

Mémoire de fin d'étude

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

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME :
**POLYMERES CONDUCTEURS ET
LEURS APPLICATIONS**

Préparé par : CHERRAD Zakarya

Soutenu le : 23/06/2013

Devant le jury :

Président : M. Sofiane boujemaa
Rapporteur : M^{me}. Houria Kebiche
Examineur: M^{me}. Karima berdjan

MAA
MAA
MAA

Université de BBA
Université de BBA
Université de BBA

Année Universitaire 2012-2013

RESUME

Les polymères, à la différence des métaux, sont réputés ne pas conduire le courant. De fait, ils sont utilisés pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires.

Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un polymère peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons ou à en ajouter. Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Ces propriétés électriques ouvrent un grand champ d'application aussi bien dans leur état non-dopé (semi-conducteur) ou dopés (conducteur).

Mots clés : Polymères conducteurs, Polyaniline, Dopage, Application des polymères conducteurs.

ABSTRACT

Polymers, unlike metals, are deemed not to conduct current. In fact, they are used to insulate copper wires ordinary electric cables.

In the late 1970s, AJ Heeger, AG MacDiarmid and H. Shirakawa, Nobel Laureate in Chemistry in 2000, showed that after some modifications, a polymer can become conductor of electricity, means "synthetic metal". To do this, the polymer must be conjugate, which means that, the main chain of the polymer should consist alternately of single and multiple bonds, more, it must be doped, which involves removing electrons or to add . These holes or extra electrons can move along the polymer chain becomes electrically conductive. These electrical properties open a large field of applications both in their undoped state (semiconductor) or doped one (conductor).

Keywords: Conducting polymers, Polyaniline, Doping, Conducting polymer's application.

Remerciements

Je remercie mon dieu de j'avoir aidé à atteindre ce but, et de défier tous les obstacles afin de compléter ce modeste mémoire.

J'exprime mon encadreur M^{me} Houria Kebiche pour la proposition de thème de ce travail et pour ses encouragements, son aide et son soutien.

Je remercie clairement monsieur Boudjamaa Sofiane, maitre de conférence d'avoir accepté de présider le jury qui jugera ma mémoire.

Je veux également associer à ces remerciements les différents membres de jury:

M^{me} Berdjene Karima maitre assistant à l'université de Mohamed El Bachir Elibrahimi pour avoir accepté de juger ce travail et honorer de sa participation cette soutenance.

Je remercie tous les enseignants et les enseignantes pour avoir accepté de guider tout les trois années.

Tous ceux qui ont participé de loin ou de proche pour réaliser ce travail.

Merci a tous

LISTE DES ABREVIATIONS

PCE : polymères conducteurs extrinsèque.

PCI : polymères conducteurs intrinsèques.

NC : noir de carbone.

PANI : polyaniline.

PPV : polyvinylpyrrolidone.

ITO : l'oxyde d'indium étain.

OLED : diodes électroluminexentes organique.

s/cm : unité de mesure de la conductivité électrique.

Ah/Kg : unité de capacité massique.

S: seimens, la réciproque de l'ohm (Ω^{-1}).

NMP: N-Methyl-2-Pyrrolidinone.

DMF: Di-Méthyle Formamide.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Exemples des polymères isolant.....	3
Figure I-2: Mise en évidence du seuil de percolation dans les composites à base de NC.....	4
Figure I-3: Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèques	5
Figure I-4: Echelle de conductivité des polymères conducteurs électroniques.la valeur inférieure correspond à la conductivité à l'état non dopé et la valeur supérieure correspond à l'état dopé.....	8
Figure II-1: Formule chimique du monomère d'aniline C ₆ H ₇ N.....	11
Figure II-2: Formule générale de la polyaniline.....	11
Figure II-3: Leucoéméraldine.....	12
Figure II-4: Eméraldine base.....	12
Figure II-5: Pernigraniline.....	12
Figure II-6: montage réactionnel de la synthèse de la PANI.....	13
Figure II-7: Mécanisme de polymérisation de l'aniline, proposée par Wei et al.....	14
Figure II-8: Mécanismes de dopage de la polyaniline.....	16
Figure III-1: Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	18
Figure III-2: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	18
Figure III-3: Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	19
Figure III-4: Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.....	20
Figure III-5: Schéma de la structure et du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	21
Figure III-6: Représentation schématique d'un transistor à effet de champ.....	22

SOMMAIRE

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I: les polymères conducteurs

I-1. Généralités sur les polymères	2
I-2. Les polymères conducteurs	3
I-3. Types de polymères conducteurs	4
I-3-a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	4
I-3-b. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	5
I-3-c. Polymères conducteurs ioniques	6
I-4. Historique de polymères conducteurs intrinsèques	6
I-5. synthèse des polymères conducteurs intrinsèques	7
I-5-a. Synthèse chimique	7
I-5-b. Synthèse électrochimique	7
I-6. Dopage des polymères conducteurs intrinsèques.....	8
I-6-a. Mécanisme du dopage	8
I-6-b. Techniques du dopage	9

Chapitre II: polyaniline

II-1. Généralités	11
II-2. Synthèse de la polyaniline	12
II-3. Mécanisme de la polymérisation	14
II-4. Dopage de la polyaniline	15
II-4-a. Dopage par oxydation	15
II-4-b. Dopage par protonation	15

Chapitre III: Applications des polymères conducteurs

III. Applications des polymères conducteurs	17
III-1. Batteries rechargeables organiques	17
III-2. Protection des métaux contre la corrosion	18
III-3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED)	19
III-4. Cellules photovoltaïques	20
III-5. Transistors à effet de champs.....	21
III-6. Blindage électromagnétique.....	22

Conclusion	23
Bibliographie	24

INTRODUCTION

Les matériaux jouent un rôle important dans notre quotidien; ils constituent le support essentiel pour la fabrication de tous les objets indispensables à l'homme. Ils peuvent être classés en trois catégories selon leur composition, leur microstructure ou leurs propriétés : ce sont les métaux et leurs alliages, les céramiques et les verres, les polymères.

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite. Les petites molécules qui se combinent les uns aux autres par des liaisons covalentes sont appelées monomères, et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées réactions de polymérisation. Ces matériaux peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique et peuvent être isolants, semi-conducteurs ou conducteurs selon leur structure.

Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles.

Ce mémoire est structuré en trois parties distinctes et complémentaires :

Dans la première partie sont définis les polymères conducteurs, en termes de structure chimique, méthodes synthèse et procédés de dopage. Ils sont aussi comparés aux polymères isolants.

Dans la deuxième partie, la polyaniline a été étudiée comme exemple de polymères conducteurs, en particulier, sa synthèse et son dopage, tandis que la troisième partie porte sur les différents domaines d'application des polymères conducteurs.

CHAPITRE I : LES POLYMERES CONDUCTEURS**I-1.GENERALITES SUR LES POLYMERES :**

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), les polyesters (PEs), les polycarbonates (PC), les polysiloxanes, les polyimides (PA)... (Figure I-1) [1].

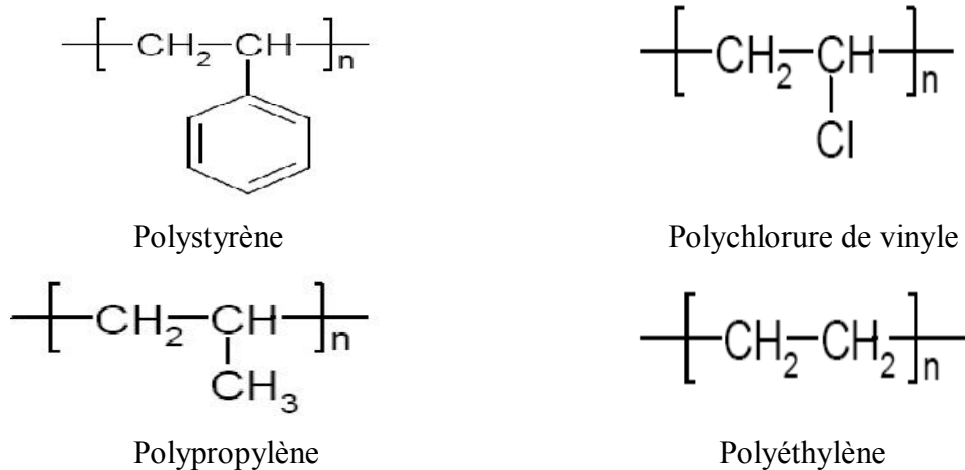


Figure I-1:exemples des polymères isolant.

Les polymères sont généralement, réputés pour être de bons isolants électriques et toute conductivité électrique dans les polymères était généralement considérée comme un phénomène indésirable. A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymère conducteur » [2].

I-2.LES POLYMERES CONDUCTEURS :

Le développement des polymères conjugués au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\approx 10^3 \text{ S/cm}$) pour le polynitrure de soufre $(-\text{S}=\text{N}-)_x$, cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et shirakawa, [3.4]découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée des molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à ce lui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000 [5].

I-3. TYPES DE POLYMERES CONDUCTEURS :

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

- Polymère conducteur extrinsèques.
- Polymère conducteur intrinsèques.
- Polymère conducteur ionique.

I-3-a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de carbone afin d'augmenter la conductivité électrique [6]. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte, sont de l'ordre de 10 S/cm [7,8]. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatique [6].

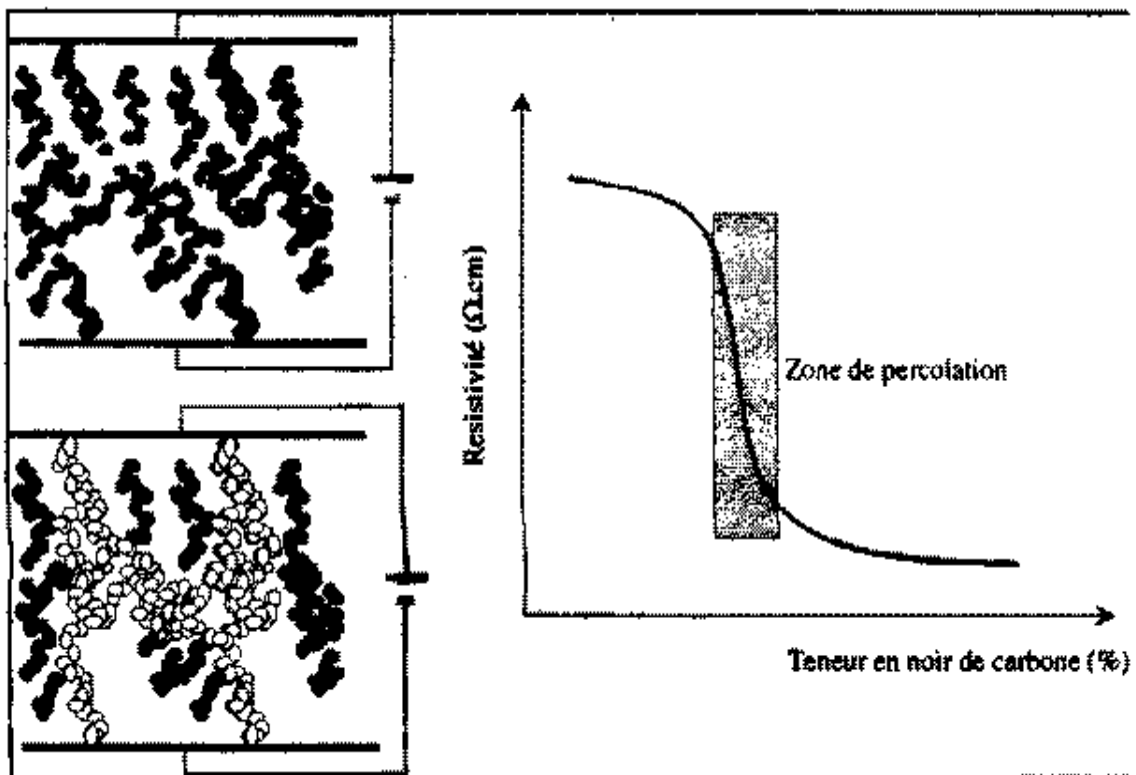


Figure I-2: mise en évidence du seuil de percolation dans les composites à base de NC [9].

I-3-b. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (figure I-3). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

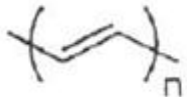
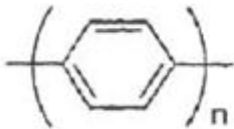
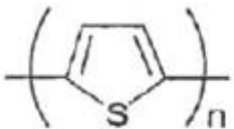
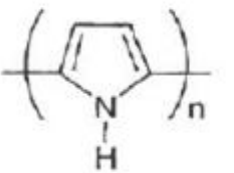
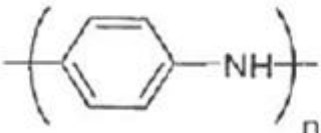
polymères	structure	Conductivité (s/cm)
Polyacétylène		$10^2 - 10^3$
Poly (paraphénylène)		$10^2 - 10^4$
Polythiophène		$10^1 - 10^3$
Polypyrrole		$10^1 - 10^3$
Polyaniline		$1 - 10^2$

Figure I-3: Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèques.

I-3-c. Polymères conducteurs ioniques :

Il existe un autre moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [7].

I-4.HISTORIQUE DE POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES :

Les polymères conducteurs intrinsèques connus depuis longtemps, mais ont été initialement très peu étudiés. il y avait plusieurs raisons à ce manque d'intérêt. En particulier, ces polymères dans leur forme non substituée sont en grande majorité insolubles et infusibles, ce qui empêchait leur étude et application en solution, en raison d'une mise en œuvre problématique. En outre, les méthodes de synthèse initialement utilisées conduisaient à des matériaux mal définis comportant un grand nombre de défauts. Ceci a non seulement influencé la reproductibilité de leurs propriétés physico-chimiques, mais dans certains cas également diminué leur stabilité.

Deux dates semblent particulièrement importantes pour l'évolution de la recherche sur les polymères conjugués. En 1977, Alan J.Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki SHirakawa ont démontré que le poly (acétylène)- le polyène le plus simple – de haut poids moléculaire et à faible teneur en défauts, peut être transformé en un «polymère métallique» grâce à un simple dopage redox. Cette découverte importante a initié une recherche intense sur les polymères conjugués dans leur état conducteur, puis a conduit à l'attribution du Prix Nobel de chimie de 2000 pour ces trois chercheurs. En 1990, Richard Friend a réalisé une diode électroluminescente dans laquelle la couche active semi-conductrice était constituée de poly (phénylène vinylène) PPV dans son état neutre.

A partir de ce moment, la recherche concernant l'utilisation d'oligomères et de polymères conjugués comme composants semi-conducteurs dans «l'électronique organique» a été renforcée. Il est néanmoins à noter que Francis Garnier a déjà utilisé des oligothiophènes pour la réalisation des couches semi-conductrices dans des transistors organiques en 1989, mais ce travail est souvent oublié, de manière injustifiée, face à celui de R.Friend.

Dans les dernières décennies, une vive recherche s'est développée sur les polymères conjugués à l'état dopé (conducteur) et à l'état neutre (semi-conducteur), notamment sur l'amélioration de leur solubilité, leur mise en œuvre par voie thermique et en solution, leur structure supramoléculaire tout en conservant leur propriétés de semi-conducteur ou conducteur [10].

I-5.SYNTHESE DES POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES:

Les techniques de synthèses les plus utilisées pour la préparation des polymères conducteurs sont:

I-5-a. Synthèse chimique:

La réaction de polymérisation est effectuée dans un milieu organique (nitriles, alcools, esters.....) ou dans l'eau dans le cas du pyrrole. Une atmosphère inerte est nécessaire pour le thiophène. Un agent oxydant, généralement un sel de transition, déclenche la réaction. L'anion correspondant (le dopant) est inclus dans le matériau pour assurer la neutralité électrique.

I-5-b. Synthèse électrochimique:

La synthèse électrochimique des polymères conducteur est similaire à une électrodéposition d'un métal dans un bain électrolytique. le polymère est déposé sur la surface de l'électrode dans la forme dopé. le polypyrrole, polythiophène et d'autres polymères ont été préparés de cette manière. dans cette technique, le monomère est dissous dans un solvant adéquat avec le sel de tétraalkylammonium de l'anion dopant désiré (PF_6^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- ,.....).

Dans les conditions de courant ou de tension constante, un film de quelques micromètres de polymère conducteur est formé à l'anode. celle-ci peut être en verre/ITO, platine, graphite, silicium...

D'une façon générale, les meilleurs matériaux sont obtenus lorsque la synthèse est effectuée dans un solvant aprotique en présence d'anions non nucléophiles.

Les avantages de cette technique sont :

-la possibilité de contrôler l'épaisseur du film selon le potentiel ou le courant appliqué, la production directe de films homogènes [11,12].

I-6.DOPAGE DES POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES:

I-6-a. Mécanisme du dopage:

Le dopage dans les PCI est en générale une réaction d’oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d’électrons (dopage de type N réalisé par des réducteurs)au voisinage des chaines macromoléculaires conjuguées .on fait ainsi apparaitre des charges électriques sur les chaines de telle façon que la conductivité augmente pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (figure I-4). L’augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant [13.14].

Les espèces introduites lors du dopage souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères ne sont pas sans conséquence sur les propriétés de transport électriques du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution, dans l’organisation structurale et dans la stabilisation d’un état de type métallique [14].

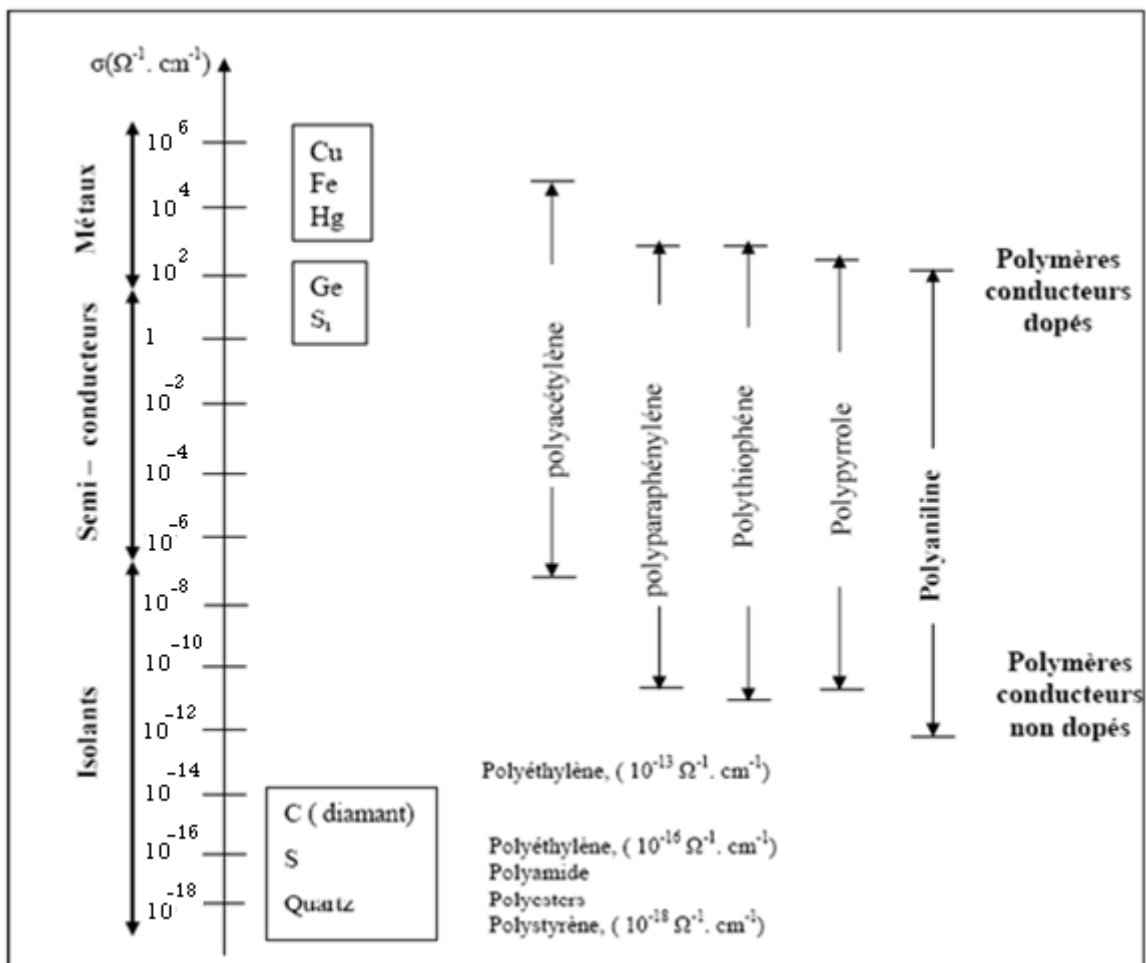
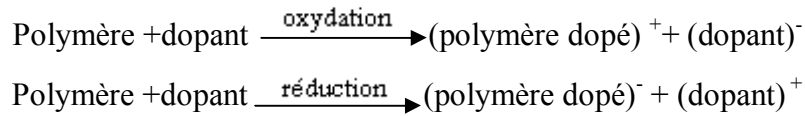


Figure I-4: Echelle de conductivité des polymères conducteurs électroniques.la valeur inférieure correspond à la conductivité à l'état non dopé et la valeur supérieure correspond à l'état dopé [15].

Suite au dopage par les agents oxydants ou réducteurs, des charges positives ou négatives sont développés dans le polymère. Ceci peut être représenté par les réactions suivantes:



I-6-b. Techniques du dopage :

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

- dopage gazeux,
- dopage en solution,
- dopage électrochimique,
- auto-dopage,
- dopage par échange d'ions.

De ce fait, les trois premières méthodes sont largement utilisées car faciles et peu coûteuse.

- **Dans le processus de dopage gazeux**, les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.
- **Le dopage en solution**, consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.
- **Dans la technique de dopage électrochimique**, le dopage et la polymérisation se produisent souvent simultanément. Parfois, cette technique est aussi utilisée pour le dopage des polymères obtenus par d'autres méthodes. Dans ce processus, les agents dopants du type ionique sont utilisés comme électrolyte dans les solvants polaires tels que le nitrométhane, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane etc.
- **L'auto-dopage** ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère.
- **Dopage par échange d'ions**, dans Ce cas des radiations de haute énergie tels que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF₆ ou des radiations de neutrons en présence de I₂, a été utilisée pour doper le polythiophène. On

suppose que les molécules neutres, tel que SF₆ et le I₂, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [16].

CHAPITRE II : LA POLYANILINE**II-1.GENERALITES :**

Les polyaniline ont été découvertes il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline. La formule chimique de l'aniline est donnée dans la figure II-1.

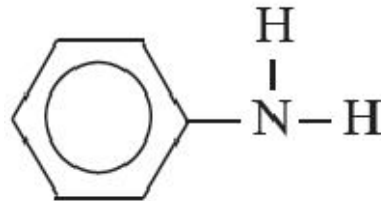


Figure II-1: Formule chimique du monomère d'aniline C₆H₇N.

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80. En 1985, Mac Diarmid et al ont montré que le sel d'émeraaldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes. Le nom de PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs, sa structure générale est montrée dans la figure II-2.

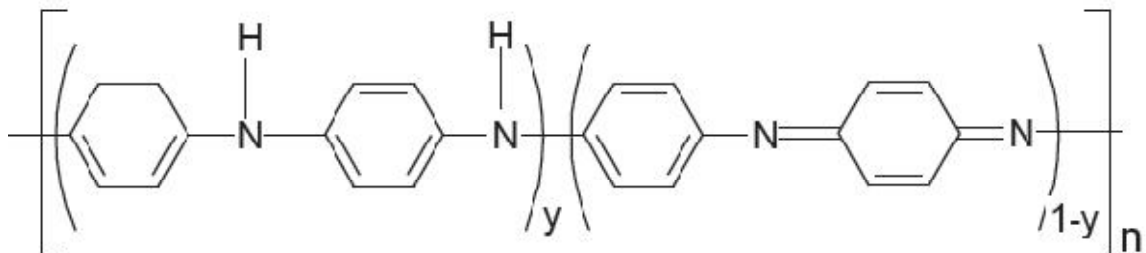


Figure II-2: Formule générale de la polyaniline.

Dans cette formule chimique, l'indice n exprime le degré de polymérisation, et l'indice $(1-y)$ exprime l'état d'oxydation. En fonction de la valeur de y , on peut trouver 3 cas différents :

(I) $(1-y)=0$, la réduction de la chaîne moléculaire est totale, cela devient la leucoéméraldine (Figure II-3).

(II) $(1-y)=0.5$, la chaîne est réduite de moitié, on l'appelle l'émeraaldine base (Figure II-4).

(III) $(1-y)=1$, on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées (Figure II-5).

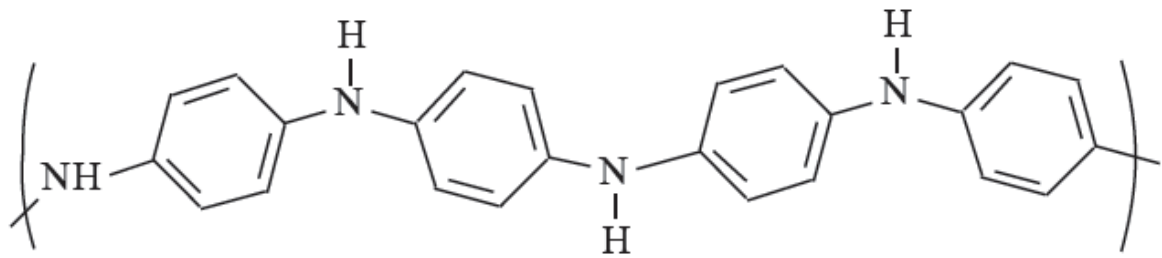


Figure II-3: Leucoéméraldine.

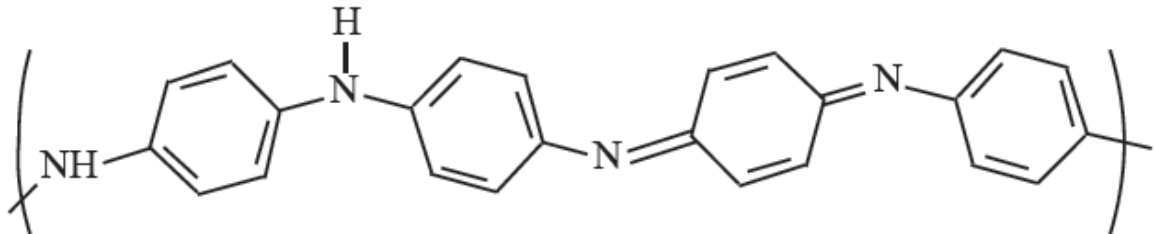


Figure II-4: Eméraldine base.

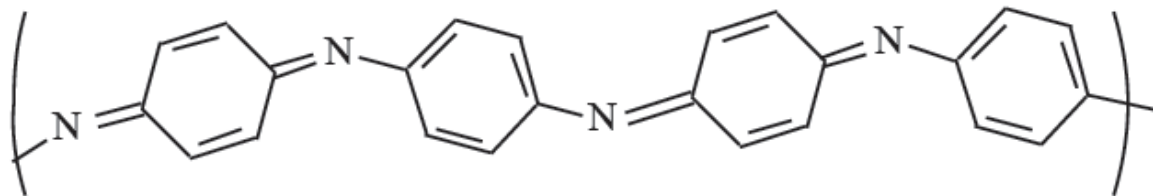


Figure II-5: Pernigraniline.

Parmi ces 3 structures, l'éméraldine base est la seule à être stable dans l'air et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés. La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons π dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'éméraldine base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine. Ce phénomène explique la difficulté de la transformation de ce polymère dans la forme basique. Les liaisons conjuguées et d'hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans les solvants communs mais aussi l'infusibilité. Malgré tout, la dissolution partielle est possible quand l'interaction entre le solvant et la liaison hydrogène polymère remplace l'interaction entre les chaînes. Les solvants généralement utilisés sont le N-Méthyl-2-Pyrrolidinone (NMP), le Di-Méthyle Formamide (DMF) [2].

II-2. SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE :

Le sel d'éméraldine hydrochloré partiellement protoné peut être facilement synthétisé comme une partie cristalline de précipité noir verdâtre par la polymérisation oxydative de l'aniline (C_6H_5) NH_2 dans un milieu aqueux acide par différents agents oxydants. Le plus souvent utilisé est

le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique aqueux à pH compris entre 0 et 2 [17].

La pernigraniline est d'abord formée, elle est par la suite convertie à l'état d'oxydation en éméraldine. Le sel d'éméraldine hydrochloré peut être déprotoné par un hydroxyde d'ammonium en milieu aqueux pour donner essentiellement une poudre amorphe bleu nuit l'éméraldine base [18].

Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse de la polyaniline est constitué tel qu'il est schématisé sur la Figure II-6, de:

- 1- Ballon,
- 2- Réfrigérant,
- 3- Ampoule à brome,
- 4- Agitateur magnétique chauffant,
- 5- Cristalliseur,
- 6- Boy,
- 7- Thermomètre.

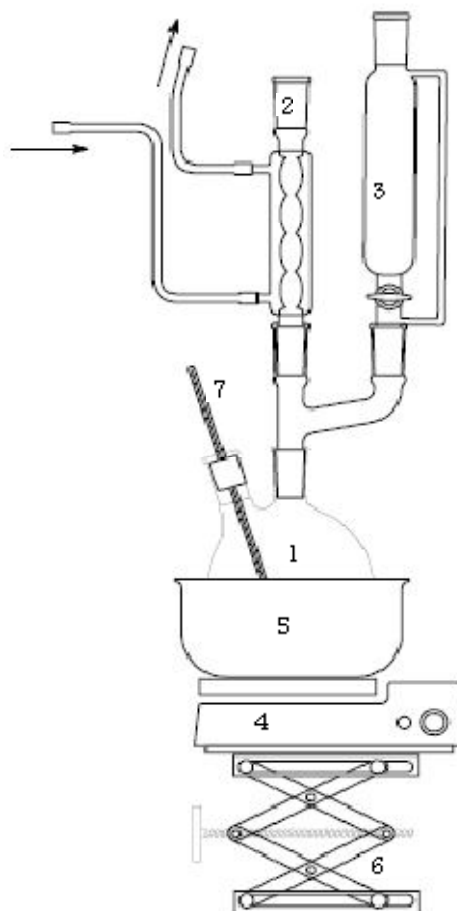


Figure II-6: montage réactionnel de la synthèse de la PANI [19].

Dans le ballon une masse d'aniline est dissoute dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, le ballon est ensuite refroidi avec de la glace jusqu'à atteindre (2-5 °C). Une fois cette température atteinte, la solution oxydante dissoute, elle aussi, dans le même acide est ajoutée goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à addition, le mélange est ensuite laissé sous agitation magnétique continue pendant environ 30 minutes.

Le mélange se colore après 3 à 5 minutes pour passer de l'incolore à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé, celui-ci est ensuite lavé à l'eau distillée et filtré sous vide, puis séché dans une étuve à 40°C pendant 48 heures.

II-3. MECANISME DE LA POLYMERISATION :

Le mécanisme de la réaction de synthèse de la PANI est schématisé sur la figure II-7. C'est une polymérisation radicalaire en chaîne qui implique trois étapes : initiation ou amorçage, propagation et terminaison. L'initiateur qui provient de la décomposition de l'agent oxydant ((NH₄)₂S₂O₈) en deux radicaux libres, réagit avec le monomère en produisant une espèce réactive qui peut réagir avec un autre monomère et résulter en une nouvelle espèce réactive.

Le processus de propagation continue jusqu'à ce que le monomère soit épuisé. Le polymère précipite lorsque les bouts de chaînes réactifs sont désactivés par couplage, c'est l'étape de la terminaison. [20].

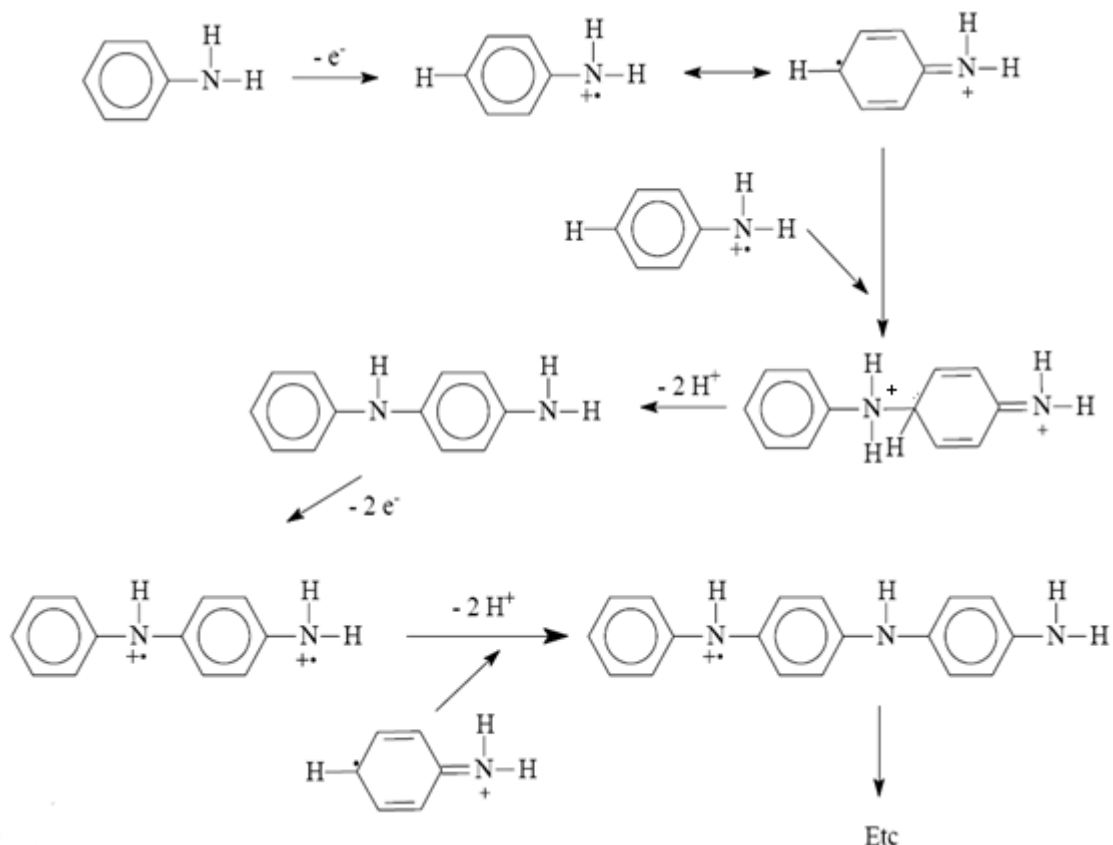


Figure II-7: Mécanisme de polymérisation de l'aniline, proposée par Wei et al [19].

II-4.DOPAGE DE LA POLYANILINE:

II-4-a. Dopage par oxydation:

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANI subit un dopage de type p. de cette façon on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S/cm.

II-4-b. Dopage par protonation:

Le dopage de la PANI peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système π , grâce au dopage protonique du polymère, où seul le nombre des électrons des orbitales p impliqués dans la conjugaison diminue. Ce phénomène a longtemps constitué l'une des originalités de la PANI dans la classe des PCI, jusqu'à la mise en évidence d'un processus similaire dans les polyvinylènes hétérocycliques par Han et Elsenbaumer en 1989.

Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible qui permet de rendre le stade émeraldine conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir à un sel d'émeraldine sans modification de l'état d'oxydo-réduction de la PANI. Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PANI. En effet, des études ont montré que la PANI possède deux pK_a égaux à 2.5 et 5.5 respectivement attribués aux fonctions quinone diimines et benzène diamines.

La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines ($-N=$). Le taux de dopage de la PANI peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un maximum de 50% molaire (correspondant à la totalité des sites imines).

Les deux mécanismes de dopage de la PANI par oxydation et par protonation sont montrés sur la figure II-8. Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité [21.14].

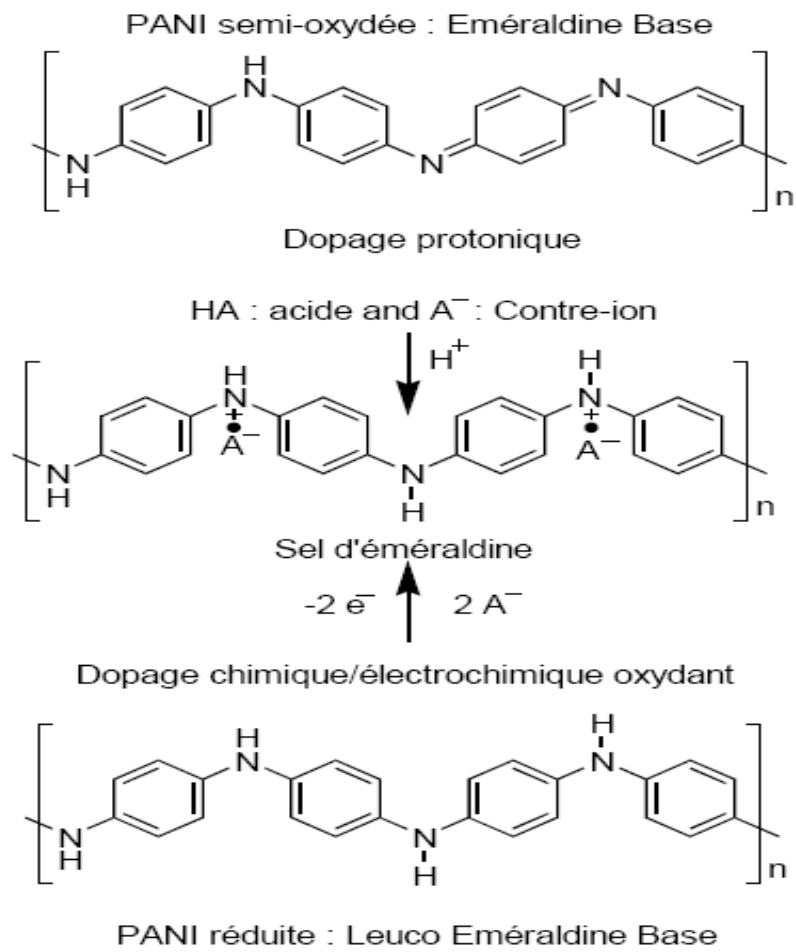


Figure II-8: mécanismes de dopage de la polyaniline.

CHAPITRE III : APPLICATIONS DES POLYMERES CONDUCTEURS**III. APPLICATIONS DES POLYMERES CONDUCTEURS :**

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique leurs performances restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

III-1. BATTERIES RECHARGEABLES ORGANIQUES :

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure III-1. Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions Li^+ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion Li^+ redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg.

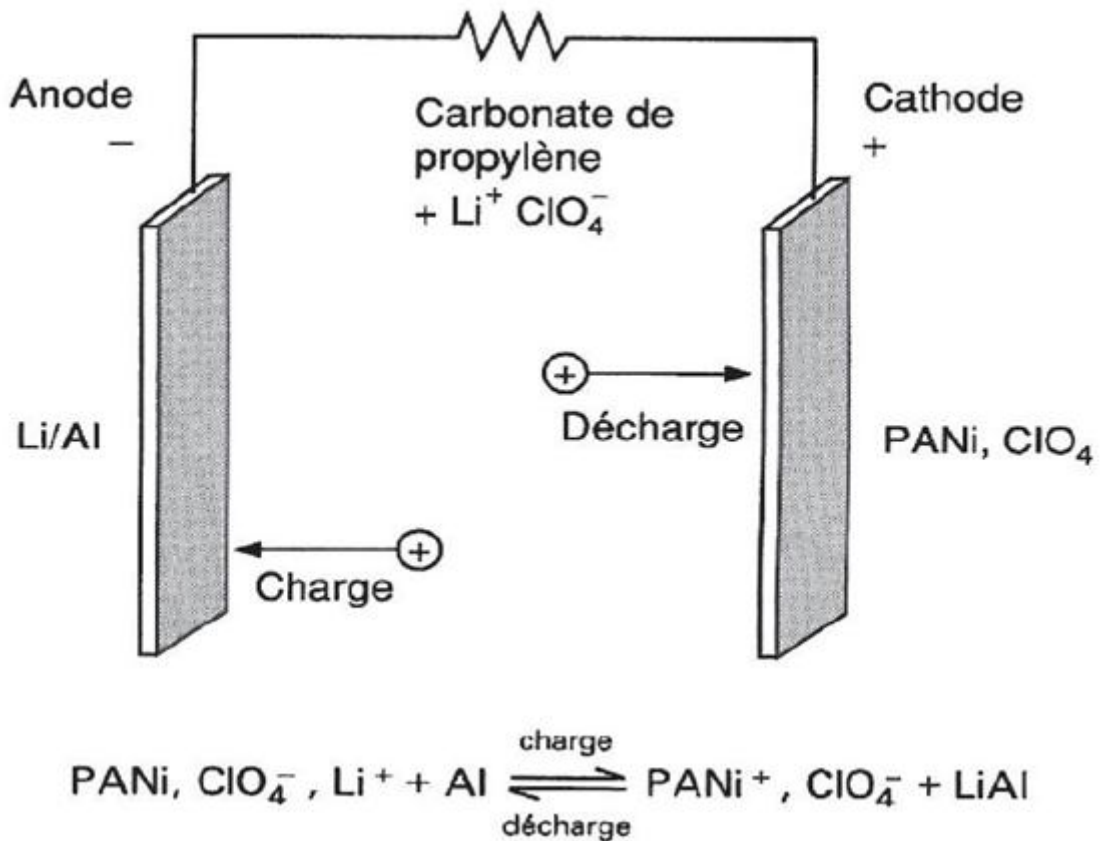


Figure III-1: Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.

III-2. PROTECTION DES METAUX CONTRE LA CORROSION :

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure III-2.

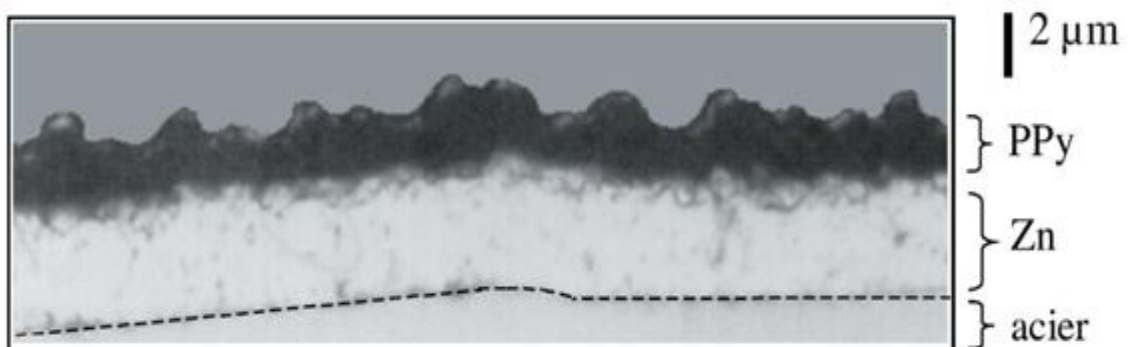


Figure III-2: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.

III-3. DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES (OLED) :

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure III-3, elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

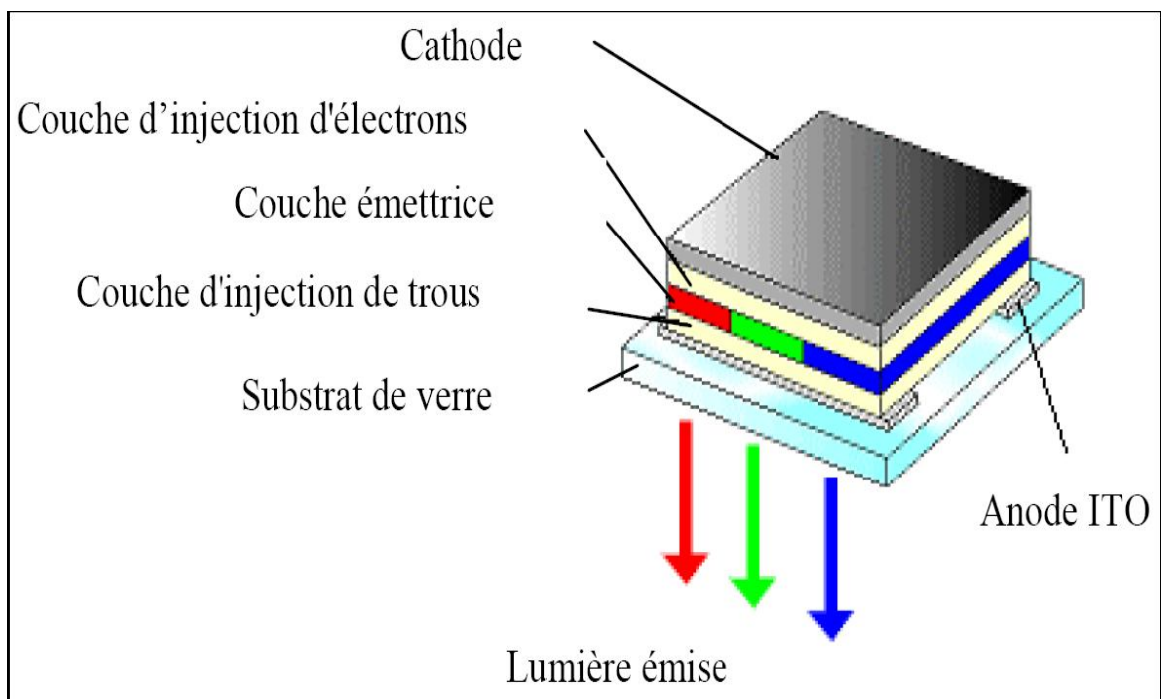


Figure III-3: Schéma d'une cellule typique de l'OLED.

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Figure III-4) [2].



Figure III-4:Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.

III-4.CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES :

Les cellules photovoltaïques fonctionnent suivant le principe inverse des diodes électroluminescentes, c'est-à-dire qu'elles transforment la lumière en courant électrique (figure III-5). brièvement on peut décrire le fonctionnement d'une cellule avec les étapes suivantes: absorption d'un photon, création d'un exciton, dissociation de l'exciton, séparation, puis transport des porteurs de charges. Plusieurs problèmes se posent: premièrement, le semi-conducteur utilisé doit posséder un large spectre d'absorption, afin de collecter la plus grande part possible de la lumière solaire. la mise au point de tels matériaux fait l'objet de nombreuses recherches. Deuxièmement, il est nécessaire de limiter la recombinaison des charges photo-induites. C'est une des raisons pour lesquelles on travaille avec un mélange du polymère conjugué avec un accepteur d'électrons, ce qui permet de stabiliser les charges produites, car elles se trouvent dans deux matériaux différents. Il est clair que l'interface entre les deux constituants joue un rôle majeur pour la séparation des charges. Dans les dernières années de nombreuses études ont été consacrées à ce sujet, notamment en développant des réseaux interpénétrés ou des co-polymères réunissant des parties «accepteur» et «donneur». finalement, la mobilité des porteurs de charges est un facteur important pour leur transport rapide vers les électrodes.

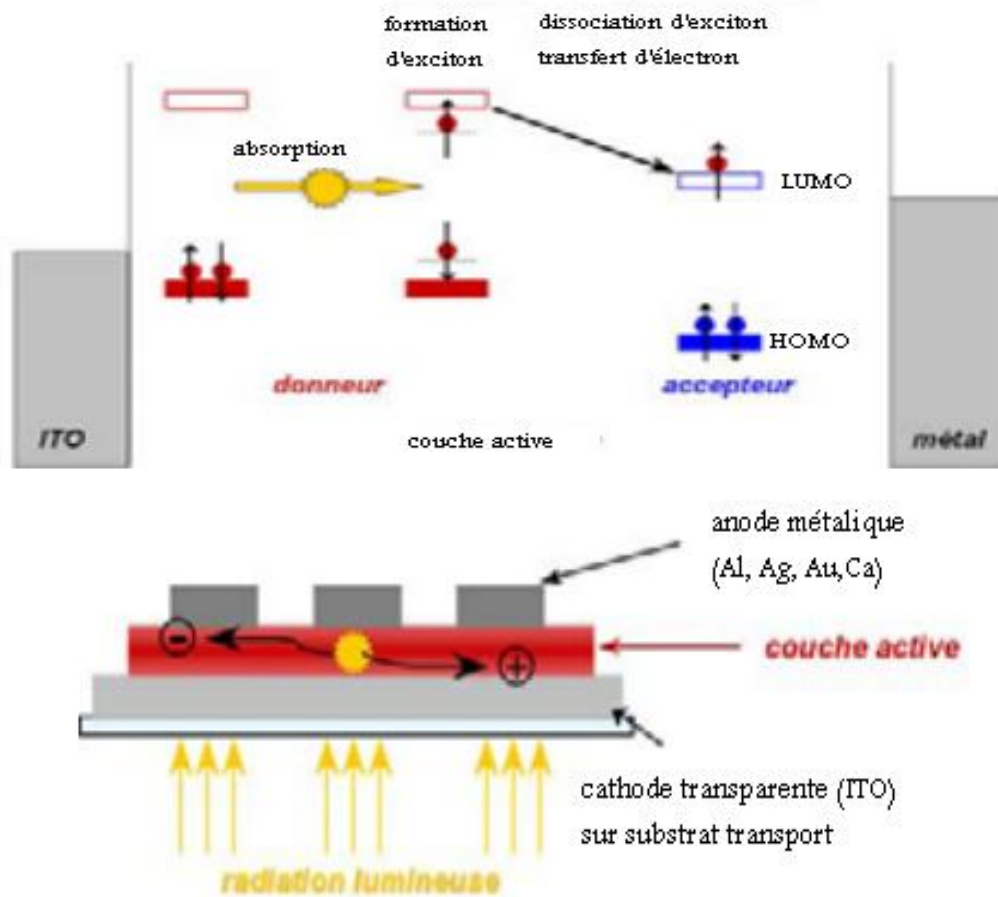


Figure III-5: schéma de la structure et du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

La couche active est constituée d'un mélange d'un accepteur et d'un donneur électronique, typiquement il s'agit d'un réseau interpénétré d'un dérivé de fullerène C_{60} avec le polymère conjugué en question (ex.PPV, poly (alkylthiophène)). L'adsorption d'un photon conduit à la formation d'un exciton ce qu'il faut ensuite dissocier en porteurs de charges. Ces derniers sont séparés: l'électron se trouve ainsi localisé sur l'accepteur et le trou sur le polymère. Finalement les porteurs de charges sont transportés vers les électrodes où ils sont récupérés.

III-5.TRANSISTORS A EFFET DE CHAMPS :

Les transistors à effet de champs, très utilisés dans les microprocesseurs et les puces électroniques. Ce type de transistor est un dispositif constitué d'une couche semi-conductrice (composée en l'occurrence par le polymère conjugué) sur laquelle sont déposées deux électrodes, la source et le drain, séparé d'une troisième électrode, la grille, par une couche mince d'isolant (figure III-6). Si aucune tension n'est appliquée sur la grille, le transistor est dit «OFF» et il n'y a pas de

courant entre la source et le drain. L'application d'une tension entre la grille et la source conduit à la formation d'un champ électrique par l'injection de charges contrôlée dans la couche semi-conductrice. Le transistor est alors «ON» et on mesure un courant entre la source et le drain. La concentration de porteurs de charges dépend de la tension.

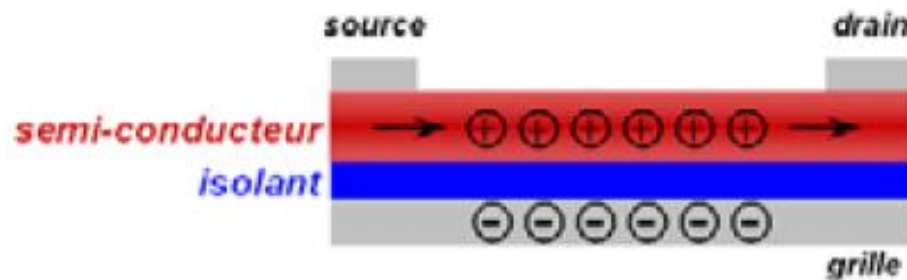


Figure III-6: représentation schématique d'un transistor à effet de champ.

Les caractéristiques limitantes pour des transistors à base de polymère sont la mobilité des porteur de charges, ainsi que le rapport des courants ON/OFF (idéalement $>10^6$). Ces facteurs sont plus faibles que pour des transistors à base de silicium (monocristallin), ce qui restreint leur application à la fabrication de composants électroniques flexibles à bas coût [9].

III-6.BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE :

La multiplication d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants. De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent de ce fait répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion.

On peut également citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, les supercondensateurs ou encore les capteurs de gaz etc. Ces matériaux innovants qui combinent à la fois les propriétés du plastique classique et celles du métal ont déjà ouvert la voie à une multitude d'applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne [2].

CONCLUSION

Dans ce travail, une synthèse bibliographique sur les polymères conducteurs a été faite, en particulier, sur les polymères conducteurs intrinsèques ainsi que leurs méthodes de synthèse et de dopage. Nous avons montré que ces polymères peuvent conduire de l'électricité, pour ce faire, ils doivent être conjugués, c'est-à-dire que la chaîne principale doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles; de plus ils doivent être dopés, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Dans un second volet, un exemple de polymère conducteur, qui est la polyaniline, a été traité avec plus d'attention, afin de mieux détailler ce domaine de polymères conducteurs. Nous avons décrit sa méthode de synthèse par voie chimique, son mécanisme de synthèse ainsi que ses méthodes de dopage par oxydation ou par protonation afin d'atteindre des conductivités électriques proches de celles des métaux.

En dernier lieu, et grâce aux propriétés électriques intéressantes des polymères conducteurs, de nouveaux domaines d'applications sont apparus. Nous avons cité quelques domaines avec plus de détails comme : les batteries rechargeables, les cellules photovoltaïques, la protection contre la corrosion, les écrans flexibles, le blindage électromagnétique...etc.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1]. P. WEISS. La chimie des polymères, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires *umvf.univnantes.fr /odontologie/enseignement /chap 3 /site/.../cours.pdf*, 2009-2010.
- [2].L.Chenghua,thèse de doctoat, Caractérisation électrique de polymères conducteurs intrisèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamane de fréquence (DC à20 GHZ)Université du Littoral Côte D'opale, 2010,p: 8, 9, 10, 11
- [3].Shirakawa, H.;Louis, E.J.; MacDiamid,A.G.;chiang, C.K;Heeger, A. J.;J.Chem. Soc., Chem.Commun.1977, (16) ,578
- [4].Chiang,C.K.;Fincher, C.R., Jr.;Park,Y.W.; Heeger, A.J.;Shirakawa, H.;Louis, E.J.; Gau.; MacDiarmid,Alan G.Phys . Rev.Let.1977, 39(17) ,1098
- [5]. Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J.; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., 1997,167
- [6]. Clery, D., Science 1994, 263,1700
- [7].C.Querner, thèse de doctorat,Synthèse et inorganiques à base d'architectures π -conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI Université du Joseph Fourier 2005,p: 18
- [8].S. Etienne et L. David, Introduction à la physique des polymeres, Paris, 2002.
- [9].H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer et P. Decroly, Materieaux Polymeres: propriétés mecaniques et physiques, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne2001
- [10].S. L. Maranhão et R. M. Torresi, Quartz crystal microbalance study of charge compensation process in polyaniline films doped with surfactant anions, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, p. 1879-1885
- [11]. J.C.Dubois et P.michel, polymers cnducteurs, Techniques de l'ingénieur, E I 860, 1993
- [12].K.G.Conroy et C.B.Breslin, the electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties, *Electrochim.Acta*, 2003, 48, p.721-732.
- [13]. S.Maiti, Recent trends in conducting polymers: problems and promises, *Ind.j.chem*, 1994, 33A,p524-539
- [14]. A.Francoirs,thèse de doctorat d'état, Mesure de bruit en 1/f sur des composites: polyaniline/ polyméthacrylate de méthyle, Université joseph fourier, 2003.
- [15].A. G.Green, A. E.Woodhead, J. Chem.1910, Soc vol. 97, p.2388
- [16].Yu. L.T, Borredon. M.S, Jozefowicz. M, Belorgey. G, Buvet. R, *J.Polym.Sci*; 1987, vol. 10 p. 2931
- [17]. A. G. MacDiarmid, Synthetic metals: A novel role for organic polymers, Nobel Lecture, December 8, 2000

BIBLIOGRAPHIE

- [18].D.Diderot, Maitrise de chimie physique, de la molécule au solide.T.P, synthèse d'un polymère: la polyaniline, Université Paris7, <http://membres.Lycors.fr/2002>
- [19]. B. M. Sheikh-Ali, G. Wnek, Advanced polymeric materials: Functional electroactive polymers, in Chemistry of advanced materials: an overview, Ed. L. V. Interrante et M. J. Smith, ISBN. Wiley, 1998
- [20].A.G.MacDiarmid, synthetic metals: A novel role for organic polymers, Nobel Lecture, December 8, 2000, <http://www.nobel.se/Chemistry/Laureates/2000>.
- [21].M.I.Boyer, S.Quillard, M.Cochet, G Ouran et S.Lafrant, RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study, Electrochim.Acta, 1999, 44,p.1981-1987

