sur l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour analyser les propriétés électrochimiques, la microscopie à force atomique pour étudier les structures de surface, et la spectroscopie UV-Visible pour évaluer les propriétés optiques. De plus, l'étude portera sur l'amélioration des performances électriques par l'intégration de nanoparticules d'or dans la matrice de polythiophène.

Abstract:

The main objective of this study is to explore how different methods of synthesizing polythiophene through electrochemical processes influence its morphological and electrical properties. Techniques such as potentiodynamic, potentiostatic, and galvanostatic methods allow precise control over the morphology, structure, and composition of PTh films, significantly affecting their electrochemical, morphological, optical, and electrical properties. This research focuses on using electrochemical impedance spectroscopy to analyze electrochemical properties, atomic force microscopy to study surface structures, and UV-Visible spectroscopy to evaluate optical properties. Additionally, the study will investigate the enhancement of electrical performance by incorporating gold nanoparticles into the polythiophene matrix.

الملخص :

الهدفالرئيسيمنهذهالدراسةهو استكشافكيفيةتأثيرالطرقالمختلفةلتخليقالبوليثيو فينباستخدامالعملياتالكهروكيميائيةعلىخصائصالمورفولوجيةوالكهربائية. صائصاللمورفولوجيةوالكهربائية. تتيحالتقنياتمثاللفولطوديناميكية،الفولطوستاتيكيةوالجلفانوستاتيكيةالتحكمالدقيقفيمورفولوجياوالبنيةوالتركيبالأفلامالبولي ثيوفين، ممايؤثر بشكلكبيرعلىخصائصهاالكهروكيميائيةوالمورفولوجيةوالبصريةوالكهربائية. تركزهذالبحثعلىاستخدامتقنيةالتحليلالطيفيللمقاومةالتوصيلالكهروكيميائيلتحليلالخصائصالكهروكيميائية،والمجهرالإلكترونيولقوةالذريةلدراسةهيكلالسطح،والتحليلالطيفيللأشعةفوقالبنفسجية.المرئيةلتقييمالخصائصالبصرية. بالإضافةإلىذلك،ستتناولالدراسةتحسينالأداءالكهربائيمخلالدمجسيماتالذهبالنانونيةفيمصفوةالبوليثيوفين.