

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Sciences

DEPARTEMENT : Physique

N° :PHPP11/2019



DOMAINE : Sciences de la matière

OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire de Fin d'Etudes
Présentée par
Laidoune Farouk
En vue de l'obtention du diplôme de
Master Académique en Physique Appliqué
THEME

**Etude des propriétés physicochimiques de matériaux composites
polymère organique conducteur modifié par incorporation du
Cobalt**

Soutenu le: 10/06 /2019 devant le jury composé de:

Megag Nafissa	U.M'sila	Président
Meglali Omar	U.M'sila	Promoteur
Lamiri Leila	U.DCMA	Co-Promoteur
Ibrir Miloud	U.M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

*Je suis très heureuse de témoigner de mon profonde estime à le professeur « **Miloud IBRIR** » et Dr. « **Meglali Omar** » je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses avis et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je le remercie de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail.*

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail au Laboratoire d'électrochimie et Matériaux - Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS de Sétif, dirigé par Mme Leila LAMIRI. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans la laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme « Leila LAMIRI » qui je bénéficiais de sa connaissance scientifique approfondis.

Mes remerciements vont également à Mes professeurs du département de physique UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Introduction générale	1
Chapitre I : Rappels bibliographiques	
I. GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITIO	3
I.1. Définition	3
I.2. Principe de l'électrodéposition	4
I.3. Le Cobalt	4
I.3.1. Généralités sur le cobalt	4
I.3.2. Propriétés du Cobalt	4
I.3.2.1. Propriétés physico-chimique	4
I.3.2.2. Propriétés magnétiques	6
I.3.2.3. Propriétés chimiques	6
I.3.3. Domaine d'application du Cobalt	8
II. Les GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS	9
II.1. Découverte des polymères conducteurs	9
II.2. Types de polymères conducteurs	10
II.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	10
II.2.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	11
II.3. Conduction électronique des polymères organiques conducteurs	11
III. Le POLYPYRROLE	14
III.1. Historique	14
III.2. Propriétés du polypyrrole	14
III.3. Méthodes de Synthèse du polypyrrole	15
III.3.1. Synthèse chimique	15
III.3.2. Synthèse électrochimique	16
IV. APPLICATIONS DES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS	17
IV.1. Diode électroluminescente organique (OLED)	17
IV.2. Cellule photovoltaïque organique	18
IV.3. Transistors à effet de champs	19
IV.4. Stockage d'énergie	20
IV.5. Capteurs	21
IV.6. Protection contre la corrosion	21
Référence	22

Chapitre II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	
I. TECNIQUES DE CARACTERISATIONS	25
I.1. PRODUITS CHIMIQUES	25
I.1.1. Solvants et électrolyte support	25
I.1.2. Réactifs : monomère et semi-conducteurs dopants	25
I.1.3. Cellule de mesure et électrodes	26
II. TECNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	27
II.1. Voltampérométrie cyclique (VC)	27
I.1.1. Principe	27
I.1.2. Expression mathématique du courant et du potentiel de pic	29
I.1.3. Avantages de la voltampérométrie	30
II.2. Spectroscopie d'impédance	30
II. 2.1. Principe	30
II .2.2. Avantages de la méthode	33
II.3.Chronoampérométrie (Electrolyse potentiostatique)	34
II.4. Spectroscopie UV-visible (UV-Vis)	35
II.5. Spectroscopie IR	36
II.5.1. spectroscopie IR Appareillage et protocole	36
II.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	37
II.6.1. Principe de la microscopie électronique à balayage	37
II.7. Mesures électriques (Méthode 4 pointes)	39
Références bibliographiques	41

Chapitre III : Résultats et discussions de Caractérisation électrochimique et spectroscopiques du matériau composite polypyrrole - Cobalt (PPy-CoCl₂)	
I. CARACTÉRISATION PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE	42
I.1 Etude voltampérométrie de pyrrole sur une électrode d'ITO	42
I.2. Etude voltampérométrie du cobalt sur une électrode ITO	43
I.3. Préparation des matériaux composites PPy-Co/ ITO	44
II. ETUDE DES IMPEDONCES DU MATERIAU COMPOSITE (PPy-Co/ ITO)	45
III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-Visible	47
IV. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR	48
V. CARACTÉRISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	49
VI. CARACTÉRISATIONS ELECTRIQUES	50
VI.1 Mesure de la conductivité	50
VI.2. Mesure des photocourants	51
Références bibliographiques	52
Conclusion générale	53

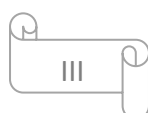
LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Figure I.1.	Classification de obalt dans tableau le périodique	6
Figure I.2.	Structures chimiques des polymères conducteurs les plus courants	10
Figure I.3.	Modèle de conduction d'un isolant, semi-conducteurs et d'un métal selon la théorie des bandes	12
Figure I.4.	Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs	13
Figure I.7.	Deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique	15
Figure I.8.	Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole	16
Figure I.9.	Architecture d'une Diode Electroluminescente Organique (OLED)	18
Figure I.10.	Evolution chronologique du rendement des cellules photovoltaïques organiques	18
Figure I.11.	Architecture d'une cellule photovoltaïque organique monocouche	19
Figure I.12.	Représentation schématique d'un transistor à effet de champ	20
Figure II.1	Structure moléculaire de Polypyrrole.	25
Figure II.2	Le montage utilisé pour L'étude électrochimique	26
Figure II.3	L'allure générale de la courbe voltampérométrique	28
Figure II.4	Circuit électrique équivalent de Randles	31
Figure II.5	Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels	32
Figure II.6	Variation du potentiel appliqué à l'électrode avec le temps	34
Figure II.7	Représentation schématique du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible	35
Figure II.8	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	36
Figure II.9	Principe du microscope électronique à balayage (MEB)	37
Figure II.10	Poire de diffusion	39
Figure II.11	Dispositif de mesures électriques 4 pointes	40
Figure III.1.	Voltampérogrammes cyclique (10 cycles), relatif à une solution de $H_2O/LiClO_4$ ($10^{-1}M$) contenant ($10^{-2}M$) de pyrrole, sur une électrode d'ITO, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -0.3 et 1.3 V/ECS, à $v = 50$ mV/s	43

N°	Titre	Page
Figure III.2.	Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CoCl_2 de (10^{-1} M) obtenus sur l'électrode de (ITO) dans une solution de: $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M), à $v = 50$ mV/s	44
Figure III.3.	Voltampérogrammes cycliques de (PPy-Co/ITO) dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M) obtenu entre -1100 et 500 mV/ECS, $v = 50$ mV/s	45
Figure III.4.	Diagrammes d'impédance correspondant aux films de polymère Ppy/ITO et Ppy-Co/ITO enregistré sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 100 mHz	46
Figure III.5.	Circuit équivalent de Ppy-Co/ITO	46
Figure III.6.	Spectre UV-visible des films de polypyrrole (PPy) et de matériau composite (PPy-Co), déposées sur une lame ITO	47
Figure III.7.	Spectres IR des films de polypyrrole (PPy) et de matériau composite (PPy-Co), déposées sur une lame ITO	48
Figure III.8.	Micrographies du film de polypyrrole PPy/ITO (a : échelle: 10 μm , a': échelle: 5 μm), et de matériau composite PPy-Co/ITO (b : échelle: 10 μm , b': échelle: 5 μm)	49
Figure III.9	Variation de la densité de courant en fonction du temps de PPy/ITO et de matériau composite (PPy-Co)/ITO dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M) à un potentiel de -800 mV en absence et en présence de la lumière (100 mW.cm^{-2})	50

LISTE DES TABLEAUX

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau I.1.	Les différents paramètres physico-chimique et thermodynamiques	5
Tableau I.2.	Les différents paramètres chimique du Cobalt	7
Tableau III.1.	Estimation des propriétés électrique des films de polypyrrole (PPy) et de matériau composite (PPy-Co)	50



Introduction générale

Introduction générale

La modification de la surface d'électrodes par des films de polymères contenant des particules métalliques est une technique efficace pour élaborer des électrodes modifiées présentant des propriétés electrocatalytiques spécifiques et permettre d'orienter fortement les propriétés électrochimique des réactions qui se déroulent à l'interface de ses électrodes.

Au cours de ces dernières décennies le dépôt de particules métalliques dans les films de polymères permet d'élaborer des matériaux composites à base de polymères-particules métalliques pour des applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs du stockage de l'énergie, en microélectronique et capteurs chimiques, et pour la protection contre la corrosion [1-4]

Les matériaux composites sont généralement des électrodes modifiées par un dépôt de polymère basées sur la dispersion d'un electrocatalyseur ou de particules métalliques (Co, Ag, Cu,...) dans sa matrice. En effet, l'incorporation de particules au sein de matériaux polymère permet profondément de modifier leurs propriétés mécaniques [5], thermiques [6] électriques [7] et magnétiques [8] et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

La présence des ions métalliques dans la matrice de polymère augmente leur conductivité électrique [9]. De même, l'enchaînement des cycles des unités de polymère en présence d'un métal peut augmenter le poids de la chaîne et la conductivité électrique.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la préparation d'électrodes d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) modifiées par incorporation de microparticules de cobalt dans des films de polypyrrole, dans le but d'agir sur sa conductivité électrique, et présente le grand avantage d'accroître les propriétés physicochimiques de l'interface entre le polymer et le metal.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres

Le premier chapitre consacré à l'étude bibliographique sur Les métaux de transition (particulièrement le Cobalt) et les polymères organiques conducteurs particulièrement polypyrrole. notamment leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés physico-chimiques , électrochimiques ainsi que leurs principales applications.

Le second chapitre décrit les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre, est consacré à la description et à l'interprétation de résultats obtenus lors de l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique, méthode d'impédance, spectroscopie IR, spectroscopie UV-visible, mesure de photocourants, le microscopie à balayage électronique (MEB) .

Références bibliographiques

- [1] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, Thin Solid Films, 515 (2006) 1992.
- [2] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, Electrochem. Commun., 12 (2010) 624.
- [3] M. M. Ayad, J Mater Sci, 44 (2009) 6392.
- [4] A. Mourato, S. M. Wong, H. Siegenthaler, L. M. Abrantes, J Solid State Electrochem, 10 (2006) 140.
- [5] A. OKada, A. Usuki, Mat. Scien and Ing V C3. (1995) 109- 115.
- [6] S. Wang, H. Hu, R. Zong, Y.Tang, Z. Chen, W.Fan, Appl. Clay, Scien. 25 (2004) 49-55.
- [7] B.S. Kim, P.T. Mather, Macromolecules. 35 (2002) 8378-8384.
- [8] A.Y. Bernakov, B. L. Scott, V. Golub et al., J. Phys. Chem. Solid. 77 (2004) 4248-4252.
- [9] H. Karami, A. R. Nezhad, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 8905

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

Rappels bibliographiques

L'objectif de ce chapitre consiste à présenter quelques rappels généraux sur les polymères organiques conducteurs électroniques, leurs propriétés, leurs méthodes de préparation, leurs applications. Quelques données sur les métaux de transition en nous focalisant plus particulièrement sur l'exemple du Cobalt .

I. GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

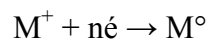
I.1. Définition

Les métaux de transition sont des éléments couvrant les groupes allant de IIIb à IIB dans la classification périodique. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. Ils possèdent des propriétés métalliques caractéristiques, comme la malléabilité, la ductibilité thermique et électrique, et un aspect métallique.

En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions, ces composés étant vivement colorés. Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés industriels, notamment pour la préparation des dérivés du pétrole et des matières plastiques, ou les composées organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés. Par exemple, le dépôt de ces métaux à la surface des électrodes permet d'obtenir des électrodes modifiées présentant une activité électrocatalytique dans les réactions électrochimiques.

I.2. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui consiste à déposer une fine couche de métal (sous forme métallique M^0) à la surface d'une électrode par réduction des ions métalliques M^+ en solution.



Le dépôt des métaux peut être déposé soit à potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Ce dépôt dépend essentiellement du matériau de l'électrode et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration).

I.3. DU COBALT

I.3.1. Généralités sur du Cobalt

Le Cobalt a été découvert en 1735 par G. Brandt dans des minéraux de bismuth. En 1780, il a été isolé sous forme métallique par T. O. Bergman. Par ailleurs, des composés de Cobalt ont déjà été utilisés dans l'Antiquité par les Egyptiens, par les Grecs et par les Romains pour colorer le verre en bleu. En Perse, on a trouvé un collier garni avec des perles en verre de couleur bleue datant de 2250 avant Jésus-Christ.

Il est dérivé du nom attribué aux "esprits de la montagne" dans l'ancienne Allemagne, les Kobolden. La production du métal à partir des minerais de Cobalt, dont l'aspect est exactement identique à celui des minerais de cuivre ou d'argent semblait impossible à réaliser sur la base du procédé de production primitif. Les montagnards et les mineurs pensaient que cette impossibilité était due à l'opposition manifestée par les mauvais esprits (de la montagne). Plus tard, le mot s'est altéré en Cobalt et a été latinisé en Cobaltum.

I.3.2. Propriétés du Cobalt

I.3.2.1. Propriétés physico-chimique

Du Cobalt est un métal gris bleu brillant, dur et ductile. Sa surface ne réagit pas au contact de l'air, Il peut réagir avec des acides dilués. Il précède le Rhodium et l'Iridium dans le sous-groupe B7 de la 9ème colonne du tableau périodique des éléments [1].

Du Cobalt est un métal brillant, gris et fragile avec une structure cristalline hexagonale à température ambiante. Mais il change de structure 3D avec la température. Il garde sa force et son intégrité à des températures extrêmement hautes. De plus il est ferromagnétique (définition) et maintient ses propriétés jusqu'à 1100°C température de Curie (Définition)

Du Cobalt est rarement utilisé seul pour les structures ais plutôt en tant qu'alliage, Les propriétés physiques du Cobalt sont représentées dans le tableau 1

Tableau 1: Les différents paramètres physico-chimique et thermodynamiques [2].

Classification:	Du Cobalt est un métal de transition
Couleur:	blanc bleuâtre
Poids atomique:	58.9332
Etat:	solide
Point de fusion:	1495 °C, 1768 K
Point d'ébullition:	2930 °C, 3203 K
Électrons:	27
Structure:	hcp: pkd proche hexagonal
Capacité thermique spécifique:	0,42 J g ⁻¹ K ⁻¹
Chaleur de fusion:	16.190 kJ mol ⁻¹
Chaleur d'atomisation:	426 kJ mol ⁻¹
Chaleur de vaporisation:	373,3 kJ mol ⁻¹
Neutrons dans l'isotope le plus abondant:	32
Potentiel standard:	- 0,28 V (Co ²⁺ / Co) ; +1,84 V (Co ³⁺ / Co ²⁺)
Volume de polarisabilité:	7.5 Å ³
Rayon atomique:	135 pm
Point de congélation / fusion:	1495 °C, 1768 K
Conductivité thermique:	100 W m ⁻¹ K ⁻¹
Conductivité électrique:	17,9 x 10 ⁶ S m ⁻¹

I.3.2.2. Propriétés magnétiques

Du Cobalt est un des trois seuls métaux à exposer ferromagnétisme naturel. Ce phénomène se produit dans des atomes tels que Du Cobalt qui ont des électrons non appariés. Si les électrons sont positionnés juste au bon écartement, chaque électron non apparié est capable d'influencer le spin des électrons à proximité. L'alignement des spins individuels se traduit par un effet magnétique important.

Métaux ferromagnétiques tels que Du Cobalt démontrent une forte attraction à un champ magnétique, des températures élevées, Du Cobalt perd cet effet ferromagnétique, comme l'énergie thermique des atomes est suffisante pour vaincre l'interaction entre les électrons voisins.

I.3.2.3. Propriétés chimiques

L'élément chimique Cobalt a pour symbole Co et son numéro atomique est 27 (figure I.1). Sa surface ne réagit pas au contact de l'air, Il peut réagir avec des acides dilués. Il précède le Rhodium et l'Iridium dans le sous groupe B7 de la 9eme colonne du tableau périodique des éléments; (figure I.1).

Element	Symbol	Atomic Number	Group	Period
Iron	Fe	26	VIII	8
Cobalt	Co	27	VIII	8
Nickel	Ni	28	VIII	8
Rhodium	Rh	45	VIII	9
Palladium	Pd	46	VIII	9

Figure I.1. Classification de cobalt dans le tableau périodique

Les propriétés chimiques du Cobalt sont représentées dans le tableau 2.

Tableau 2: Les différents paramètres chimiques du Cobalt [3].

Coques d'électrons:	2,8,15,2
Configuration électronique:	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Densité à 20 ° C:	8.90 g/cm ³
Volume atomique:	6,7 cm ³ / mol
Dureté:	5.0 mohs
1ère énergie d'ionisation:	758,4 kJ mol ⁻¹
2ème énergie d'ionisation:	1646 kJ mol ⁻¹
3ème énergie d'ionisation:	3232.2 kJ mol ⁻¹
Rayon ionique:	0,078 nm (+2) ; 0,063 nm (+3)
Affinité électronique:	63,8 kJ mol ⁻¹
Nombre d'oxydation minimum:	-1
Min. oxydation commune no:	0
Nombre maximal d'oxydation:	5
Max. oxydation commune no:	3
Électronégativité (échelle de Pauling) :	1,88

I.3.3. Domaine d'application du Cobalt

Du Cobalt métallique est employé dans la fabrication d'aimants permanents, de métaux réfractaires, de pigments pour le verre et les céramiques, de siccatifs et des pigments dans l'industrie des peintures et des vernis, de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux. Il est également utilisé comme catalyseur en chimie organique.

Le radio-isotope artificiel ^{60}Co , obtenu en irradiant du Cobalt naturel avec des neutrons, est employé depuis 1948 contre les tumeurs cancéreuses ; il sert de traceur dans les recherches physiologiques concernant la vitamine B12 et permet de stériliser des aliments à la température ordinaire; dans l'industrie, il remplace les rayons X pour effectuer des contrôles ou déterminer des structures internes.

- Du Cobalt sert de catalyseur pour la synthèse de divers hydrocarbures : procédé Fischer-Tropsch, hydrogénation des carbures non saturés ou aromatiques.
- L'oxyde Co_3O_4 est utilisé en verrerie : en petite quantité il décolore la pâte fondue tandis qu'en plus grande quantité il la colore en bleu. Ce même oxyde permet d'obtenir une bonne adhérence de l'émail sur les tôles de fer ou d'acier. En céramique, l'oxyde Co_3O_4 sert à décolorer les argiles et à préparer des colorants bleus, verts, roses ou violets après cuisson.
- On ajoute du sulfate de Cobalt aux bains de nickelage pour obtenir des dépôts contenant ces deux métaux qui sont plus solides et très brillants.
- Les sels de Cobalt (II) sont des catalyseurs d'oxydoréduction : on utilise le linoléate, le naphthénate, les résinates pour rendre siccatives des huiles destinées à la fabrication de peintures et de vernis.
- Du Cobalt étant un oligo-élément indispensable, on a ajouté du chlorure de Cobalt aux engrais destinés à certains sols dont les végétaux, trop pauvres en Cobalt, provoquaient de graves maladies chez les ruminants qui mouraient d'inanition dans des pâturages luxuriants.

II. GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

II.1. Découverte des polymères conducteurs

En 1977, Heeger, [4-6] MacDiarmid, et Shirakawa découvrent la conduction de type métallique dans le polyacétylène (PA) à l'état dopé [7]. Cette découverte marque le début d'un nouveau courant de recherche pluridisciplinaire sur les systèmes conjugués linéaires (SCL) pour aboutir aujourd'hui au développement de l'électronique plastique.

En raison de l'instabilité du PA de nombreux autres systèmes conjugués plus stables associant des unités aromatiques comme le benzène, le pyrrole ou le thiophène ont été élaborés. Parmi les familles les plus connues, on peut citer le polyparaphénylènevinylène (PPV), la polyaniline (PANI) [8], le polypyrrole (PPy) [9] et le polythiophène (PTh) [10,11] (Figure I.2).

Dans un premier temps les recherches étaient orientées vers l'état conducteur des polymères à l'état dopé et ont permis certaines avancées dans des domaines d'application comme la réalisation d'électrodes pour les batteries [12], des dispositifs électrochromes [13], ou encore les revêtements antistatiques [14].

Parallèlement au développement des propriétés conductrices des polymères dopés, les propriétés de semi-conducteur des SCL à l'état neutre, oligomères ou polymères, suscitent un très fort intérêt de la communauté scientifique et constituent la base de l'électronique plastique [15]. L'intérêt accru des semi-conducteurs organiques est lié aux applications dans les domaines de l'affichage (diodes électroluminescentes) [16] de l'éclairage basse tension (émission de lumière blanche) [17], de la microélectronique (transistors à effet de champ) [18] ou encore de la conversion de l'énergie solaire (cellules photovoltaïques) [19].

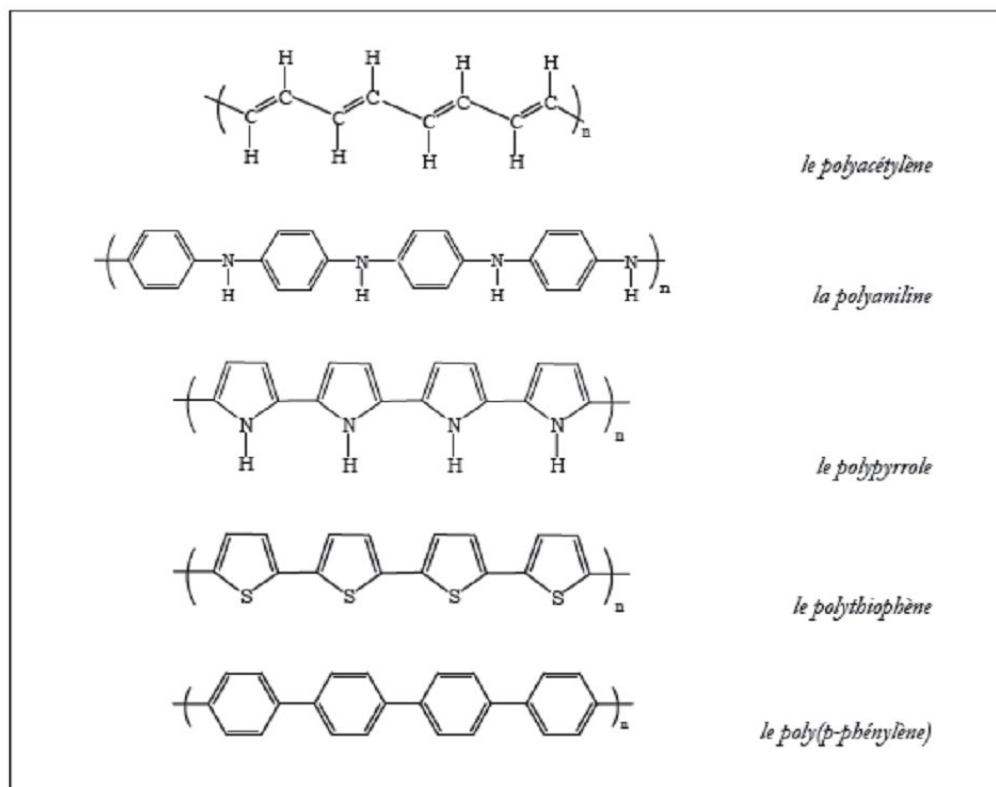


Figure I.2. Structures chimiques des polymères conducteurs les plus courants [20].

II.2. Types de polymères conducteurs

Suivant la nature de conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs:

- L'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance.
- L'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration d'ions.

II.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit (chargé), la conduction étant assurée par la 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^{-1} [21,22].

II.2.2. 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 π fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique [23].

II.3. Conduction électronique des polymères organiques conducteurs

Une propriété générale des polymères, qui les distingue des métaux, est leur faible capacité à transporter le courant. Néanmoins, la propriété isolante des polymères est un avantage pour plusieurs applications dans le domaine des plastiques. Les fils électriques, par exemple, sont protégés par des polymères isolants. Cependant, depuis les vingt dernières années, une nouvelle classe de polymères organiques a présenté une remarquable aptitude à conduire le courant. Une grande partie de ces polymères, appelés "métaux synthétiques", sont en développement pour des applications pratiques telles que les batteries, les capteurs et les biocapteurs [24-26]. Récemment, cette classe de polymères a été employée pour modifier des surfaces d'électrodes servant d'électrocatalyseur. Les polymères organiques conducteurs ont une caractéristique commune: ils possèdent tous un système π -conjugué le long de la chaîne polymérique. Les propriétés électriques des matériaux, métalliques ou organiques, sont déterminées par leurs structures électroniques. Ainsi, la meilleure approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes.

D'après cette théorie, nous pouvons distinguer deux catégories de bandes : la bande de valence qui contient l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) et la bande de conduction contenant l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) (Figure I-3). Chacune de ces bandes est un continuum d'énergie créé par les orbitales moléculaires du matériau. L'énergie qui sépare l'HOMO de la LUMO est appelée la bande interdite (le gap). De plus, les propriétés électriques des matériaux dépendent de la façon dont les bandes sont remplies. Les polymères conducteurs ont la particularité de conduire le courant sans avoir de bandes partiellement remplies ou vides. Leur conductivité ne peut être expliquée simplement par la théorie des bandes. Pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères organiques, des concepts de la physique incluant les polarons et bipolarons sont appliqués aux polymères conducteurs depuis le début des années 1980 [27].

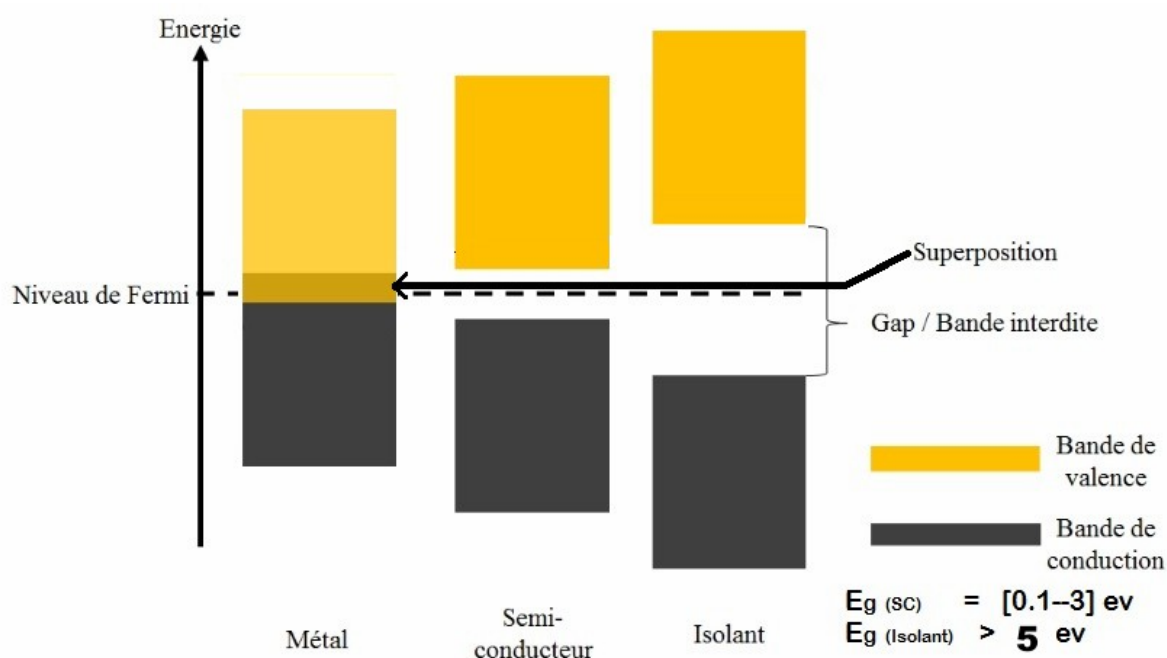


Figure I.3. Modèle de conduction d'un isolant, semi-conducteurs et d'un métal selon la théorie des bandes.

Lorsqu'un électron est retiré (oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué (non dopé), par exemple le polyacétylène ou le polypyrrole, un site libre (un trou ou un radical-cation) est créé et ne se délocalise pas complètement, contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes. Seulement, une délocalisation partielle survient sur quelques unités monomériques, causant un défaut structurel. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée et possède ainsi une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence. En d'autres mots, son énergie est située exactement à l'intérieur de la bande interdite (Figure I.4).

Le radical-cation (R) qui est partiellement délocalisé sur quelques segments polymériques est appelé polaron. R est stabilisé en polarisant le milieu environnant, d'où le nom de polaron. Si un autre électron est retiré du polymère oxydé contenant le polaron, deux choses peuvent survenir : cet électron peut provenir d'un segment de polymère autre que celui qui était oxydé ou provenir du même segment de polymère oxydé pour créer un dication qui porte le nom de bipolaire pour les physico-chimistes. Maintenant que la distinction entre la conduction des POC et des métaux est établie, nous allons nous intéresser davantage aux polymères étudiés dans ce travail.

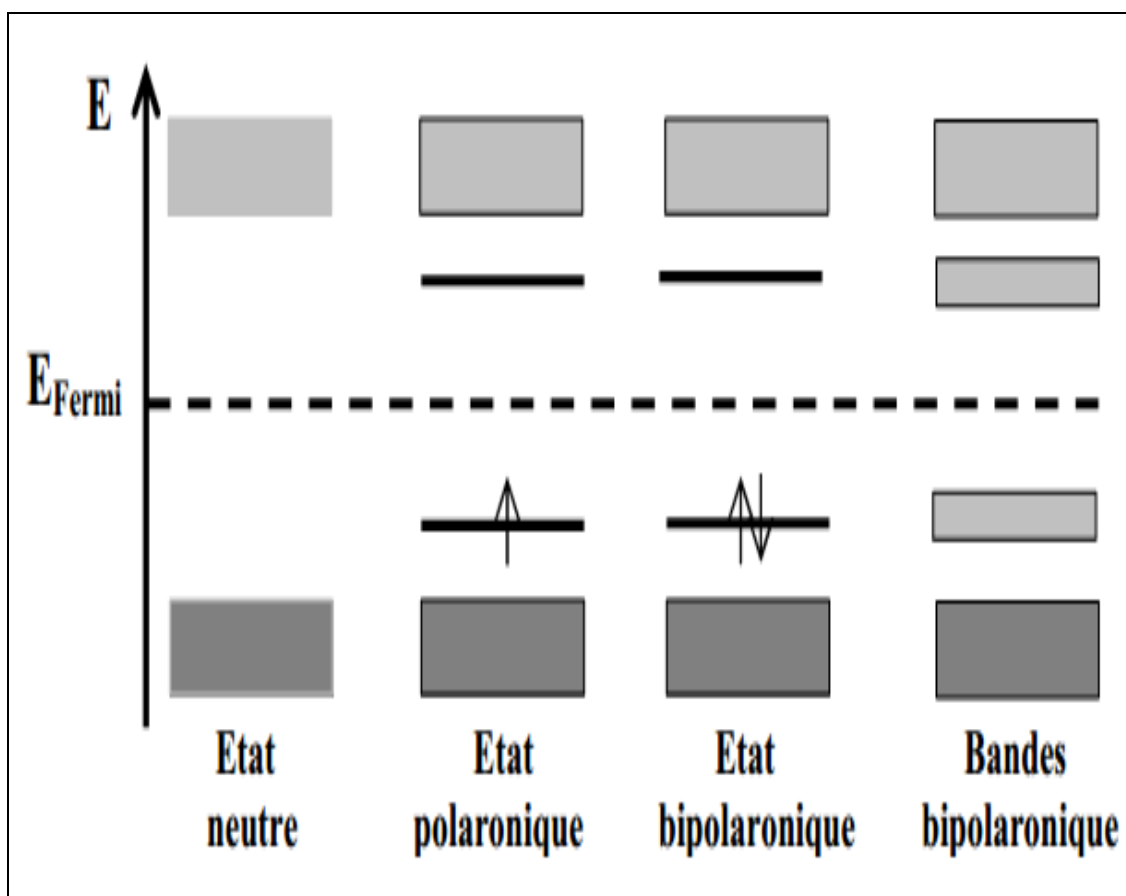


Figure I.4. Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs.

III. LE POLYPYRROLE (PPy)

III.1. Historique

Le pyrrole a été découvert par le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge en 1834. Il fut découvert dans les huiles empyreumatiques issues de la distillation sèche des os, il a mis en évidence un composé contenu dans le goudron devenant rouge au contact de l'acide chlorhydrique. En 1857, le pyrrole a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson [28] mais sa formule exacte a été élucidée en 1870 par Bayer et Emmerling [29]. En 1916, Angeli et Alessandri [30] ont réalisé la première polymérisation du pyrrole par voie chimique en mélangeant du pyrrole avec du peroxyde d'hydrogène, oxydant fort, dans l'acide acétique. Le polypyrrole obtenu était très oxydé et peu conducteur. Par voie électrochimique, la première polymérisation du pyrrole, dans l'acide sulfurique $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, a été rapportée par Dall'Olio et al. [31] en 1968. Depuis, ce polymère est utilisé ou étudié pour ses propriétés physicochimiques, électrochimiques, électriques et optiques.

III.2. Propriétés du polypyrrole

La conductivité électrique et les propriétés mécaniques du polypyrrole sont étroitement liées aux conditions de polymérisations telles que le solvant, le pH, le contre anion (dopant), la méthode d'électropolymérisation, l'environnement et la température. Le transport des porteurs de charge (électricité) se fait par leur déplacement le long des segments de la chaîne du polymère conjugué. La conductivité électrique du polypyrrole a été déterminée par deux facteurs importants, le nombre des porteurs de charge et leur mobilité. La densité de porteurs de charge est déterminée par le niveau du dopage. Le niveau du dopage élevé correspond à une forte conductivité [32]. La décroissance de la conductivité du polypyrrole est souvent aussi liée à l'oxydation qui se produit en présence de l'oxygène et accélérée en présence de l'eau. En raison de la solubilité de la plupart des dopants dans l'eau, ce dernier est susceptible de provoquer la migration du dopant dans la phase aqueuse (dédopage) et le dopage ultérieur par des atomes d'oxygène. Le polypyrrole non dopé réagit facilement avec l'oxygène pour produire un matériau de faible conductivité.

La stabilité d'un matériau (polymères) est une autre propriété essentielle, elle dépend de deux éléments qui sont le matériau lui-même et l'environnement dans lequel il est utilisé. L'oxygène, la haute température, et la présence de l'eau sont des facteurs environnementaux

nocifs pour les polymères conducteurs. Par rapport à l'état oxydé relativement stable en absence de l'oxygène et l'humidité [32, 33], le polypyrrole réduit est instable en présence d'oxygène et d'eau.

La température a une forte influence sur la polymérisation, la conductivité, les propriétés redox et les caractéristiques mécaniques du film de polypyrrole déposé. En effet, une température élevée favorise l'évaporation des petits contre-ions tels que des anions de chlore [32]. En revanche, le polymère synthétisé à basse température (0-20°C) présente une conductivité plus élevée et de meilleures propriétés mécaniques en raison de sa structure moléculaire relativement régulière.

III.3. Méthodes de Synthèse du polypyrrole

III.3.1. Synthèse chimique.

Le pyrrole, en présence d'acide chlorhydrique ou d'eau oxygénée acidifiée, permettait d'obtenir du "noir de pyrrole". Il s'agit d'un produit contenant d'importantes quantités d'oxygène mais peu conducteur. Ceci est avéré depuis 1888 [34].

Le polypyrrole est généralement obtenu en présence d'oxydants minéraux tels que des sels issus des métaux de transition (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ag^+) ou des persulfates d'ammonium dans différents milieux aqueux ou organiques (eau, alcool, benzène, chloroforme, etc.) [35,36]. Des oxydants organiques comme la chloranile ont également été utilisés. Le matériau obtenu se présente sous forme de poudre noire insoluble.

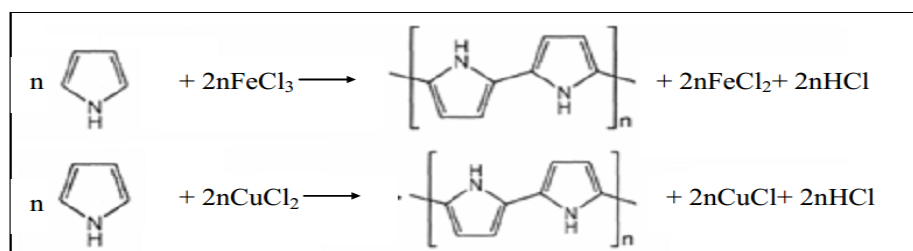


Figure I.7. Deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique [37].

III.3.2. Synthèse électrochimique

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et al [39], fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère. A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation (figure I.8) dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de 2 protons ($-2H^+$), conduit au dimère du pyrrole. Ce dernier s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme.

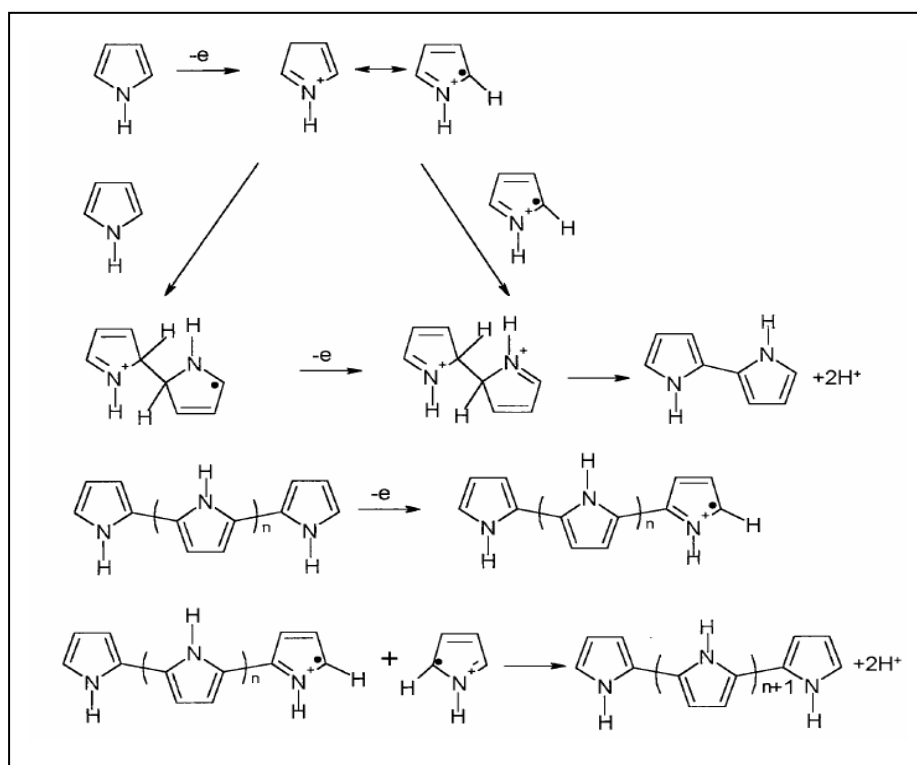


Figure I.8. Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole [40].

IV. APPLICATIONS DES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

Les polymères conducteurs sont devenus au fil du temps un champ de recherche autant pour les chimistes, les physiciens que pour les ingénieurs. Les travaux deviennent ainsi multidisciplinaires et nécessitent une certaine expertise dans tous ces domaines ou appellent, à tout le moins, la collaboration entre les chercheurs. Néanmoins, à peine 30 ans après leurs découvertes, les polymères organiques conducteurs sont utilisés dans de multiples dispositifs à cause de la grande variété des caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes: couches minces, matériaux poreux, élastiques, solubles, système semi-conducteurs ou métalliques.

Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement les recherches au niveau mondial sont les batteries à électrodes en polymères conducteurs, les matériaux absorbant les micro-ondes, le transport de signal électrique, comme les transistors à effet de champs et les diodes électroluminescentes, l'électrochromisme. Les techniques les plus avancées sont le stockage d'énergie et les procédés électrochimiques.

IV.1. Diode électroluminescente organique (OLED)

La structure d'une diode électroluminescente organique [41-43] comporte une couche active, (matériau organique émetteur de la lumière), prise en sandwich entre deux électrodes injectrices d'électrons et de trous (Figure I.11). Les électrons et les trous sont respectivement injectés, depuis la cathode et l'anode vers les niveaux LUMO et HOMO du matériau organique respectivement. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les trous et les électrons se déplacent, en sens inverse. Par conséquent, quand un trou se trouve à proximité d'un électron l'interaction électrostatique entre ces deux porteurs de charges provoque la création d'un exciton qui est susceptible de revenir à l'état fondamental en émettant de la lumière.

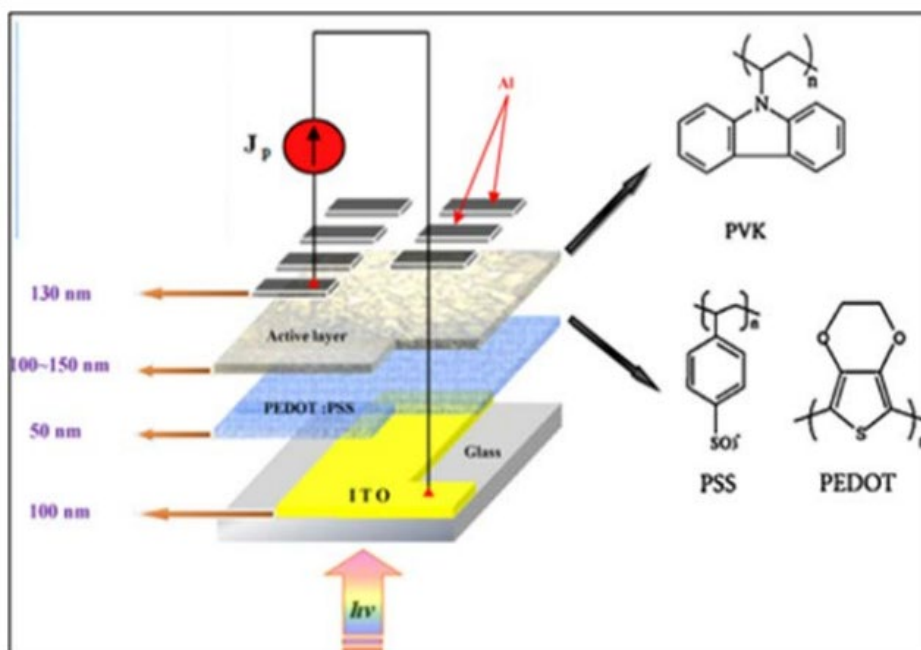


Figure I.9. Architecture d'une Diode Electroluminescente Organique (OLED).

IV.2. Cellule photovoltaïque organique

Les cellules photovoltaïques fonctionnent suivant le principe inverse des diodes électroluminescentes, Les cellules photovoltaïques organiques acquièrent une importante place et les efforts pour améliorer leurs performances sont importants. Un accroissement régulier du rendement de conversion des cellules à base de matériaux organiques est mis en évidence sur la figure I.10 [44].

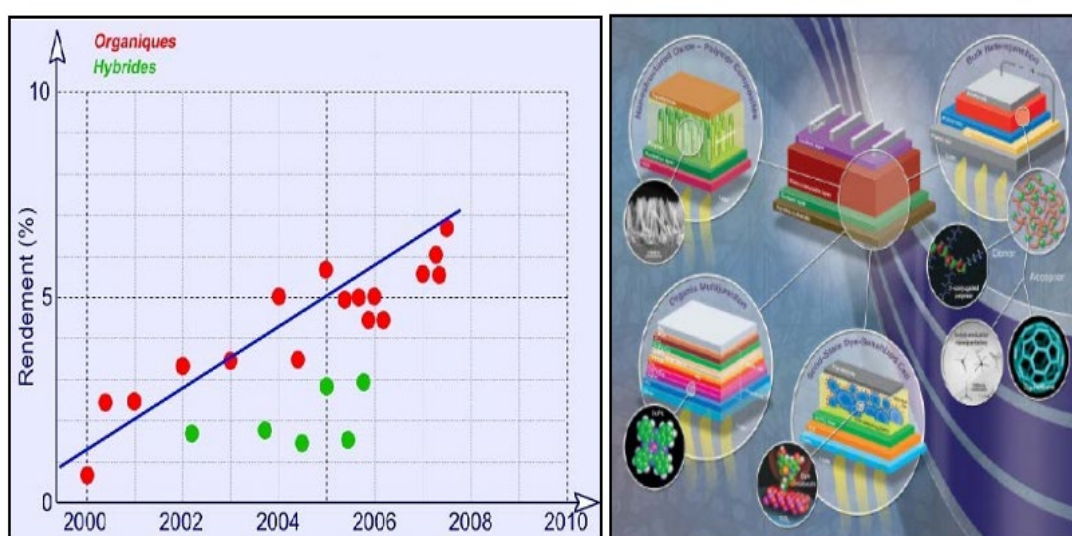


Figure I.10. Evolution chronologique du rendement des cellules photovoltaïques organiques.

Le domaine du photovoltaïque à base de polymères conjugués connaît un grand essor grâce à leurs propriétés intrinsèques telles que la facilité de mise en œuvre, la légèreté, la plasticité, les bas coûts et les propriétés électriques inhérentes à leur structure conjuguée [45].

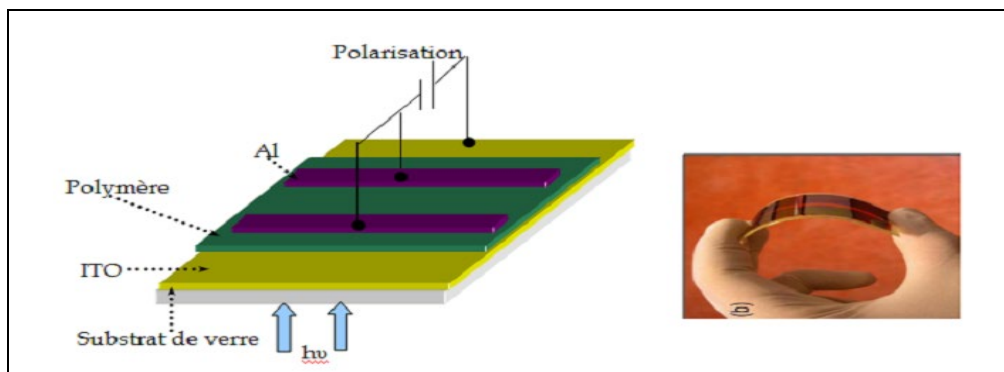


Figure I.11. Architecture d'une cellule photovoltaïque organique monocouche.

IV.3. Transistors à effet de champs

Les transistors à effet de champs sont 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, séparées d'une troisième électrode, la grille, par une couche mince d'isolant (Figure I.12). 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 à l'état « ON » (état conducteur) et on mesure un courant entre la source et le drain. La concentration de porteurs de charges dépend de la tension [46,47]. 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.

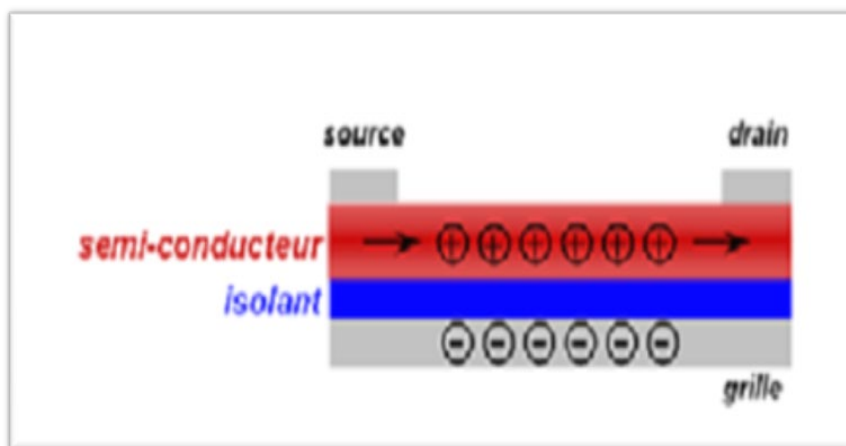


Figure I.12. Représentation schématique d'un transistor à effet de champ.

IV.4. Stockage d'énergie

L'habilité des polymères conducteurs à basculer d'un état redox à un autre a initié leur utilisation dans les batteries rechargeables [48,49]. Les premiers prototypes commerciaux mettant en œuvre des polymères conducteurs utilisaient des systèmes Li/PPy [50] ou Li/PANI [51]. Ces dernières années, des recherches ont été menées afin de proposer de nouveaux matériaux cathodiques pour les batteries lithium. Un dépôt de poly(terthiophène) fonctionnalisé par des fullerènes fut proposé à titre d'exemple [52]. De bons résultats ont été obtenus par des revêtements poly(1,2-di(2-thienyl)ethylene) ou autres polythiophènes substitués. Les problèmes majeurs de ces dépôts organiques dans ces applications sont une stabilité insuffisante suite à plusieurs cycles ainsi qu'un fort taux de décharge [53]. Des résultats encourageants furent obtenus récemment lors de l'utilisation de ces polymères en tant que couche protectrice anodique dans des piles à combustible [54,55]. Néanmoins, les conditions sévères régnant dans de tels systèmes tendraient à faire douter d'une bonne stabilité de ces dépôts organiques sur une période d'utilisation prolongée. Leur utilisation en tant que matériaux d'électrode dans des condensateurs ou supercondensateurs a été aussi investiguée [56,57]. De telles applications font appel à des matériaux permettant une charge et une décharge rapides, ainsi qu'une haute capacitance. La bonne conductivité ionique au sein des polymères conducteurs permet de tendre vers ces caractéristiques, notamment vers un fort taux de décharge.

IV.5. Capteurs

L'utilisation des polymères conducteurs dans les capteurs est un domaine en plein essor et un nombre important de travaux continuent d'être régulièrement publiés [58]. Pour cette application, le film polymère est utilisé en tant que couche sensible de l'électrode. Il permet, via les groupements fonctionnels qu'il porte, d'établir des interactions spécifiques avec des molécules cibles de son environnement.

IV.6. Protection contre la corrosion

Les polymères conducteurs peuvent être déposés sur différents métaux actifs dans le but de les protéger contre la corrosion [59-60]. Des précautions particulières quant au choix de l'électrolyte à utiliser lors de l'électrosynthèse doivent tout de même être prises afin de permettre la formation d'une couche passive empêchant une dissolution trop importante du substrat tout en permettant la formation du film. Ces revêtements exhibent des propriétés anticorrosion. La recherche dans ce domaine est motivée par un besoin de nouveaux matériaux de protection, remplaçant les plus couramment utilisés souvent toxiques pour l'environnement.

Le potentiel d'équilibre de certains polymères conducteurs (PANI, PPy) étant plus positif que celui des métaux classiquement protégés contre la corrosion (Fe, Al, Zn), une protection du même type que celle du Cr (VI) ou autres revêtements inorganiques est mise en œuvre. Ce type de mécanisme dépend du substrat actif et n'est néanmoins pas toujours élucidé. L'autre effet de protection est un simple effet de barrière physique du film polymère entre l'environnement oxydant et la surface métallique à protéger. Un des grands désavantages pour cette application est la modeste stabilité des films polymères conducteurs en environnement oxydant sur des longues périodes de temps. Ceux-ci perdent par la suite leurs propriétés redox. De même que leur porosité permet le passage d'espèces allant réagir à l'interface film/électrode, menant inévitablement au détachement du film par exfoliation.

On peut également citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, le blindage électromagnétique [61,62] et les super-condensateurs [63] 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.

Références bibliographiques

- [1] W. Betteridge ; Cobalt and it's alloys., (1982).
- [2] Louis Harbraken; Technique de l'ingénieur, Propriétés de Cobalt et de ses alliages, M 505, 04.
- [3] E. Generalic, Copyright,1998-2003 Cobalt . Tableau périodique des éléments.htm.
- [4] A. J. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed; 40 (2001) 2591.
- [5] A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Ed; 40 (2001) 2581.
- [6] H. Shirakawa, Angew. Chem. Int. Ed; 40 (2001) 2575.
- [7] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr.; Y. W.; Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett; 39 (1977) 1098.
- [8] A. F. Diaz, J. A. Logan, J. Electroanal. Chem ; 111 (1980) 111.
- [9] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, Chem. Commun ; (1979) 635.
- [10] A. F. Diaz, Chem. Script, 17 (1981) 145.
- [11] G. Tourillon, F. J. Garnier, Electroanal. Chem; 135 (1982) 173.
- [12] B. Scrosati, Electrochim. Acta ;45 (2000) 2461.
- [13] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, Chem. Rev; 110 (2010) 268.
- [14] F. Jonas, J. T. Morrison, Synth. Met; 85 (1997) 1397.
- [15] Conducting polymers for carbon electronics, special issue in Chem. Soc. Rev.; Park, Y. W., Ed.2010; Vol. 39, 7, 2337-2732
- [16] A. Grimsdale, C. Leok Chan, K. Martin, R. E. Jokisz, P. G. Holmes, A. B. Chem. Rev ; 109 (2009) 897.
- [17] Q. Wang, D. Ma, Chem. Soc. Rev ; 39 (2010) 2387.
- [18] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, Chem. Soc. Rev ; 39 (2010) 2577.
- [19] W. Tang, J. Hai, Y. Dai, Z. Huang, B. Lu, F. Yuan, J. Tang, F. Zhang, Sol. Energy Mater. Sol. Cells ; 07 (2010) 003.
- [20] H. Pages, optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable, thèse de doctorat, Université François Rabelais Tours (France), (2001) p. 32.
- [21] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, Dunod Paris ; (2002)
- [22] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J Plumer et P. Decroly, Matériaux polymères ; Propriétés mécaniques et physiques, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2001)

- [23] O. Stéphan, J.C. Vial, T Ouisse, LSP Grenoble ; (2002)
- [24] M. G. Kanatzidis. *C&En.* 36 (1990).
- [25] A. Deronzier, J. C. Moutet, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 249-251.
- [26] P. W. Atkins, "Physical Chemistry", W. H. Freeman and Company, Oxford, UK. (1990) 419-422.
- [27] J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309.
- [28] T. Anderson, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh.* 1857, 21.
- [29] H. E. A. Baeyer, *Berichte.* 3 (1870).
- [30] L. A. A. Angeli, *Gazetta in*, Vol. 46 (Ed.^Eds.: Editor), City, 1916, pp.283.
- [31] A. Dallolio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences, Serie C.* 1968, 267, 433.
- [32] L. Zhang, *Mémoire M.Sc, Université Laval Québec*, (2010).
- [33] T. Tansley, D. Maddison, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 7711.
- [34] M. B. Jones, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", J.I. Kroschwitz (Ed), Vol.10, Wiley, New York, (1990) p. 670.
- [35] A. Diaz , J. Bargon, in "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skotheim (Ed), Marcel Dekker, New York (1986) p. 81-115.
- [36] R. B. Bjorklend, B. Liedberg, *J. Chem.Soc. Chem. Com.* (1986) 1293.
- [37] M. Quintin, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (France), (2006), p 9.
- [38] Z. Ji, *Chinese journal of polymer science* 11 (1993) 337.
- [39] A. F Diaz et al, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 121 (1981) 355-361.
- [40] J. Heinze, *Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV* Vol. 152. 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
- [41] A. Chaieb, L. Vignau, R. Brown, G. Wantz, N. Huby, J. François, C. Dagron-Lartigau, *Optical Materials* 31 (2008) 68-74.
- [42] E. Iamazaki, A. Cirpan, F. Karasz, T. D.Z. Atvars, L. Akcelrud, *Polymer* 50 (2009) 6057–6064.
- [43] S. R. Tseng, Y. S. Chen, H. F. Meng, H. C. Lai, C. H. Yeh, S. F. Horn, H. H. Liao, C. S. Hsu, *Synthetic Metals* 159 (2009) 137–141.
- [44] N. Harfouche, B. Nessark, F. Xavier Perrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 756 (2015) 179–185.
- [45] T. A. Skotheim, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Vols 1-2, CRC, Boca Raton, 2006.

- [46] C. C. Bof Bufon, T. Heinzl, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 012104.
- [47] J. Wang, C. Y. Wang, C. O. Too, G. G. Wallace, J. Power Sources 161 (2006) 1458–1462.
- [48] M. P. Hagemester, H.S. White, Journal of Physical Chemistry 91 (1987) 150.
- [49] J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas, Journal of the Electrochemical Society 139 (1992) 2727.
- [50] G. Mengoli, M. Musiani, M. Fleischmann, D. Pletcher, Journal of Applied Electrochemistry 14 (1984) 285.
- [51] M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa, Y. Matsuda, H. Tajima, K. Adachi, F. Anan, Journal of Power Sources 54 (1995) 214.
- [52] J. Chen, G. Tsekouras, D.L. Officer, P. Wagner, C.Y. Wang, C.O. Too, G.G. Wallace, Journal of Electroanalytical Chemistry 599 (2007) 79.
- [53] P. Novak, K. Müller, K. S.V. Santhanam, O. Haas, Chemical Reviews 97 (1997) 202.
- [54] U. Schröder, J. Niessen, F. Scholz, Angewandte Chemie International Edition 42 (2003) 2880.
- [55] M. Rosenbaum, U. Schröder, F. Scholz, Applied Microbiology and Biotechnology 68 (2005) 753.
- [56] F. Jonas, G. Heywang, Electrochimica Acta 39 (1994) 1345.
- [57] J. E. Benedetti, S. C. Canobre, C. P. Fonseca, S. Neves, Electrochimica Acta 52 (2007) 4734.
- [58] B. Adhikari, S. Majumdar, Progress in Polymer Science 29 (2004) 699.
- [59] L. D. Arsov, Journal of Solid State Electrochemistry 2 (1998) 266.
- [60] S. Biallozor, A. Kupniewska, Synthetic Metals 155 (2005) 443.
- [61] O. Schütze, L. Jourdan, T. Legrand, E. Talbi, J. L. Wojkiewicz, Polymers for Advanced Technologies 19 (7) (2008) 762-769.
- [62] L. Jourdan, O. Schütze, T. Legrand, E. Talbi, J. L. Wojkiewicz, Materials and Manufacturing Processes 24 (3) (2009) 350–357.
- [63] Ch. Peng, Sh. Zhang, D. Jewell, G. Z. Chen, Progress in Natural Science 18 (7) (2008) 777-788..

Chapitre II

Méthodes, caractérisés et techniques expérimentales Utilisées

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

I. Techniques expérimentales utilisées

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule, utilisés au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont : la voltampérométrie cyclique (VC), la spectroscopie d'impédance (SIE) et la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie IR, MEB, DRX. Ces méthodes sont utilisées pour caractériser les films des polymères organiques conducteurs conjugués polymères PPy, et le matériau composite (PPy-CoCl₂).

I.1. PRODUITS CHIMIQUES

I.1.1. Solvants et électrolyte support

Le solvant est l'acétonitrile (CH₃CN), le sel support est le perchlorate de lithium (LiClO₄) (Sigma-Aldrich)

I.1.2. Réactifs : monomère et semi-conducteurs dopants

Le monomères sont utilisés dans ce travail, le pyrrole de formule chimique (C₄H₅N), c'est produit Aldrich, dont la structure moléculaire est représentée dans la figure 1.

Le métal transition choisi dans notre étude pour la conception du matériau composite est le cobalt sous forme d'un sel de chlorure de cobalt (Prolabo) (CoCl₂.6H₂O)

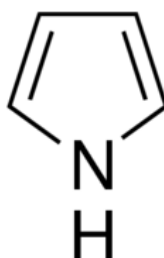


Figure II.1 : Structure moléculaire de Polypyrrole.

1.1.3. Cellule de mesure et électrodes

L'étude par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes : L'électrode de référence est au calomel saturée (ECS), dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,242 V. L'électrode auxiliaire (contre électrode) est un fil de platine 1mm de diamètre, l'électrode de travail c'est du platine de 1mm de diamètre, une lame d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

Avant chaque manipulation, les électrodes sont traitées sur un tissu avec la patte diamantée, elles sont ensuite rincées avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone.

La figure II.2 représente la cellule, les électrodes et le dispositif utilisé pour l'étude électrochimique.



Figure II.2 : Le montage utilisé pour L'étude électrochimique.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

II.1.1. Principe

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser [1,2]. La voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps. Le courant mesuré a deux composantes soit celle faradique et capacitive.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) qui est responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel) figure (II.3).

Dans le cas de la voltampérométrie cyclique, l'évolution de potentiel positif a pour expression :

$$E(t) = E_0 \pm v t \quad (1)$$

Le signe plus dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

E_0 : est la valeur initiale de la tension d'électrode.

v : est la vitesse de balayage en tension.

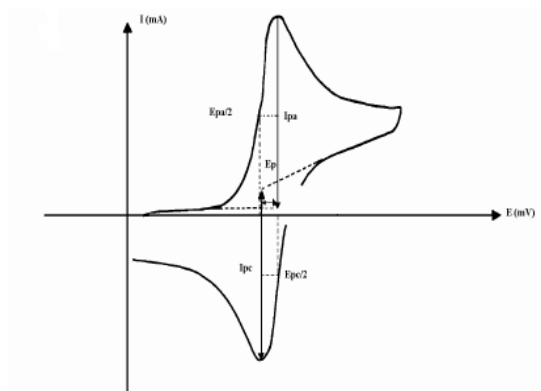


Figure II.3: L'allure générale de la courbe voltampérométrique

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la (figure II.3), le balayage de potentiel qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les espèces qui peuvent être oxydées ou réduites dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel d'oxydation de l'espèce électroactive, puis chute lorsque la concentration d'espèce Red ou Ox est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réduira le produit formé lors de la première réaction d'oxydation et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic d'oxydation. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [3].

Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

II.1.2. Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic ont été développées initialement pour un balayage allé par Randels et Sevcik [4,5] pour des systèmes rapides et par Delahay [6] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe [7] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [8] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1) Dans le cas d'un système réversible régi par une cinétique de transfert électronique rapide, comparée à celle de diffusion de réactif, le courant et le potentiel de pic sont donnés par les expressions suivantes:

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A (D_{red} v)^{1/2} C_{red} \quad \text{et} \quad E_p - E_{p/2} = \frac{29}{n} \quad (\text{mV})$$

2) Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad \text{et} \quad E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} \quad (\text{mV}) \quad \text{à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$I_p = 0,269 A n^{3/2} C_{red} K_S (D_{red} v)^{1/2}$$

3) Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) \alpha^{1/2} A C_{red} (D_{red} v)^{1/2}$$

I_p : courant de pic d'oxydation (A),

F: nombre de Faraday = 96500 C,

n: Nombre total d'électrons échangés,

v: vitesse de balayage de potentiel (mV/s),

A: Surface de l'électrode (cm²),

D_{red} , D_{ox} : coefficients de diffusion de l'espèce réactive red et ox (cm²/s),

C: Concentration de l'espèce régissante au sein de l'électrolyte (mole/cm³),

K_S : Constante de vitesse,

α : Coefficient de transfert de charge,

II.1.2 Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique, on peut citer :

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

II.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

II.2.1 Principe

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant).

En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est pris, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation (2) [9] :

$$Z_{\text{totale}} = \sum Z_i \quad (2)$$

Où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèle, l'impédance totale deviendra alors [9] :

$$1/Z_{\text{totale}} = \sum 1/Z_i \quad (3)$$

Le modèle de Randles [10, 11] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

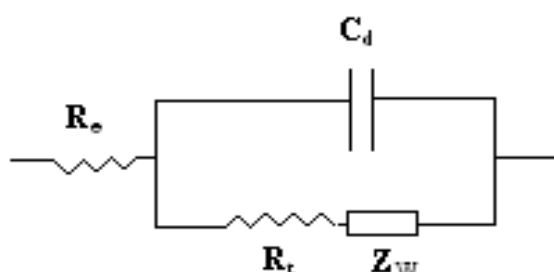


Figure II.4 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Les éléments en parallèle ont été introduits pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge de la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_d) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z_f). Comme le processus faradique doit être courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution il faut introduire (R_Ω) en série dans le circuit.

On exprime son impédance par les relations suivantes :

$$Z_r = R_\Omega + \frac{R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}}{(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad \text{----- (A)}$$

$$Z_i = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad \text{----- (B)}$$

Ce circuit comprend :

R_e : résistance de l'électrolyte.

R_t : résistance de transfert de charge.

C_d : capacité de la double couche.

Z_W : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la figure (II.5) conduire à l'obtention d'un demi-cercle.

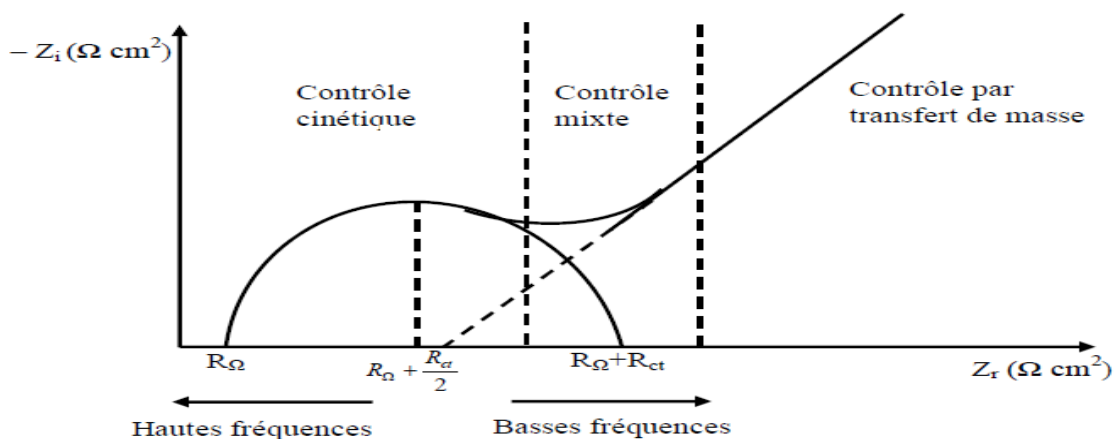


Figure II.5 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels.

À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_{Ω}). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_{\Omega} + R_t$).

Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système résistance de l'électrolyte (R_{Ω}) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_t). La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

II.2.2 Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer :

La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps. Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode. Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

- a) La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques, conducteurs conjugués).
- b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques.

II.3 CHRONOAMPEROMETRIE (Electrolyse potentiostatique)

La chronoampérométrie est définie comme la variation de la réponse du courant avec le temps sous un contrôle potentiostatique. Le potentiel de l'électrode de travail commence à partir d'une valeur E_1 où aucune réaction faradique (processus d'oxydoréduction) ne se produit et croit à une valeur du potentiel E_2 pour laquelle la réduction ou l'oxydation est entraîné (figure 6) [12, 13, 14].

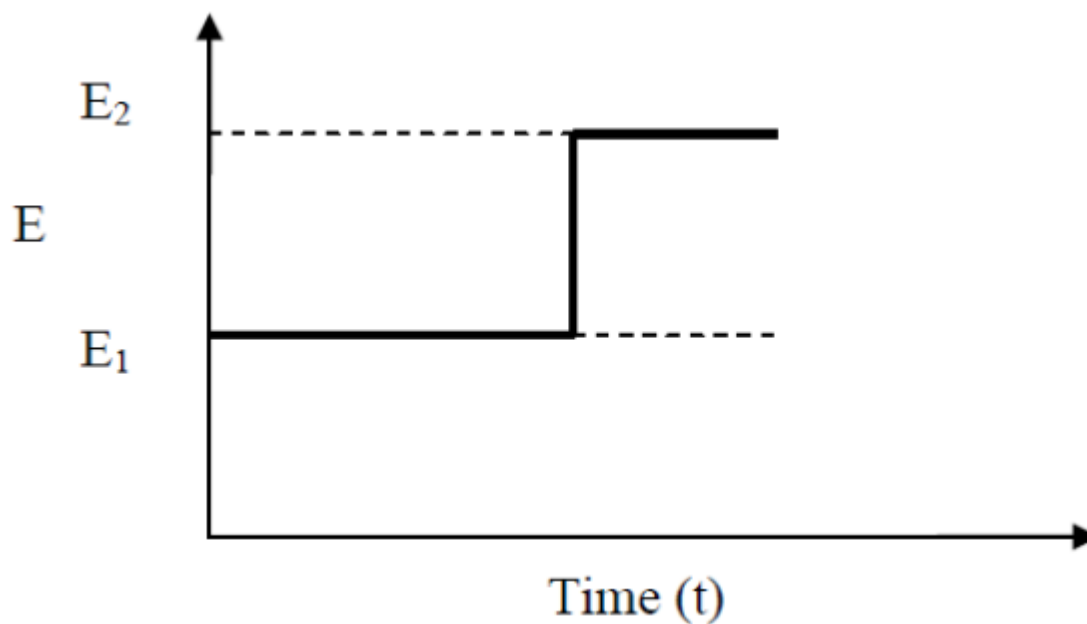


Figure II.6 : Variation du potentiel appliqué à l'électrode avec le temps [13].

En suivant immédiatement les étapes, un courant important détecté décroît régulièrement avec le temps. Ce courant, nommé courant faradique I_f , est causé par un processus d'électrode de courant faradique (un simple transfert d'électrons). Comme le temps est insuffisant pour tout appauvrissement de la matière électroactive, les gradients de concentration, juste à la suite de ce stade, sont extrêmement élevés. Par contre, les courants circulants sont très grands au commencement.

II.4. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [15].

Les courbes de transmission et d'absorption des nanostructures étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau UV-Vis dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.7.

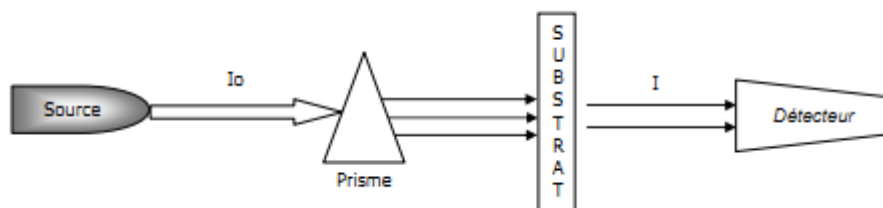


Figure II.7 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.

II.5. SPECTROSCOPIE IR

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [16].

En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée [17].

II.5.1. spectroscopie IR Appareillage et protocole

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul [17].

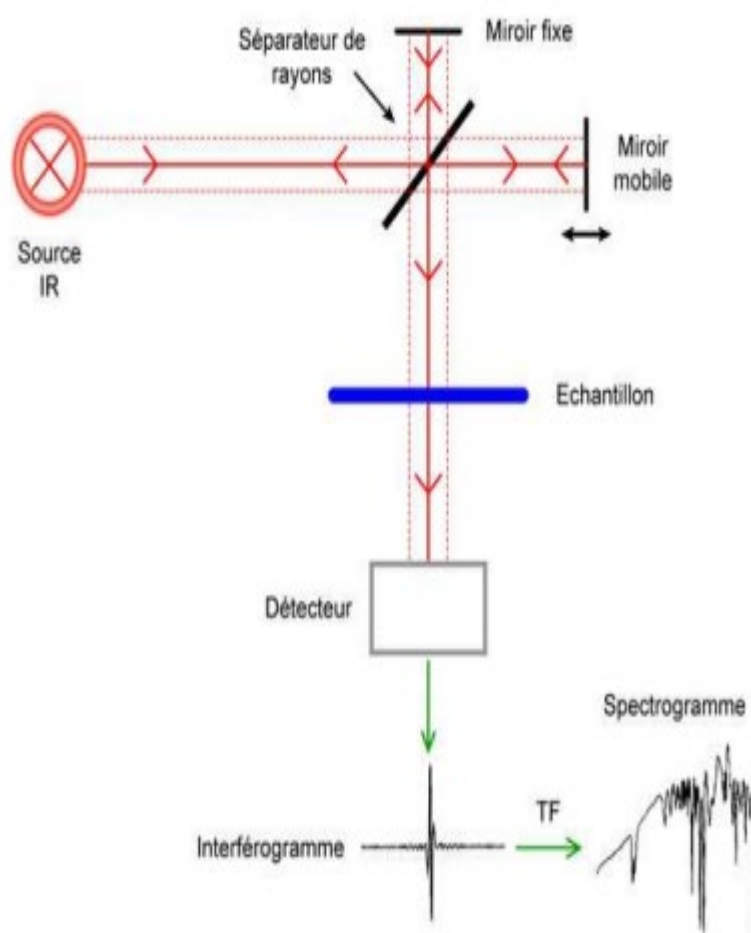


Figure II.8 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [17]

II.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage, est une technique utilisée dans l'analyse des matériaux. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de l'épaisseur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon [18].

II.6.1. Principe de la microscopie électronique à balayage

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est illustré à l'aide de la figure II.9.

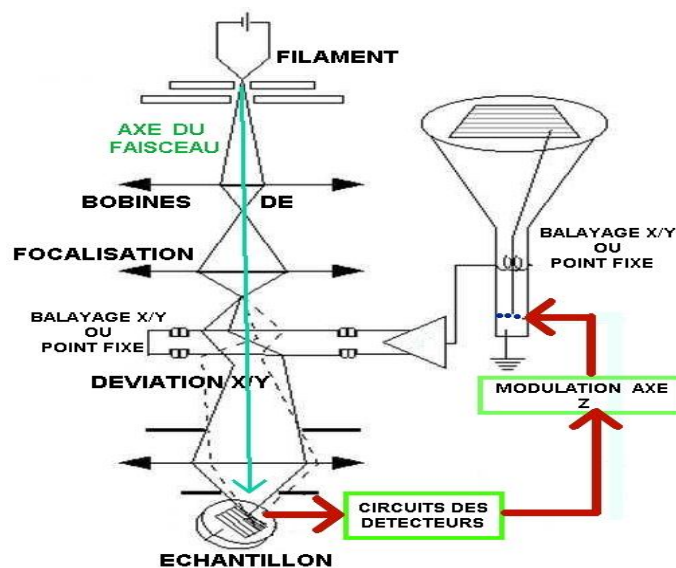


Figure II.9 : Principe du microscope électronique à balayage (MEB).

Un faisceau d'électrons qui varie de 1 à 40 keV est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (Figure II.10) dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé. Typiquement, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de 0.2 μm et la largeur maximale de l'ordre de 0.1 μm . Les électrons secondaires sont émis au voisinage de la surface et sont le résultat d'interactions entre les électrons primaires et les électrons des atomes de la cible. L'énergie des électrons secondaires est donc très inférieure à l'énergie des électrons incidents. Les électrons rétrodiffusés sont émis dans un volume plus éloigné de la surface. Ils sont le résultat d'interactions entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de la cible et ont une énergie proche de celle des électrons primaires.

Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. Le contraste de l'image observée provient pour l'essentiel des différences de relief qui existent sur l'échantillon dont trois composants entrent en jeu :

1. L'effet de l'angle d'inclinaison de la surface de l'échantillon avec la direction du faisceau incident. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque cet angle diminue.
2. L'effet d'ombrage : le détecteur monté latéralement sur le microscope est dans une position telle que toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous la même incidence. Le détecteur peut "voir" dans les trous ou derrière les arêtes, mais dans ce cas l'intensité reçue au détecteur est plus faible ; les régions cachées au détecteur paraissent donc plus sombres.
3. L'effet de pointe : l'émission secondaire est plus intense sur les pointes ou sur les arêtes fines.

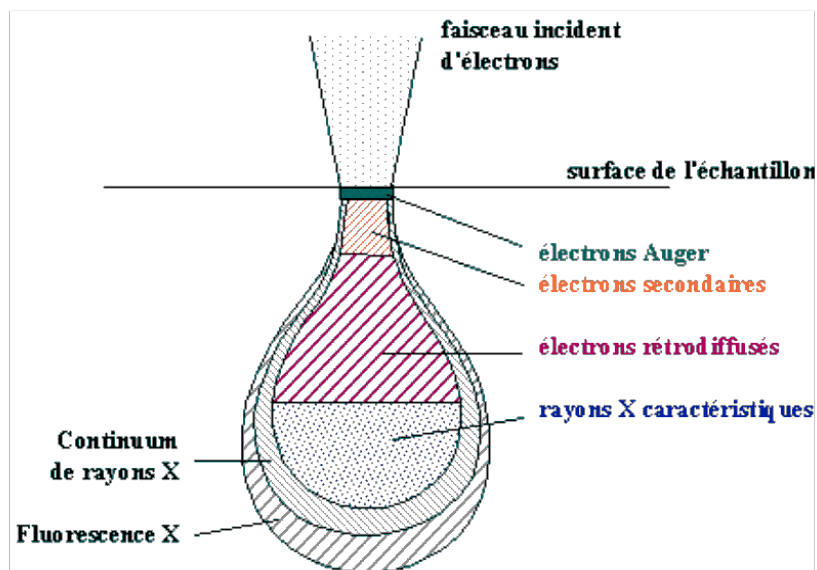


Figure II.10 : Poire de diffusion.

II.7. MESURES ELECTRIQUE (Méthode 4 pointes)

La méthode des quatre pointes est utilisable aussi bien pour un matériau épais que pour une couche mince. C'est une technique qui s'applique très bien pour des couches implantées en surface d'un substrat. Elle permet de mesurer rapidement la résistivité de tous types de semi-conducteurs et de métaux.

Pour mettre en œuvre la technique de résistivité par la méthode des quatre pointes, on applique quatre pointes métalliques (généralement en alliage de tungstène) alignées sur la surface du spécimen (Figure II.11). Les deux pointes externes (1 et 4) servent à l'injection d'un courant I , quant aux pointes (2 et 3), elles sont utilisées pour la prise de la chute de potentiel. Notons que l'écart "S", entre les différentes pointes, est en général fixé à 4 mm.

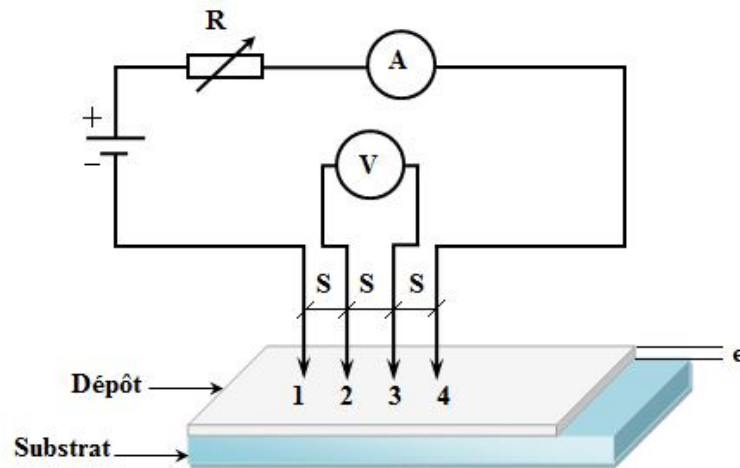


Figure II.11 : Dispositif de mesures électriques 4 points.

Dans ce cas (*i.e.* pointes alignées et équidistantes de s), la conductivité σ (ou la résistivité ρ) est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 0.22 \left(\frac{1}{V} \right) \frac{1}{e}$$

Où e est l'épaisseur de la couche conductrice du spécimen en cm, I est le courant en A.cm⁻², V est la tension en volts, ρ est la résistivité en Ω .cm et σ est la conductivité en Ω^{-1} .cm⁻¹ ou en S.cm⁻¹. Et finalement d'après le théorème de superposition, la résistance R carrée (R_{sq} en Ω) vaut donc :

$$R_{sq} = \frac{\rho}{e}$$

Et alors :

$$R_{sq} = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) = 4.53 \frac{V}{I}$$

Référence bibliographique

- [1] F. Le Floch, A. Thuaire, G. Bidan, J-P. Simonato. 14 (2009) 145705.
- [2] E. M.Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, J. Electroanal. Chem .1491-2 (1983) 101-113.
- [3] D. Devilliers et É. Mahé, Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et Cinétiques . (2003).
- [4] J. E. B. Rindles 1994, Trans. Faraday. Soc. 44 (1948) 327.
- [5] A. Sevick, C. Z. Coll, Chem.com. 13 (1948) 349.
- [6] P. Delahay, J. Am Chem. Soc. 75 (1953) 1953.
- [7] H. Matsuda, Y. Ayabve, Z. Electrochem. 59 (1995) 494.
- [8] Southampton Electrochemistry Group. Instrumental Methods in Electrochemistry, J.Wiely and S. Chichester, England. (1985) 251-283.
- [9] Princeton Appelied Research.Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Note AC-1, p.1-13.
- [10] M.Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters dans: A.J. Bard (Ed), Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York. 15 (1989).
- [11] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry. 91 (1987) 6663.
- [12] A. Delcourt-Lancon, Durham theses, Durham University, (2011).
- [13] C. Lledo-Fernandez, PhD thesis, the University of Hull, (2009).
- [14] W. J. Prieto Yespica, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2012).
- [15] F.A. Settle, "Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry", Edit. Prentice Hall, USA. (1997).
- [16]. M. HARRAT. (2007) Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt. Génie Chimique. Université Kasdi Merbah. Ouargla.
- [17]. M. IBN GHAZALA. (2009) Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Chimie physique. Université Mohammed V - Agdal. Rabat.
- [18] J. P. Eberhart, "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", Edition Dunod, Paris, France (1997).

Chapitre III

***Résultats et discussions de Caractérisation
électrochimique
et spectroscopiques du matériau composite
polypyrrole - Cobalt (PPy-CoCl₂)***

Résultats et discussions de Caractérisation électrochimique et spectroscopiques du matériau composite polypyrrole - Cobalt (PPy-CoCl₂)

Ce chapitre concerne l'électrodéposition et la caractérisation électrochimique et spectrométrique (volampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, spectroscopie IR, MEB, spectroscopie UV-Visible, Mesure des photocourants, DRX) des films de polymère organique conducteur seul (PPy) sur des plaques un substrat d'ITO. L'étude porte essentiellement sur l'effet de la copolymérisation sur la modulation des propriétés électrochimiques et morphologiques de polymère organique conducteur (PPy) et aussi l'obtention des matériaux composites (PPy-Co)

I. CARACTÉRISATION PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

I.1 Etude voltampérométrie de pyrrole sur une électrode d'ITO.

La (figure III.1) représente l'enregistrement successif de voltampérogramme cyclique (cyclage), relatif à une solution de H₂O/LiClO₄ (10⁻¹M) contenant 10⁻²M de monomère (pyrrole), sur une électrode de oxyde d'indium d'étain (ITO), obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre - 0.3 et 1.3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

On observe lors de balayage aller-retour un croisement caractérisant la formation des premiers germes de polymère. L'apparition des pics d'oxydation commence à partir de quelques cycles (3 à 4) de potentiel E = 0.4 V/ECS indiquant que le polypyrrole est entrain de se déposer sur l'ITO. De même pour les pics de réduction, ils apparaissent à partir du 3 au 4^{ème} cycle, et son potentiel E= 0.2 V/ECS.

Les intensités de courants des pics anodiques et cathodiques augmentent au cours de cyclage. Cette croissance du courant peut être résulte de l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive (polymère) formée sur l'électrode .

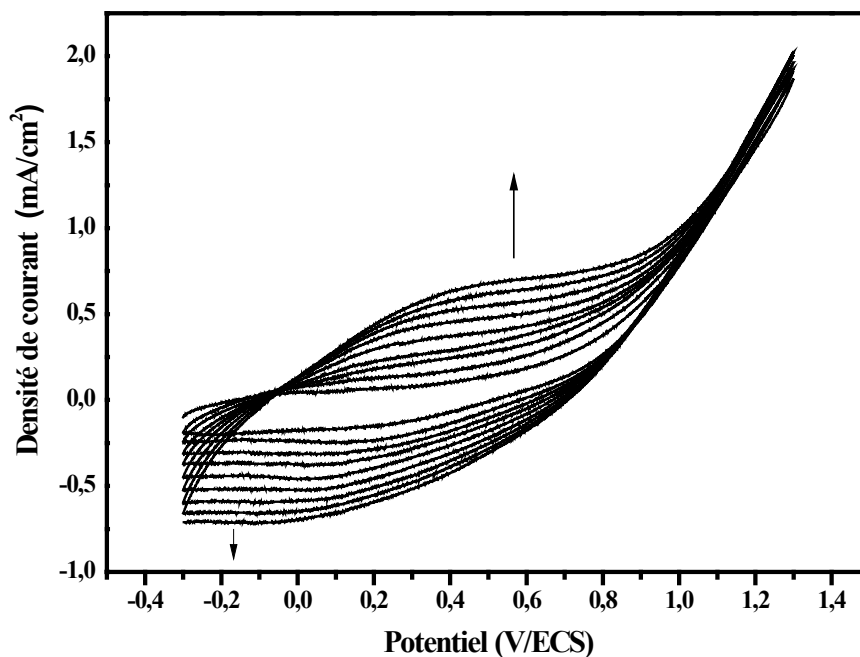


Figure III 1. Voltampérogrammes cyclique (10 cycles), relatif à une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant (10^{-2}M) de pyrrole, sur une électrode d'ITO, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -0.3 et 1.3 V/ECS, à $v = 50 \text{ mV/s}$.

I.2. Etude voltampérométrie du cobalt sur une électrode ITO

Le comportement électrochimique de cobalt a été étudiée aussi sur une électrode de platine par voltampérométrie cyclique dans une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M) contenant (10^{-1} M) de chlorure de cobalt (CoCl_2), à une vitesse de balayage de 50 mV/s, dans une gamme de potentiel comprise entre -1200 et 200 mV/ECS.

Ainsi, comme le montre la (figure III. 2) on remarque lors du balayage du potentiel positif un pic anodique à un potentiel $E = -120 \text{ mV/ECS}$, correspond à l'oxydation de du cobalt, lors de balayage retour Lors du balayage de potentiel retour on observe un pic de réduction à un potentiel $E = -1025 \text{ mV/ECS}$. Le balayage successif dans les mêmes conditions montre une diminution de l'intensité de courant et un déplacement cathodique des pics d'oxydations probablement dues à la modification de l'état de surface de l'électrode.

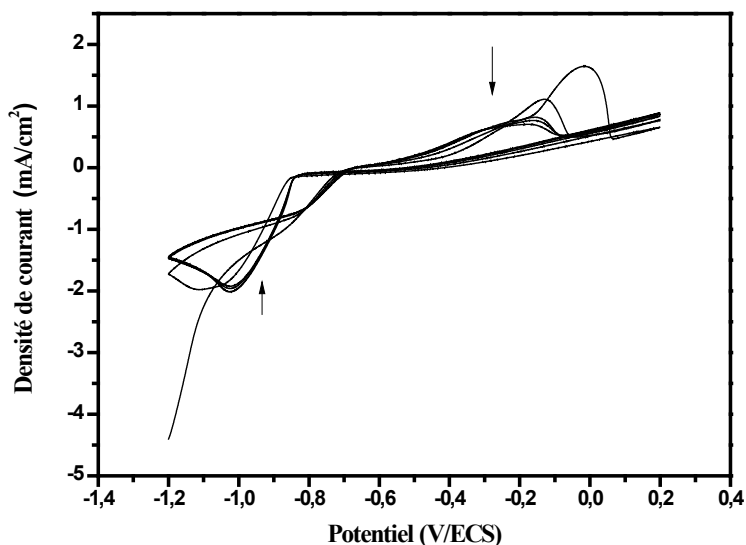


Figure III.2. Voltampérommes cycliques relatifs à une solution de CoCl_2 de (10^{-1} M), obtenus sur l'électrode de (ITO) dans une solution de: $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M), à $v = 50$ mV/s.

I.3. Préparation des matériaux composites PPy-Co/ ITO.

La (figure III. 3) montres les voltammogrammes cycliques tracés dans une solution aqueuse $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M) sur une électrode d'ITO recouverte d'un film de polypyrrole en présence du cobalt CoCl_2 (10^{-2} M)

La figure montre une légère augmentation de l'intensité du courant des pics anodiques

observés à -700 et à -100 mV caractéristique de l'oxydation du cobalt, il en est de même pour les vagues cathodiques, ce qui montre par conséquent que du cobalt est incorporée à l'intérieur du film de polymère, et les propriétés électrochimiques du polymère peuvent être modifiés par l'incorporation d'ions métalliques dans la matrice du polymère [1-2].

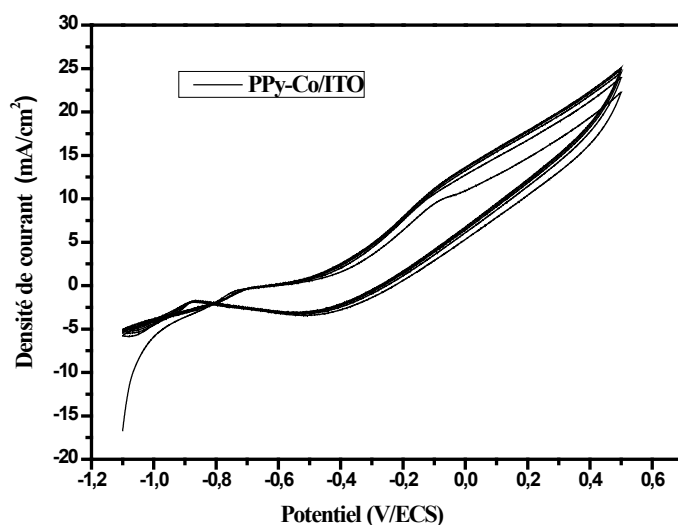


Figure III.3. Voltampérogrammes cycliques de (PPy-Co/ITO) dans une solution H₂O/LiClO₄ (0,1 M) obtenu entre -1100 et 500 mV/ECS, $v = 50$ mV/s.

II. Etude des impédances du matériau composite (PPy-Co/ ITO)

La (figure III.4) représente les diagrammes de Nyquist correspondant au film de PPy et de matériau composite PPy-Co enregistrés sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 100 mHz.

Les diagrammes d'impédance montrent, vers les hautes fréquences, un arc de cercle correspondant au transfert de charge et vers les faibles fréquences une droite linéaire, correspondant au processus diffusionnel.

On remarque que le diagramme de matériau composite (Ppy-Co) est similaire que celle de polypyrrole pure (un demi-cercle suivie par une droite), mais le diamètre de demi-cercle est plus petit que celle de Ppy seul, ceci signifie par une diminution de la résistance de matériau et par conséquent d'augmenter sa conductivité électrique.

Les courbes de la (figure III.4) peuvent être modélées par un circuit équivalent classique de Rand les (figure III.5.). Ce circuit est constitué de la résistance de la solution d'électrolyte entre l'électrode de travail et de référence (R_{Ω}), l'électrode avec le polymère est montrée par CPE et une résistance R_{ct} et élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dl}) avec (R_{ct} et CPE en parallèle). Demi-cercle aux hautes fréquences et une droite de diffusion de Warburg (W) aux faibles fréquences.

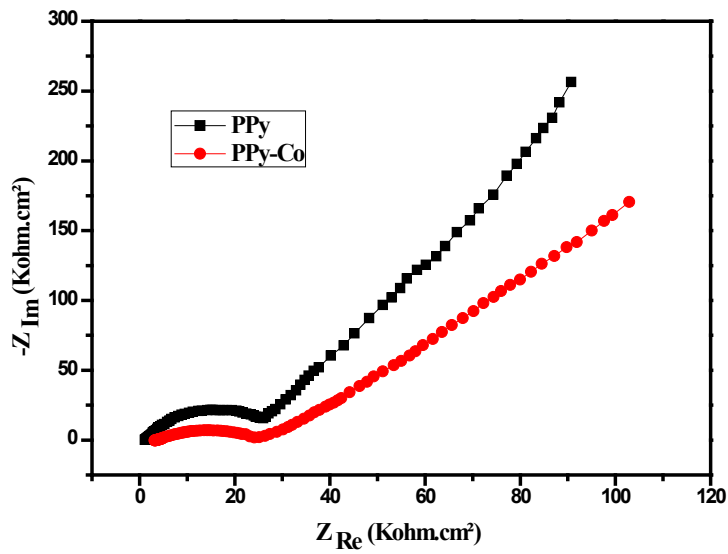


Figure III.4. Diagrammes d'impédance correspondant aux films de polymère Ppy/ITO et Ppy-Co/ITO enregistré sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 100 mHz.

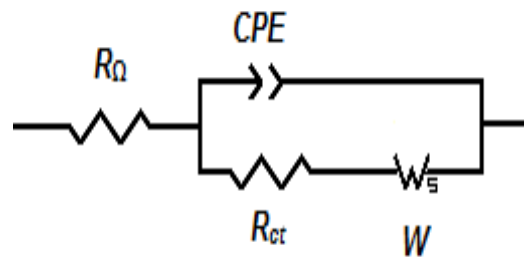


Figure III.5. Circuit équivalent de Ppy-Co/ITO

III. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

En vue de compléter les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance, nous avons étudié par spectroscopie UV-visible les films de polypyrrole (PPy) matériaux composites (PPy-Co). (Figure III.6)

On observe deux bandes, l'une située à $\lambda_{\max} = 440\text{nm}$ et l'autre très large et mal définie à $\lambda_{\max} = 900\text{ nm}$. La première bande d'absorption est caractéristique de la transition $\pi - \pi^*$ du polymère (polypyrrole) et la deuxième est propre.

Où on note, dans le domaine des UV, l'absorption du polypyrrole a une grande valeur Est représenté dans les deux absorptions spectrale $\lambda = 200\text{ nm}$ et $\lambda = 294\text{ nm}$, Contrairement au composites (PPy-Co), il faut une valeur d'absorption zéro.

Dans la région Visible Nous observons une augmentation significative du spectre d'absorption du composé Dépasser la valeur d'absorption du polypyrrole cela se reflète dans les deux valeurs $\lambda = 871\text{nm}$ et $\lambda = 388\text{ nm}$.

On observe aussi une présence d'une bande située à $\lambda_{\max} = 388\text{ nm}$ suivi d'une autre bande à $\lambda_{\max} = 871\text{ nm}$, un déplacement de la bande d'absorption dans le cas de matériau composite. La spectroscopie de l'absorption d'UV-visible nous permet de mettre en évidence l'effet d'additive du cobalt sur les propriétés optiques des matériaux.

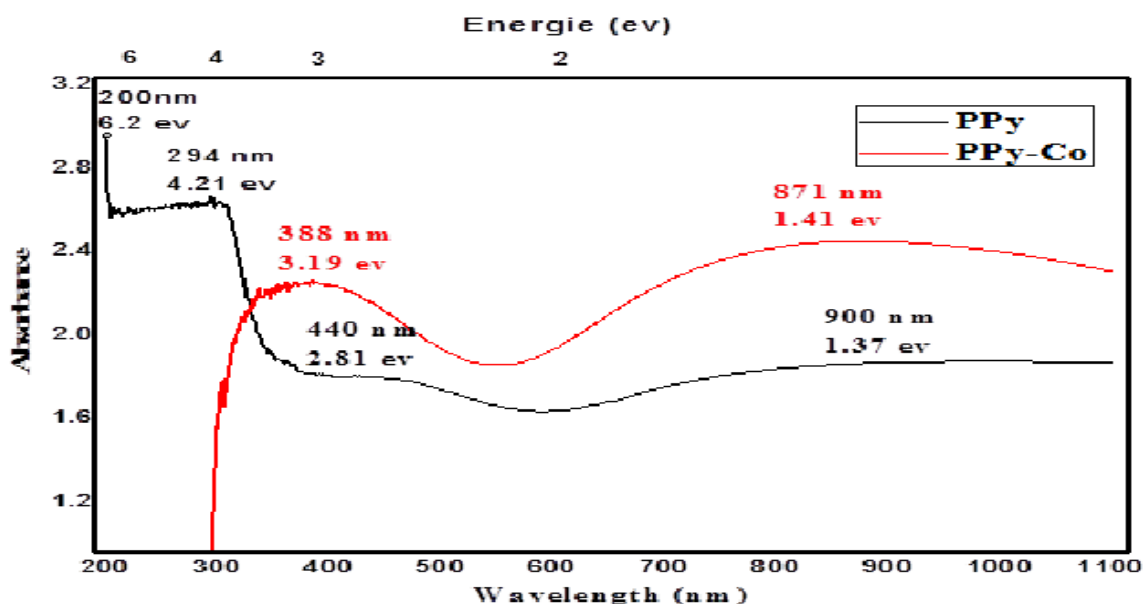


Figure III.6. Spectre UV-visible des films de polypyrrole (PPy) et de matériau composite (PPy-Co), déposées sur une lame ITO.

IV. Caractérisation par spectroscopie IR

La figure III.7 représente L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres de films de polypyrrole (PPy) et de matériau composite (PPy-Co), déposées sur une lame ITO. on observe un déplacement de certaines bandes du polypyrrole et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités sont apparues à 672 cm^{-1} .

Dans les spectres de matériau composite, on observe aussi l'apparition d'une nouvelle bande à 3430 cm^{-1} , due à la vibration de valence de la liaison de l'eau O-H de coordination [3 ,4].

Par contre Le spectre IR du PPy présente aussi une bande peu intense à 2368 cm^{-1} due à la vibration du groupement N-H associé par des liaisons hydrogène et dans Le spectre de matériau composite (PPy-Co) présentent respectivement à 672 cm^{-1} de nouvelles bandes par rapport au PPy qu'on les a attribuées aux vibrations Co-N [3, 5].

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et à estimer la nature de la liaison PPy - Co.

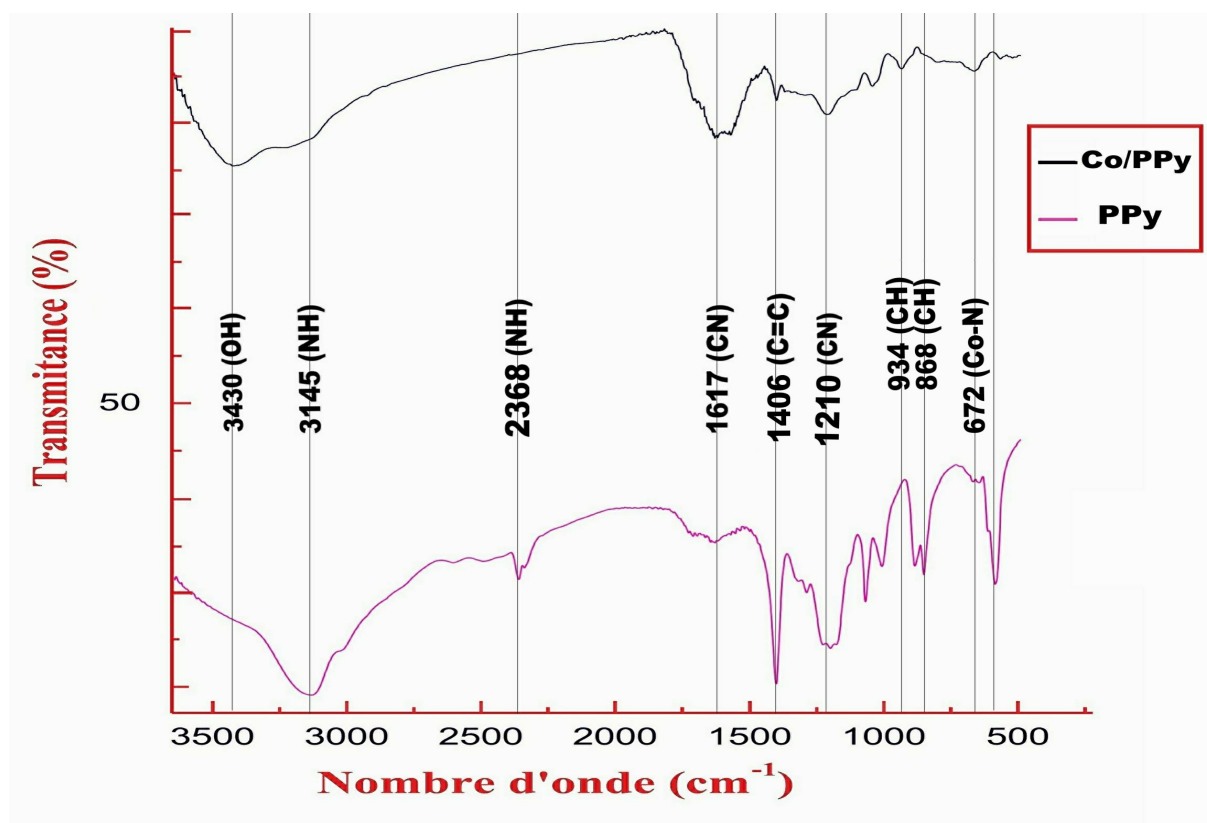


Figure III.7. Spectres IR des films de polypyrrole (PPy) et de matériau composite (PPy-Co), déposées sur une lame ITO.

V. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB), nous a permis de voir la microstructure de polypyrrole déposé sur une électrode d'ITO.

Le film de polypyrrole obtenu sur ITO a été caractérisé par MEB (figure III.8). L'image MEB de PPy présente des bosses ou crevasses et des plis plus ou moins profonds couverts, par des nanofils. Ceci a été montré dans d'autres travaux [6,7].

La micrographie du matériau composite PPy-Co montre la présence des particules du cobalt (agrégats blanches) distribués sur la surface du polypyrrole.

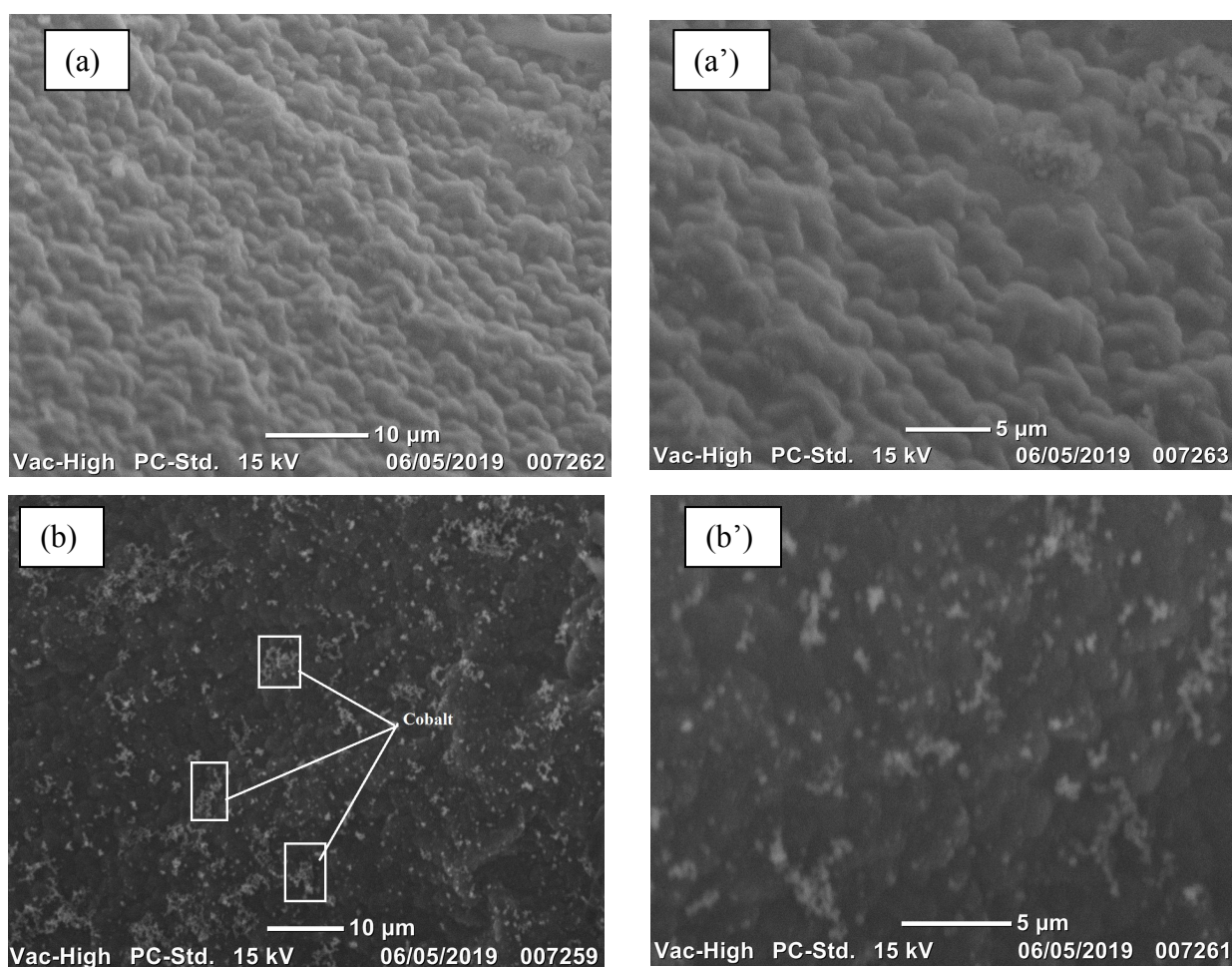


Figure III.8. Micrographies du film de polypyrrole PPy/ITO (a : échelle: 10 μm, a' : échelle: 5 μm), et de matériau composite PPy-Co/ITO (b : échelle: 10 μm, b' : échelle: 5 μm),

VI. Caractérisations électriques

VI.1. Mesure de la conductivité

Les propriétés électriques des films de pyrrole et de matériau composite matériau composite (PPy-Co) telles que la résistivité électrique et la conductivité sont déterminées à l'aide d'un dispositif de mesure à quatre pointes, à température ambiante. La mesure consiste à alimenter l'échantillon par une source de courant constante et à mesurer la différence de potentiel qui en découle. Les résultats obtenus sont résumés dans le (tableau III.1). Les films sont électrodéposés sur des lames d'ITO. Les résultats montrent que le polypyrrole dope par le cobalt présente une conductivité nettement supérieure à celle de polypyrrole, ce qui montre que l'amélioration de la conductivité est due à la forte interaction du dopant avec le polymère. Ces résultats obtenus sont en accord avec des études ceux obtenus avec spectroscopie d'impédance.

Tableau III.1. Estimation des propriétés électrique des films de polypyrrole (PPy) et de matériau composite (PPy-Co).

Concentration (10^{-2} M)	ρ (Ω .cm)	σ (S/cm)
PPy	$2,19.10^{-4}$	$4,56.10^3$
(PPy-Co)	$1,91.10^{-4}$	$5,23.10^3$

IV.2. Mesure des photocourants

La (figure III.9) représente la variation de densité de courant en fonction de temps correspondant au polypyrrole (PPy) et aux matériaux composites (PPy-Co) obtenus sur des lames d'ITO, dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M), enregistrés successivement sous une illumination par une lumière polychromatique (100 mW.cm^{-2}) et une obscurité, La cellule est éclairée à des intervalles de temps de 30 s. On remarque qu'à chaque illumination, une diminution de la densité de courant pour ensuite se stabiliser après quelques secondes. Ce courant revient à son intensité initiale à chaque fois que la cellule est mise à l'obscurité. Ces valeurs négatives de densité de courant montrent que le polymère formé est de type P [7].

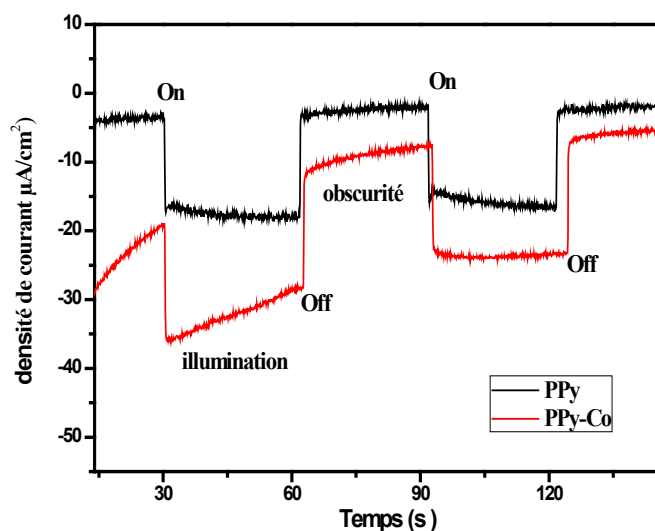


Figure III.9: Variation de la densité de courant en fonction du temps de PPy/ITO et de matériau composite (PPy-Co)/ITO dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M) à un potentiel de -800 mV en absence et en présence de la lumière (100 mW.cm^{-2})

References bibliographies

- [1] A. Madani, B. Nessark, R. Boukherroub, M. Chehimi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 650 (2011) 176–181.
- [2] U. Abaci, H. Yuksel Guneya, U. Kadiroglu, *Electrochimica Acta* 96 (2013) 214–224.
- [3] AJ. MacDiarmid, AJ. Epstein. *Synth Met* 1994; 65: 103–116.
- [4] K. Lal, RS. Malhotra.. *Rev Roum Chim* 1985; 30: 395–400.
- [5] KK. Aravindakshan. *Ind J Chem* 1987; 26: 241–244.
- [6]. Leila Lamiri, Belkacem Nessark, Farid Habelhames, Lakhdar Sibous, *Journal of Molecular Structure* 1143 (2017) 282-287
- [7] F. Habelhames, L. Lamiri, Z. Wided, B. Nessark, *Mater. Sci. Semi cond. Process*; 16 (2013) 727–731.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé d'un matériaux composite à base de polypyrrole modifiées par les métaux de transition. L'étude a été portée sur la synthèse, la caractérisation et l'analyse des propriétés physico-chimique, électrochimiques et spectrométriques de ce matériaux. Ce matériaux a été obtenu par voltampérométrie cyclique (cyclage), à partir d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ contenant le monomère (Py) et le cobalt (Co)

Le matériau composite obtenus sur la surface de l'électrode (ITO) a été caractérisé par voltampérométrie cyclique (VC) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), spectroscopiquement Uv-Visible, IR, et morphologique par le MEB, Ceci nous a permis d'avoir des informations sur la nature et les propriétés du depot de polymère et de matériau formé sur l'électrode.

- ❖ La voltampérométrie cyclique montre des pics anodiques et cathodique qui sont caractéristiques respectivement, de l'oxydation et la réduction du film de polymer formé. D'autre part l'incorporation d'ions métalliques (Co) améliore de manière significative la stabilité électrochimique du polymère.
- ❖ Les diagrammes de Nyquist montre un processus de transfert de charge aux hautes fréquences, suivi d'un autre de diffusion aux basses fréquences, le diagramme Nyquist de matériau composite (PPy-Co) est similaire que celle de polypyrrole seul (un demi-cercle suivie par une droite). Le diamètre de demi-cercle et plus petit que celle de Ppy seul, ceci signifie par une diminution de la résistance de matériau et par conséquent d'augmenter sa conductivité électrique, ces résultats sont en accord avec les mesure de quatre pointes.
- ❖ La spectroscopie de l'absorption d'UV-visible, montre que l'absorbance de matériau composite (PPy-Co) est plus importante par rapport au film du polymère seul.
- ❖ La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des inos métalliques et à estimer la nature de la liaison PPy -Co.
- ❖ L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) , nous a permis de voire La micrographie du matériau composite La micrographie du matériau composite PPy-Co montre la présence des particules du cobalt (agrégats blanches) distribués sur la surface du polypyrrole.

Conclusion générale

- ❖ Les mesures photoélectrochimiques montrent que le matériaux (Ppy-Co) est de type P, ce qui ouvre une possibilité d'application de ce matériaux comme matériau absorbant dans les cellules photovoltaïques.

Résumé

Cette étude a été réalisée pour étudier la préparation électrochimique d'un matériau composite à base de polymère organique conducteur (Ppyrrole) et un métal de transition (cobalt). Ce matériau est obtenu à partir d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ contenant le monomère (pyrrole) et des particules de cobalt. Le matériau obtenu a été caractérisé par des méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique), spectrométriques (MEB, UV-visible, IR) et l'étude photoélectrochimique. Le type de matériau et du polymère (p) a été étudié par des mesures de photocourants. L'étude montre que la présence des particules de cobalt dans le film de polymère améliore les propriétés photovoltaïques de ce dernier. Les résultats montrent aussi que le matériau composite obtenu est électrochimiquement stable.

Mots clés: Polymère organique conducteur, métal de transition, voltampérométrie cyclique, méthodes électrochimiques, Photocourant.

Abstract

This study was conducted to study the electrochemical preparation of a conductive organic polymer composite material (Pypyrrole) and a transition metal (cobalt). This material is obtained from a solution of $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ containing the monomer (pyrrole) and cobalt particles. The obtained material was characterized by electrochemical methods (cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy), spectrometric (SEM, UV-visible, IR) and the photoelectrochemical study. The type of material and the polymer (p) was studied by photocurrent measurements. The study shows that the presence of cobalt particles in the polymer film improves the photovoltaic properties of the latter. The results also show that the composite material obtained is electrochemically stable.

Keywords: Conductive organic polymer, transition metal, cyclic voltammetry, electrochemical methods, Photocurrent

الملخص

أجريت هذه الدراسة لدراسة التحضير الكهروكيميائي لمادة بوليمر عضوية موصلة (Pypyrrole) ومعادن انتقالية (الكوبالت). يتم الحصول على هذه المادة من محلول $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ يحتوي على جزيئات مونومر (بيروول) وجزيئات الكوبالت. تم دراسة المادة التي تم الحصول عليها بطرق كهروكيميائية (قياس الجهد الدوري ، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية) ، القياس الطيفي (MEB ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، الأشعة تحت الحمراء) والدراسة الكهروكيميائية الضوئية. تمت دراسة نوع المادة والبوليمر (p) بواسطة قياسات التيار الضوئي. توضح الدراسة أن وجود جزيئات الكوبالت في فيلم البوليمر يحسن من الخصائص الضوئية لهذا الأخير. أظهرت النتائج أيضا أن المواد المركبة التي تم الحصول عليها مستقرة كيميائيا.

الكلمات المفتاحية: البوليمر العضوي الموصل ، معدن الانتقال ، قياس الجهد الدوري ، الطرق الكهروكيميائية ، التيار الضوئي.