

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thèse

Présentée par

M^{lle} Leila LAMIRI

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option :Génie Electrochimique

THEME

**Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques
des films de copolymères issus du : bithiophène et methyl-2furanne**

Soutenue le : 09.11.2017

Devant le Jury composé de:

| | | | |
|---------------------|--------------------------|------------|------------------------|
| Président: | Mr. Salah CHAFAA | Professeur | (U.F.A. Sétif) |
| Directeur de thèse: | Mr. Belkacem NESSARK | Professeur | (U.F.A. Sétif) |
| Examineurs: | Mr. Nacer-eddine DJELALI | Professeur | (Univ. Boumerdas) |
| | Mr. Chabane MOUATS | Professeur | (Univ.M.Constantine 1) |
| | Mr. Cheikh MOKRANI | MCA | (Univ. M'Sila) |
| | Mme. Naima MAOUCH | MCA | (U.F.A. Sétif) |
| Membre Invité : | Mr. Farid HABELHAMES | MCA | (U.F.A. Sétif) |

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thèse

Présentée par

M^{lle} Leila LAMIRI

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option :Génie Electrochimique

THEME

**Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques
des films de copolymères issus du : bithiophène et methyl-2furanne**

Soutenue le : 09.11.2017

Devant le Jury composé de:

| | | | |
|---------------------|--------------------------|------------|------------------------|
| Président: | Mr. Salah CHAFAA | Professeur | (U.F.A. Sétif) |
| Directeur de thèse: | Mr. Belkacem NESSARK | Professeur | (U.F.A. Sétif) |
| Examineurs: | Mr. Nacer-eddine DJELALI | Professeur | (Univ. Boumerdas) |
| | Mr. Chabane MOUATS | Professeur | (Univ.M.Constantine 1) |
| | Mr. Cheikh MOKRANI | MCA | (Univ. M'Sila) |
| | Mme. Naima MAOUCH | MCA | (U.F.A. Sétif) |
| Membre Invité : | Mr. Farid HABELHAMES | MCA | (U.F.A. Sétif) |

Remerciements

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

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, sous la direction du Professeur **Belkacem NESSARK**.*

J'aimerais tout d'abord lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir été l'initiateur de cette thèse et mon directeur de recherche durant toutes ces années et surtout d'avoir eu confiance en mes capacités. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche. Toutes ces qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

*J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur **Salah CHAFAA** pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier aussi Monsieur **Nacer-Eddine DJELLALI**, Professeur à l'Université de Boumerdes, Monsieur **Chabane MOUATS** professeur à l'Université de Constantine-1, **Dr Cheikh MOKRANI**, Maitre de conférences A à l'Université de M'sila, pour avoir bien voulu mobilisé de leurs temps et leurs compétences pour juger ce travail et participer au jury de cette thèse.*

*Je voudrais remercier **Dr Naima MAOUCHE** et **Dr Farid. HABELHAMES**, Maitres de conférences A à l'Université de Sétif-1, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je les prie de croire à ma profonde gratitude.*

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire, enseignants, doctorants, personnels personnel administratif et technique de Département de

Génie des Procédés, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et dont la bonne humeur permanente m'a permis de travailler dans une ambiance agréable tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier la prunelle de mes yeux; mon père et ma mère et toute ma famille pour leur soutien et leurs encouragements.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail

Leila Lamiri

Cette thèse est dédiée à:

Mes très chers parents, que Dieu les garde

Mes sœurs et frères

Tous mes collègues et amis

Tous ceux que j'aime.

| | |
|---|-----------|
| Liste des figures | I |
| Liste des tableaux | V |
| Introduction générale | 1 |
| <u>CHAPITRE I</u> | |
| <u>RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</u> | |
| I. Polymères organiques conducteurs conjugués (POC) | 4 |
| I.1. Historiques et fondements sur les polymères organiques conducteurs | 4 |
| I.2. Types de polymères conducteurs | 5 |
| <i>I.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)</i> | 5 |
| <i>I.2.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)</i> | 6 |
| I.3. Conductivité | 6 |
| I.4. Structure électronique des polymères π conjugués | 8 |
| I.5. Dopage des polymères conducteur | 10 |
| I.6. Mécanisme d'électropolymérisation | 11 |
| II. Polythiophène | 13 |
| II.1. Synthèse de polythiophène | 13 |
| <i>II.1.1. Synthèse chimique</i> | 13 |
| <i>II.1.2. Synthèse électrochimique</i> | 14 |
| - <i>Mécanisme d'électropolymérisation de bithiophène</i> | 15 |
| II.2. Propriétés chimiques et optiques de polythiophène | 17 |
| III. Polyfuranne | 18 |
| III.1. Synthèse de polyfuranne | 19 |
| <i>III.1.1. Synthèse chimique</i> | 19 |
| <i>III.1.2. Synthèse électrochimique</i> | 20 |
| III.2. Propriétés chimiques et optiques de polyfuranne | 22 |
| IV. Généralité sur les copolymères | 23 |
| - <i>Mécanisme de copolymérisation</i> | 25 |
| V. Application des polymères organique conducteurs | 27 |
| Références bibliographiques | 28 |

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

| | |
|--|-----------|
| I. Produits chimiques | 34 |
| II. Cellule électrochimique | 34 |
| III. Techniques expérimentales utilisées | 36 |
| III.1. Technique d'analyse électrochimique | 36 |
| III.1.1. Voltampérométrie cyclique | 36 |
| <i>a) Principe</i> | 36 |
| <i>b) Expression mathématique du courant et du potentiel de pic</i> | 37 |
| <i>c) Critères analytiques</i> | 38 |
| <i>d) Courbe de polarisation</i> | 39 |
| <i>e) Détermination de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation</i> | 40 |
| <i>f) Loi de Tafel</i> | 41 |
| <i>g) Avantages de la voltampérométrie</i> | 41 |
| III.1.2. Spectroscopie d'impédance | 42 |
| <i>a) Principe</i> | 42 |
| <i>b) Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique</i> | 44 |
| <i>c) Etape d'adsorption</i> | 46 |
| <i>d) Avantage de la méthode</i> | 46 |
| III.2. Techniques spectrométriques | 47 |
| III.2.1. Spectroscopie UV-Visible | 47 |
| <i>a) Principe de la technique</i> | 47 |
| <i>b) Avantage de la méthode</i> | 49 |
| III.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR) | 50 |
| <i>a) Principe de la technique</i> | 50 |
| <i>b) Avantage de la méthode</i> | 51 |
| III.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) | 51 |
| III.2.4. Caractérisation électronique | 52 |
| a) Mesures de conductivité | 52 |
| Références bibliographiques | 54 |

Chapitre III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DES FILMS DE COPOLYMERES ISSUS DU BITHIOPHÈNE ET DU MÉTHYLE-2 FURANNE

| | |
|---|-----------|
| <u>I. Copolymérisation de bithiophène avec le méthyle-2 furanne</u> | 56 |
| I.1. Etude du comportement électrochimique du bithiophène: effet de l'ajout du méthyle-2 furanne | 56 |
| I.1.1. <i>Electropolymérisation de bithiophène (BTh)</i> | 56 |
| I.1.2. <i>Effet de l'ajout du méthyle-2furanne (MeFu) sur le comportement électrochimique du BTh</i> | 58 |
| I.1.3. <i>Mécanisme de l'électropolymérisation</i> | 61 |
| I.1.4. <i>Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance</i> | 62 |
| I.1.5. <i>Caractérisation électrique</i> | 63 |
| I.1.6. <i>Caractérisation par spectroscopie UV-Visible</i> | 64 |
| I.1.7. <i>Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)</i> | 65 |
| I.1.8. <i>Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i> | 67 |
| I.1.9. <i>Analyse par énergie dispersive X-ray (EDX)</i> | 68 |
| <u>II. Copolymérisation de méthyle-2 furanne avec le bithiophène</u> | 71 |
| II.1. Etude du comportement électrochimique du méthyle-2 furanne: effet de l'ajout du bithiophène | 71 |
| II.1.1. <i>Electropolymérisation de méthyle-2furanne (MeFu)</i> | 71 |
| II.1.2. <i>Effet de la concentration de bithiophène (BTh) sur le comportement électrochimique de MeFu</i> | 72 |
| II.1.3. <i>Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance</i> | 74 |
| II.1.4. <i>Caractérisation par spectroscopie UV-Visible</i> | 75 |
| II.1.5. <i>Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i> | 77 |
| III. Etude photo électrochimique de copolymère | 78 |
| III.1. Influence de MeFu sur le comportement électrochimique de BTh | 78 |
| III.2. Influence de BTh sur le comportement électrochimique de MeFu | 80 |
| Références bibliographiques | 82 |

Chapitre IV

**ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION DE L'ACIER A304 MODIFIE
PAR DES FILMS DE COPOLYMERES DU BITHIOPHENE ET DU
METHYL-2 FURANNE**

| | |
|--|------------|
| I. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 en milieu sulfurique (H₂SO₄ 1N) et en milieu marin (NaCl 3%) | 84 |
| <i>I.1. Etude voltampérométrique de l'acier A304 en milieu H₂SO₄ 1N et NaCl 3%</i> | 84 |
| <i>I.2. Tracé des courbes de Tafel</i> | 86 |
| <u>II. Protection de l'acier A304 par des films de copolymère</u> | 87 |
| <u>II.1. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère P(BTh+MeFu) en milieu H₂SO₄</u> | 87 |
| <i>II.1.1. Electropolymérisation de BTh sur l'acier A304</i> | 87 |
| <i>II.1.2. Effet de l'ajout du MeFu sur la tenue à la corrosion de l'acier</i> | 88 |
| <i>II.1.3. Protection de l'acier A304 par le copolymère (Tracé des courbes de Tafel)</i> | 89 |
| <i>II.1.4. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance</i> | 92 |
| <u>II.2. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère (MeFu+BTh) en milieu H₂SO₄</u> | 94 |
| <i>II.2.1. Electropolymérisation de MeFu sur l'acier A304</i> | 94 |
| <i>II.2.2. Effet de l'ajout du MeFu sur la tenue à la corrosion de l'acier</i> | 96 |
| <i>II.2.3. Protection de l'acier A304 par le copolymère P(MeFu+BTh) (Tracé des courbe de Tafel)</i> | 97 |
| <i>II.2.4. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance</i> | 99 |
| <u>II.3. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère P(BTh+MeFu) en milieu NaCl 3%</u> | 101 |
| <i>II.3.1. Protection d'acier A304 par le copolymère P(BTh+MeFu) (Tracé des courbes de Tafel)</i> | 101 |
| <i>II.3.2. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance</i> | 102 |

| | |
|--|------------|
| <u>II.4. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère P(MeFu+BTh) en milieu NaCl 3%</u> | 104 |
| <i>II.4.1. Protection de l'acier A304 par le copolymère P(MeFu+BTh)</i> <i>(Tracé des courbes de Tafel)</i> | 104 |
| <i>II.4.2. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance</i> | 106 |
| III. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) | 108 |
| IV. Analyse par l'énergie dispersive X-ray (EDX) | 111 |
| Références bibliographiques | 115 |
| Conclusion générale | 117 |

- Figure I.1.** Principaux polymères organiques conducteurs conjugués
- Figure I.2.** Gamme des conductivités de différents polymères
- Figure I.3.** Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère organique conducteur.
- Figure I.4.** Schéma de bande des matériaux isolants, semi conducteur et conducteur.
- Figure I.5.** Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs.
- Figure I.6.** Mécanisme d'électropolymérisation
- Figure I.7.** Oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3)
- Figure I.8.** Electropolymérisation des dérivés de thiophène par voltampérométrie cyclique à $v=100$ mV/s du 2,2'-bithiophène sur substrat Au 200 synthétisé: (a) dans 0.1M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$ et (b) dans 0.1M $\text{LiClO}_4/\text{acétonitrile}$ pour 5 cycles
- Figure I.9.** Electropolymérisation du 2,2'-bithiophène
- Figure I.10.** Défauts de structure souvent invoqués dans les polyfurannes
- Figure I.11.** Formation du polyfuranne par électroréduction du 2,5 dibromofuranne
- Figure I.12.** Formation de du polyfuranne par oxydation de terfuranne
- Figure I.13.** Structure avec ouverture et fermeture du cycle trouvé dans le polyfuranne
- Figure I.14.** Voltampérométrie cyclique du copolymère (polyfuranne et polythiophène).
- Figure I.15.** Les défauts possibles dans le copolymère cyclé dans : (a) solution d'acétonitrile sec et (b) solution aqueuse
- Figure I. 16.** Possible degradation mechanism of the copolymer cycled in aqueous solution.
- Figure II.1.** Structure moléculaire de a) Bithiophène, b) Méthyle-2 furanne
- Figure II.2.** Voltampérogramme cyclique et ses principales grandeurs.
- Figure II.3.** Représentation schématique d'une courbe densité de courant/potentiel (coordonnées semi-logarithmique) droites de Tafel.
- Figure II.4.** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique
- Figure II. 5.** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.
- Figure II.6.** (a): Circuit équivalent de Randles. (b): Circuit équivalent d'une cellule électrochimique
- Figure II. 7.** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent

Figure II.8. Différents niveaux d'énergie relative de quelques types de transitions électronique dans l'ultraviolet

Figure II.9. Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes.

Figure III.1. Voltampérogrammes cyclique, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant (10^{-2} M) de BTh sur une électrode de platine ($\Phi = 1$ mm) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS à $v = 50$ mV/s.

Figure III.2. Voltampérogrammes cycliques, relatifs à l'analyse du film de PBTh dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

Figure III.3. Effet de la concentration de MeFu sur le comportement électrochimique de BTh dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenu entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques, relatifs à l'analyse du film de copolymère P(BTh+MeFu) dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

Figure III.5. Mécanisme de copolymérisation de (BTh+MeFu).

Figure III.6. Diagrammes d'impédance correspondant aux films de copolymère P(BTh+MeFu) enregistré sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 50 mHz.

Figure III.7. Spectre UV-visible des films de polybithiophène et de copolymère P(BTh+MeFu) obtenus pour différentes concentrations de MeFu, déposées sur ITO.

Figure III.8. Spectres d'absorption IR de PBTh, PMeFu et du copolymère P(BTh+MeFu).

Figure III.9. Photos MEB de : (a, a') PBTh, (b, b') copolymère P(BTh+MeFu) obtenu à partir d'une solution contenant 10^{-2} M de bithiophène + 10^{-2} M de méthyle-2 furanne déposés sur une lame ITO.

Figure III.10. Spectre d'analyse EDX correspondant à la surface du film de PBTh, PMeFu et P(BTh+MeFu)

Figure III.11. Enregistrement successif de voltampérogrammes (5 cycles), relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant (10^{-2} M) de méthyle-2 furanne, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Figure III.12. Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'analyse du film de PMeFu

Figure III.13. Effet de la concentration de BTh sur le comportement électrochimique de MeFu dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M), obtenus entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s

Figure III.14. Analyse du film du P(MeFu+BTh) dans une solution d'électrolyte support à $v = 50$ mV/s

Figure III.15. Diagrammes d'impédance correspondant aux films de P(MeFu+BTh) enregistrés sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 50 mHz.

Figure III. 16. Spectre d'absorption UV-Vis de P(MeFu+ BTh)

Figure III. 17. Photos MEB du film de (a) film de PMeFu. (b,b') un film de copolymère P(MeFu+BTh) obtenu à partir d'une solution contenant 10^{-2} M de MeFu + 10^{-2} M de BTh

Figure III.18. Variation de la densité de courant en fonction du temps de PBTh/ITO et de copolymère P(PBTh+MeFu) dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) à un potentiel de -1000 mV en absence et en présence de la lumière.

Figure III.19. Variation de la densité de courant en fonction du temps de PMeFu/ITO et de copolymère P(MeFu +PBTh) dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) à un potentiel de -1000 mV en absence et en présence de la lumière.

Figure IV.1. Voltampérogrammes cycliques correspond à A304: (a) dans une solution ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1N), (b) dans ($\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ 3%)

Figure IV.2. Courbes de Tafel correspondant à: (a) A304/ H_2SO_4 1N, (b) A304/ NaCl 3%

Figure IV.3. Voltampérogrammes cyclique de bithiophène (10^{-2} M), dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s, $E_T = \text{A304}$ ($\varnothing = 2$ mm)

Figure IV.4. Voltampérogrammes cycliques (superposition des premiers cycles) correspondants à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant BTh (10^{-2} M), obtenus pour différentes concentrations de MeFu ($C = 10^{-4}$, 10^{-3} et 10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage $v = 50$ mV/s.

Figure IV.5. Courbes de Tafel correspondant à l'électrode modifiée P(BTh + MeFu)/A304 immergée dans une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1N.

Figure. IV.6. Diagrammes de Nyquist correspondant aux (a): P(BTh)/A304, (b): P(BTh+MeFu)/A304 en milieu H_2SO_4 obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100

Figure IV.7. Circuit équivalent de P(BTh+MeFu)/A304.

Figure IV.8. Enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques, relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant (10^{-2}M) de MeFu, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Figure IV.9. Voltampérogrammes cycliques (superposition des premiers cycles) correspondants à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant MeFu (10^{-2} M), obtenus

pour différentes concentrations de BTh ($C = 10^{-4}$, 10^{-3} et 10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage $v = 50$ mV/s.

Figure IV.10. Courbes de Tafel correspondant à l'acier A304 modifiée par le P(MeFu+BTh) immergée dans une solution de H_2O/H_2SO_4 1N

Figure IV.11. Diagrammes de Nyquist correspondant au copolymère P(MeFu+BTh) déposé sur l'acier A304 étudié en milieu corrosif

Figure IV.12. Circuit équivalent de P(MeFu+BTh)/A304.

Figure IV.13. Courbes de Tafel correspondant à l'électrode modifiée P(BTh+MeFu)/A304 immergée dans une solution de ($H_2O/NaCl$ 3%).

Figure IV.14. Diagramme de Nyquist relatif à l'électrode modifiée P(BTh+MeFu)/A304 enregistré dans un milieu NaCl 3% sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

Figure IV.15. Courbes de Tafel correspondant à l'électrode modifiée P(MeFu+ BTh)/A304 immergée dans une solution de ($H_2O/NaCl$ 3%).

Figure IV.16. Diagrammes d'impédance relatifs à PBTh/ A304, et P(BTh+MeFu) dans la solution de 3% NaCl.

Figure IV.17. Photos MEB de: (a) A304, (b) PBTh/A304, (c) PMeFu/A304 et (d) copolymère (échelle:10 μ m) (a') A304, (b') PBTh/A304, PMeFu/A304 et (d') copolymère (échelle:1 μ m)

Figure IV.18. Spectre EDX de : A304, PBTh/A304, PMeFu/A304 et copolymère

Figure IV.16. Diagrammes d'impédance relatifs à PBTh/ A304, et P(BTh+MeFu) dans la solution de 3% NaCl.

Figure IV.17. Photos MEB de: (a) A304, (b) PBTh/A304, (c) PMeFu/A304 et (d) copolymère (échelle:10 μ m) (a') A304, (b') PBTh/A304, PMeFu/A304 et (d') copolymère (échelle:1 μ m)

Figure IV.18. Spectre EDX de : A304, PBTh/A304, PMeFu/A304 et copolymère

Tableau I.1. Comparaison des valeurs de conductivité de quelques polybithiophène obtenus par électropolymérisation.

Tableau III.1. Résultats de la mesure de la conductivité de la P(BTh), P(MeFu) et P(BTh+MeFu)

Tableau III.2. Composition chimique des échantillons de PBTh, PMeFu et P(BTh+MeFu)

Tableau IV.1. Valeurs des paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de Tafel correspondant à l'acier A304 modifié par un PBTh et par copolymère P(BTh+MeFu) pour différentes concentrations, immergé dans H₂SO₄ 1N.

Tableau IV.2. Paramètres électriques, relatifs à l'acier A304, PMeFu et P(MeFu+BTh)/A304 films, obtenus pour différentes concentrations de BTh.

Tableau IV. 3. Paramètres électrochimiques correspondants à la corrosion de l'acier A304 modifié par un PBTh et par copolymère P(BTh+MeFu) pour différentes concentrations. .

Tableau IV. 4. Paramètres électrochimiques correspondants à la corrosion de l'acier A304 modifié par le PBTh et par le copolymère P(MeFu+BTh) pour différentes concentrations.

Tableau IV. 5. Composition chimique des échantillons de PBTh et P (BTh+MeFu)

Introduction générale

Introduction générale

L'histoire des polymères conjugués a commencé au début des années 1977 par Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa, cette découverte a été récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2000 [1-3] et elle a ouvert une nouvelle perspective aux polymères conducteurs.

Le polyacétylène est le premier membre de la famille des polymères conducteurs, les lauréats de prix Nobel ont découvert que des films des polyacétylènes pouvaient devenir des conducteurs électriques lorsqu'ils s'oxydent, cette découverte a aussitôt suscité un très vif intérêt de la communauté scientifique. Après le polyacétylène, à partir des années 80 plusieurs polymères conducteurs ont attiré l'attention des chercheurs dont les polyhétérocycles (polyaniline, polypyrrole, polythiophène, polyfuranne etc.).

Ces polymères ont été utilisés dans différents domaines comme matériaux d'électrodes tels que les capteurs électrochimiques, les inhibiteurs de corrosion, les cellules photovoltaïques et la fabrication des composants électriques comme la conception des transistors à effet de champs et diodes électroluminescentes [4-9].

L'attrait pour ces polymères est du à leur excellente stabilité thermique, leur structure régulière, leur haute conductivité électrique (supérieure à 1000 S/cm) [10,11] leur grande transparence dans le domaine du visible [12-17], et pour leurs propriétés électrochimiques et optiques [18].

Les polymères conjugués présentent un inconvénient majeur puisqu'ils sont infusibles et insolubles dans la plupart des solvants à cause de leur forte polarisabilité. Afin de les solubiliser à l'échelle moléculaire, une option consiste à ajouter des substituants volumineux sur les squelettes conjugués de manière à stabiliser stériquement les chaînes en solution, ceci a été réalisé par différents groupes de recherche [19-21].

Parmi ces nombreux polymères organiques conducteurs, le polythiophène et le polyfuranne sont apparus comme de bons modèles pour des études fines intéressantes. Ils constituent en principe de bons candidats pour les applications dans le domaine de l'électrochimie et de l'électronique. Toutefois, l'élucidation de leurs mécanismes d'électropolymérisation et la compréhension de leurs propriétés électroniques, constituent l'objet d'une nouvelle étape de développement technologique.

Ce travail de thèse consiste à développer de nouveaux matériaux composites par voie électrochimique afin d'apporter de nouvelles propriétés et fonctionnalités aux matériaux

élaborés. Nous nous sommes intéressés particulièrement à la synthèse et la caractérisation électrochimique et spectroscopique des copolymères à base de poly (bithiophène+methyl-2furanne), et ce, en vue de les utiliser comme revêtement pour la protection contre la corrosion des aciers. Le manuscrit est composé de quatre chapitres déclinés comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les polymères organiques conducteurs, particulièrement le polybithiophène, et le methyl-2furanne, notamment leur synthèse électrochimique, mécanisme d'électropolymérisation, caractérisation électrochimique et spectroscopique, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications électrochimiques et électroniques

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 UV-visible, mesure de photocourants, le microscopie à balayage électronique (MEB) et l'EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy).

Le quatrième chapitre, est consacré à la caractérisation et à l'application du polybithiophène, poly(methyl-2furanne) et des copolymères issus de ces deux derniers monomères, comme revêtement contre la corrosion de l'acier A304, dans deux milieux corrosives H₂SO₄ 1N et NaCl 3%

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus au de ce travail.

Références bibliographique

- [1] A. G. MacDiarmid, Synth. Met; 125 (2001) 11-22.
- [2] A. J. Heeger, Reviews of Modern Physics; 73 (2001) 681-700.
- [3] A. J. Heeger, Synth. Met; 125 (2002) 23-42.
- [4] C. Guo, P. Li, M. Pei, G. Zhang; Sens. Actuat. B Chem; 221 (2015) 1223–1228
- [5] M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, T. Benhadda; Prog. Org. Coat 49 (2004) 225–228
- [6] H. Sirringhaus, Adv. Mater ; 17 (2005) 2411–2425.

- [7] A. Montali, P. Smith, C. Weder, *Synth. Met*; 97 (1998) 123–126.
- [8] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger; *Adv. Mater.* 18 (2006) 572–576
- [9] P. Morvillo, F. Parenti, R. Diana, C. Fontanesi, A. Mucci, F. Tassinari, L. Schenetti, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*; 104 (2012) 45–52.
- [10] T.A. Bendikov, T.C. Harmon, *Anal. Chim. Acta* ; 551 (2005) 30-36
- [11] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahskog, O. Inganäs, *Polym. J*; 35. (1994) 1347.
- [12] A. Moliton, R.C. Hiorns; *Polym. Int*; 53 (10) (2004) 1397-1412.
- [13] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv. Mater* ; 12 (7) (2000) 481-494.
- [14] F. Jonas, J.T. Morrison, *Synth. Met* ; 85 (1) (1997) 1397-1398.
- [15] G. Heywang, F. Jonas; *Adv. Mater*; 4 (2) (1992) 116-118.
- [16] H.W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater*; 12 (2) (2002) 89.
- [17] T. Kim, J. Kim, Y. Kim, T. Lee, W. Kim, K. S. Suh, *Applied Physics*; 9 (2009) 120-125.
- [18] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, N S. Sariciftci, *Synth. Met*; 101 (1999) 66.
- [19] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc, Chem. Commun* ; (1979) 635.
- [20] D.M. Welsh, L.J. Kloeppner, L. Madrigal, M.R. Pinto, B.C. Thompson, K.S. Schanze, *Macromol*; 35 (2002) 6517.
- [21] J. Roncali, *Chem. Rev.* 97 (1997) 173.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux polymères conducteurs. Nous décrirons les principales propriétés de ces matériaux en nous focalisant plus particulièrement sur l'exemple de thiophène et de furanne qui sont les polymères conducteurs objet de notre étude. Nous présentons plus particulièrement les notions de conjugaison, de synthèse, de dopage et de mise en œuvre de films à base de polymères conducteurs intrinsèques. Chacune de ces caractéristiques sera détaillée dans les deux cas (thiophène et furanne).

I. Polymères organiques conducteurs conjugués (POC)

I.1. Historiques et fondements sur les polymères organiques conducteurs

En 1977, Heeger, [1-3] MacDiarmid, et Shirakawa découvrent la conduction de type métallique dans le polyacétylène (PA) à l'état dopé [4]. 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) [5], le polypyrrole (PPy) [6] et le polythiophène (PTh) [7,8] (Figure I.1).

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 [9], des dispositifs électrochromes [10], ou encore les revêtements antistatiques [11].

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 [12]. L'intérêt accru des semi-conducteurs organiques est lié aux applications dans les domaines de l'affichage (diodes électroluminescentes) [13] de l'éclairage basse tension

(émission de lumière blanche) [14], de la microélectronique (transistors à effet de champ) [15] ou encore de la conversion de l'énergie solaire (cellules photovoltaïques) [16].

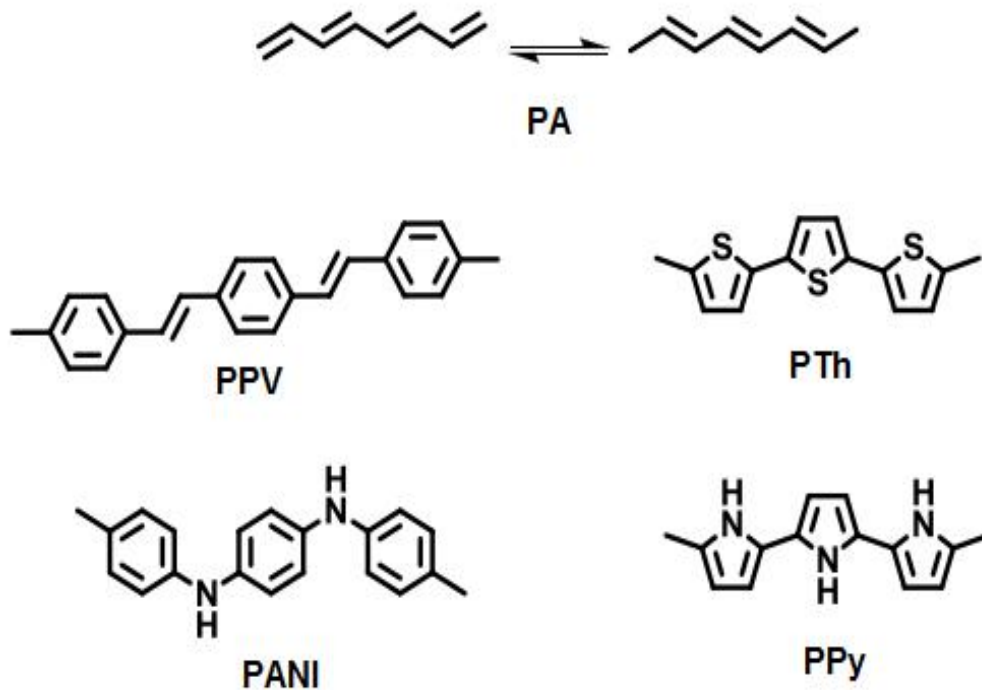


Figure I.1. Principaux polymères organiques conducteurs conjugués

I.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.

I.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} [17,18].

I.2.1. 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 [19].

I.3. Conductivité

La conductivité électrique, exprimée en S.cm^{-1} , traduit la facilité avec laquelle le courant électrique peut traverser un matériau. Selon leur conductivité, les matériaux peuvent être classés en trois catégories, les matériaux conducteurs (métaux), semi-conducteurs ou isolants (figure I.2). Les isolants ont une conductivité inférieure à $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Les métaux ont une conductivité supérieure à 10 S.cm^{-1} et les semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire [20]. Les polymères conducteurs ont une conductivité qui peut varier, selon la nature du polymère, de 10^{-15} à 10^5 S.cm^{-1} [21].

De nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer les conductivités de films polymères, dérivés de polythiophènes [23,24]. La conversion lumière-courant offre un potentiel intéressant pour des applications au niveau de cellules photovoltaïques [21, 25]. Jusqu'à présent, la conversion lumière-courant est assurée par le biais de la production et du transport de charges électriques positives et négatives dans des matériaux semi-conducteurs, les plaques de silicium.

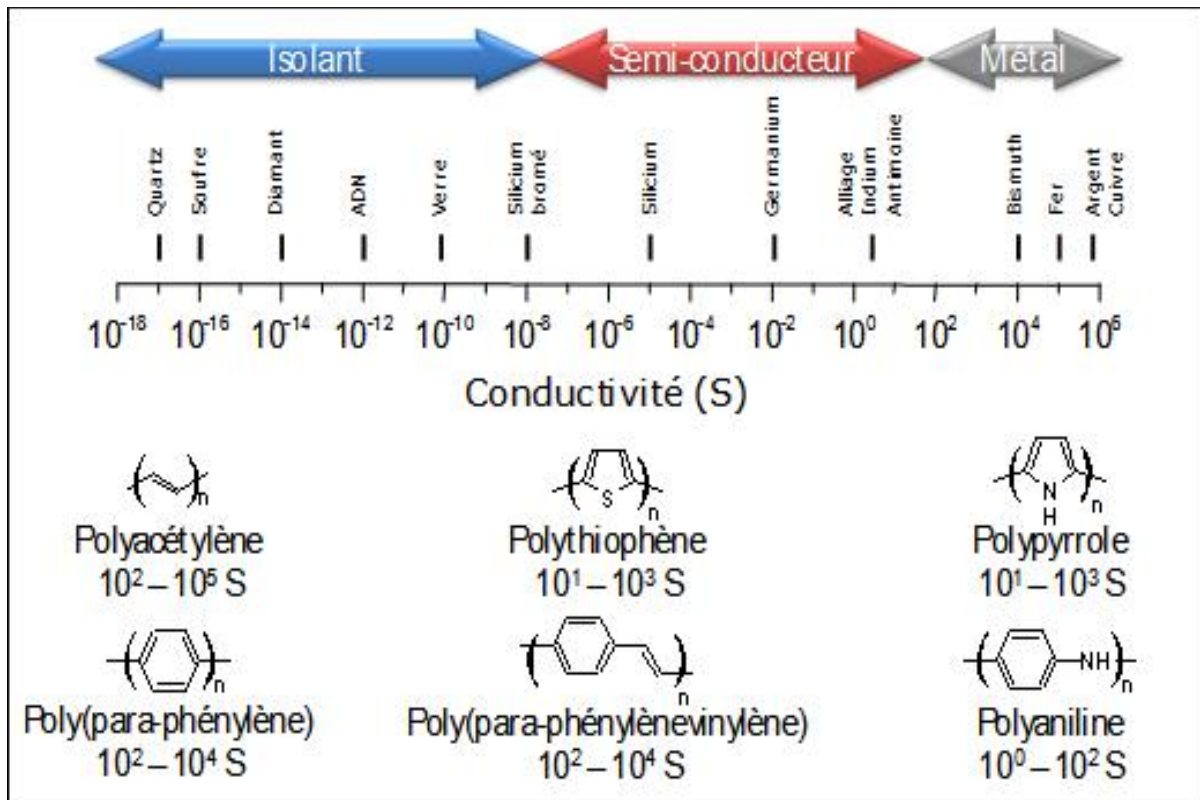


Figure I.2. Gamme des conductivités de différents polymères [22].

Le principe des cellules photovoltaïques repose sur les propriétés semi-conductrices du matériau mais aussi sur son dopage. Ainsi, les dopants utilisés pour les plaques de silicium sont le bore et le phosphore. Ces dopants créent donc des paires d'électron-trou. Ces paires vont ensuite migrer à l'interface des deux matériaux donneur (silicium dopé par le phosphore) et accepteur (silicium dopé par le bore). Puis l'électron se dissocie du trou et chacun est transporté vers son électrode respective. Lors de la réalisation d'une cellule photovoltaïque organique, les photons sont adsorbés par le polymère ; des paires d'électron-trou sont donc créées.

Cependant ils ont encore une durée de vie limitée et une mobilité réduite dans la matrice polymère. Il est possible de dissocier ces paires d'électron-trou en assurant le transport des trous vers une anode (ITO par exemple) et le transport des électrons vers une cathode (aluminium par exemple). Il y a beaucoup d'avantages à remplacer le silicium par des films polythiophènes ; ils sont moins onéreux à la fabrication. En plus, de leurs propriétés conductrices intéressantes, ils sont dégradables après usage, ce qui rentre dans le

cadre du développement durable. Ce sont également des produits souples et donc adaptables sur tout type de géométrie de support telle qu'une architecture ronde.

I.4. Structure électronique des polymères π conjugués

La structure électronique des polymères -conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande, le polyacétylène peut servir d'exemple comme illustré sur la Figure I.3. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaire de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire.

Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire -conjuguée considérée.

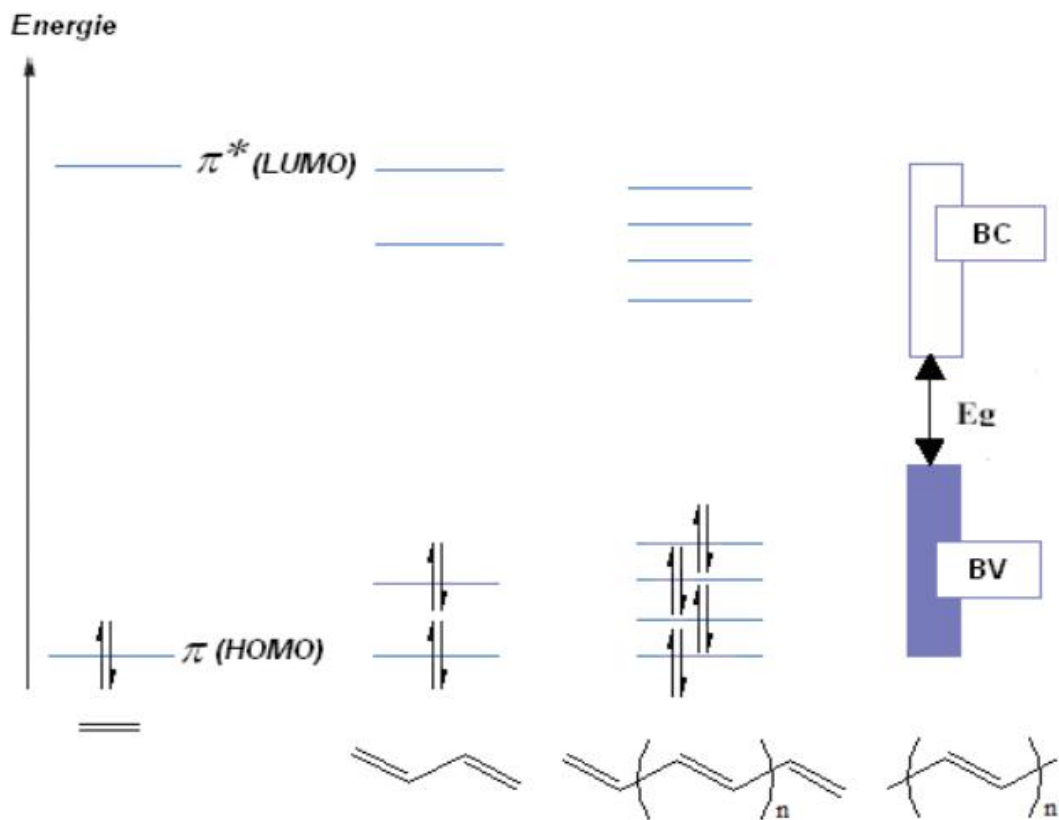


Figure I.3. Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I.4). En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

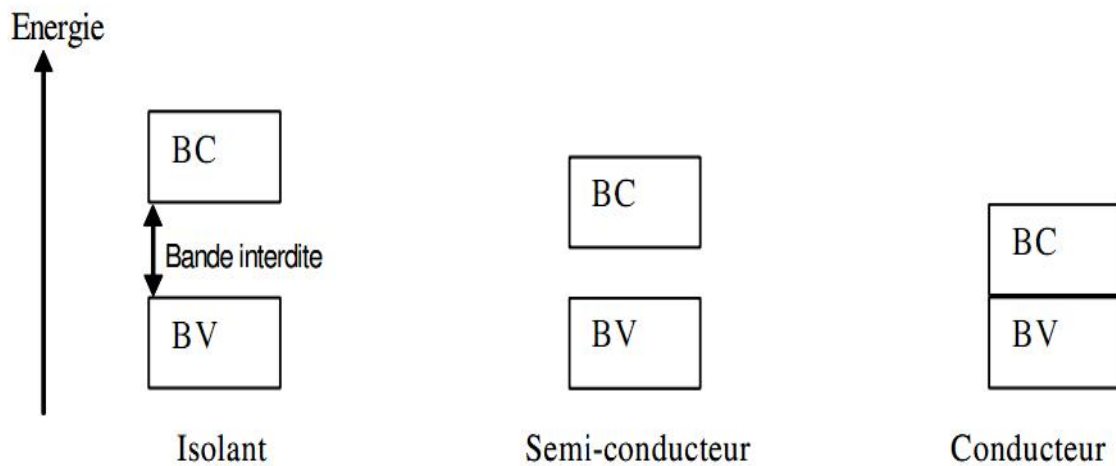


Figure I.4. Schéma de bande des matériaux isolants, semi conducteur et conducteur.

I.5. Dopage des polymères conducteur

Dans le cas des systèmes polyaromatiques comme le polythiophène, le dopage p correspond à une oxydation et conduit à la formation d'un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs thiophènes qui adoptent une structure quinoïde. La déformation géométrique induite crée deux niveaux d'énergie dans la bande interdite, l'un liant, l'autre anti-liant [26]. A plus fort taux de dopage, les radicaux cations se combinent pour former des dications (Figure. I.5)

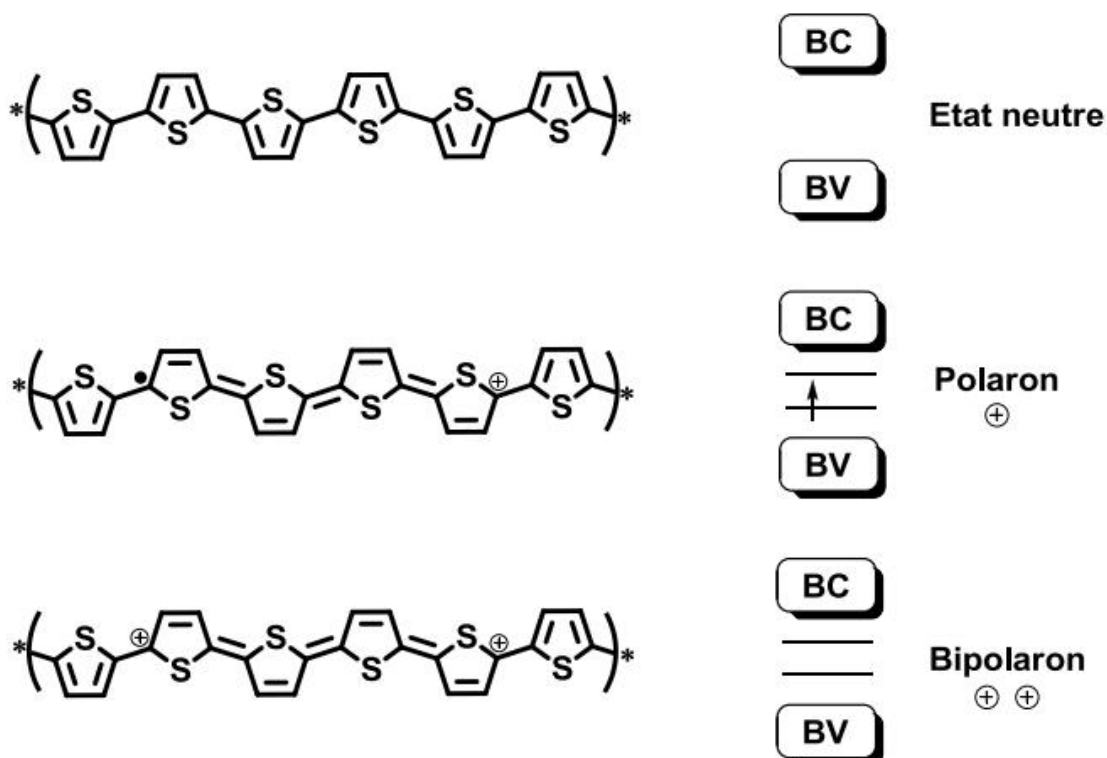


Figure I.5. Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs.

I.6. Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme d'électropolymérisation, et en particulier l'initiation du processus n'a pas été encore complètement expliqués. La seule certitude réside dans la toute première étape, le monomère neutre est oxydé en un radical cationique. Par analogie avec ce qui est connu depuis longtemps sur les réactions de couplage des radicaux cationiques dans les composés aromatiques [27], Diaz et al. [28] ont suggéré que lors de la polymérisation du pyrrole, les monomères se dimérisent par couplage de deux radicaux après oxydation à l'électrode, et que les protons sont éliminés du dihydrodimère doublement chargé, conduisant aux espèces neutres. Comme le dimère est plus facilement oxydable que le monomère, dans ces conditions expérimentales, il est immédiatement réoxydé en cation. L'allongement de la chaîne s'effectue par l'addition de nouveaux cations de monomères du pyrrole, comme dans le cas des oligomères chargés, suivie par l'élimination d'un autre proton et l'oxydation de l'unité oligomère en un cation, selon le schéma de la Figure I.6.

Plusieurs études [29-31] ont proposé un mécanisme d'électropolymérisation basé sur un couplage radical cation-radical cationique ou un couplage radical cation-monomère neutre qui produit un dihydrodimère neutre et l'allongement de la chaîne s'effectue par l'ajout d'autre substrat radical cation ou monomère neutre pour former un polymère organique conducteur. Dans la terminologie des mécanismes de réactions électrochimiques, ce processus de propagation de la chaîne correspond à une réaction en cascade ECEC ou ECCE (E : réaction électrochimique, C : réaction chimique).

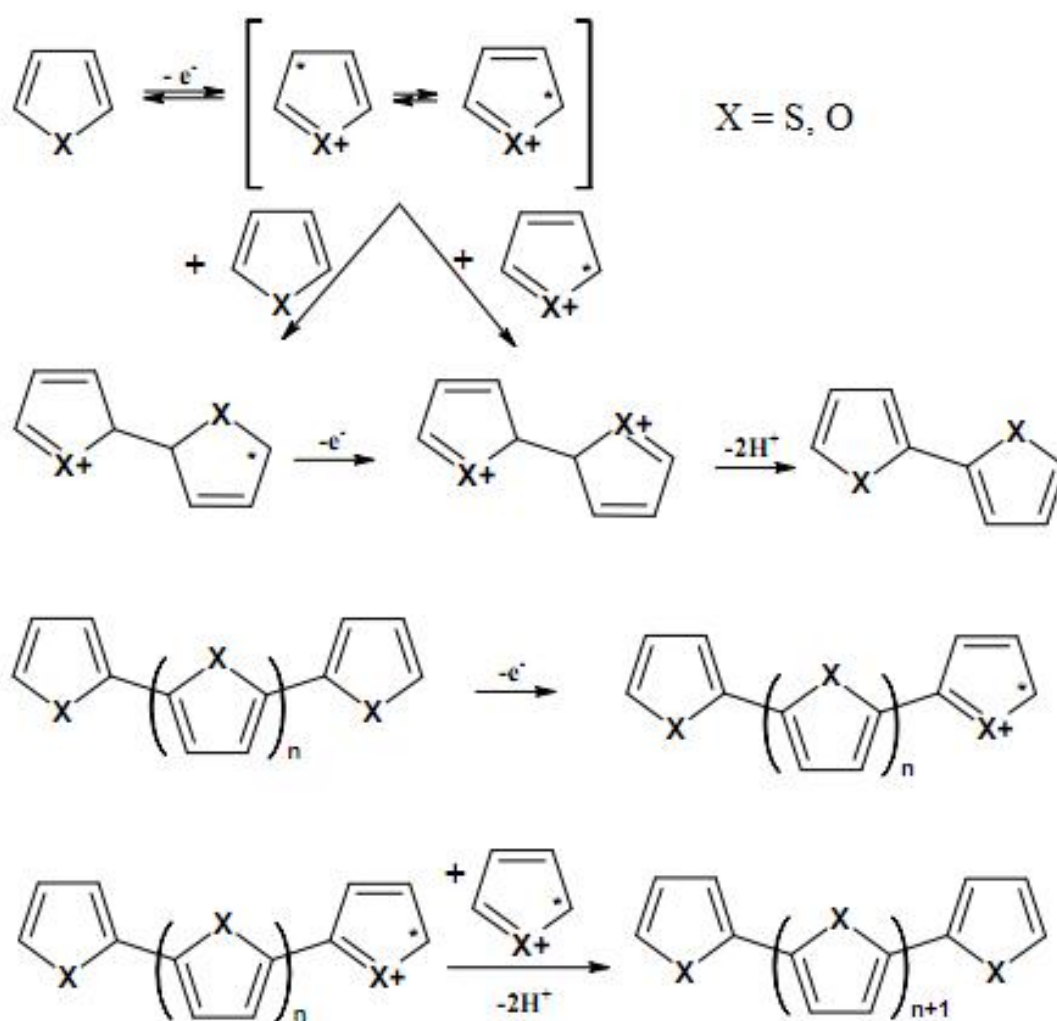


Figure I.6. Mécanisme d'électropolymérisation [32].

II. Polythiophène

Le polythiophène et ses dérivés se sont progressivement imposés au sein des polymères conjugués grâce à une combinaison unique de propriétés, une bonne conductivité à l'état dopé, une bonne stabilité et les nombreuses possibilités de fonctionnalisation [33].

Les polythiophènes comme les autres matériaux polymères possèdent des propriétés physiques et structurales qui dépendent fortement de la méthode de synthèse, le polythiophène soluble, ce qui en fait le premier polymère conjugué hétérocyclique soluble et donc pouvant être mis en forme ; cette étape, décisive pour les applications technologiques. En raison de leur grande versatilité structurale, les dérivés du thiophène font l'objet depuis plus de trente ans d'une attention particulière et de nombreuses revues leurs ont été consacrées [34-36]. Les travaux impliquant des polymères ou oligomères à base de thiophène ont suivi l'évolution des recherches sur les systèmes conjugués que ce soit pour le développement des polymères conducteurs [37] dès les années 1970 ou plus récemment pour l'électronique moléculaire et l'électronique organique avec la conception de semi-conducteurs organiques [38].

II.1. Synthèse de polythiophène

II.1.1. Synthèse chimique

Le polythiophène peut être synthétisé chimiquement [39] ou électrochimiquement à partir du thiophène [40,41]. La voie chimique permet l'obtention d'oligomères de structure définie mais jusqu'à ce jour, les polythiophènes possédant les plus hauts degrés de conjugaison et les meilleures conductivités ont été obtenus par polymérisation électrochimique. Les polythiophènes sont obtenus par oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère ou par polycondensation chimique, le plus souvent à partir de dérivés bromés du thiophène, La méthode la plus facile à mettre en œuvre est l'oxydation chimique qui permet d'obtenir des polymères en grande quantité.

L'oxydant le plus couramment utilisé est le chlorure ferrique FeCl_3 (Figure I.7) [42,43]. Le polymère obtenu à l'état dopé est poly dispersé et les systèmes conjugués de longueurs différentes devront être séparés, après réduction, par extraction solide-liquide à l'aide de différents solvants.

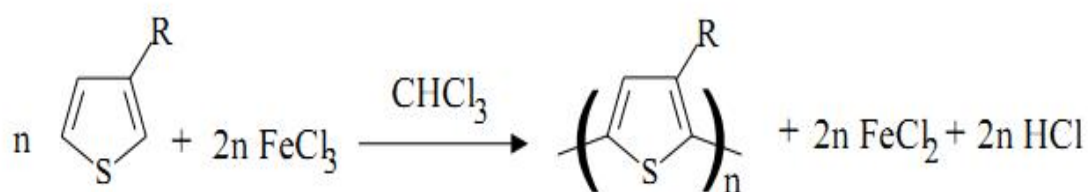


Figure I.7. Oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3)

La réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant rigoureusement anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible [44,45]. Les principaux solvants utilisés sont le tétrachlorométhane, le chloroforme, le dichlorométhane [46-48].

La réaction nécessite de FeCl_3 solide. Les solvants dans lequel il est totalement dissous ne permettent pas la polymérisation. Une étude de Niemi et al. [49], montre que la partie soluble du FeCl_3 (0,1 M dans le CHCl_3) se trouve sous forme de dimères. Cette conformation inhibe le caractère acide de Lewis du FeCl_3 et le rend inerte chimiquement.

II.1.2. Synthèse électrochimique

Plusieurs travaux de recherche ont porté sur la polymérisation électrochimique du thiophène. Ces travaux ont pu montrer que certains paramètres expérimentaux influents sur le rendement en polymère, sur sa conductivité et sur l'adhérence à la surface de l'électrode.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode qui permet le passage du courant. La Figure. I.8 montre les voltampérogrammes cycliques d'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène sur un substrat d'or.

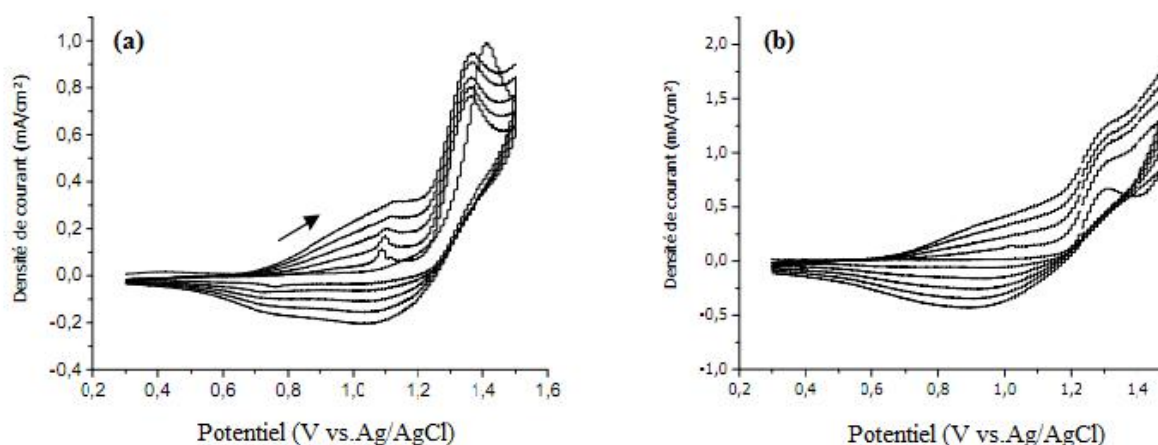


Figure I.8. Electropolymérisation des dérivés de thiophène par voltampérométrie cyclique à $v=100$ mV/s du 2,2'-bithiophène sur substrat Au 200 synthétisé: (a) dans 0.1M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$ et (b) dans 0.1M $\text{LiClO}_4/\text{acétonitrile}$ pour 5 cycles [50].

- *Mécanisme d'électropolymérisation de bithiophène*

Le mécanisme d'oxydation, décrit (figure I.9) dans le cas du 2,2'-bithiophène comprend la formation du radical cation issu du monomère en solution auquel a été arraché un électron [51]. Le radical cation va réagir avec un deuxième radical cation se trouvant à l'interface électrode/solution afin de former un dimère en éliminant deux protons. Au potentiel d'oxydation, les monomères, dimères et autres oligomères formés sur l'électrode de travail s'oxydent et réagissent avec les monomères oxydés encore présents en solution pour former un film électropolymérisé sur la surface.

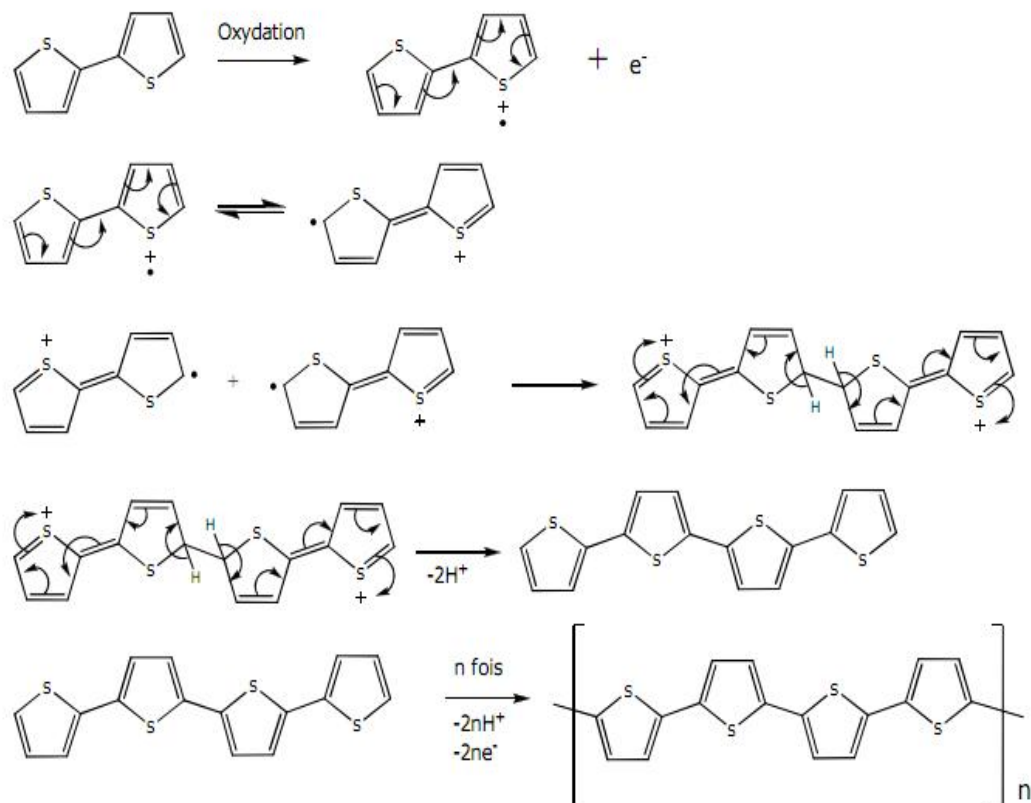


Figure I.9. Electropolymérisation du 2,2'-bithiophène [51].

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la polymérisation électrochimique du thiophène et de ses dérivés. Cette technique consiste à déposer par oxydation (polymérisation anodique) [52] ou par réduction (polymérisation cathodique) [53] du monomère, un film de polymère à la surface d'un métal noble et inerte tel que le platine et l'or, ou sur un semi-conducteur comme l'ITO.

L'électrosynthèse du polythiophène et de ses dérivés ont été réalisées dans des solvants organiques, anhydres, de caractère acide et en présence de sels de fond [54,55]. Contrairement au pyrrole, le thiophène et la plupart de ses dérivés tels que le 3-méthylthiophène ne sont pas solubles en milieu aqueux et restent difficiles à polymériser par voie électrochimique du fait de leurs potentiels d'oxydation très supérieurs à celui de l'eau.

II.2. Propriétés chimiques et optiques de polythiophène

Le bithiophène synthétisé par Demanze et al [56], en 1995 est un des premiers à avoir été décrit. Le polymère obtenu par électropolymérisation présente un potentiel d'oxydation inférieur au polybithiophène non substitué, les polybithiophènes possédant les plus hauts degrés de conjugaison et les meilleures conductivités ont été obtenus par polymérisation électrochimique. L'inconvénient majeur de cette méthode est la formation possible de liaisons α - β' qui diminuent la longueur de conjugaison effective et perturbent la planéité de la structure. En raison de sa rigidité, le polybithiophène non substitué est insoluble et infusible, ce qui rend difficile son analyse par des méthodes analytiques classiques.

Pour améliorer les propriétés des polybithiophène et donc augmenter la régularité de la structure, de nombreuses équipes ont préféré polymériser des oligomères de thiophène plutôt que le thiophène lui-même mais compte tenu de leur potentiel d'oxydation plus élevé, l'électropolymérisation ne conduit pas toujours à des matériaux plus conjugués et plus conducteurs (tableau I.1).

Tableau I.1. Comparaison des valeurs de conductivité de quelques polybithiophène obtenus par électropolymérisation.

| Monomère (concentration en M) | Solvant | Electrolyte | Conditions électriques | Conductivité (S/cm) |
|--|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Bithiophène ⁴⁶ (0,1) | MeCN | HSO ₄ ⁻ | 1,17 V/SCE | 0,1 |
| Bithiophène ⁴⁷ (0,1) | MeCN | LiClO ₄ | 2 mA/cm ² | 2,8 |
| Bithiophène ⁴⁷ (0,1) | PhNO ₂ | Bu ₄ NClO ₄ | 2 mA/cm ² | 2.10 ⁻² |
| Terthiophène ⁴⁷ (0,066) | MeCN | LiClO ₄ | 2 mA/cm ² | 2.10 ⁻² |
| Terthiophène ⁴⁷ (0,066) | PhNO ₂ | Bu ₄ NClO ₄ | 2 mA/cm ² | 5.10 ⁻³ |

Le polythiophène est généralement un semi-conducteur organique de type p qui peuvent présenter une conductivité de type métallique [57]. Récemment, Bongini et al. [58]

ont synthétisé un conducteur de type n en introduisant dans le polythiophène des unités S,S dioxidethiophène ; le matériau obtenu est alors plus facilement réduit qu'oxydé.

L'ensemble de ces propriétés électrochimiques et électroniques en milieu aqueux et organique ont été mises à profit lors de l'utilisation des polythiophènes comme matériaux d'électrodes dans des applications électrochimiques et électroniques. La polymérisation de monomère a été effectuée sur des électrodes métalliques : platine, ITO, aciers inoxydables et sur des poudres d'oxydes de manganèse ou autres pour tester les performances de ces matériaux d'électrodes dans les diverses applications.

L'étude a été menée essentiellement par voltampérométrie cyclique, méthodes d'impédance, FTIR et UV-visible. Pour leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion, ces polymères ont été électrodéposés sur des aciers A304 ou A316 pour tester la résistance à la corrosion de ces aciers. Dans le cas de leur utilisation comme matériaux, d'électrodes des tests de charge/décharge ont été effectués pour déterminer la capacité des générateurs.

II. Polyfuranne

Les hétérocycles aromatiques pentagonaux contiennent un hétéroatome S, NH, O. Cette famille est constituée également du thiophène, du pyrrole, et furanne. Tous ces hétérocycles possèdent un caractère plus ou moins aromatique provenant de la délocalisation d'un sextet d'électrons π dont deux proviennent d'hétéroatome. Par comparaison au thiophène ($E_r = 120 \text{ kJ. mol}^{-1}$) et au pyrrole ($E_r = 100 \text{ kJ. mol}^{-1}$), le furanne avec une énergie de résonance ($E_r = 65 \text{ kJ. mol}^{-1}$) possède le plus faible caractère aromatique [59]. Ceci lui confère un caractère de diène plus important comme démontré par sa bonne réactivité dans les réactions de Diels-Alder [60] mais également une plus grande fragilité du cycle qui s'ouvre assez facilement en milieu acide ou par photo-oxydation en présence de dioxygène [61].

Pour remédier à l'instabilité du polyacétylène d'autres systèmes conjugués plus stables à base de cycles aromatiques ont été développés. Cependant l'insertion de systèmes fortement aromatique comme le benzène aura tendance à limiter la délocalisation des électrons π le long du système conjugué. Les hétérocycles aromatiques avec un caractère aromatique inférieur à celui du benzène représentent un bon compromis entre des propriétés électroniques pertinentes pour le développement de conducteurs ou semi-conducteurs organiques et une bonne stabilité [62] La moindre aromaticité du furanne par rapport au thiophène et au pyrrole devrait également permettre une meilleure délocalisation des électrons π .

Concernant le polyfuranne, une revue de Gonzales Tejera et al [63] compare les propriétés structurales et physiques des polymères obtenus selon divers protocoles tandis que Gandini et Belgacem [64]. Dans une revue volumineuse consacrée au furane dans les polymères donnent quelques exemples de polymères conjugués contenant le cycle furanne.

III.1. Synthèse de polyfuranne

III.1.1. Synthèse chimique

Les méthodes chimiques pour polymériser le monomère de furanne tenant compte du fait que les itinéraires électrochimiques ont généralement plus d'avantages [65]. Plusieurs d'auteurs ont décrit la polymérisation chimique du furanne par l'utilisation des catalyseurs acides [66-69]. Le polyfuranne a été également copolymérisé chimiquement avec des monomères électron-déficients, tels que l'anhydride maléique, par une polymérisation radicalaire [70].

Armour et al. [39] étaient les premiers ayant publié des données électriques spécifiques de conductibilité pour le polyfuranne synthétisé chimiquement et le catalyseur utilisé était l'acide trichloracétique (Cl_3CCOOH). Ce catalyseur a été également utilisé par Lamb et al. [71] en vue de déterminer les structures des oligomères et des polymères obtenus à partir du furanne.

La polymérisation par oxydation cationique de furanne avec des catalyseurs l'acide de Lewis dans des conditions modérées est une autre méthode chimique qui a été utilisé pour obtenir le PFu. Les catalyseurs utilisés ont inclus FeCl_3 [72] et MoCl_5 [73], qui ont été utilisé dans le chloroforme anhydre, la dioxine ou CH_3NO_2 , ordonnés ou dans la combinaison avec CH_2Cl_2 [74]. Une méthode d'intercalation a été également appliquée pour obtenir le polyfuranne [75].

Le furanne, le terfuranne, et le tetrafuranne étaient les monomères utilisés pour l'intercalation en oxychlorure de fer (FeOCl), PFu/ FeOCl . Dans le cas du furanne et du tetrafuranne, le processus d'intercalation n'a pas été complètement réalisé, tandis que le terfuranne a lentement réagi avec FeOCl .

III.1.2. Synthèse électrochimique

Les méthodes électrochimiques ont été appliquées pour polymériser plusieurs monomères, tels que le pyrrole, l'aniline, etc... Des processus d'électropolymérisation peuvent être suivis par la voltampérométrie cyclique (cyclage), à un potentiel constant (potentiostatique), à une densité de courant constante (galvanostatique), ou par coulométrie, la chronopotentiométrie ou la chronoampérométrie.

La première tentative d'obtention du polyfuranne par électropolymérisation a été publiée en 1982 par Tourillon et Garnier [8]. La qualité du matériau était relativement décevante même si une conductivité électrique d'une dizaine de S/cm était annoncée pour l'état oxydé. Rapidement plusieurs publications sont parues sans réellement démontrer la formation d'un polymère conjugué bien caractérisé. Les différents essais faisaient varier la nature du sel de fond, du solvant utilisé anhydre ou en présence d'eau, et des électrodes. Tous ces différents protocoles expérimentaux sont rassemblés dans la revue de Gonzales-Tereja et al. [63]. D'une façon générale, l'électropolymérisation du furane nécessite de travailler à des potentiels assez élevés compris entre 1,8 et 2,5 V/ECS pour observer la formation d'un film de polymère. Le polymère croît directement sur l'électrode selon le mécanisme ECC qui a été décrit précédemment sur la Figure I.6. Des problèmes de suroxydation des noyaux furanniques avec formation de différents défauts de structure (Figure I.10) conduisant à une rupture de la conjugaison sont souvent invoqués pour justifier les faibles performances des matériaux obtenus [76].

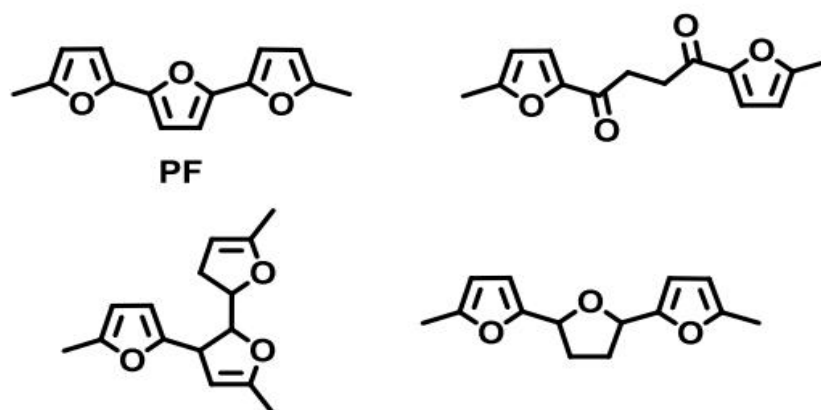


Figure I.10. Défauts de structure souvent invoqués dans le polyfuranne

Zotti et al [77] ont également décrit la formation du polyfurane par électroréduction du 2,5-dibromofuranne en présence de deux équivalents de $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$ (Figure I.11). Dans la référence [78], le terfuranne a été utilisé comme monomère parce que on peut considérer le potentiel d'oxydation est bas ($\approx 1,5$ V) comparé à celui du furanne lui-même. Aucun dépôt bien défini n'a été obtenu à partir du furanne, méthyle-2furanne, et du 2,5-diméthylfuranne dans acétonitrile contenant le Bu_4NClO_4 par la voltamétrie cyclique sur une électrode de platine [79].

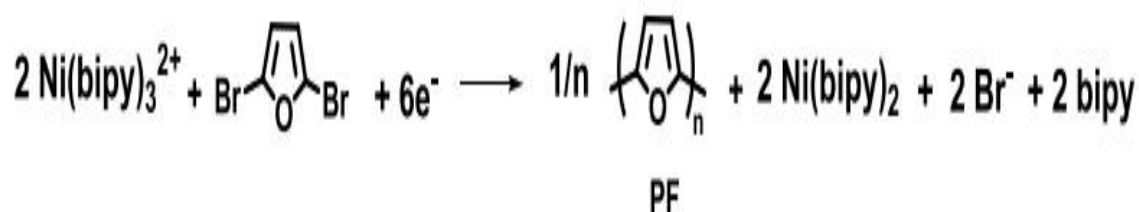


Figure I.11. Formation de polyfuranne par électroréduction du 2,5 dibromofuranne [79].

La nature de l'électrode de travail est d'une grande importance parce que le procédé de polymérisation oxydative doit être séparé du potentiel d'oxydation du métal. Pour cette raison, le platine et l'or ont été le plus fréquemment utilisés, mais une variété d'autres matériaux et composés, tels que, l'argent, et l'oxyde de plomb [80], l'acier inoxydable [81], oxyde de titane [82], ITO [83], et verre conducteur [84] ont été également utilisés dans la production électrochimique de PFu.

Pour résoudre le problème lié à la suroxydation du furanne, Glenis et al. [78], En 1993 ont utilisé le terfuranne comme monomère. En opérant à un potentiel de 0,75 V/ECS, des films de bonnes qualités ont été obtenus (Figure I.12). Cependant les polymères présentaient toujours une certaine instabilité due à des ouvertures de cycles en particulier à l'état dopé. La réponse électrochimique du film de polyfuranne ainsi obtenu montre une vague d'oxydation bien définie avec un potentiel d'oxydation à 0,34 V/ECS. Le polymère a une couleur orange avec une bande d'absorption à 468 nm et un gap de 2,35 eV compris entre celui du polythiophène (2,0 eV) et du polypyrrole (3,2 eV). A l'état oxydé, il présente deux bandes d'absorption à 775 nm et 2200 nm attribuées à la formation d'un bipolaron.

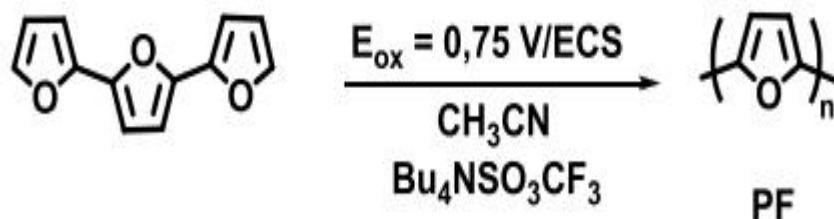


Figure I.12. Formation du polyfuranne par oxydation de terfuranne [78]

L'électropolymérisation d'oligofurannes contenant quatre à sept cycles des furannes a récemment été rapportée par Bendikov et al [85]. Cependant aucune étude complète des films n'est reportée. Seul un voltammogramme d'un polymère montrant une vague d'oxydation réversible avec un pic vers 0,7 V/ECS est présenté.

III.2. Propriétés chimiques et optiques de polyfuranne

Les méthodes de synthèses électrochimiques de polyfuranne conduisent à unpolymère sous forme de poudres très fines dont les couleurs varient du jaune à l'état non dopé [80] au vert [78], bleu foncé [86], et enfin au noir (état dopé) [87,88], selon l'anion dopant et le potentiel d'électropolymérisation.

Les spectroscopies de vibration (infrarouge et Raman) permettent d'effectuer des analyses structurales de polyfuranne [8, 39, 71,80]. Elles permettent d'apprécier la régularité du polymère ainsi que sa masse moyenne en mesurant la différence d'aire sous les pics de vibration de déformation hors du plan. Zotti et al. [77] ont constaté que le polymère pourvu de défauts structuraux (couplages 2,4) possède des liaisons C-H.

Par ailleurs, lorsqu'elles sont utilisées in situ, ces techniques permettent de suivre les changements structuraux qui interviennent lors du dopage des polymères : la délocalisation des porteurs de charges ainsi que leur type (polarons, bipolarons) pouvant ainsi être observés par le décalage des fréquences de vibration des liaisons C=C et C-C [71].

Les propriétés optiques des polymères conjugués sont généralement caractérisées par une large bande d'absorption due au désordre énergétique intrinsèque dans ces polymères. L'augmentation d'absorption d'une longueur d'onde signifie une plus grande distribution des liaisons de conjugaison dans les polymères [77]. Wan et al. [86] constate que dans le polyfuranne neutre la bande interdite (gap) est à environ 2,07 eV, plus petite que celle calculée (6,5 eV). Oshawa et al. [84] ont étudié les spectres d'absorption de PFu dans leurs états dopés et non dopés. La bande interdite du PFu à l'état non dopé est de 2,7 eV. Cette étude a montré que le dopage génère des porteurs de charge libre avec des rotations reliés à l'augmentation de la conductivité. McConnell et al. [89] ont analysé le spectre d'UV-Vis de PFu et ont trouvé une large bande d'absorption maximale attribué à la transition π - π^* .

Les analyses de spectroscopie de photoélectron des rayons x (XPS) de polyfuranne [90] ont suggéré la présence du groupement cétonique (C=O), en plus de l'oxygène de furanne, et une présence insignifiante de l'halogène. Les données XPS ont indiqué que des quantités mineures d'iode avaient été incorporées dans le polymère. Ces données ont confirmé la formation de produit d'ouverture de cycle de se composer de polymère (Figure I.13).

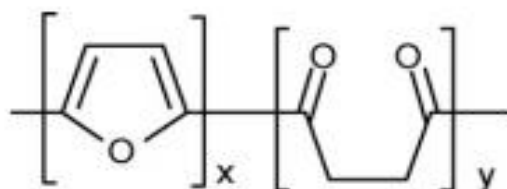


Figure I.13. Structure avec ouverture et fermeture du cycle trouvé dans le polyfuranne [90]

IV. Généralité sur les copolymères

La copolymérisation est une méthode importante pour modifier les propriétés de différents polymères, la synthèse de copolymères constitue un bon moyen pour moduler les propriétés (propriétés optiques, propriétés électrochimiques, mobilité des charges, stabilité chimique et thermique...), en jouant sur la nature des monomères, leur composition et la structure des polymères résultant (aléatoire, alterné, bloc...) [91]

Li et al. [92]. Ont réalisé avec succès la copolymérisation de butyl-3thiophène et bromo-3thiophène (lumineux) sur les électrodes d'acier inoxydable.

Les copolymères du pyrrole avec le bithiophène [93], thiophène avec furanne [94,95], le thiophène avec pyrrole [96], thiophène avec fluorine [97] thiophène avec benzantrone [98] et le thiophène avec benzothiophène [99], ont été préparés par oxydation électrochimique à partir des mélanges de deux monomères. L'oxydation électrochimique des monomères mélangés produit avec succès le copolymère correspondant. Ceci est dû au fait que les potentiels d'oxydation des monomères utilisés sont proches les uns des autres.

La copolymérisation électrochimique du furanne et du méthyl-3thiophène, à différents potentiels de polymérisation, a été effectuée par Li et al. [92]. Ils ont utilisé la spectroscopie infrarouge pour confirmer que les unités méthyl-3thiophène avaient été incorporées à la chaîne de copolymère et que la quantité de ces unités incorporées augmente avec le potentiel de d'oxydation imposé. La qualité du PFu déposé a été améliorée et l'ouverture de cycle a été réduite au minimum par l'introduction d'un peu de pyrrole ou de thiophène dans la matrice de polymère.

F. Alakhras et al. [94] ont rapporté que la copolymérisation électrochimique du furanne et du thiophène a été réalisée avec succès dans un système binaire de solvant composé d'étheréthylique. La voltampérométrie cyclique du copolymère montre les propriétés électrochimiques intermédiaires entre le polyfuranne (Figure I.14).

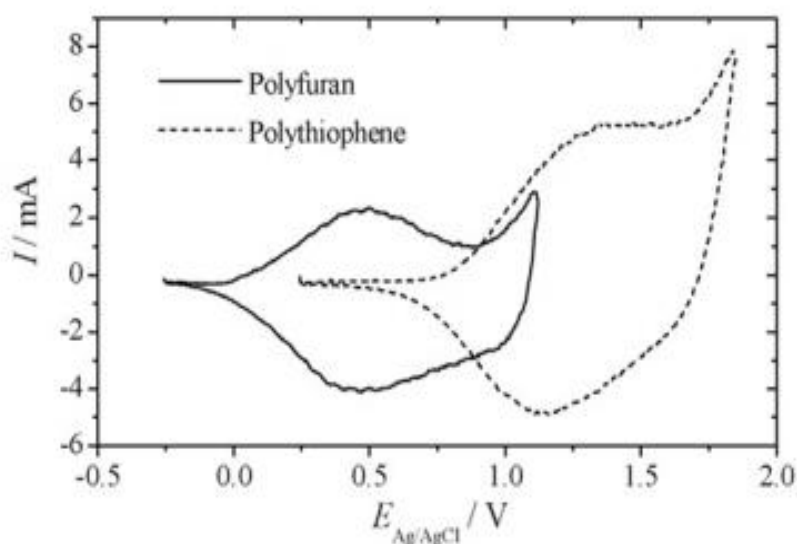


Figure I.14. Voltampérométrie cyclique du copolymère (polyfuranne et polythiophène) [94]

Les copolymères de furanne-thiophène montrent une stabilité assez bonne de l'activité redox dans les solvants organiques [94], le polyfuranne à un gap relativement grand de 2,35 eV [78], comparé à celui du polythiophène qui est de 2,0 eV [100], et celui du polyacétylène qui est quant à lui de 1,48eV [101].

- Mécanisme de copolymerisation

Il peut y avoir deux mécanismes de dégradation du copolymère : réticulation et attaque par espèce nucléophile, telle que les molécules d'eau [75]. Dans la solution d'acétonitrile sec (l'acétonitrile est un milieu faiblement nucléophile) la dégradation sur oxydante du copolymère provoquée par le mécanisme de réticulation qui règne au-dessus du mécanisme nucléophile et qui résulte principalement des structures saturées de C-H. Dans la solution humide d'acétonitrile, la dégradation sur oxydante par le mécanisme nucléophile a lieu également en raison de la propriété nucléophile extrêmement forte des molécules d'eau, ayant pour résultat la structure de cétone. Les sous-produits possibles de ces processus de dégradation peuvent être décrits comme montré dans la figure I.15 (A et B)

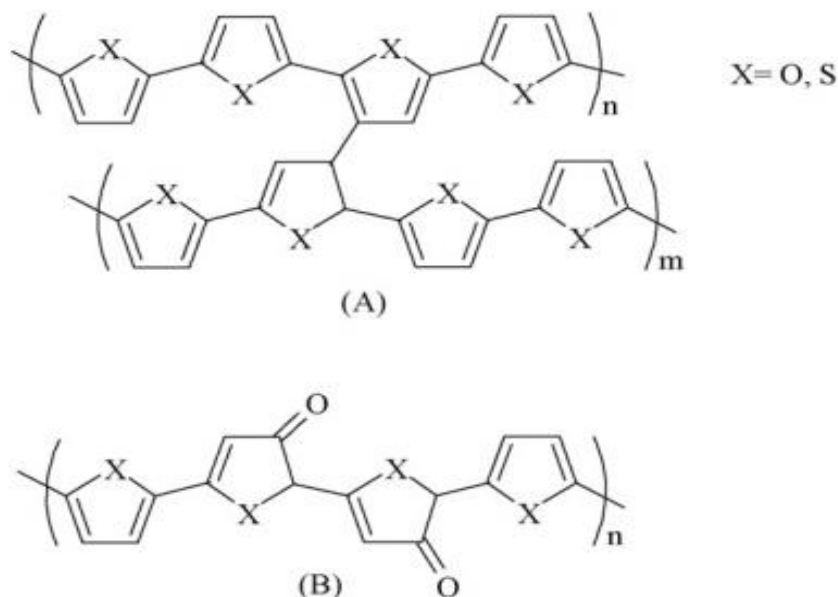


Figure I.15. Les défauts possibles dans le copolymère cyclé dans : (a) solution d'acétonitrile sec et (b) solution aqueuse

Dans l'analyse des mécanismes de dégradation, le procédé de suroxydation se produit en même temps que le processus d'oxydation des chaînes de copolymère. C'est-à-dire, l'attaque des molécules d'eau a lieu en même temps que l'électron enlevé des chaînes de copolymère. Ceci peut être dû à la faible aromaticité de cycle de furanne en comparaison avec du pyrrole et du thiophène. Le processus possible peut être décrit selon la figure I.16.

On note que les dispositifs de UV-Vis et FTIR des copolymères, du polyfuranne et du polythiophène [94], impliquant que l'oxydation des deux monomères est possible et les chaînes de copolymère peuvent en conséquence se composer d'unités alternatives de furanne et de thiophène.

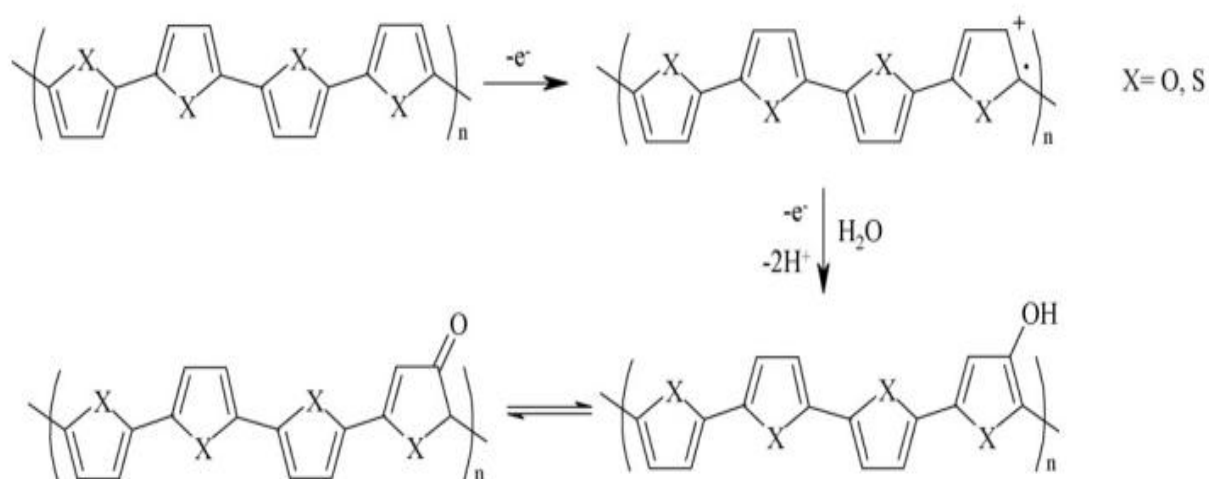


Figure I.16. Possible degradation mechanism of the copolymer cycled in aqueous solution.

V. Application des polymères organique conducteurs

Les polymères organiques conducteurs ont l'avantage de combiner les propriétés électriques et optiques et les propriétés mécaniques des polymères comme la plasticité. Grâce à ces propriétés, les polymères semi-conducteurs sont particulièrement intéressants dans plusieurs domaines d'applications commerciales:

- Dans l'optoélectronique, les polymères sont entrés comme matériaux actifs dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED) [103,104]. Ces diodes peuvent être utilisées dans les dispositifs d'affichage. Elles émettent de la lumière après une excitation électrique.
- Dans le domaine de l'électronique on trouve des applications des polymères dans les transistors organiques [105, 106]
- Dans le domaine des capteurs, Les polymères semi-conducteurs sont utilisés comme capteurs chimiques ou biologiques. Ils peuvent détecter des molécules biologiques [107-110] des ions chimiques comme les ions de potassium [111] ou d'argent, [112] des molécules de méthanol [113] ou d'autres liquides ou vapeurs [114-116].
- Dans la protection anticorrosion, on trouve les polymères semi-conducteurs dans les peintures [117, 118]
- Dans les cellules photovoltaïques, les polymères trouvent leur place comme remplaçant de l'électrode d'ITO et comme matériaux actifs pour les cellules solaires [119-121].

Références bibliographiques

- [1] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed*; 40 (2001) 2591.
- [2] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed*; 40 (2001) 2581.
- [3] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed*; 40 (2001) 2575.
- [4] 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.
- [5] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem* ; 111 (1980) 111.
- [6] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *Chem. Commun* ; (1979) 635.
- [7] A. F. Diaz, *Chem. Script*, 17 (1981) 145.
- [8] G. Tourillon, F. J. Garnier, *Electroanal. Chem*; 135 (1982) 173.
- [9] B. Scrosati, *Electrochim. Acta* ;45 (2000) 2461.
- [10] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chem. Rev*; 110 (2010) 268.
- [11] F. Jonas, J. T. Morrison, *Synth. Met*; 85 (1997) 1397.
- [12] Conducting polymers for carbon electronics, special issue in *Chem. Soc. Rev.*; Park, Y. W., Ed.2010; Vol. 39, 7, 2337-2732
- [13] A. Grimsdale, C. Leok Chan, K. Martin, R. E. Jokisz, P. G. Holmes, A. B. *Chem. Rev* ; 109 (2009) 897.
- [14] Q. Wang, D. Ma, *Chem. Soc. Rev* ; 39 (2010) 2387.
- [15] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev* ; 39 (2010) 2577.
- [16] W. Tang, J. Hai, Y. Dai, Z. Huang, B. Lu, F. Yuan, J. Tang, F. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* ; 07 (2010) 003.
- [17] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod Paris ; (2002)
- [18] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J Plumer et P. Decroly, *Matériaux polymères ; Propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2001)
- [19] O. Stéphan, J.C. Vial, T Ouisse, LSP Grenoble ; (2002)
- [20] J.C. Dubois, P. Michel "Polymères Conducteurs" *Techniques de l'Ingénieurs*, N3, n° E 1860, 1-13 (1993)
- [21] S. Berson "Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène

- pour des applications en cellules photovoltaïques organiques", Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2007)
- [22] V. Callegari "Electrochemically template-grown multi-segmented metal-conjugated polymer nanowires", Thèse, Ecole polytechnique de Louvain, Université catholique de Louvain (2009)
- [23] H. Ding, Z. Pan, L. Pigani, R. Seeber and C. Zanardi, *Electrochim. Acta*; 46 (2001) 2721-2732
- [24] M. Mastragostino, L. Soddu, *Electrochim. Acta*; 35 (1990) 463-466
- [25] J. Liu, E. N. Kadnikova, Y. Liu, M. D. McGehee, J. M. J. Frechet, *J. Amer. Chem. Soc* ; 126 (2004) 9486-9487
- [26] D. Xi, H. Zhang, S. Furst, B. Chen and Q. Pei, *J. Phys. Chem*; 112 (2008) 19765-19769
- [27] O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem. Vol20*, 1984, p 55-65.
- [28] J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 1869-1874.
- [29] T. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 985-990 (1983).
- [30] J. Heinze, *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 297-308
- [31] J. Perjza, I. Lundstrom, T. Skotheim, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 129 N°. 8 (1982) 1685.
- [32] J. Heinze, *Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV Vol. 152*. 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
- [33] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers Second Edition*, 1998, by Marcel Dekker, INC.
- [34] J. Roncali, *Chem. Rev* ; 92 (1992) 711.
- [35] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bauerle, *Chem. Rev* ; 109 (2009) 1141.
- [36] J. Roncali, P. Blanchard, P. J. Frère, *Mater. Chem* ; 15 (2005) 1589.
- [37] J. Roncali, *J. Mater. Chem* ; 9 (1999) 1875.
- [38] S. A. Jenekhe, *Chem. Mater* ; 2004.
- [39] M. Armour, A. G. Davies, J. Upadhyay, A. Wasserman, *J. Polym. Sci*; 15 (1967) 1527-1538.
- [40] K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, Y. Inuishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 382-383.
- [41] R. D. McCullough, *Adv. Mater* ; 10 (1998) 93-116.
- [42] P. Buvat, P. Hourquebie, *Synth. Met* ; 101 (1999) 17-18.
- [43] N. Sato, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Synth. Met* ; 101 (1999) 132-133.
- [44] L. Kreja, W. Czervinski, J. Kurzawa, M. Kurzawa, *Synth. Met* ; 72 (1995) 153-158.

- [45] X. Hu, L. Xu, *Polymer* 41 (2000) 9147-9154.
- [46] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, F. Bertinelli, A.M.Fichera, M. Gazzano, *Polymer* 41 (2000) 3147-3157.
- [47] C. Lee, K.J. Kim, S.B. Rhee, *Synth. Met* ; 69 (1995) 295-296.
- [48] T. Olinga, B. François, *Synth. Met* ; 69 (1995) 297.
- [49] V.M. Niemi, P. Knuuttila, J.E. Österholm, J. Korvola, *Polymer* 33 (1992) 1559-1562.
- [50] F. Alexandra Monnina, C. Cédric Burona, L. Guyarda, D. Charrautb, R. Salutb, C. Filiâtrea, *Synth. Met* ; 162 (2012) 1–9
- [51] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire and P. R. Teasdale "Conductive electroactive polymers - Intelligent Polymer Systems", CRC Press Taylor & Francis group, (2009)
- [52] T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishu, M.Goto, *J. Am. Chem. Soc* ; 113 (1991) 450.
- [53] G. Zotti, S. Chiavon, *J. Electroanal. Chem* ;163 (1984) 385.
- [54] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, *Synth. Met* ; 1 (1979) 329.
- [55] A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *Makromol* ; 22 (1989) 804.
- [56] F. Demanze, A. Yassar, F. Garnier, *Macromolecules* ; 29 (1996) 4267.
- [57] K. K. Kanazawa, A. F. Dia, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* ; (1979) 854-855.
- [58] A. Bongini, G. Barabarella, G. Sotgiu, M. Zambianchi, M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Synth. Met* ; 101 (1999) 13-14.
- [59] R. Milcent, *Chimie Organique Hétérocyclique*; EDP Sciences ed. EDP Sciences (Paris), 2003.
- [60] C. Oliver Kappe, S. Shaun Murphree, A Padwa, *Tetrahedron* ; 53 (1997) 14179.
- [61] C. S Foote, Mt. Wuesthoff; S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G.O. Schenck, Kh. Schultee, *Tetrahedron*; 23 (1967) 2583.
- [62] J. Roncali, *Chem. Rev* ; 97 (1997) 173.
- [63] M. J Gonzalez-Tereja, Sanchez de la Blanca, E. Carillo, I. *Synth. Met* ; 158 (2008) 165
- [64] A. Gandini, M Naceur Belgacem, *Prog. Polym. Sci* ; 22(1997) 1203.
- [65] G. Tourillon, in: T.A. Skotheim (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, (1986). 293–349
- [66] V.V. Korshak, A.S. Sultanov, A.A. Abduvadiev, *USSR CA* 54 (1960) 12642.
- [67] J. Kresta, H.K. Livingston, *J. Polym. Sci. Polym. Lett* ;8 (1970) 795.

- [68] H.K. Livingston, J. Kresta, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem ;12 (1) (1971) 628.
- [69] K. Shindo, S. Ishikawa, chimical scocity of japan 2 (1977) 245.
- [70] A. Gandini, Adv. Polym. Sci ; 25 (1977) 47.
- [71] B.S. Lamb, P. Kovacic, J. Polym. Sci. Polym. Chem ; 18 (1980) 2423.
- [72] B. Sari, A. Gok, M. Talu, E. Kim. 14 (4) (2001) 1497.
- [73] K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, Jpn. J. Apply Phys ; 23 (1984) 899.
- [74] F. Benvenuti, A.M. Raspolli Galletti, C. Carlini, G. Sbrana, Polymer ; 38 (1997) 4973.
- [75] C.G. Wu, H.O. Marcy, D.C. DeGroot, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, W.Y. Leung, Synth. Met ; 797(1991) 41–43
- [76] E. Sanchez de la Blanca, I. Carrillo, M. J. Gonzalez-Tejera, I. Hernandez-Fuentes, J. Polym. Sci. Polym. Chem ; 38 (2000) 291.
- [77] G. Zotti, S. Chiavon, G. Comisso, N. Berlin, A. Pagani, G. Synth. Met ; 36 (1990) 337.
- [78] S. Glenis, M. Benz, E. LeGoff, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc ; 115 (1993) 12519.
- [79] B. Nessakh, Z. Kotkowska-Machnik, F.J. Tedjar, Electroanal. Chem ; 296 (1990) 263.
- [80] F. Tedjar, Eur. Polym. J; 21 (1985) 317
- [81] G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch, L. Renard, J. Appl. Electrochem ; 22 (1992) 756.
- [82] X. Wan, W. Zhang, S. Jin, G. Xue, Q.You, B. Che, J. Electroanal. Chem ; 470 (1999) 23.
- [83] S. Tirkes, A.M. Önal, J. Appl. Polm. Sci ; 103 (2006) 871
- [84] T. Oshawa, K. Kaneto, K. Yoshino, Jpn. J. Apply Phys ; 23 (9) (1984) L663
- [85] M. Bendikov, O. Gidron, Y. Diskin-Posner, J. Am. Chem. Soc ; 132 (2010), 2148.
- [86] X. Wan, F. Yan, S. Jin, X. Liu, G. Xue, Chem. Mat ; 11 (1999) 2400.
- [87] M.J. González-Tejera, I. Carrillo, J. Appl. Electrochem ; 32 (2002) 447.
- [88] B. Demirboğa, A.M. Onal, Synth. Met ; 99 (1999) 237.
- [89] R. McConnell, W. Godwin, B. Phillips, J. Ark. Acad. Sci ; 51 (1997) 205.
- [90] G.C. Teare, N.M. Ratcliffe, R.J. Ewen, J.R. Smith, S.A. Campbell, Smart Mater. Struct ; 12 (2003) 129.
- [91] M. Berggren, O. Inganas, G. Gustafsson, J. Rasmusson, MR. Andorsson, T. Hjerthery. Nature; 372(1994) 444–6.
- [92] L. Zhou, YQ. Li, G. Xue, Thin Solid Films 335 (1998)112–6
- [93]. H. Laborde, J. M. Leger, C. Lamy, F. Garnier, A. Yassar, J. Appl. Electrochem ; 20

- (1990) 524.
- [94] F. Alakhras, R. Holze, *Synth. Met* ; 157 (2007) 109–119
- [95] F. Alakhras, R. Holze, *Electrochimica Acta* ; 52 (2007) 5896–5906
- [96] O. Inganäs, B. Liedberg, C.R. Wu, H. Wynberg, *Synth. Met* ; 11 (1985) 239–249.
- [97] K. Esashika, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Synth. Met* ; 2184 (2009), 21-22
- [98] R. Yue, J. Xu, B. Lu, C. Liu, Z. Zhu, Z. Zhang, *J. Polym. Sci* ; 28 (2010)771-780
- [99] B. Ustamehmetoglu, F. Demir, E. Sezer, *Prog. Org. Coat* ; 76 (2013) 1515–1521
- [100] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synth. Met* ; 96 (1998) 177.
- [101] T. Tani, P.M. Grant, W.D. Gill, G.B. Street, T.C. Clarke, *Solid State Commun.* 33 (1980) 499.
- [102] A.A. Pud, *Synth. Met* ; 66 (1994) 1
- [103] J. H. Burroughess, D. D. Bradley, C. Brown, A. R. Marks, R. N. Mackay, R. H. Friend, *Nature* ; 347(1990) 539.
- [104] P.K. Ho, H.;Kim, J. H. Burroughess, H. Becker, S.F.Y .Li, C. Brown, R.H. Friend, *Nature* ; 404 (2000) 481.
- [105] Z. Bao, *Adv. Mater* ; 12 (2000) 227.
- [106] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev* ; 107 (2007) 1296.
- [107] A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malnauskas. *Electrochem. Acta* ; 51 (2006) 6025.
- [108] P.C. Nien, T.S. Tung, K.C. Ho. *Electroanalysis* ; 18 (2006) 1408.
- [109] A. A. Entezami, B. Massoumi. *Current trend in polymer science* ; 9 (2004) 81.
- [110] H. Peng, C. Soeller, M.B. Canell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, T. Travas-Sejdic. *Biosens. Bioelectron* ; 21 (2006) 1727.
- [111] P. Pawlowiski, A. Michalska, K. Maksymiuk. *Electroanalysis*, 18 (2006) 1339.
- [112] Z. Ousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* 2006, 593, 219.
- [113] S-H. Liang, C.C. Liu, C-H. Tsai. *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, H138.
- [114] L. L. Miller, J. S. Bankers, A. J. Schmidt, D. C. Boyd. *J. Phy. Org. Chem.* 2000, 13, 808.
- [115] B. J. Hwang, J. A. Yang, C. W. Lin. *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 1231.
- [116] A. Srivastava, V. Singh, C. Dhand, M. Kaur, T. Singh, K. Witte, U. W. Scherer. *Sensors*, 2006, 6, 262.
- [117] S. Biallozor, A. Kupniewska. *Synth. Met.* 155(3) 443.

- [118] G. Bereket, E. Huer, Y. Sahin. Prog. In org. coat. 2005, 54(1) 63.
- [119] J. Gao, G. Yu, A. J. Heeger. Adv. Mater. 1998, 10, 692.
- [120] M. Granstrom, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Anderson, R. H. Friend. Nature, 395 (1998) 257.
- [121] K. S. Kim, S. J. Park, Mat. Sci. eng. B, 2011, 176, 204.

Chapitre II

Methodes et techniques expérimentales utilisées

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Dans ce chapitre nous décrivons les réactifs chimiques, la cellule et les électrodes ainsi qu'utilisés, nous présentons ensuite les techniques électrochimiques et spectrométriques: voltampérométrie cyclique (VC), spectroscopie d'impédance (SIE), spectroscopie UV-Vis, Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR), microscopiques: MEB, EDX, et méthode de quatre pointes. Ces méthodes sont utilisées pour caractériser les films de polymères organiques conducteurs conjugués (polybithiophène, et le poly(méthyle-2 furanne)), et copolymères issus de deux monomères différents (bithiophène, méthyle-2 furanne).

I. Produits chimiques

Les réactifs utilisés ont été, le bithiophène ($C_8H_6S_2$) et le méthyle-2 furanne (C_5H_6O), des produits Aldrich dont les structures moléculaires sont représentées ci-dessous.

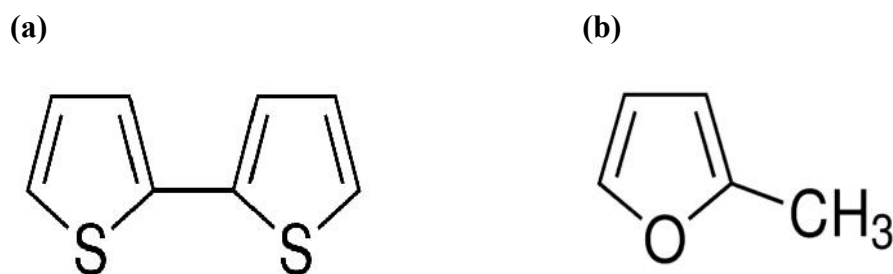


Figure II.1. Structure moléculaire de a) Bithiophène, b) Méthyle-2 furanne

Le solvant utilisé est l'acétonitrile (CH_3CN), et le sel support le perchlorate de lithium ($LiClO_4$). Ces composés sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

II. Cellule électrochimique

L'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une cellule électrochimique contenant la solution d'électrolyse dans laquelle sont plongées les

trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS). L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine. L'électrode de travail est un disque de platine ($\varnothing = 1\text{mm}$) ou une plaque d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) ou un disque d'acier A304 ($\varnothing = 2\text{mm}$).

Les électrodes de travaux sont nettoyées et traitées ou décaper avant chaque manipulation et chaque changement des paramètres électrochimiques par polissage sur un tissu avec de la pâte diamantée, elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchée avec du papier Joseph.

➤ La cellule et les électrodes utilisées en spectroscopie d'impédance est identique à celle utilisée en voltampérométrie cyclique, Les électrodes modifiées obtenue par les films (PBTh, PMeFu, poly (BTh+MeFu)) après leur électropolymèresation, ont été analysé dans un système solvant/électrolyte support, en absence du monomère.

➤ L'étude de la protection des électrodes modifiées contre la corrosion est effectuée dans la même cellule électrochimique lors du la trace des courbes de polarisation de Tafel. L'étude est réalisée sur des échantillons en acier non ou modifié par un film de copolymère Avant chaque expérience, l'électrode de travail est mécaniquement polie en utilisant le papier abrasif de différentes granulométries. Après polissage, l'électrode a été lavée avec de l'eau distillée et essuyée avec du papier Joseph.

Les courbes de polarisation de Tafel ($\log I = f(E)$), correspondant aux électrodes en acier (A304) non ou modifiées par le film de polymère et copolymère, ont été obtenues après immersion de ces dernières pendant 30 minutes dans des solution d'acide sulfurique (0,5 M) ou de chlorure de sodium (3%) considérée comme une solution marine.

L'enregistrement des spectres UV-visible ont été faits sur des lames transparentes d'ITO modifiée par le film du copolymère, utilisées comme électrodes de travail. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre de type UV-1800 SHIMADZU, associé à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel version vision 32.

Les Spectroscopie Infrarouge (IR) du film du copolymère obtenu électrochimiquement, ont été enregistrés avec un spectrophotomètre de type Shimadzu 8101 M.

➤ L'étude morphologique des surfaces des électrodes modifiées a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de modèle: JEOL, JSM-7001F, couplé à un analyseur de surface d'énergie dispersive des rayons X (EDX), toutes les images ont été enregistrées sous atmosphère et à température ambiante.

La mesure de la conductivité électrique a été faite en utilisant la méthode des quatre pointes Keitley modèle : 2400 Lucas Labs Pro 4.

III. Techniques expérimentales utilisées

III.1. Technique d'analyse électrochimique

III.1.1. Voltampérométrie cyclique

a) Principe

La voltampérométrie cyclique est une méthode courante pour étudier les processus se produisant à l'électrode [1]. C'est une méthode d'analyse se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire, dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice est assujetti à varier linéairement en fonction du temps.

La condition de balayage linéaire est définie par:

$$E = E_i + vt \quad \text{avec : } v = dE/dt \quad (1)$$

E: potentiel de l'électrode indicatrice (Volt)

E_i : potentiel initial appliqué à l'électrode.

v : vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t : temps (s)

Cette méthode permet d'analyser ou de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, et ce, en appliquant un signal triangulaire de potentiel à une électrode de travail dont le potentiel est mesurer par rapport à une électrode de référence. Aussi, elle permet de déceler rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en variant seulement la vitesse et l'étendue de balayage de potentiel [2]. La courbe I-E obtenue est un voltampérogramme qui est caractéristique d'une ou de plusieurs réaction d'oxydo-réduction du matériau étudié [3,4]. En plus, dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (courant) à l'excitation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette

opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) $I = f(E)$ est représentée par la figure II.2:

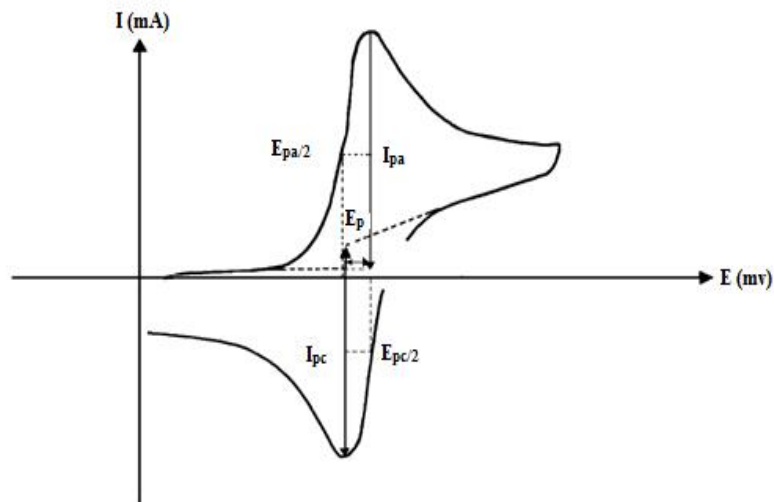


Figure II.2: voltampérogramme cyclique et ses principales grandeurs.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

b) Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

- Caractéristiques des voltampérogrammes correspondant au système réversible (sans complication cinétique)

1-Cas d'un transfert de charge rapide (réversible) [5] :



Le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = (0,269 \cdot 10^5) A n^{3/2} (D_{\text{Red}} v)^{1/2} C_{\text{Red}} \quad (\text{mA}) \quad (3)$$

Le potentiel de pic est donnée par:

$$E_p = E_{p1/2} + 0,029/n \text{ (mV)} \quad (4)$$

La différence des potentiels de pic d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \text{ (V) à } 25^\circ\text{C} \quad (5)$$

Le rapport des courants cathodique et anodique est :

$$I_{pc}/ I_{pa} = 1 \quad (6)$$

2- Cas d'un transfert de charge semi rapide (quasi réversible) [6]. Le courant du pic est donné par:

$$I_p = (0,269 \cdot 10^5) A n^{3/2} D^{1/2} C_{Red} K_S v^{1/2} \quad (7)$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible) [7]. L'expression du courant devient :

$$I_p = (0,299 \cdot 10^5) A n (\alpha n)^{1/2} D_{Red}^{1/2} v^{1/2} C_{Red} \quad (8)$$

Avec:

K_S : constante de vitesse

α : coefficient de transfert

D_{Ox} : coefficient de diffusion en cm^2/s

C : concentration de l'espèce au sein de l'électrolyte en mole/l

v : vitesse de balayage V/s

A : surface d'électrode en cm^2

n : nombre total d'électrons échangés

b) Critères analytiques

L'étude des variations du courant et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage [$I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$] peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, la réaction est régie uniquement par diffusion.

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge suivi d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f[\log(v)]$ est une droite :

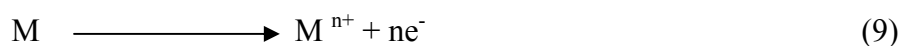
- De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide

- De pente différente de zéro et égale à $30/n\alpha$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent

- Si $E_p = f[\log(v)]$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide. On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

c) Courbe de polarisation

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Elle donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les modifications de la surface de l'électrode étudiée. La courbe étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant $\log(i)$ exprimé en mA/cm² en fonction du potentiel appliqué E (courbe de Tafel) (Figure II.3). Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant ; l'une à l'oxydation du métal et l'autre à la réduction de l'oxydant (réduction de l'oxygène dissous par exemple) présent dans la solution.



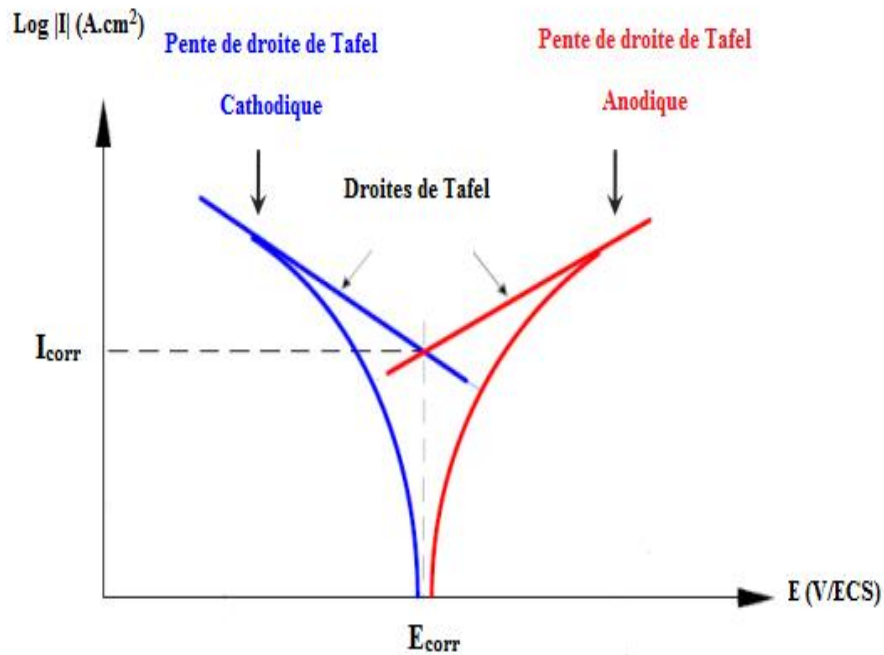


Figure II.3. Représentation schématique d'une courbe densité de courant/potentiel (coordonnées semi-logarithmique) droites de Tafel.

e) Détermination de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation

La méthode de polarisation linéaire, définie par Stern et Geary [8] permet de caractériser, à partir d'une courbe de polarisation limitée à de faibles surtensions anodique et cathodique, peut être estimé directement [9,10]. Une résistance, définie comme une résistance de polarisation, proportionnelle au courant de corrosion I_{corr} . Cette résistance de polarisation, notée R_p est définie comme l'inverse de la pente de la courbe courant-tension stationnaire $I=f(E)$, corrigée du terme de chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte, au potentiel de corrosion E_{corr} .

f) Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime un linéaire entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante [11]:

$$\eta = a \pm b \log |i| \quad (11)$$

Où a et b représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique. Cette équation s'exprime également sous la forme suivante.

$$\eta_a = B_a \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (12)$$

$$\eta_c = B_c \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (13)$$

$$\eta = E - E_{corr} \quad (14)$$

Où η_a et η_c et β_a et β_c représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique, i est un courant et i_{corr} est le courant de corrosion exprimé en ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

g) Avantages de la voltampérométrie

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

- La rapidité des 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.

III.1.2. Spectroscopie d'impédance

a) Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction [12]. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (figure II. 4).

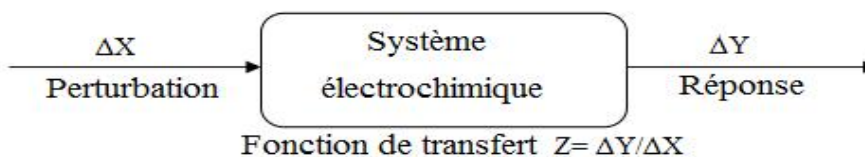


Figure II.4. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale de faible amplitude (e) écrite sous la forme:

$E(t) = \Delta E \sin \omega t$, est superposée à la tension de polarisation contenue E_S . Par suit, un courant sinusoïdale d'amplitude, le courant (i) qui est écrit sous la forme: $I(t) = \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$. Se trouve superposé au courant contenu I_S (figure II.5).

Le signal d'entrée est donné par:

$$e = E \sin(\omega t) \quad (15)$$

et on obtient un signal de réponse qui correspond {un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I \sin(\omega t + \varphi) \quad (16)$$

Où:

φ : angle de phase.

ω : la pulsation, elle est égale au produit par 2π de la fréquence conventionnelle en Hertz ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de l'entrée et celui de la sortie transformée dans le plan de Laplace [13], définit la fonction de transfert qui est l'impédance Z avec :

$$Z = \frac{e}{i}$$

Cette dernière est une grandeur complexe qui peut être représentée dans le plan par ses deux composantes, imaginaire – Z_{im} en fonction de réelle Z_{re} , paramétrées en ($\omega = 2\pi f$) où f désigne la fréquence en Hz [13]. Cette impédance est donnée par:

$$Z = Z_{re} - iZ_{im} \quad (17)$$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur, donné par:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (18)$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des (X) et le vecteur, définit la phase (θ) qui est donner par:

$$\text{tg}\theta = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (19)$$

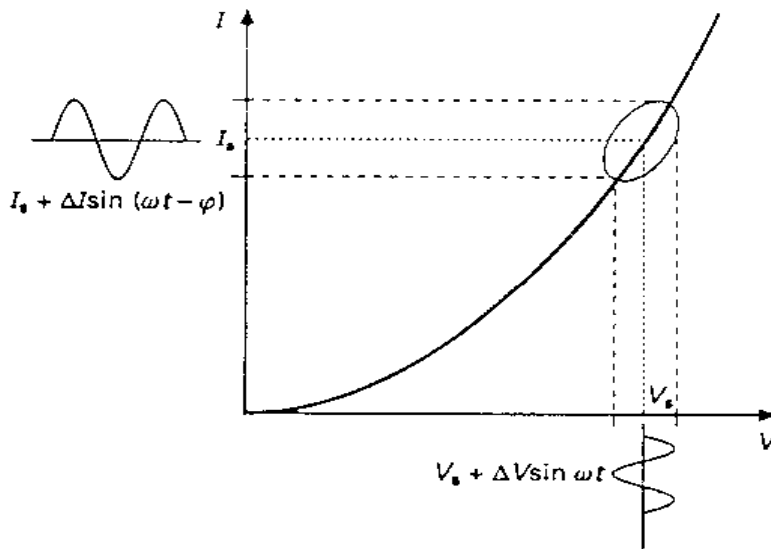


Figure II. 5. Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [12].

b) Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalent simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent, formé de résistances et de capacités et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

En prenant en considération la capacité du double couche C_{dl} , on est conduit au circuit équivalent de Randles (figure II.6.a) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_{ct} en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie haute fréquence du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. Comme le montre la figure II.6.b, l'extrapolation de la droite à 45° représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe, coupe l'axe réel pour :

$$R_0 = R_{\Omega} + R_{ct} - R_{ct}^2 \cdot \lambda^2 \cdot C_{dl} \tag{20}$$

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce fait, l'obtention des

grandeurs électrochimique par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile. Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_{Ω}), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité à double couche (C_{dl}) [14,15]. Ainsi, la méthode d'impédance consiste en la caractérisation complète de l'interface et permet l'identification des processus qui se déroule à une interface électrochimique. Cette méthode peut être d'une grande précision, et elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres du transfert de charge et les études de la structure du double couche [16].

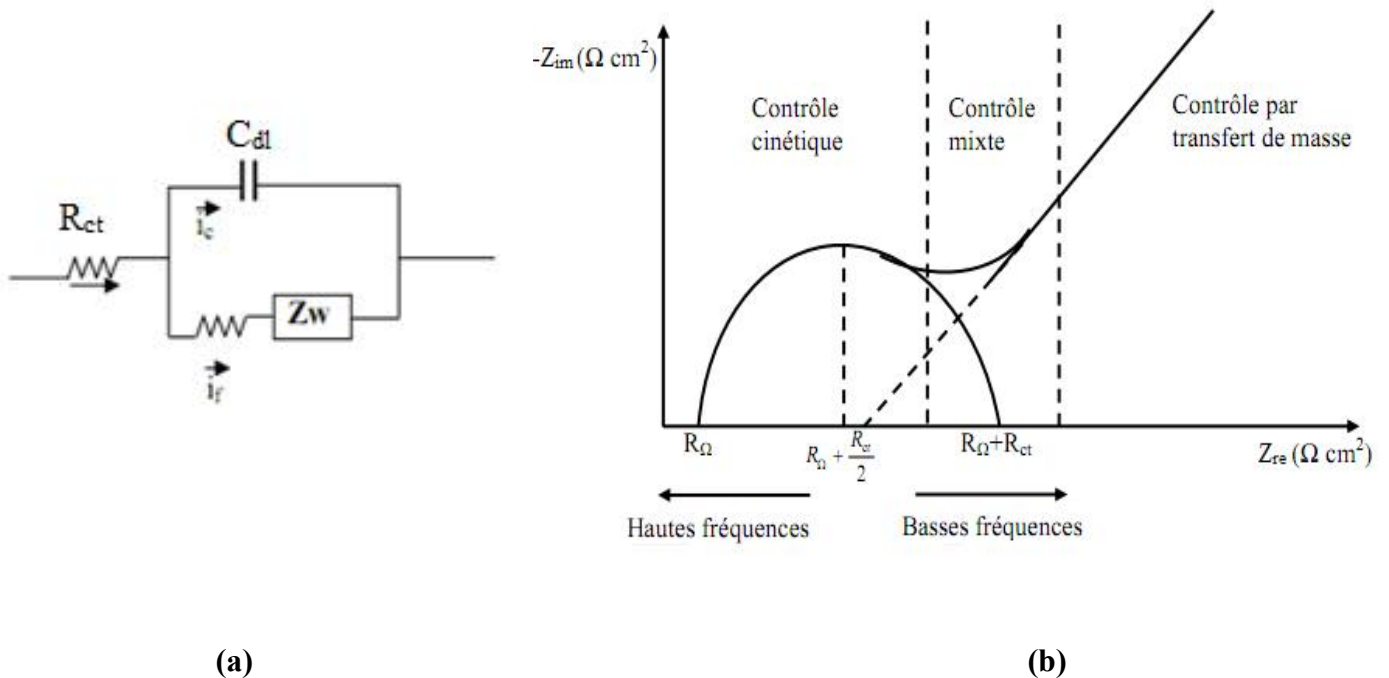


Figure II.6. (a): Circuit équivalent de Randles. (b):Circuit équivalent d'une cellule électrochimique

d) Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.7) [17]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [18].

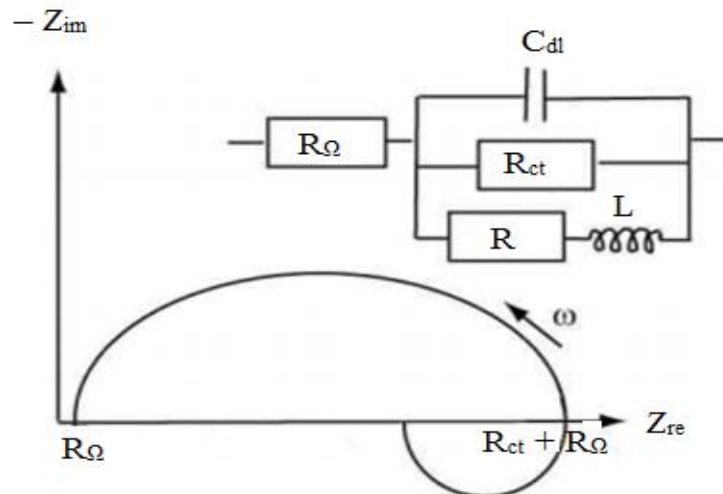


Figure II. 7. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [19].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

d) Avantage 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:

La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).

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 caractérisée par ses propres paramètres électriques.

III.2. Techniques spectrométriques

III.2.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre état d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale.

a) Principe de la technique

Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente.

Lorsqu'une molécule est irradiée par de la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité et monte, de l'orbitale qu'il occupe dans l'état fondamental jusqu'à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé.

La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique entre les deux orbitales concernées [20].

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Où :

h : constante de Planck ($6,0626 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν : fréquence (Hz)

c : vitesse de la lumière (3.108 m s^{-1} dans le vide.)

La transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une autre orbitale d'énergie plus élevée, les autres transitions importantes couramment rencontrées sont les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (figure II.8). Les liaisons σ étant en générale très fortes, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie pour provoquer une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est très élevée. L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liante), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire anti-liante σ^* est appelé transition $n \rightarrow \sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ car les niveaux énergétiques des orbitaux non liants n sont plus élevées que ceux des orbitales liantes σ . Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire, c'est la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* anti-liante.

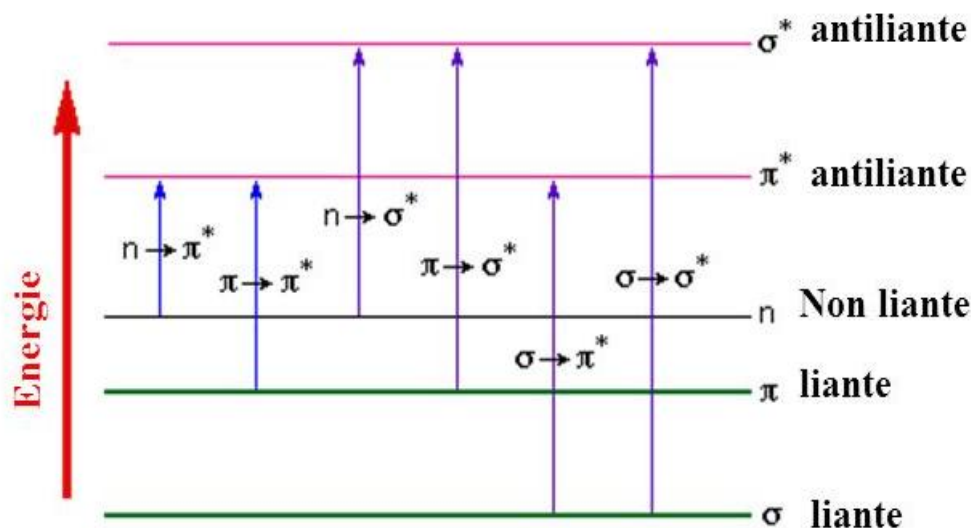


Figure II.8 : Différents niveaux d'énergie relative de quelques types de transitions électroniques dans l'ultraviolet

Cette technique sert à élucider la structure des molécules organiques en indiquant la présence ou l'absence de conjugaison dans un échantillon donné, elle sert d'avantage à déterminer les concentrations inconnues [21]. La loi de Beer-Lambert permet de relier par une expression littérale la concentration d'un composé et l'absorbance résultante à une longueur d'onde donnée.

$$A = \epsilon \times L \times C$$

Avec: A: absorbance

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

I_0 : intensité initiale

I : intensité après passage du rayonnement à travers la cuve. Sans unité.

ϵ : coefficient d'absorption en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

L : longueur du trajet optique dans le liquide = largeur de la cuve = 1 cm.

C : Concentration du composé étudié en mol. L^{-1} .

A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

La transmission : $T = \frac{I}{I_0}$ (exprimée en pourcentage)

L'absorbance A:

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

b) Avantage de la méthode

La spectroscopie UV-visible est un des outils les plus utilisés en analyse quantitative, les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes:

- Un vaste champ d'application: un très grand nombre d'espèces absorbent le rayonnement UV-visible.
- Une grande sensibilité: les limites de détection sont comprises entre 10^{-4} à 10^{-6} M.
- Une bonne exactitude : les erreurs relatives sur la concentration sont de l'ordre de 1 à 5 %, et peuvent être réduites à quelque dixième de pourcent.
- La facilité de mise en œuvre : les mesures s'effectuent aisément et rapidement avec des appareils modernes.

III.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

a) Principe de la technique

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, le rayonnement électromagnétique interagit avec les niveaux d'énergie des molécules; il induit, à la résonance, des transitions entre niveaux de vibrations. On peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (e.g. C=C ; C=O ; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison.

La spectrométrie infrarouge est donc une méthode d'identification. Elle est aussi employée comme méthode de dosage lorsque l'analyse quantitative est possible.

La spectrométrie infrarouge conduit à un document de base appelé spectre infrarouge. Celui-ci représente graphiquement, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises, avec et sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T , peut être remplacé par l'absorbance, $A = \log (1/T)$, paramètre directement exploitable en analyse quantitative. Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les longueurs d'ondes sous forme de nombres d'ondes (cm^{-1}). La longueur d'onde et le nombre d'onde sont liés par la formule:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

Ce qui implique :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu$$

Où ν , nombre d'onde,

λ , la longueur d'onde (nm),

c , la vitesse de la lumière ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

h , la constante de Planck (J.s)

L'échelle du spectre, linéaire en cm^{-1} , donc linéaire en énergie, est présentée de telle sorte que les grandes longueurs d'onde, qui correspondent aux faibles énergies, soient situées à droite du graphique.

c) Avantage de la méthode

Les bandes d'absorption des fonctions étaient relativement fixées du fait que la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement. Il est donc normal que la spectrométrie infrarouge serve en premier lieu à l'analyse fonctionnelle des composés. Par exemple, toutes les cétones ont dans leur spectre, une bande intense entre 1760 et 1650 cm^{-1} de même que les aldéhydes et les esters. Cette bande a été évidemment attribuée au groupe $\text{C}=\text{O}$. Les domaines ont été progressivement précisés:

- $1725 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ cétones saturées;
- $1685 - 1665 \text{ cm}^{-1}$ cétones insaturées.

On peut consulter les tableaux pour connaître les bandes d'absorption des principales liaisons et fonctions de différents composés.

III.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie d'une surface. Son avantage considérable par rapport aux microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. La MEB repose sur l'exploitation des signaux liés aux interactions entre les électrons primaires de fortes énergies et le matériau [22,23]. Un faisceau d'électrons E_0 émis par un canon thermoinique (filament de tungstène) frappe la surface d'un matériau à analyser. Cette dernière sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux.

Une détection synchrone entre le balayage du faisceau et les électrons émis par le matériau permet de reconstituer un signal observable sur un écran vidéo. L'appareillage utilisé est un microscope JEOL, JSM-7001F permet d'observer la surface d'un échantillon à des grossissements pouvant dépasser 100000 fois, et en outre de connaître la composition

chimique d'un carré de 1 micromètre de côté (10^{-6} m), grâce à un dispositif qui capte et analyse les rayons X provenant de cette même surface. Les échantillons peuvent être très diversifiés à condition qu'ils supportent un vide poussé et un bombardement d'électrons.

III.2.4. Caractérisation électronique

a) Mesures de conductivité

La méthode de mesure de la conductivité électrique utilisée étant la méthode des quatre pointes (figure II.9). Quatre pointes alignées et distantes du même espacement, sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, crée ainsi une variation de potentiel. Une tension U peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre

La valeur mesurée de la résistance transversale des polymères est convertie en résistivité volumique (ρ), à l'aide de l'équation (21), la conductivité électrique est ensuite calculée à partir de l'équation (22).

En appliquant ces équations, on obtient la valeur de (σ)

$$\rho = R \left(\frac{\pi r^2}{e} \right) (\Omega \cdot \text{cm}) \quad 21$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} (\text{S/cm}) \quad 22$$

Où :

σ : la conductivité en S cm^{-1}

e : épaisseur de la couche conductrice en cm.

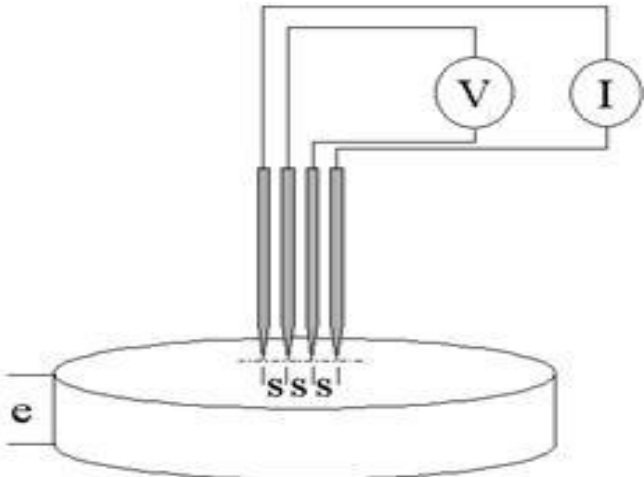


Figure II.9 : Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes [24].

Références bibliographies

- [1] J. Wiley, S. Chichester, "Instrumental Methods in Electrochemistry" Southampton electrochemistry group, Edit. England. (1985)178-229.
- [2] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed. Merceel Dekker, New York; (1998).
- [3] E. Schouler, G. Giroud, M. Kleitz, J. Chem. Phy; 9 (1973) 1309.
- [4] D. Ravaine, J. L. Souquet, J. Chem. Phys; 5 (1974) 693.
- [5] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler et T. C. Morill, Identification spectrométrique de composes organique, Editeur Wiley & Sons (1991).
- [6] M. Chavanne, G.J. Beaudoin et A. Jullien, Chimie Organique expérimentale, Edition Modulo belin.
- [7] A. Sevcik et al. Czech. Chem. Comm; 13 (1948) 349.
- [8] M. Stern. A.L. Geary, J. Electrochem. Soc; 104 (1957) 56-63.
- [9] FI. Bandrabur, "Corozuimeși Tehnologii Electrochimice», Edit. Rotaprint U.T.Iasi; (1998) 110-124.
- [10] J.G.N. Thomas, "The mechanism of corrosion", Edit. Butterworth's Heinemann; (1994) 40-65.
- [11] American Society for Metals, metals Handbook 9th edition, corrosion; 13 (1987) 30-33.
- [12] S. Franger., Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, thèse de doctorat, Université Paris ; 6 (2001).
- [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications, (ed) Masson, Paris; 277 (1983) 111-117.
- [14] Gabielli, Technique de l'ingénieur, 1-18 (4-1994) 2210.
- [15] Grundberg, Technique de l'ingénieur, M8 (1989) (1908-2290-9).
- [16] D. Baner, M. Lamache, C. Colin, G. Coté, Technique de l'Ingénieur, 5 (1985) 2125.
- [17] C. Gabrielli, M. Keddani, Electrochim. Acta; 41 (1996) 957-65.
- [18] M. Jafarian, F. Gopal, I. Danaee, R. Biabani. M.G. Mahjani, Electrochim. Acta; 53(2008) 4528-36.
- [19] P. Li., T.C. Tan. J.Y. Lee, Corros. Sci; 38(1996) 1935-55.
- [20] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, Chimie Organique, Ed, McGraw-Hill, Paris; (1976).

- [21] M. Hesse, H.Meier, B.Zeeh ; Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ; Masson ; Paris (1997) 37.
- [22] R. Hagege, "La pratique de microscope électronique conventionnel", Edit. New York Masson; (1980) 123.
- [23] P. Selme, " le microscope électronique ", Edit. Paris : presse universitaires de France ; (1970) 126.
- [24] A. Ricaud "Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés"Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997

Chapitre III

*Synthèse et caractérisation électrochimique et
spectroscopique de bithiophène, methyl-2
furanne et de copolymère*

Chapitre III

SYNTHESE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DE BITHIOPHENE, METHYL-2FURANNE ET DE COPOLYMERE

Ce chapitre concerne l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique, et morphologique par le MEB et EDX, des films de polymères organique conducteurs seuls polybithiophène (PBTh), poly(méthyl-2furanne) (PMeFu) et du copolymère P(BTh+MeFu), P(MeFu+BTh) déposés électrochimiquement sur des électrodes de: platine, plaque transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), nous présentons aussi les résultats expérimentaux concernant la caractérisation optiques et photoélectrochimique des films de polymères organiques conducteurs seuls et de copolymère correspondant obtenu à partir des deux monomères en solution.

I. Copolymérisation de bithiophène avec le méthyl-2 furanne

I.1. Etude du comportement électrochimique du bithiophène: effet de l'ajout du méthyl-2 furanne

I.1.1. Electropolymérisation de bithiophène (BTh)

L'électropolymérisation du bithiophène sur une électrode de platine a été étudié par voltampérométrie cyclique en milieu (CH_3CN) contenant 10^{-1}M de perchlorate de lithium (LiClO_4) et 10^{-2}M de bithiophène (BTh) l'enregistrement des courbes et fait sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La figure III.1 représente l'enregistrement successif de voltammogrammes cycliques correspondant au monomère, nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux vagues d'oxydation et un pic qui sont observés respectivement aux potentiels 0,9 V/ECS, 1,21 V/ECS et 1,47 V/ECS. Les deux vagues ne sont clairement observés que lors du premier cycle. Ceci est attribué à l'oxydation du bithiophène en ses différents états d'oxydation,

formation de radical cation et dication. Lors de balayage retour de potentiel, on observe un large pic cathodique aux environs de 0,70 V/ECS attribué à la réduction de film formé sur l'électrode PBTh. On note que la surface de l'électrode est couverte par le film dès le premier cycle.

La formation du film de polymère est accompagné par un changement réversible de couleur qui vire du rouge brique lors de l'oxydation, au bleu nuit lors de la réduction. Une augmentation de courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction, est aussi observée au fur et à mesure qu'un film se dépose sur l'électrode [1].

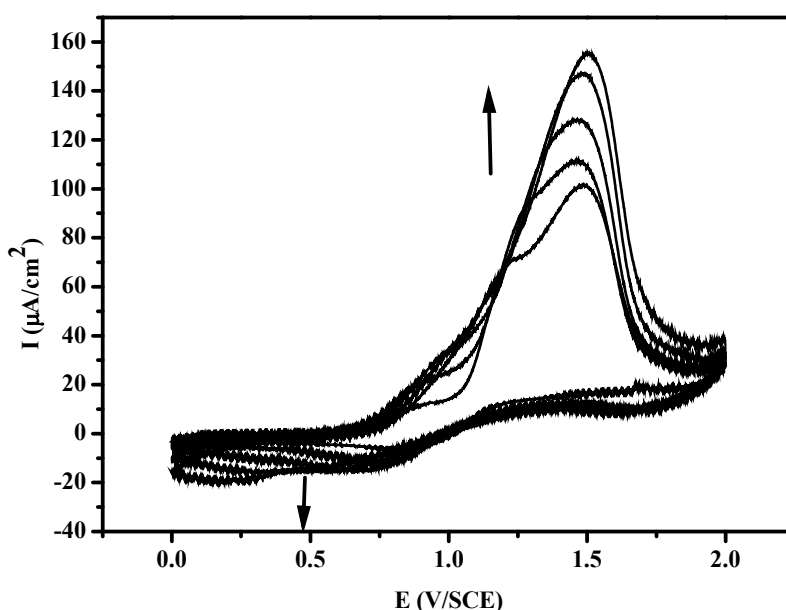


Figure III.1. Voltampérogrammes cycliques, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant (10^{-2} M) de BTh sur une électrode de platine ($\varnothing = 1\text{mm}$) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS à $v = 50$ mV/s.

Le film ainsi formé sur l'électrode de platine a été analysé dans une solution d'acétonitrile contenant uniquement l'électrolyte support. Comme le montre la (figure III. 2), les voltampérogrammes montrent lors de balayage de potentiel aller une large vague à 1,40V/ECS correspondant à l'oxydation du polymère et lors du balayage retour un courant cathodique aux environs de 0,64 V/ECS correspondant à la réduction du polybithiophène.

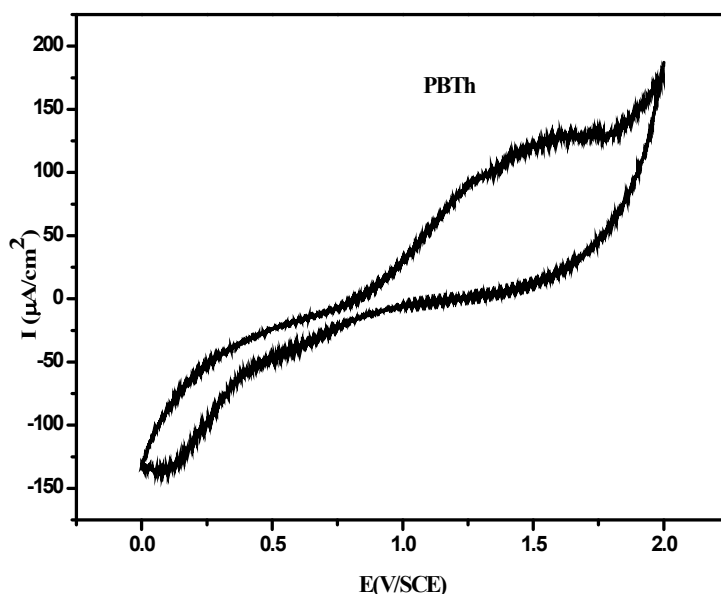


Figure III.2. Voltampérogrammes cycliques, relatifs à l'analyse du film de PBTh dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

1.1.2. Effet de l'ajout du methyl-2 furanne (MeFu) sur le comportement électrochimique du BTh

La même étude que celle fait précédemment avec le bithiophène a été effectuée également en présence de MeFu pour différentes concentration. Le comportement électrochimique a été étudié, en utilisant une électrode de platine ($\varnothing = 1\text{mm}$) comme électrode de travail, dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) contenant le bithiophène à une concentration de 10^{-2} M, obtenus pour différentes concentrations ($C = 0$; 10^{-4} ; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2} M) du methyl-2 furanne (Figure III. 3). Le voltampérogrammes a été enregistré entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de potentiel de $v = 50$ mV/s. L'électrode de (Pt) a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution avant chaque manipulation.

Ainsi comme le montre les courbes dans le cas du bithiophène seul, nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic à 1,6 V/ECS, précédé d'une vague aux environs de

1,40 V/ECS, et d'une autre à 0,7 V/ECS qui sont caractéristiques des états d'oxydation du bithiophène. Lors du balayage de potentiel négatif on observe un pic cathodique à 0,8 V/ECS, correspond de la réduction du polymère formé.

L'ensemble, pics et vague d'oxydation diminue au fur et à mesure que le méthyl-2 furanne est ajouté à la solution, il ressort de ceci, que de l'inhibition de l'électrode qui se manifeste par une diminution de courant résulte de l'ajout de MeFu qui lors de son oxydation conduit à la formation des produits d'ouverture du cycle [2], en raison de la fragilité de la molécule du MeFu (énergie de résonance =16 kcal) [3], qui eux s'adsorbent fortement sur l'électrode et inhibent cette dernière. Ces produits participent à la conception d'un copolymère moins conducteur que celui obtenu à partir du bithiophène seul. Une diminution de l'activité et ce en raison de la formation du film P(BTh+MeFu) qui devient de plus isolant au fur et à mesure que le MeFu est ajouté à la solution.

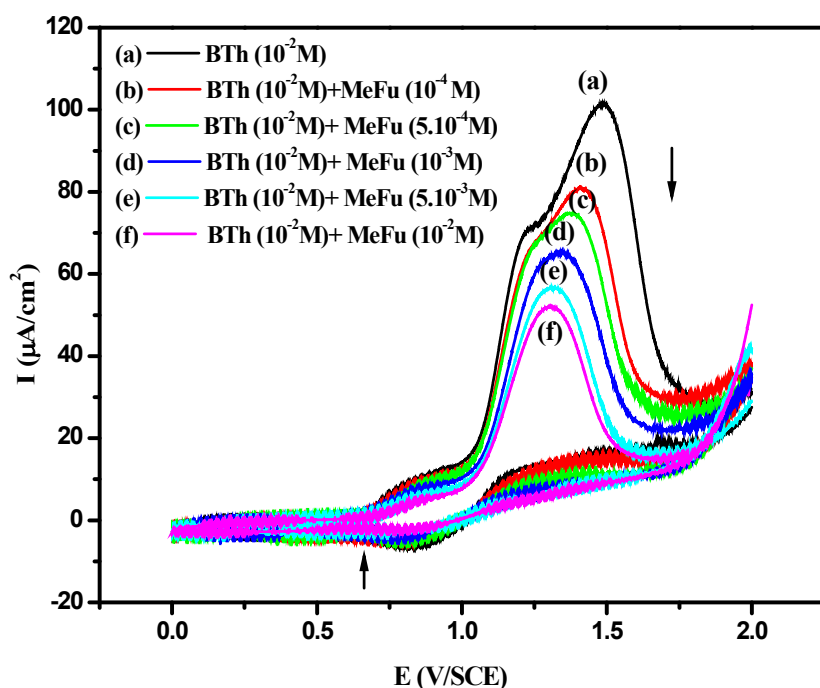


Figure III.3. Effet de la concentration de MeFu sur le comportement électrochimique de BTh dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) obtenu entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

Après rinçage à l'acétone et séchage avec un jet d'azote, le polymère obtenu sur le platine a été étudié par voltampérométrie cyclique dans une solution électrolytique en absence du monomère.

La figure III. 4 représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de copolymère P(BTh+MeFu), dans une solution du $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) en absence du monomère, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Le voltampérogramme cyclique (figure.III. 4) montre une vague d'oxydation à une potentiel à 1,5 V/ECS lors de balayage positif et deux pics au retour du voltampérogramme aux environ de 0,25 V/ECS et 0,5 qui correspondent à l'oxydation et la réduction de copolymère formé.

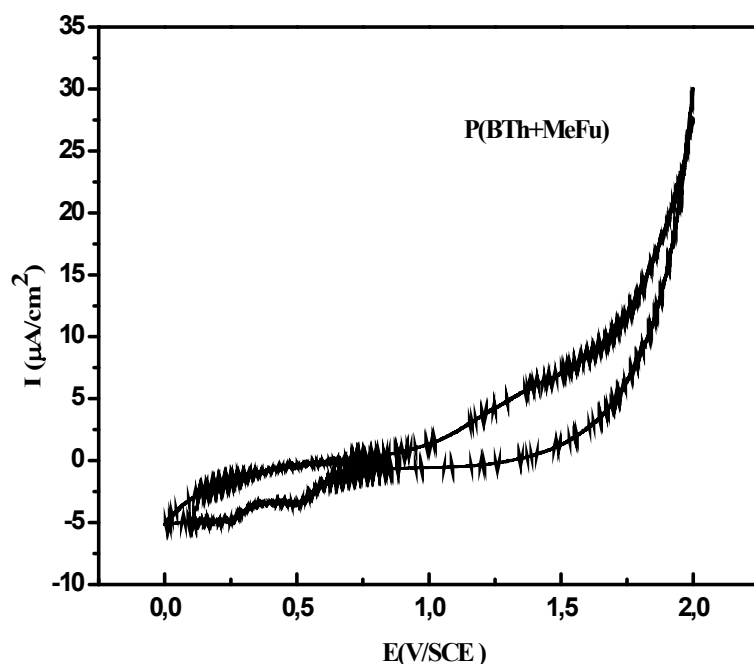


Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques, relatifs à l'analyse du film de copolymère P(BTh+MeFu) dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

I.1.3. Mécanisme de l'électropolymérisation

Le mécanisme de l'électropolymérisation des polymères conducteurs et les polyhétérocycles se produit par le couplage via la position α , $\acute{\alpha}$ du cation radical de monomère après son oxydation sur la surface de l'électrode. Pendant le déclenchement du procédé de polymérisation de PBTh, le monomère soluble de bithiophène est oxydé à un cation radical qui se dimérise avec un couplage radical-radical au niveau de la position α [4]. Ce neutre dimère peut être oxydé en un radical et alternativement peut réagir avec un monomère, dimère ou radical oligomère pour accroître la chaîne. Cependant, le méthyl-2 furanne a une seule position α libre, l'autre est occupée par le groupe méthyl. Le couplage des deux radicaux ne peut conduire qu'à un dimère et aucune possibilité de prolongation de la chaîne ne peut se produire en raison du blocage de l'autre position par le groupement méthyl. Toutefois, dans le cas du couplage des radicaux cations issus des deux monomères (BTh et MeFu); la réaction d'électropolymérisation peut conduire à la formation d'oligomères constitués de n noyaux de bithiophène, fermés aux extrémités par des noyaux de méthyl-2 furanne. Ainsi, la formation de comonomère commence par le monomère qui a le potentiel d'oxydation inférieur. Dans notre cas, le BTh a un potentiel oxydation inférieur que celui du MeFu, donc le copolymère MeFu-(BTh) $_n$ -MeFu (avec $n \geq 1$) (figure III.5) peut être formé sur la surface de l'électrode.

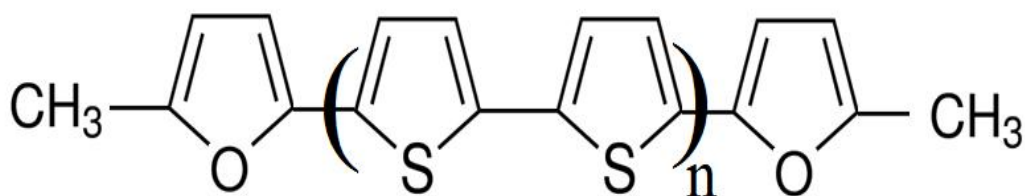


Figure III.5. Mécanisme de copolymérisation de (BTh+MeFu).

D'une autre part, la possibilité de formation de produits d'ouverture de cycles pendant le processus de l'électropolymérisation de méthyl-2 furanne n'est pas exclu. B. Demirboğa et al. [5] ont électropolymérisés le méthyl-2 furanne dans l'acétonitrile et ils

ont trouvé que le film de polymère obtenu contient une grande quantité des produits d'ouverture de cycles. Les mêmes résultats ont été confirmés précédemment par B. Nessark et al. [6].

1.1.4. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

L'analyse des films par la spectroscopie d'impédance a été effectuée dans un système solvant/électrolyte support en absence de monomère

Les diagrammes de Nyquist correspondants aux films de PBTh et P(BTh+MeFu) obtenus pour différentes concentrations de MeFu (10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} M), enregistrés au potentiel d'abandon sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 50 mHz, sont montrés dans la figure III.6

Dans le cas de PBTh, on observe un demi-cercle aux hautes fréquences et une droite dans la région de basse fréquence [7], dans le cas de copolymère, les diagrammes sont constitués de deux arcs de cercles consécutifs l'un aux hautes fréquences et l'autre aux basses fréquences, qui sont caractéristiques de deux processus de transfert de charge. Le diamètre du deuxième cercle devient de plus en plus important au fur et à mesure que la concentration du méthyle-2 furanne augmente. Ceci s'explique par la contribution d'un effet capacitif, alors que celui du premier arc de cercle reste pratiquement inchangé.

Ceci peut résulter aussi d'une augmentation de la résistance démontrant ainsi une diminution de la conductivité. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en voltampérométrie.

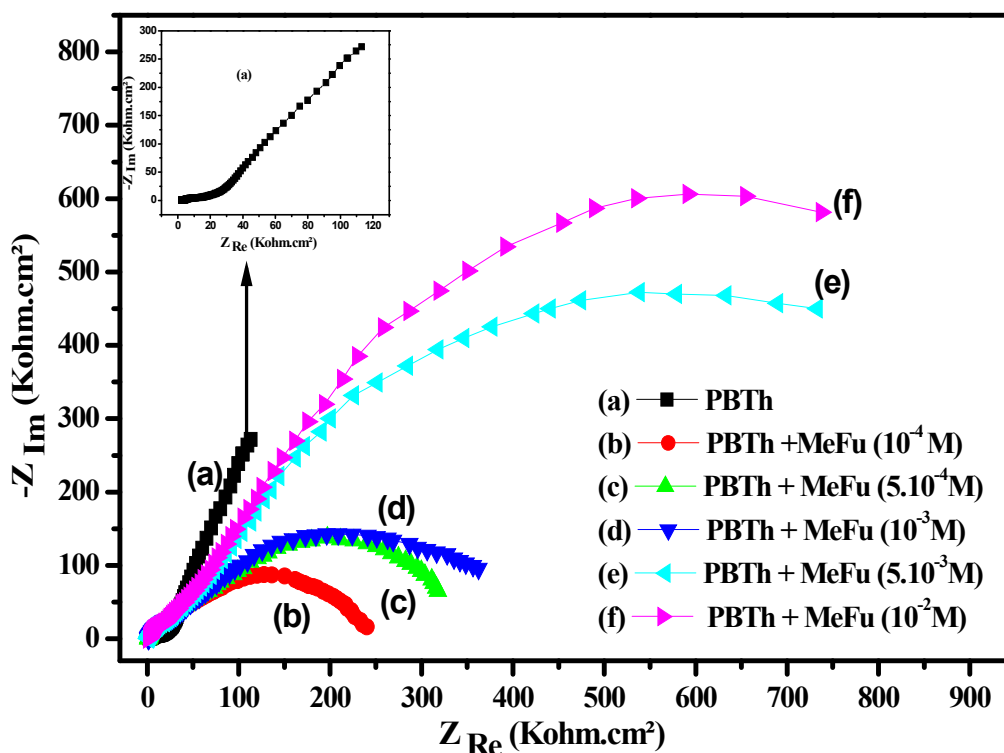


Figure III.6. Diagrammes d'impédance correspondant aux films de copolymère P(BTh+MeFu) enregistré sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 50 mHz.

1.1.5. Caractérisation électrique

Les propriétés électriques des films de bithiophène et de copolymère P(BTh+MeFu) 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 résultats montrent que le polybithiophène présente une conductivité nettement supérieure à celle de copolymère. On observe que la conductivité diminue quand le MeFu est ajouté à la solution et les films de copolymère deviennent plus résistifs, ce qui montre que les films devient de plus en plus isolants. Ceci est liée à différence dans les longueurs de conjugaison des polymères [8], ces résultats obtenus sont en accord avec des études ceux obtenus avec spectroscopie d'impédance où une augmentation du diamètre de l'arc de

cercle a été remarqué et aussi avec ceux de la voltampérométrie qui ont montré une diminution de l'intensité de courant du pic.

Tableau III.1. Résultats de la mesure de la résistivité et de la conductivité de P(BTh), P(MeFu) et P(BTh+MeFu)

| Echantillon (pastille) | ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) | σ (S/cm) |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| PBTh | $0,217 \cdot 10^2$ | $4,60 \cdot 10^{-2}$ |
| P(BTh+MeFu) 10^{-4} M | $0,243 \cdot 10^2$ | $4,10 \cdot 10^{-2}$ |
| P(BTh+MeFu) 10^{-3} M | $0,271 \cdot 10^2$ | $3,69 \cdot 10^{-2}$ |
| P(BTh+MeFu) 10^{-2} M | $0,328 \cdot 10^2$ | $3,04 \cdot 10^{-2}$ |

1.1.6. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Sont aussi étudiés par spectroscopie d'absorption UV- visible les films de copolymères P(BTh+MeFu). Les spectres d'absorption UV-visible du copolymère P(BTh+MeFu), déposé électrochimiquement sur une lame d'ITO, enregistrés dans le domaine compris entre 0 et 1100 nm sont présentés sur la figure III.7.

Le film passe de la couleur rouge brique (forme oxydée) au bleu nuit (forme neutre). Ce changement s'accompagne d'une modification du spectre d'absorption. Les spectres montrent une bande d'absorption très intense attribuée à la transition π - π^* dans la chaîne de l'oligothiophène. Cette dernière qui est observée à 471 nm, pour le PBTh, dans le cas des copolymères P(BTh+MeFu) se trouve déplacée vers une grande valeur de longueur d'onde (faible énergie), avec un déplacement bathochromique du maximum d'absorption, et une diminution importante du gap [9].

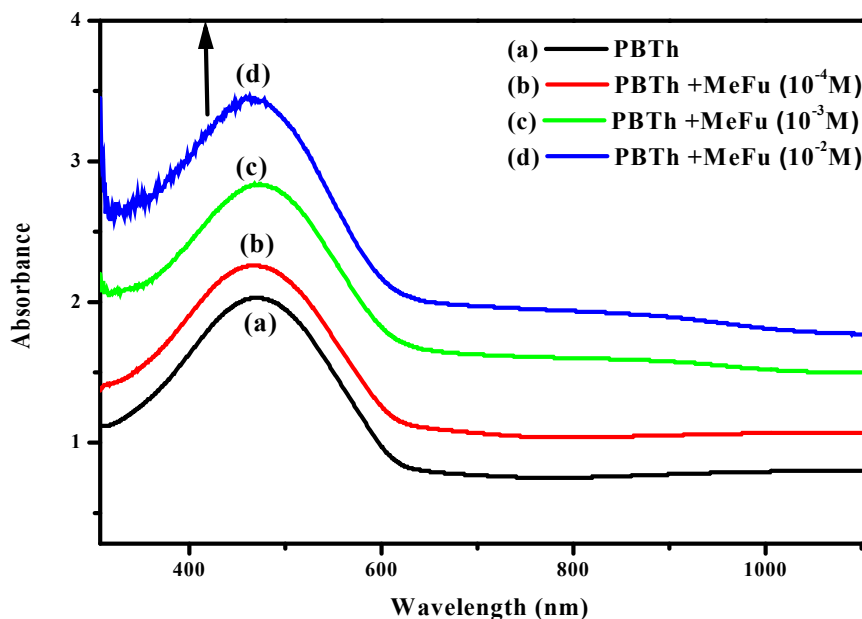


Figure III.7. Spectre UV-visible des films de polybithiophène et de copolymère P(BTh+MeFu) obtenus pour différentes concentrations de MeFu, déposés sur ITO.

1.1.7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) a été utilisée pour caractériser les films de copolymère P(BTh+MeFu) électrodéposés sur une lame d'ITO. Les spectres enregistrés dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} sont montrés dans la figure III.8

Le spectre infrarouge montre une bande d'absorption à 790 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison C-S [10]. La bande d'absorption à 1600 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle du thiophène [11]. La bande observée aux environs de 1085 cm^{-1} est due à la déformation des liaisons C-H du noyau de thiophène [11]. Les bandes d'absorption dans la région 2300-2400 cm^{-1} sont attribuées au mode élongation de C=C et prouvent la présence de polyconjugaison dans des molécules PBTh [12]. La bande à 1355 cm^{-1} est probablement due à une vibration d'élongations des liaisons C-C [13].

En outre, on a également observé une bande faible à 1640 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de C=O. La présence de cette bande indique probablement l'ouverture de cycle de méthyl-2 furanne avec la génération conséquente des structures non conjuguées [14]. Une

telle ouverture de cycle de méthyl-2 furanne a été également notée par Carrillo et al. [15-16.] et Nessark et al. [6]. La bande située à 905 cm^{-1} , elle, est due à la vibration d'élongation de la liaison C-O.

Cependant, les spectres de copolymère P(BTh+MeFu), sont similaires à ceux de PBTh. La bande d'absorption de la liaison C=C dans le copolymère apparaît dans la région à 1600 cm^{-1} . En outre, la bande dans la région de 795 cm^{-1} indique que le couplage α - α' des radicaux cations a eu lieu lors de la copolymérisation. Ceci est une caractéristique des composés hétérocycliques pentagonaux non ou substitués ayant les positions 2 et 5 libres [17].

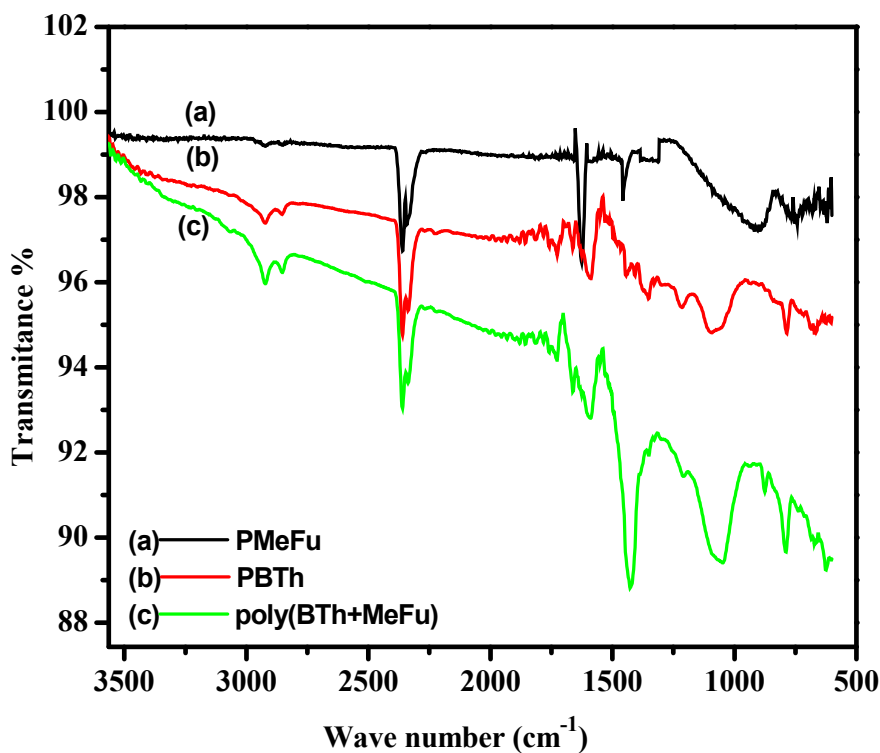
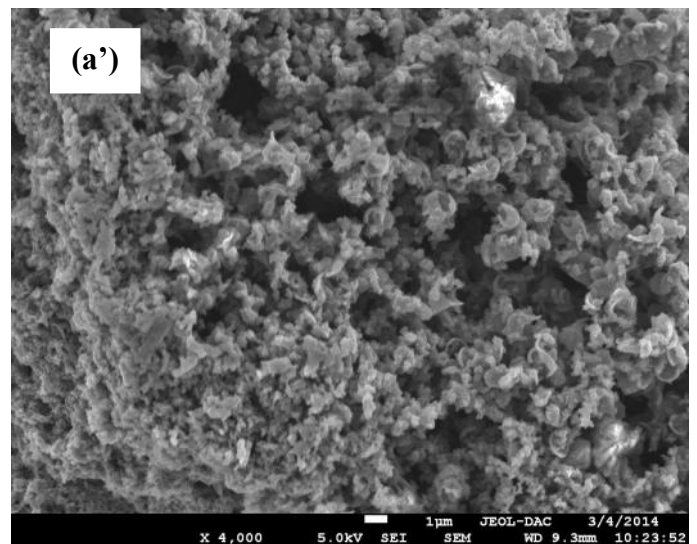
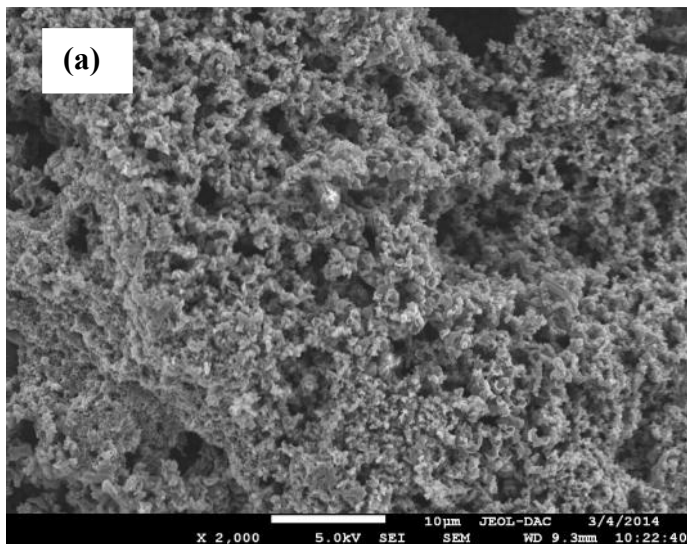


Figure.III.8. Spectres d'absorption IR de PBTh, PMeFu et du copolymère P(BTh+MeFu).

1.1.8. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les films de polymère et de copolymères ont été analysés par microscopie électronique à balayage MEB couplée à EDX. La morphologie des films de PBTh et du copolymère P(BTh+MeFu) électrodéposés sur une électrode d'ITO, a été aussi observée par MEB. L'image relative à la surface du film de PBTh montre que le film est reparti d'une manière homogène sur toute la surface de l'électrode (figure III.9). La morphologie de film de PBTh est similaire à celle décrite par Roncali et al. [18], qui a rapporté que le film est une couche mince sur la surface de l'électrode, couverte par un dépôt pulvérulent, fragile, épais avec une structure poreuse et amorphe.

Le micrographe de copolymère P(BTh+MeFu) montre que les particules de copolymère sont dispersées d'une façon uniforme sur la surface. Cette morphologie a été décrite et discutée aussi dans les travaux de Kabasakaloğlu et al. [19]. Gök et al. [20, 21] ont étudié les morphologies des composés de polyfuranne et polyaniline. Celui du copolymère P(BTh+MeFu) est intermédiaire ou même plus proche de celui du PBTh.



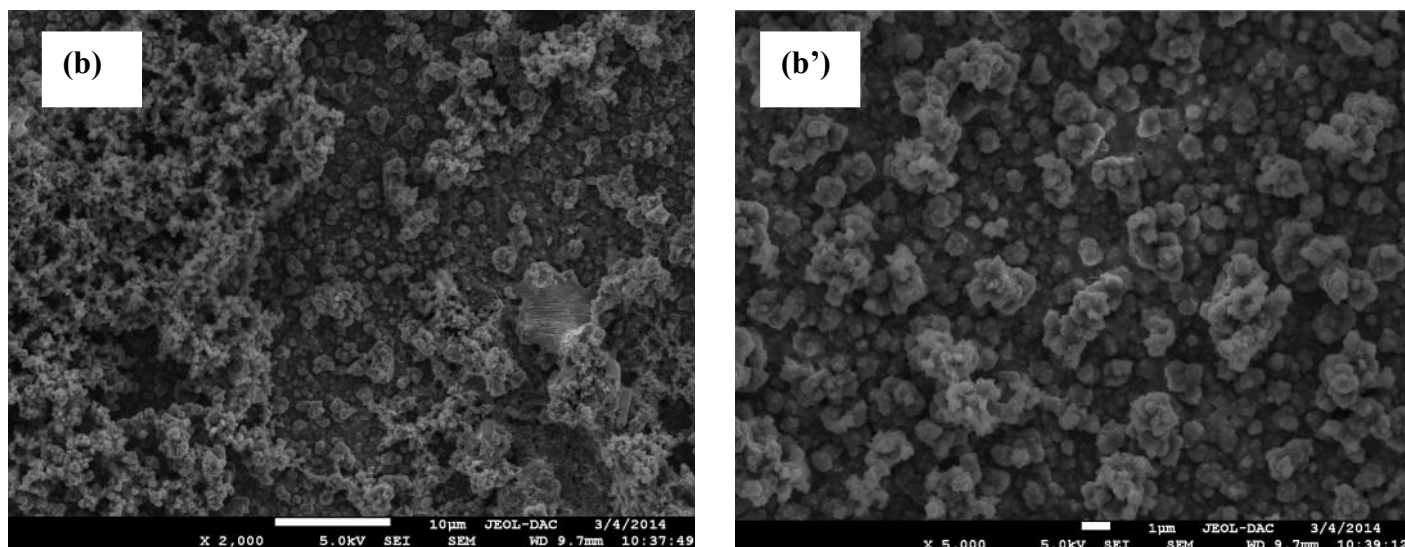
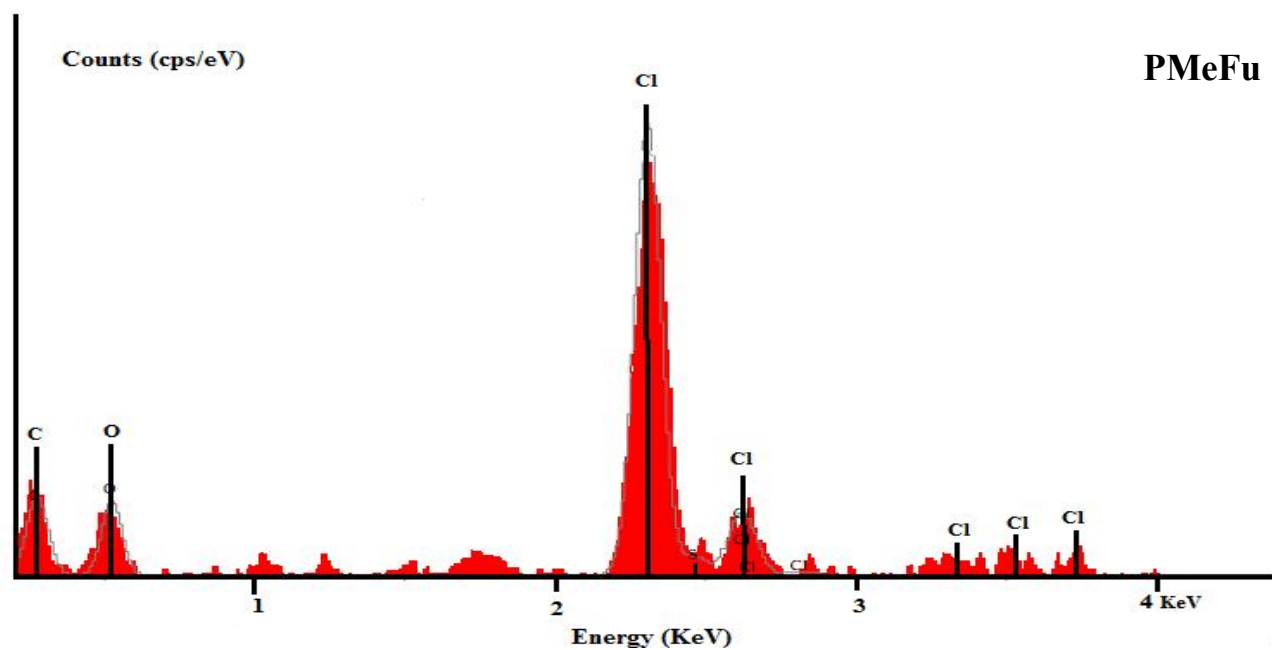
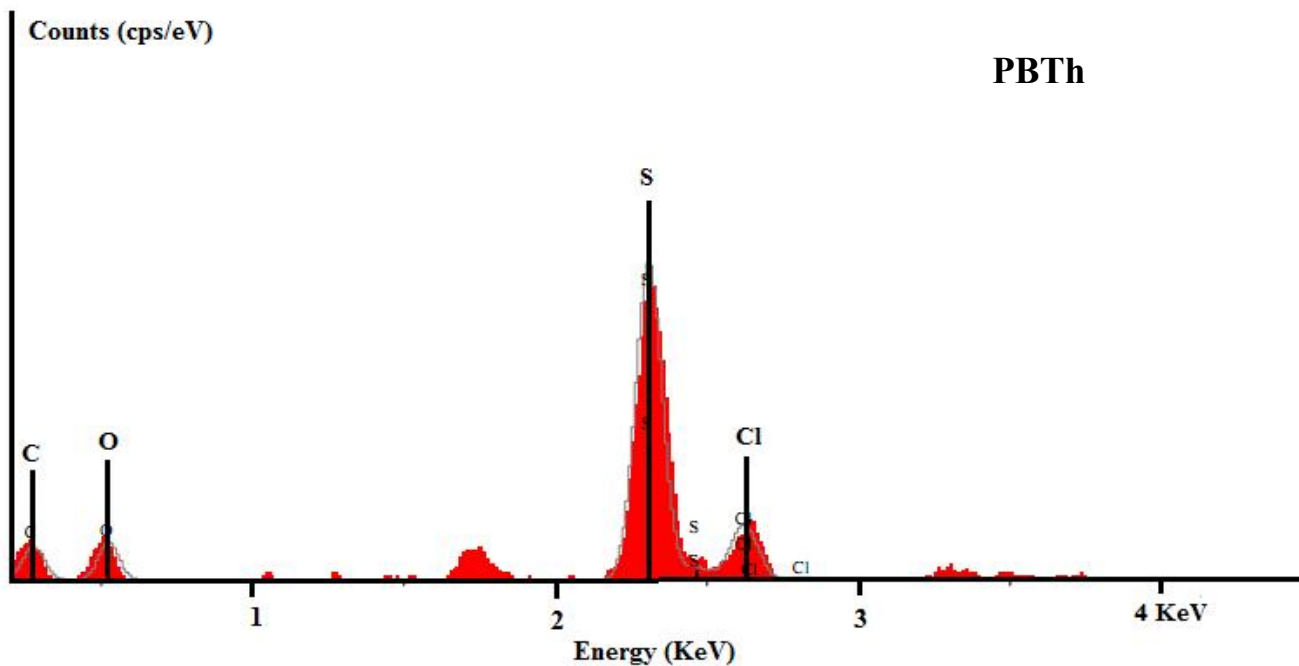


Figure III.9. Photos MEB de : (a,a') PBTh, (b,b') copolymère P(BTh+MeFu) obtenu à partir d'une solution contenant 10^{-2} M de bithiophène + 10^{-2} M de méthyl-2 furanne déposés sur une lame ITO.

1.1.9. Analyse par énergie dispersive X-ray (EDX)

L'analyse par la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX) de: PBTh, PMeFu et P(BTh+MeFu). La composition chimique élémentaire (% pds) des échantillons sont représentés dans le Tableau III.2.

La figure III.10 représente EDX soit aussi différents la présence d'une fort pic de Cl dans le film de PMeFu explique que le dépôt est obtenu avec un fort dopage du film par le perchlorate, ceci à été déjà remarqué dans les travaux précédant par spectroscopie IR [17], l'intensité de la densité optique est moins importante dans le cas de PBTh ou le P(BTh+MeFu), ce qui montre bien que la forte concentration du perchlorate dans le PMeFu est propre uniquement à ce polymère ou il n'est pas exclu, que ceci résulte de l'ouverture de cycle de ce dernier, ce qui a conduit dans ce cas à des produits de polycondensation favorisant le pincement du perchlorate.



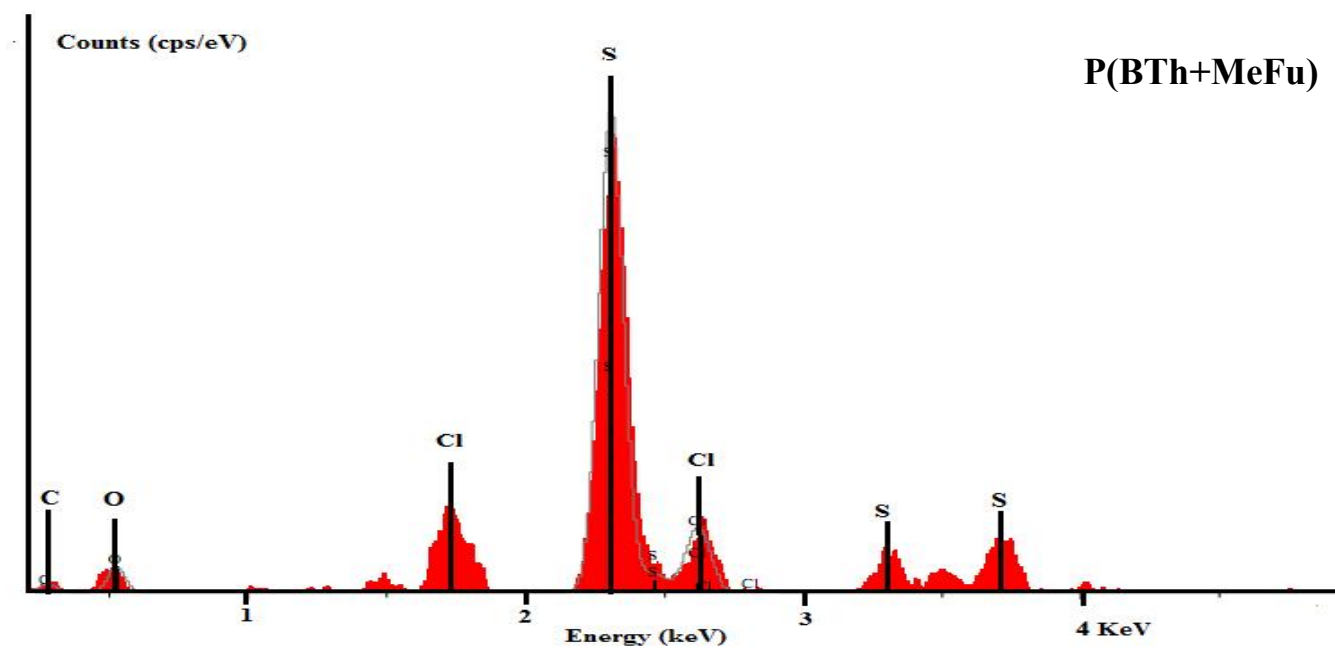


Figure III.10. Spectre d'analyse EDX correspondant à la surface du film de PBTh, PMeFu et P(BTh+MeFu)

Tableau III.2. Composition chimique des échantillons de PBTh, PMeFu et P(BTh+MeFu)

| Echantillons % | C% | O% | Cl% | S% |
|----------------|--------|--------|--------|-------|
| PBTh | 41,835 | 17,345 | 08,097 | 32,72 |
| PMeFu | 50,270 | 04,100 | 45,630 | / |
| copolymère | 46,679 | 19,866 | 27,948 | 5,507 |

II. Copolymérisation de méthyle-2 furanne avec le bithiophène

II.1. Etude du comportement électrochimique du méthyle-2 furanne: Effet de l'ajout du bithiophène

II.1.1. Electropolymérisation de méthyle-2furanne (MeFu)

L'électropolymérisation de méthyle-2furanne a été effectuée par voltampérométrie cyclique (cyclage), en utilisant comme solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant 10^{-2} M de MeFu, sur une électrode de Pt. L'enregistrement des courbes a été effectué dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Les voltampérogrammes cycliques (figure III.11) correspondants montrent lors de l'enregistrement du premier cycle, une vague d'oxydation aux environs de 1,70 V/ECS caractéristique de l'oxydation du MeFu, ceci a été rapporté dans la littérature [22, 23], que les polyfurannes ont un potentiel d'oxydation élevée. Lors de balayage retour de potentiel, on observe un pic cathodique aux environs de 0,40 V/ECS attribué respectivement à la réduction de film de PMeFu formé sur l'électrode.

L'étude montre que l'intensité de courant de la vague d'oxydation décroît légèrement pour se stabiliser après un certain nombre de cycle. Ceci est accompagné par un léger déplacement du potentiel de la vague d'oxydation vers des valeurs moins positives.

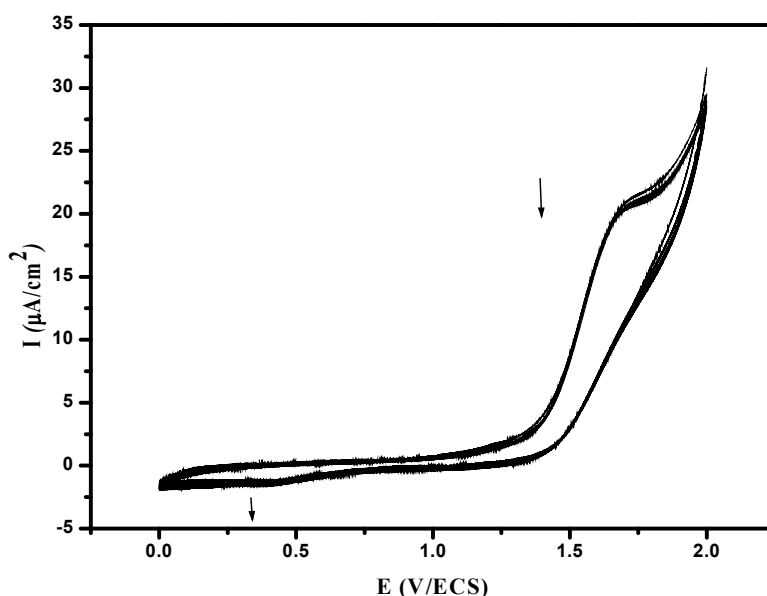


Figure.III.11. Enregistrement successif de voltampérogrammes (5 cycles), relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant (10^{-2} M) de méthyle-2furanne, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Le film est analysé dans une solution, solvant/électrolyte en absence du monomère, sur une même gamme de potentiel. La figure III.12 représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de polyméthyl-2 furanne (dernier cycle). On observe une vague lors de balayage de potentiel positif à 1,6 V/ECS et un autre au retour du votampérogramme à 0,4 V/ECS correspondant respectivement à l'oxydation et la réduction du polymère.

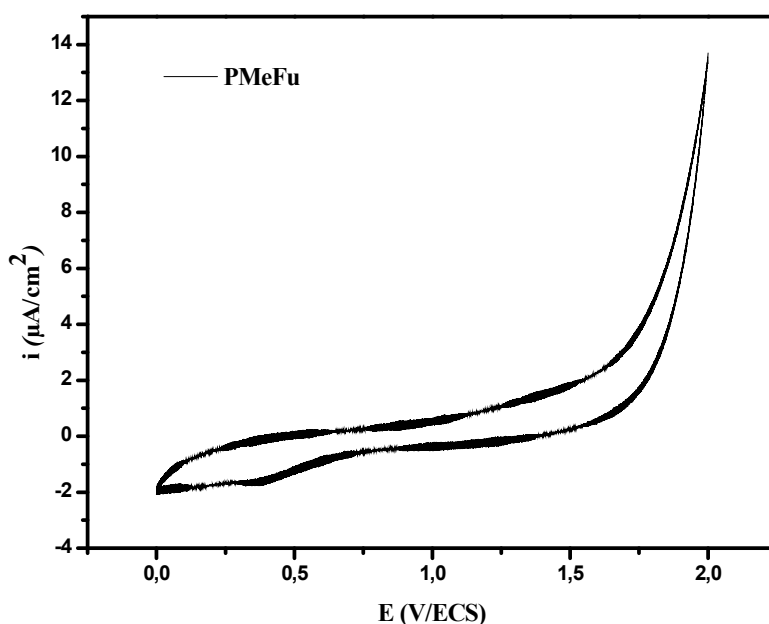


Figure III.12. Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'analyse du film de PMeFu

II.1.2. Effet de la concentration de BTh sur le comportement électrochimique de MeFu

La figure III.13 représente les voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant le méthyl-2 furanne à une concentration de (10^{-2}M), obtenus pour différents concentrations de bithiophène ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}\text{M}$). Les courbes ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode de travail (Pt) a été nettoyée avant

chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution avant chaque manipulation

Ainsi, comme le montre les courbes de la figure III.13, nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à 1,30 V/ECS suivi d'une vague aux environs de 1,60 V/ECS, le premier est précédé d'un épaulement à 1 V/ECS, qui correspond à l'oxydation des deux monomères (méthyl-2 furanne et bithiophène) présents en solution. Le second correspond à l'oxydation du MeFu. Lors du balayage de potentiel négatif on observe un pic cathodique très faiblement intense à 0,25 V/ECS, caractéristique de la réduction du copolymère P(BTh+MeFu) formé. Les deux pics d'oxydation observés lors des faibles concentrations du bithiophène se combinent en un seul pic très intense aux fortes concentrations du bithiophène. Ce pic est observé à un potentiel intermédiaire entre les deux pics précédemment cités. De même ce pic d'oxydation qui apparaît à un potentiel 1,45 V/ECS, augmente avec l'ajout du bithiophène. Contrairement à ce qui a été observé avec le méthyle-2 furanne, l'ajout du bithiophène à une solution contenant préalablement le méthyl-2 furanne améliore les propriétés cinétique et conduit à la formation d'un film plus conducteur.

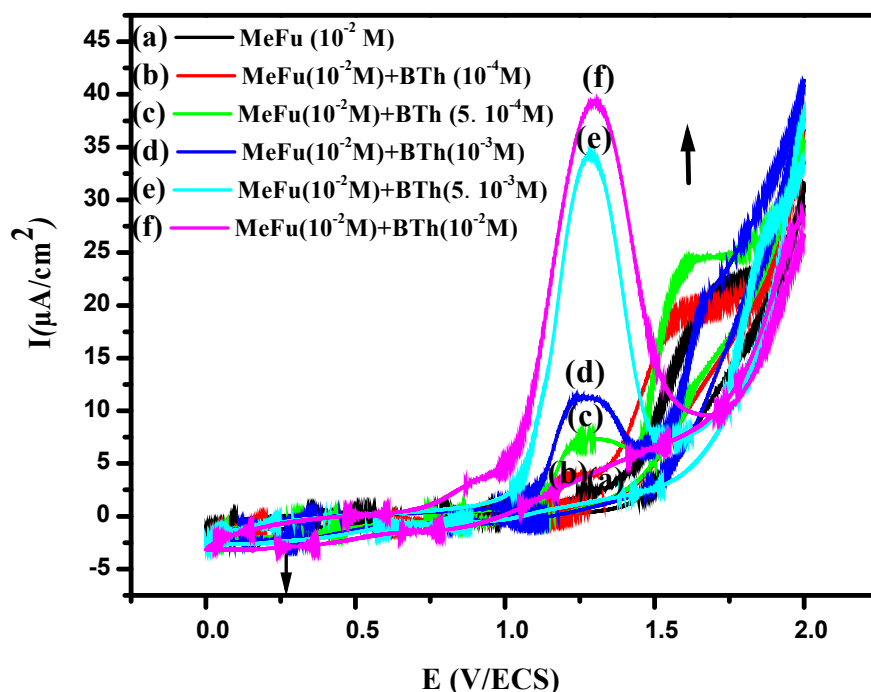


Figure. III.13. Effet de la concentration de BTh sur le comportement électrochimique de MeFu dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M), obtenus entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s

Le voltampérogramme cyclique correspondant au P(MeFu+BTh), effectuée en absence de monomère enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0V et 2 V/ ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure .III.14), montre une vague anodique et un pic cathodique respectivement à 0,4 et à 0,5 V/ECS, correspondant à l'oxydation et à la réduction du film de P(MeFu+BTh).

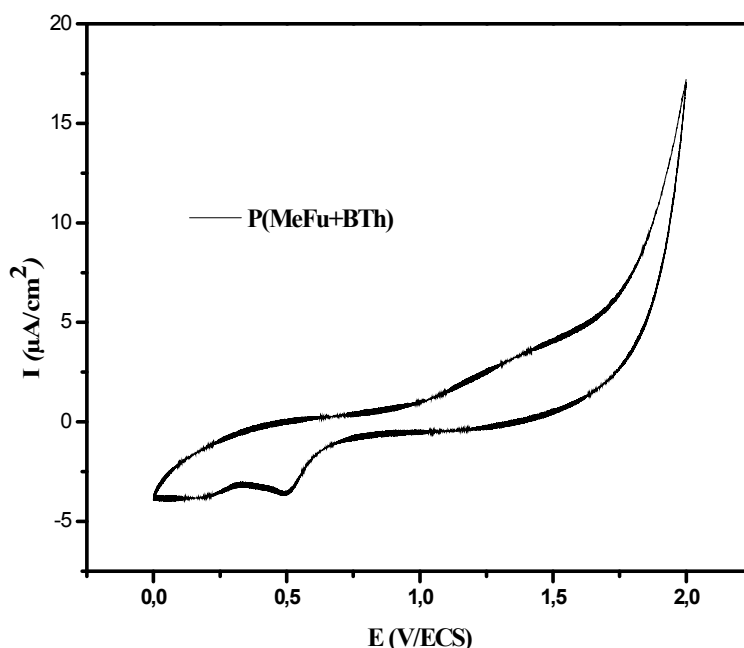


Figure III.14. Analyse du film du P(MeFu+BTh) dans une solution d'électrolyte support à $v = 50 \text{ mV/s}$

II.1.3. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

La figure III.15 représente les diagrammes de nyquist relatifs à une électrode de platine modifiée par un film P(MeFu+BTh) immergé dans un système solvant/électrolyte support. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 50 mHz.

Dans le cas de copolymère, les diagrammes sont constitués d'un arc de cercle, qui est caractéristique de processus de transfert de charge. Le diamètre de cercle diminue avec l'ajout du bithiophène, cette diminution du diamètre ou de la résistance de polarisation traduit

une amélioration de la conductivité du film de copolymère formé à la surface de l'électrode [23,24].

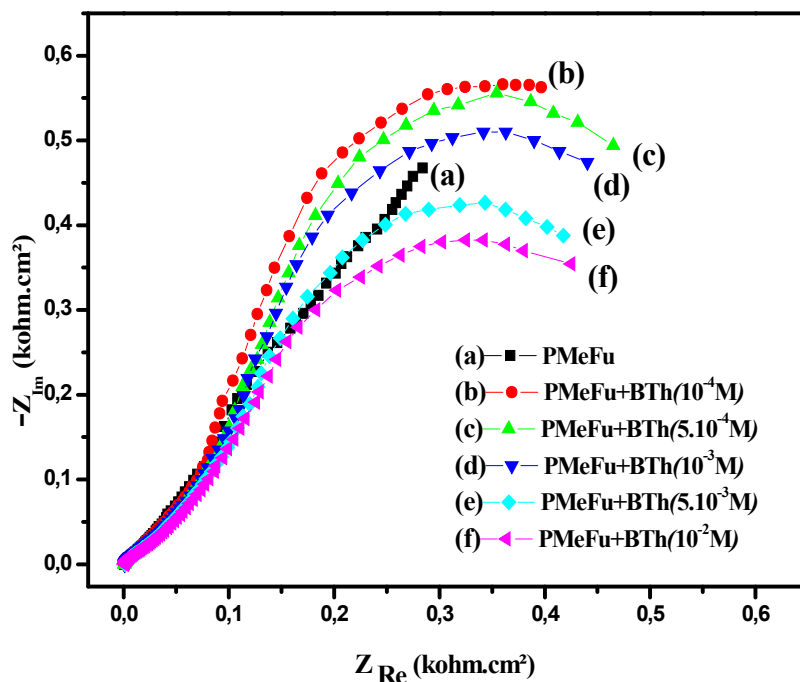


Figure III. 15. Diagrammes d'impédance correspondant aux films de P(MeFu+BTh) enregistrés sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 50 mHz.

II.1.4. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La figure III.16 représente les spectres UV-visible de films de copolymère P(MeFu+BTh) déposés sur des lames d'ITO. Les spectres montrent une large bande, mal définie située à $\lambda_{\max} = 414$ nm caractéristique de la transition $\pi - \pi^*$ du polymère (copolymère) et la deuxième est propre au dopant (ClO_4^-). Aussi, un déplacement de la bande d'absorption principale est observé L'absorbance devient plus importante sur toute la gamme des longueurs d'onde.

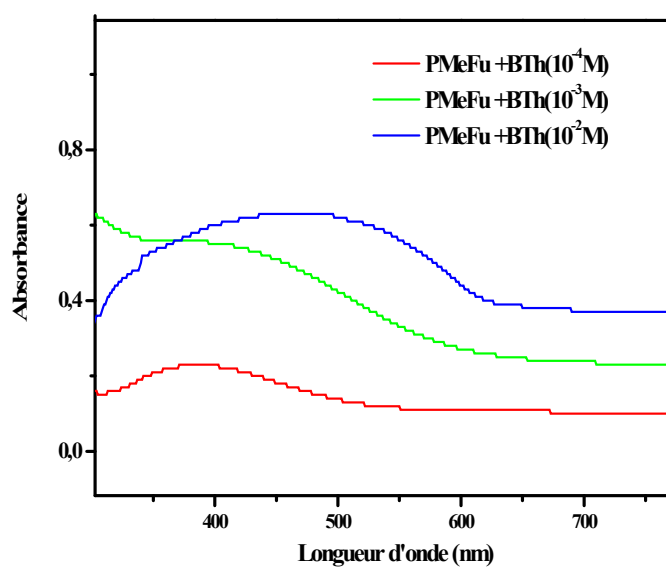
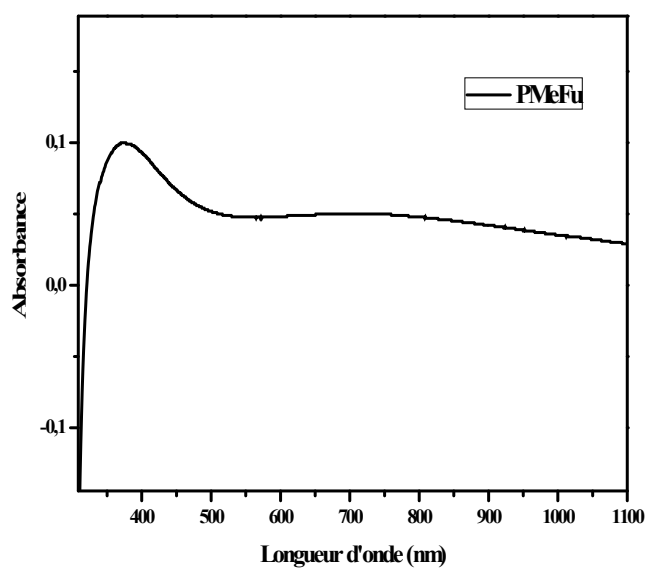
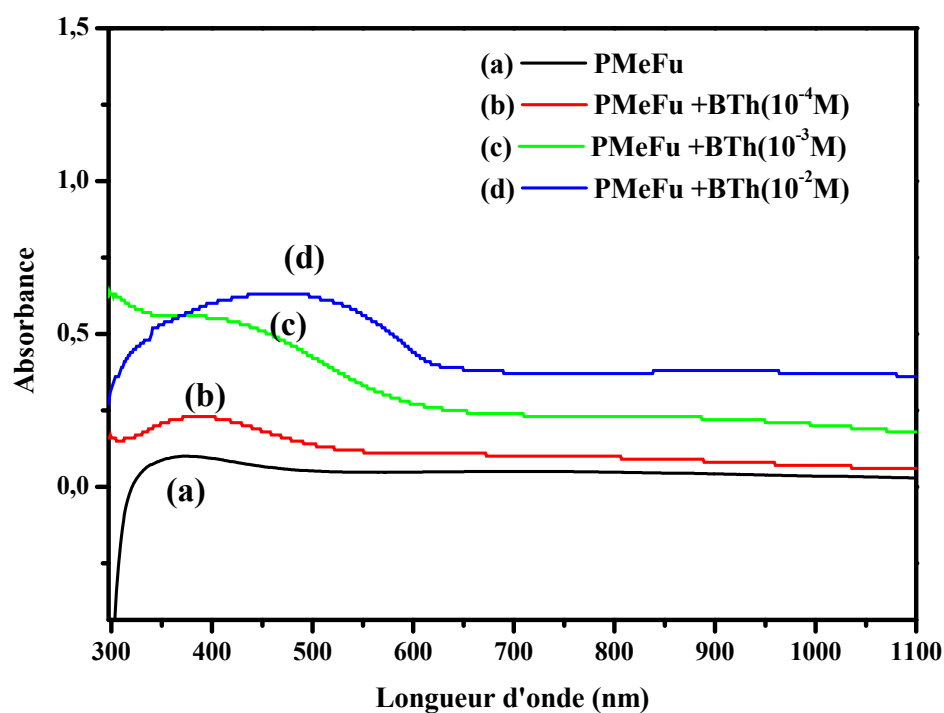
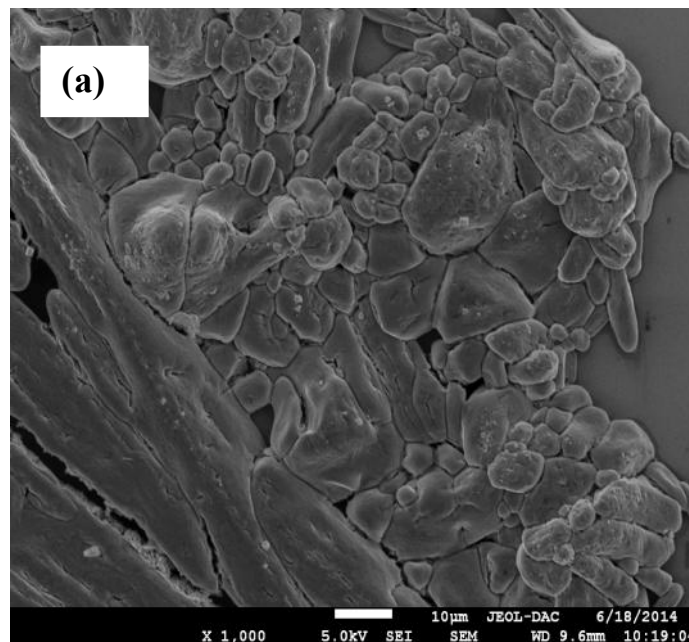


Figure III. 16. Spectre d'absorption UV-Vis de P(MeFu+ BTh)

II.1.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique de balayage a été l'une des techniques largement répandues dans l'étude de la morphologie des matériaux polymères pour analyser leurs constituants et texture. Tourillon et Garnier [3] ont établi que le polyfuranne possède une morphologie régulière et homogène semblable à celle de polythiophène, tandis que Glenis et al. [26] ont rapporté que des films déposés de polyfuranne obtenu en fouissant varient la nature de l'anion d'électrolyte montre une grande variation dans leur morphologie extérieure (figure III. 17 (a, a')).

La morphologie du PMeFu est modifiée par l'ajout du bithiophène. Les micrographes montrent que la variation de la concentration de bithiophène en solution, modifie la morphologie du film de manière significative. La figure III. 17 (b,b') montre une morphologie granulaire. Cependant, les photos MEB du copolymère montre un film poreux présentant de gros grains répartis d'une manière hétérogène sur la surface de l'électrode. Aussi, le taux de recouvrement de la surface n'est pas totale, le film est réparti en amas sur une partie de la surface alors qu'une autre partie reste non couverte



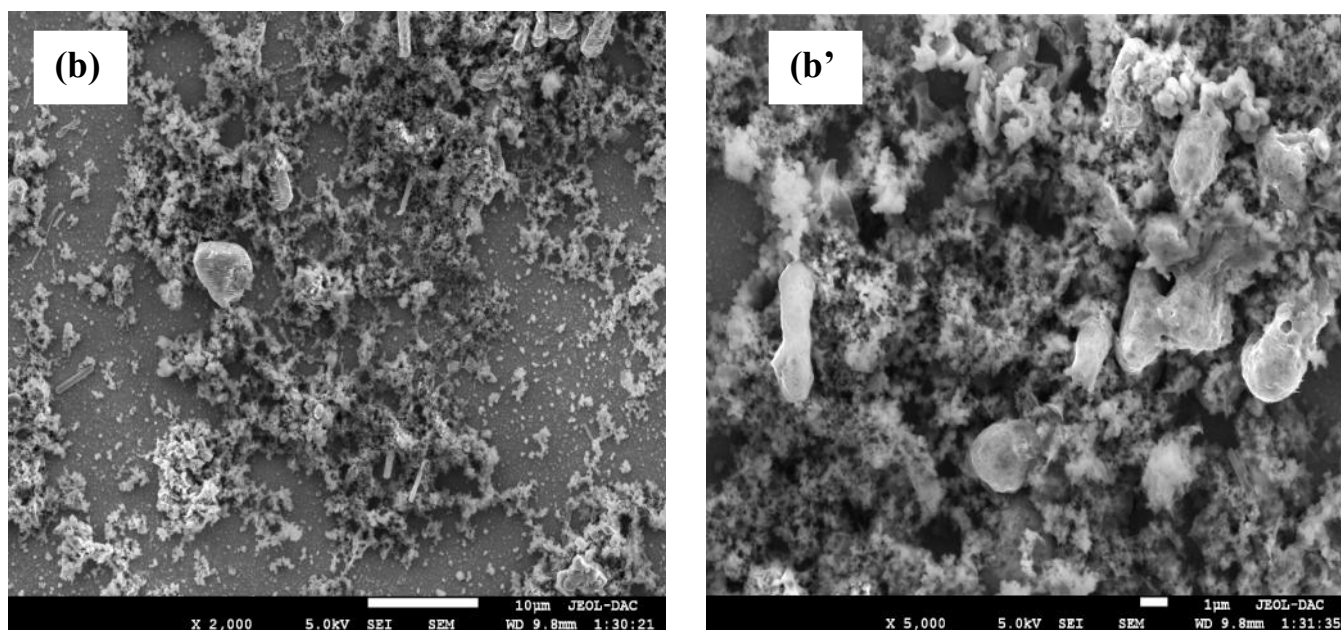


Figure III. 17. Photos MEB du film de (a) film de PMeFu. (b,b') un film de copolymère P(MeFu+BTh) obtenu à partir d'une solution contenant 10^{-2} M de MeFu + 10^{-2} M de BTh

III. Etude photo électrochimique de copolymère

III.1. Influence de MeFu sur le comportement électrochimique de BTh

Après formation des films du PBTh ou P(BTh +MeFu) sur une lame d'ITO, l'électrode modifiée obtenu, a été rincée avec de l'acétonitrile et transférée dans une cellule électrochimique traversé par une lumière ou exposé à une lumière polychromatique contenant uniquement le système solvant/électrolyte support $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M), en absence des monomères.

La figure.III.18 présente des chronoampérogrammes correspondants aux dépôts de PBTh et de copolymère P(BTh+MeFu) obtenus pour différentes concentrations de monomère,

sur une électrode de platine dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4(10^{-1}\text{M})$, enregistré sous illumination-obscurité par la lumière polychromatique à un potentiel imposé de -1000 mV/ECS. La cellule est éclairée à des intervalles de temps de 30 s.

On remarque qu'à chaque illumination une diminution de densité de courant pour ensuite se stabiliser, ce courant revient à son intensité initiale à chaque fois que la cellule est mise à l'obscurité pour le PBTh et aussi pour le copolymère P(BTh+MeFu), les films de polymère et de copolymère présentent un photocourant cathodique, ces valeurs négatives de densité de courant montrent que le polymère formé est de type P [27-29].

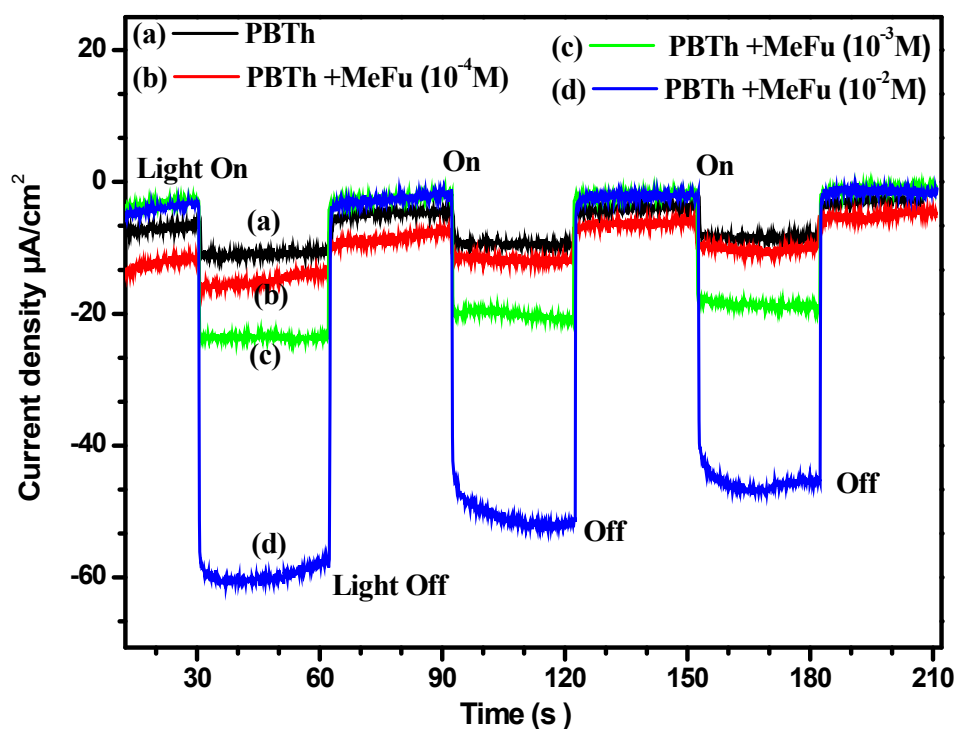


Figure III.18. Variation de la densité de courant en fonction du temps de PBTh/ITO et de copolymère P(PBTh+MeFu) dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4(10^{-1}\text{M})$ à un potentiel de -1000 mV en absence et en présence de la lumière.

III.2. Influence de BTh sur le comportement électrochimique de MeFu

La figure III. 19 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps réalisés en absence et en présence de la lumière polychromatique dans la solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$, à un potentiel imposé de -1000 mV/ECS. On remarque qu'à chaque illumination une diminution de la densité de courant pour se stabiliser ensuite après quelques secondes. Les films de copolymère P(MeFu+BTh) présentent un photocourant cathodique

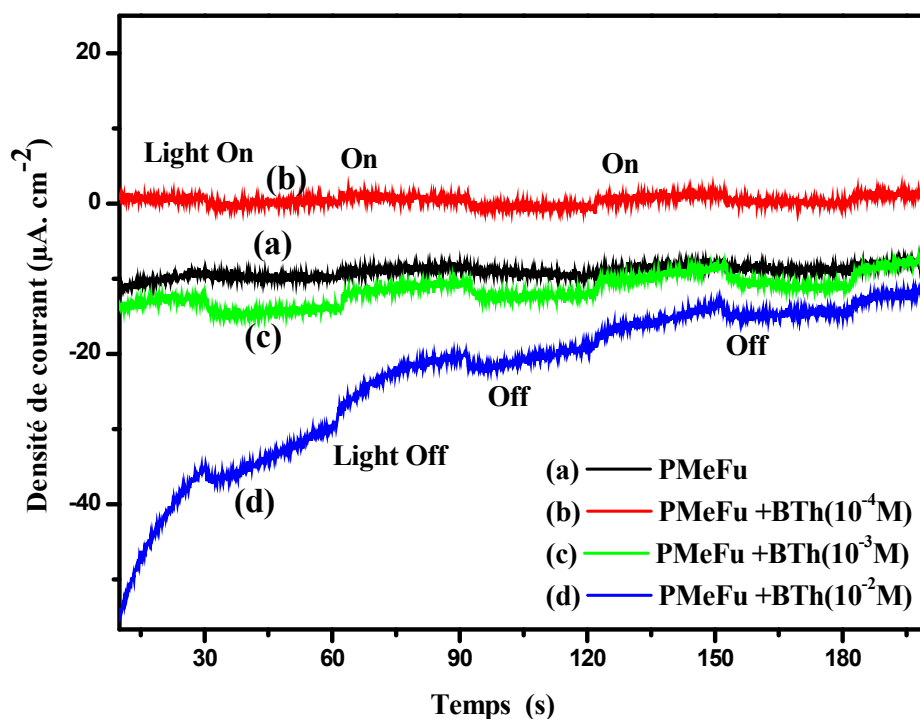


Figure III.19. Variation de la densité de courant en fonction du temps de PMeFu/ITO et de copolymère P(MeFu +PBTh) dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) à un potentiel de -1000 mV en absence et en présence de la lumière.

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement électrochimique de l'électrode modifiée P(BTh+MeFu) et P(MeFu+BTh) à partir de deux monomères bithiophène et méthyl-2furanne. Différentes techniques d'analyses; voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, mesure de photocourant, UV-Vis, MEB, IR ont été utilisées pour caractériser les copolymères obtenus.

Le comportement électrochimique de l'électrode modifiée P(BTh+MeFu) et P(MeFu+BTh) dépend de la concentration de chacun des monomères en solution, nous avons remarqué que les propriétés électrochimiques, spectroscopiques, la morphologie dépendent de la nature du film qui est électrodéposé en premier lieu.

Les tests photoélectrochimiques, montre que le copolymère présente une réponse dans le domaine négatif du potentiel (type P). Pour cela on peut élaborer dans ce travail une nouvelle cellule photovoltaïque à base de copolymère.

Références bibliographiques

- [1] Z. Xu, M. Wang, J. Zhao, C. Cui, W. Fan, J. Liu, *Electrochimica Acta*; 125 (2014) 241–249
- [2] G.C. Teare, N.M. Ratcliffe, R.J. Ewen, J.R. Smith, S.A. Campbell, *Smart Mater. Struct.*; 12 (2003) 129.
- [3] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*; 135 (1982) 173–178.
- [4] G.H. Hansen, R.M. Henriksen, F.S. Kamounah, T. Lund, O. Hammerich, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4936–4955.
- [5] B. Demirboğa, A.M. Önal, *Synth. Met.*; 99 (1999) 237–242.
- [6] B. Nessark, F. Tedjar, Z. Kotkowska-Machnik, N. Boumaza, *J. Eng. Appl. Sci.*; 3 (2008) 774–779.
- [7] F. Habelhames, L. Lamiri, Z. Wided, B. Nessark, *Advanced Materials Research*; 428 (2012) 78-83
- [8] N. Pekmez Özçiçek, K. Pekmez, R. Holze, A. Yildiz, *J. Appl. Polym. Sci.*; 89 (2003) 862–866
- [9] M. Ak, E. Şahmetlioğlu, L. Toppare, *J. Electroanal. Chem.*; 621 (2008) 55–61
- [10] S.R.P. Gnanakan, M. Rajasekhar, A. Subramania. *Int. J. Electrochem. Sci.*; 4 (2009) 1289–1301.
- [11] J.M. Xu, H.S.O. Chan, S.C. Chung, Ng.T.S, *Synth. Met.*; 132 (2002) 63–69
- [12] H. Zouaoui, D. Abdi, A. Bahloul, B. Nessark, E. Briote, H. Groult, A. Mauger, C.M. Julien, *Mater. Sci. Eng., B*; 208 (2016) 29-38
- [13] F. Beck, U. Barsch, R. Michaelis, *J. Electroanal. Chem.* 351 (1993) 169.
- [14] A.F. Diaz, B. Hall, *IBM, J. Res. Dev.*; 27 (1983) 342.
- [15] I. Carrillo, E. Sanchez de la Blanca, M.J. Gonzales-Tejera, I. Hernandez-Fuentes, *Chemical Physics Letters* 229 (1994) 633.
- [16] P. Savitha, D.N. Sathyanarayama, *Synth. Met.*; 145 (2004) 113.
- [17] F. Alakhras, R. Holze, *Synth. Met.*; 157 (2007) 109–119
- [18] J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, *Synth. Met.*; 15(1986) 323- 331.
- [19] M. Kabasakaloğlu, M. Talu, F. Yildirim, B. Sari, *Appl. Surf. Sci.*; 218 (2003) 84.
- [20] A. Gök, B. Sari, M. Talu, *J. Appl. Polym. Sci.*; 89 (2003) 2823.
- [21] A. Gök, B. Sari, M. Talu, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*; 42 (2004) 3359.
- [22] N. Nohut, E Eren, L, Rahhal-Irabi, A.U. Oksuz, *J. Mater. Sci.*; 49 (2014) 2754–2760

- [23] T. Tibaoui, B. Zaidi, M. Bouachrine, M. Paris, K. Alimi, *Synth Met*; 161(2011) 2220-2225
- [24] F. L. C. Miquelino., M. A. De Paoli, E. M. Geniès, *Synth Met* ; 68 (1994) 91.
- [25] C. Zhao, H. Wang, Z. Jiang, *Appl. Surf. Sci*; 207 (2003) 6.
- [26] S. Glenis, M. Benz, E. LeGoff, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc*; 115 (1993) 12519.
- [27] H. Kim, W. Chang, *Synth Met*; 101 (1999)150.
- [28] F. Habelhames, L. Lamiri, Z. Wided, B. Nessark, *Mater. Sci. Semi cond. Process*; 16 (2013) 727–731.
- [29] F. Habelhames, B. Nessark, N. Boumaza, A. Bahloul, D, Bouhafs, A. Cheriet, *Synth. Met*; 15 (2009) 1349–1352.

Chapitre IV

*Etude de la tenue à la corrosion de l'acier
A304 modifié par des films de copolymères
du bithiophène et du methyl-2 furanne*

Chapitre IV

ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION DE L'ACIER A304 MODIFIE PAR DES FILMS DE COPOLYMERES DU BITHIOPHENE ET DU METHYL-2 FURANNE

Plusieurs études ont rapporté que les films de polymères basés sur le thiophène [1], et d'autres composés hétérocycliques [2,3], qui s'adsorbent sur la surface de métal [4,5] ont été utilisées comme inhibiteurs contre la corrosion de l'acier inoxydable (AISI 304) dans les milieux acides [6] et dans les milieux salins [7,8]. Dans ce chapitre, nous sommes intéressés au polybithiophène (PBTh), le poly(méthyl-2furanne) (PMeFu) et le copolymère P(BTh+MeFu), P(MeFu+BTh) quant à leur utilisation comme revêtement protecteur des aciers inoxydables types A304, dans deux milieux corrosifs aérés : une solution aqueuse 0,5 M H₂SO₄ et une autre NaCl 3%. L'étude a été menée par voltampérométrie cyclique (cyclage), suivi du tracé des courbes de polarisation (Tafel). L'étude du mécanisme d'inhibition a été associée, à d'autres méthodes de caractérisation de surface des électrodes, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par le mode d'énergie dispersive à rayons X (EDX).

I. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 en milieu sulfurique (H₂SO₄ 1N) et en milieu marin (NaCl 3%)

I.1. Etude voltampérométrique de l'acier A304 en milieu H₂SO₄ 1N et NaCl 3%

L'étude électrochimique a été effectuée en utilisant comme milieu corrosif une solution acide H₂SO₄ 1N. La non électroactivité du milieu d'étude a été vérifiée en effectuant un balayage de potentiel correspondant à la solution (H₂SO₄ 1N) dans lequel est immergée une électrode d'acier inoxydable type A304 (Ø=2 mm), sur une gamme de potentiel compris entre -1,2 et 1,2 V/ESC, à une vitesse de 50mV/s (figure IV.1.a).

Lors de balayage de potentiel positif on remarque un pic d'oxydation à 0,053 V/ECS attribué à l'oxydation de l'acier, et correspond donc à la zone active du matériau (dissolution de métal), au balayage de potentiel négatif, nous observons un fort courant négatif caractéristique de la réduction de l'eau.

La même étude a été effectuée dans un autre milieu agressif (NaCl 3%), sur A304 entre -1,3 à 1V/ECS. Le voltampérogramme cyclique (figure IV.1.b) montre lors du balayage de potentiel positif, un pic situé aux environs de 1,02 V/ECS due à la dissolution du métal. Au retour on observe un pic à -1,15 V/ECS attribué à la réduction d'oxygène ou de l'eau sur acier. Au balayage de potentiel positif nous observons un large domaine de passivation qui s'étend de -1 V à 0,7 V, suivi d'un fort courant anodique résultant de l'oxydation de l'acier. La courbe montre lors du balayage cathodique un retour inversé du voltampérogramme, celui-ci résulte d'une dépassivation ou d'une désorption de la couche d'oxyde formée ou de l'espèce adsorbée sur l'électrode lors du balayage aller.

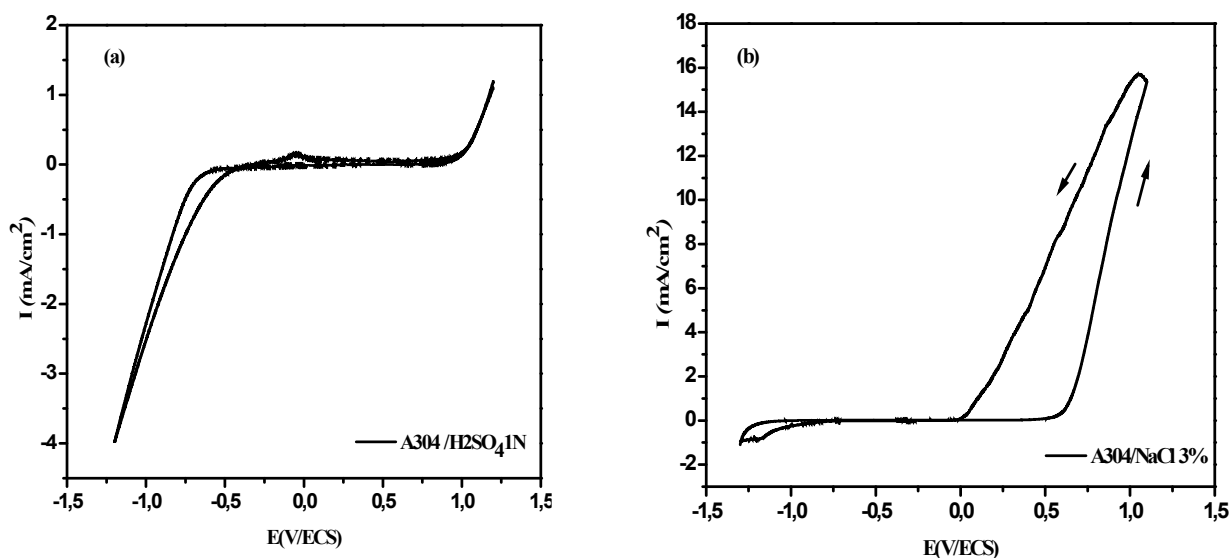


Figure IV.1. Voltampérogrammes cycliques correspondant à A304: (a) dans une solution (H₂O/H₂SO₄1N), (b) dans (H₂O/NaCl 3%)

I.2. Tracé des courbes de Tafel

Le tracé des courbes de polarisation (droites de Tafel) correspondant à l'électrode acier A304 ($\varnothing=2$ mm) immergé dans une solution ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1N), à une vitesse de balayage de 50 mV/s, est montré dans la figure IV.2.

Le potentiel de corrosion de A304, immergé dans H_2SO_4 est de $E_{\text{corr}} = -380$ mV, et la vitesse de corrosion de l'acier est $I_{\text{corr}} = 36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Le potentiel et le courant de corrosion d'acier immergé dans le cas NaCl 3 % (figure IV.2b) sont respectivement $E_{\text{corr}} = -965,6$ mV et $I_{\text{corr}} = 10,61 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les valeurs de potentiel de corrosion sont loin l'un de l'autre ce qui montre bien que le comportement électrochimique de l'acier est très influencé par le milieu agressif. Ceci montre aussi que le film passif formé sur l'acier est très différent.

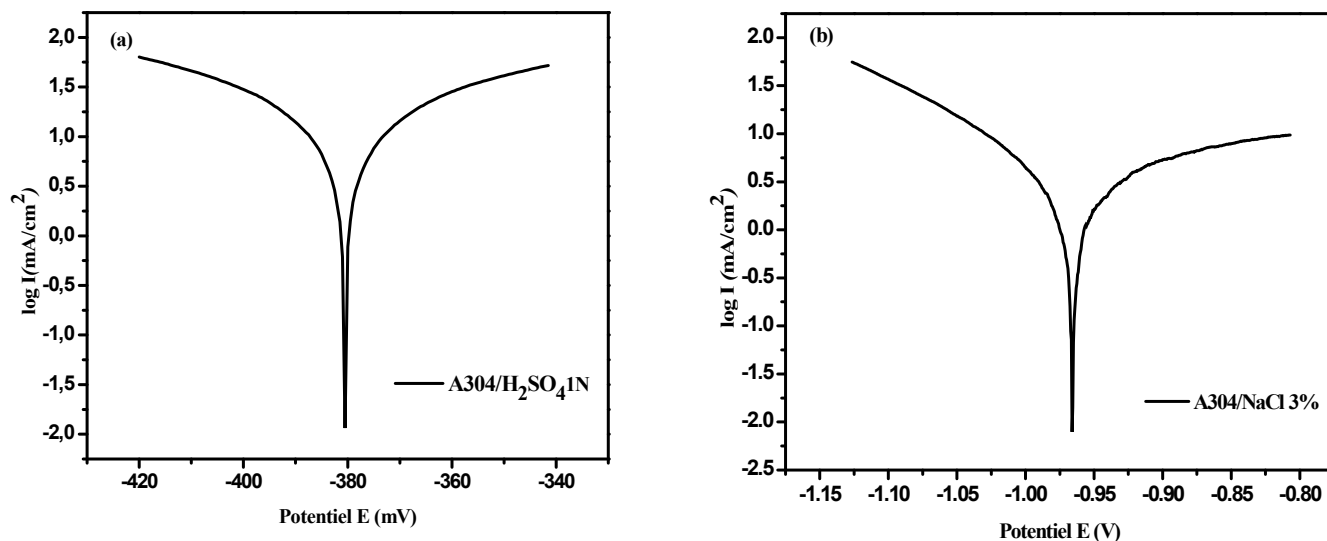


Figure IV.2. Courbes de Tafel correspondant à: (a) A304/ H_2SO_4 1N, (b) A304/ NaCl 3%

II. Protection de l'acier A304 par des films de copolymère

II.1. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère

P(BTh+MeFu) en milieu H₂SO₄

II.1.1. Electropolymérisation de BTh sur l'acier A304

La figure IV.3 représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques, relatifs à une solution de CH₃CN /LiClO₄ (10⁻¹M) contenant 10⁻² M du bithiophène sur une électrode d'acier A304, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage 50mV/s.

On observe lors du balayage de potentiel positif, un épaulement qui apparaît seulement au premier cycle à 1,32 V/ECS et un deuxième à 1,65 V/ECS, attribué respectivement à la première et à la deuxième oxydation de BTh sur l'acier A304. Lors du balayage de potentiel négatif, on observe une vague très peu intense situé à 0,75 V/ECS correspondant à la réduction du film de PBTh/A304, après le deuxième cycle, l'ensembles vague et pic s'observe sous forme d'un seul pic plus intense aux environs de 1,55V/ECS.

L'intensité de ce dernier augmente au cours du cyclage, indiquant par ce fait que le polymère est entrain de se déposer sur l'électrode A304. Cette dernière se couvre totalement par un film de PBTh. Ce phénomène a été aussi rapporté par les travaux de Tüken et al [9], lors de l'électrodéposition du polythiophène sur une électrode d'acier doux.

Le film de polymère est accompagné par un changement réversible de couleur qui vire du rouge brique lors de l'oxydation, au bleu nuit lors de la réduction.

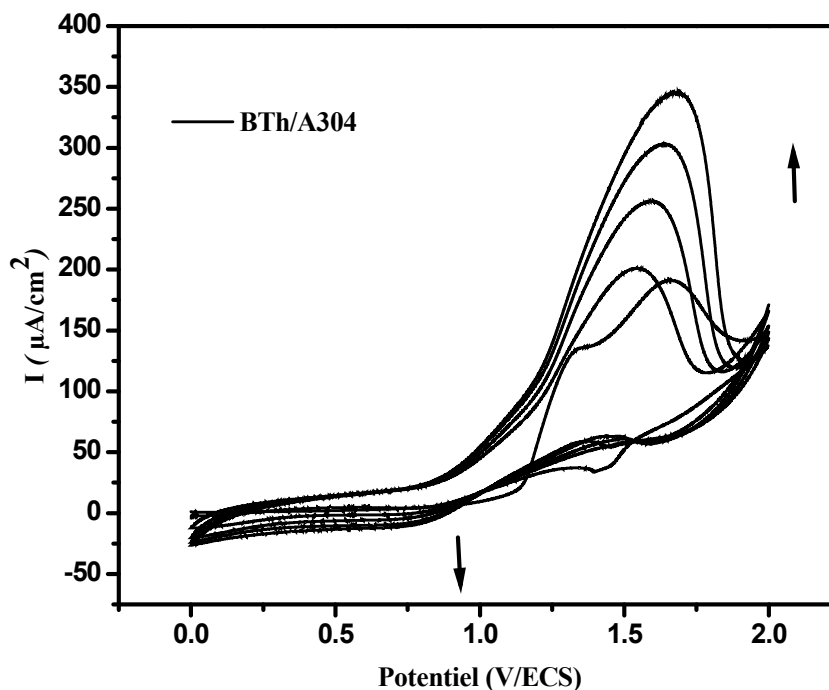


Figure IV.3. Voltampérogrammes cyclique de bithiophène (10^{-2} M), dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s, $E_T = \text{A304}$ ($\varnothing = 2$ mm)

II.1.2. Effet de l'ajout du MeFu sur la tenue à la corrosion de l'acier

La figure IV.4 montre les voltampérogrammes cycliques obtenus pour différentes concentrations du méthyl-2 furanne (10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M) dissous dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant le bithiophène à une concentration de 10^{-2} M, sur une électrode d'acier A304 ($\varnothing = 2$ mm).

L'électrode d'acier A304 a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée pour réhomogénéiser la solution avant chaque manipulation. Ainsi comme le montre la figure ; on observe une diminution des intensités de courant des vagues anodiques avec l'ajout du méthyl-2 furanne, ceci montre que le copolymère poly(BTh+MeFu) formé devient de moins en moins électroactif, donc plus isolant ce qui conduit par ce fait à l'inhibition de la réaction par la formation d'un film isolant sur

l'électrode. Le comportement électrochimique du système passe de celui de BTh à celui du MeFu au fur et à mesure que ce dernier est ajouté en solution.

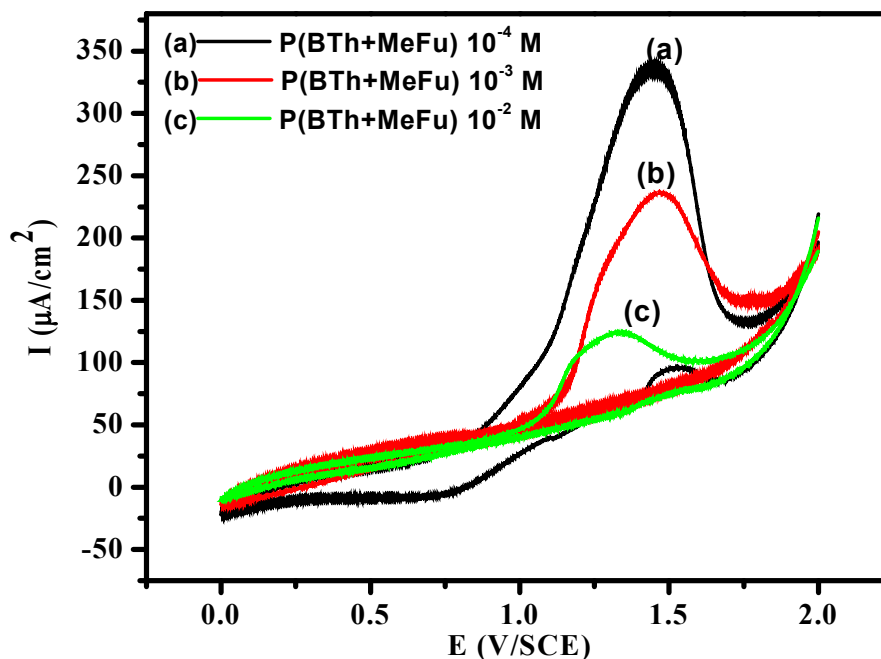


Figure IV.4. Voltampérogrammes cycliques (superposition des premiers cycles) correspondants à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant BTh (10^{-2} M), obtenus pour différentes concentrations de MeFu ($C = 10^{-4}$, 10^{-3} et 10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage $v = 50$ mV/s.

II.1.3. Protection de l'acier A304 par le copolymère (Tracé des courbes de Tafel)

Bien que la méthode d'extrapolation de Tafel soit habituellement insuffisante pour comprendre les propriétés protectrices des revêtements par un polymère organique conducteur, cette méthode peut être utilisée pour comparer la tenue à la corrosion des aciers protégés par divers polymère [10].

Dans cette partie nous avons examiné l'évolution des paramètres électrochimiques du film de copolymère formé, pour différents concentration de méthyl-2 furanne, l'électrode d'acier A304 a été nettoyée avant chaque immersion par un polissage mécanique avec du papier abrasif, puis elle est rincée à l'eau distillée. Le tracé des courbes de Tafel enregistrées à une vitesse de balayage de 50 mV/s, le film analysé dans un milieu corrosif de ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1N) après l'immersion pendant 30 minutes.

Les courbes de Tafel correspondant aux films obtenus sur acier A304 sont représentées à la figure IV.5. Ces courbes nous ont permis de déterminer les paramètres électrochimiques, le courant de corrosion i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), le potentiel de corrosion E_{corr} (mV), la résistance de polarisation R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1

L'efficacité de protection pour chaque concentration est calculée à partir de l'équation suivante:

$$\eta_p \% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} représentent respectivement les densités de courant de corrosion en l'absence et la présence du dépôt.

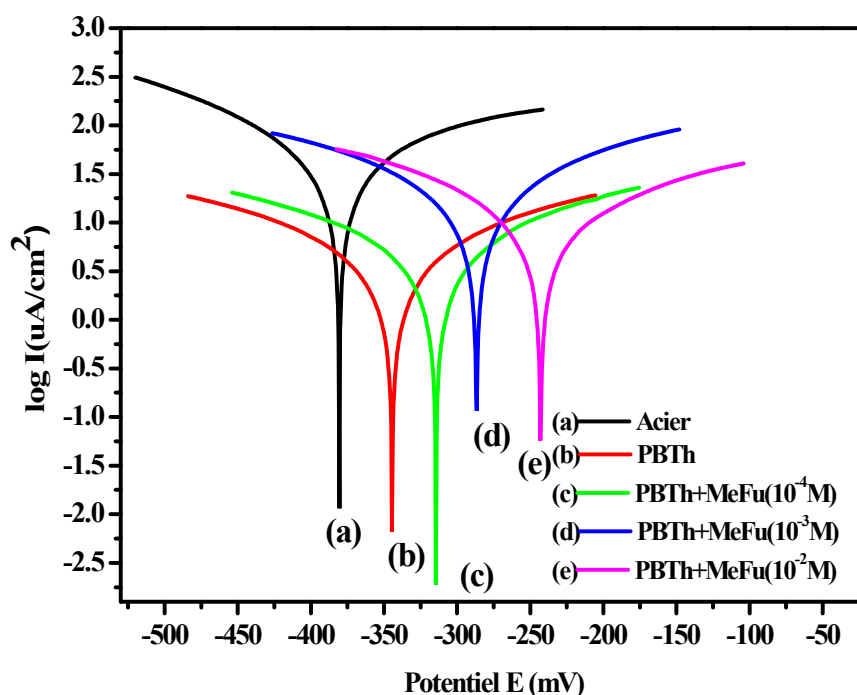


Figure IV.5. Courbes de Tafel correspondant à l'électrode modifiée P(BTh+MeFu)/A304 immergée dans une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1N.

Les courbes (figure IV.5.) de polarisation relatives à l'acier inoxydable revêtu avec le film de polymère montrent un important déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs plus positives. Ceci est lié à la présence du film de copolymère formé sur la surface, comme il a été observé avec d'autres travaux qui montrent que les films dérivés de thiophène [1], pyrrole [11] et les autres composés hétérocycliques [2,3] réduisent la vitesse de corrosion de l'acier et du fer dans l'acide sulfurique et les solutions chlorures.

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier A304 non modifié, immergé dans H_2SO_4 et au film de PBTh déposé sur A304 sont -380,4 mV et -344,4mV et celles du courant de corrosion (I_{corr}) sont respectivement de 36.61 μA , et 12.99 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tandis que, l'acier protégé par un film du copolymère P(BTh+MeFu) montre une diminution du potentiel de corrosion accompagnée d'une diminution de courant de corrosion. Les valeurs de la résistance de polarisation R_p diminuent aussi avec l'ajout de MeFu. A la lumière de ces résultats nous pouvons dire que les films de P(BTh+MeFu) améliorent la tenue à la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 1N [12].

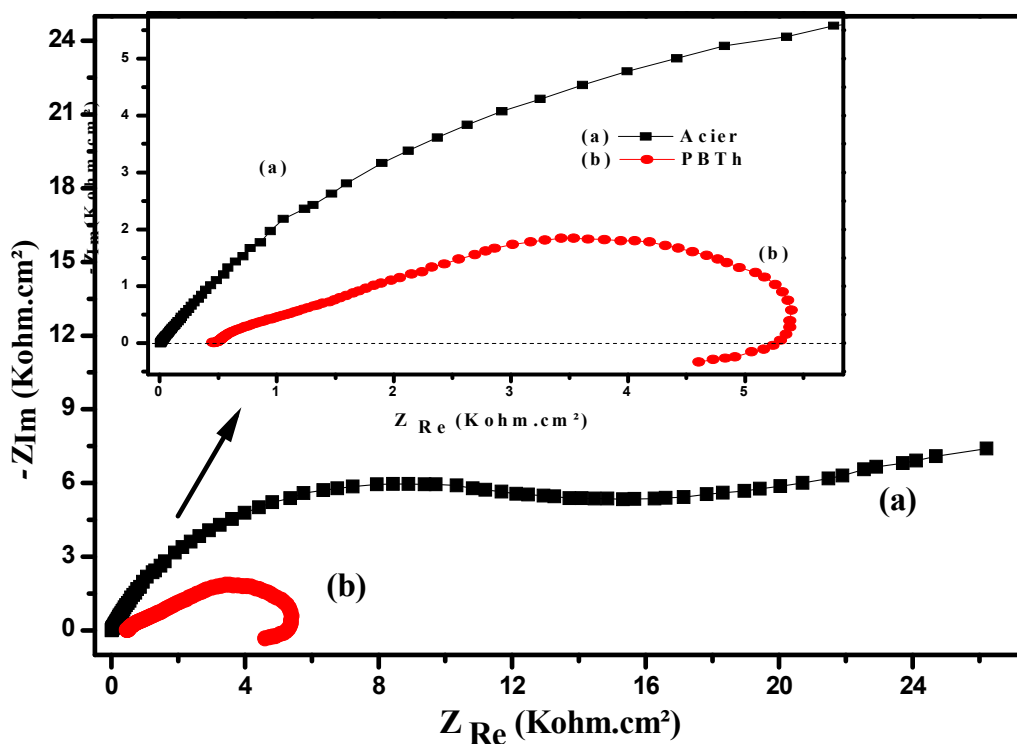
Tableau IV.1: Valeurs des paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de Tafel correspondant à l'acier A304 modifié par un PBTh et par le copolymère P(BTh+MeFu) pour différentes concentrations de MeFu, immergé dans H_2SO_4 1N.

| Concentration des monomères utilisés pour électrodéposer le film de copolymère sur l'acier | $E_{i=0}$ (mV) | R_p (kohm.cm ²) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | b_a (mv) | b_c (mv) | η_p % |
|--|-------------------|----------------------------------|--|---------------|---------------|---------------|
| A304 / H_2SO_4 1N | -380.4 | 709 | 36.61 | 188.9 | -133.5 | / |
| PBTh | -344.4 | 7.62 | 5.18 | 240.9 | -246.8 | 85.85 |
| PBTh + MeFu (10^{-4}M) | -314.5 | 6.81 | 5.22 | 203.2 | -230.6 | 85.74 |
| PBTh + MeFu (10^{-3}M) | -286.7 | 1.73 | 10.20 | 248.5 | -273.4 | 72.13 |
| PBTh + MeFu (10^{-2}M) | -242.8 | 2.84 | 12.99 | 277.9 | -207.5 | 64.71 |

II.1.4. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet d'obtenir des informations sur les propriétés des phénomènes de conduction et de diffusion dans les polymères [13-16]

La figure IV.6. représente les diagrammes de Nyquist de l'électrode A304 non et modifiée par le film de copolymère P(BTh+MeFu) obtenus pour différentes concentration de MeFu, immergé dans un milieu sulfurique (H_2O/H_2SO_4 1N), enregistrés sur une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 100 mHz.



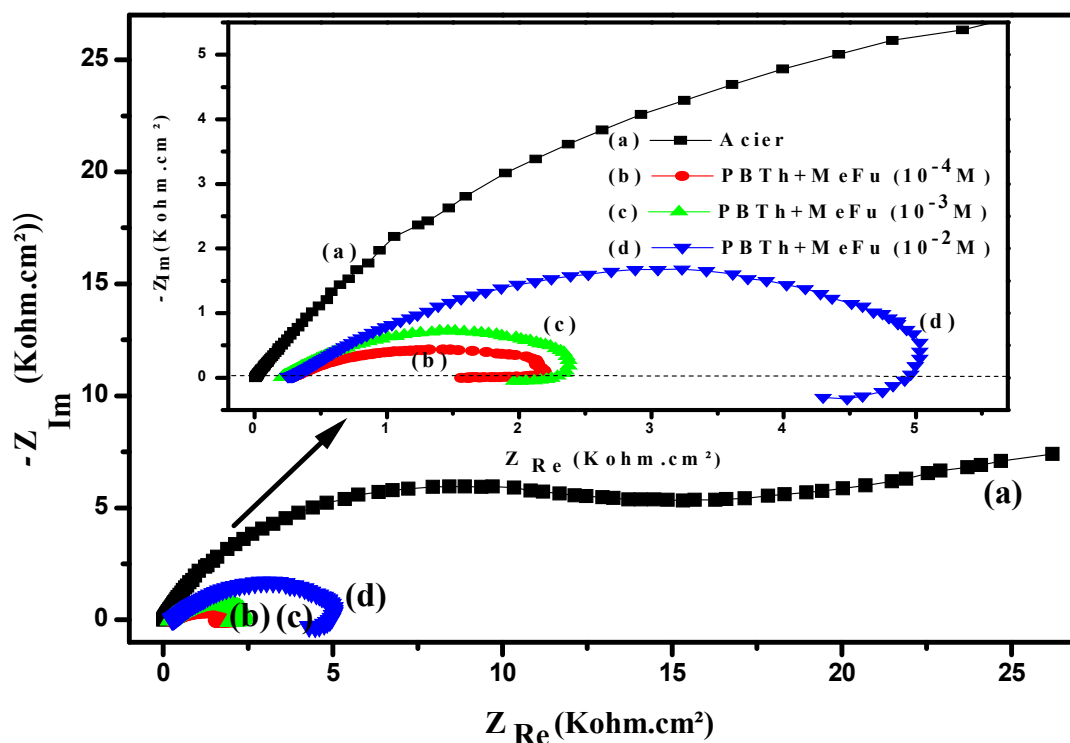


Figure IV.6. Diagrammes de Nyquist correspondant aux (a) : P(BTh)/A304, (b) : P(BTh+MeFu)/A304 en milieu H₂SO₄ obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 100 mHz.

Comme le montre la figure IV.6, les diagrammes d'impédance obtenus sont complexes est ils sont composés d'une boucle capacitive dans la région des hautes fréquences suivi d'une boucle inductive (selfique) aux basses fréquences. La boucle capacitive à haute fréquence est caractérisée par la résistance au transfert de charge et la capacité de la double-couche de l'interface liquide/métal [17,18].

La boucle inductive observée aux basses fréquences est, elle, attribuée aux processus de relaxation du film de polymère déposé sur la surface de l'électrode [19,20], et à la stabilisation de couche des sous-produits pendant la corrosion [21].

Les diamètres de la boucle inductive relatifs aux copolymères sont plus petits que celui de PBTh seul, ceci suggère une diminution de la résistance de polarisation. L'ajout de MeFu cause une augmentation du diamètre de la boucle, montrant de ce fait une meilleure protection de l'acier, résultant probablement d'une diminution de la porosité du film et une

amélioration des performances de l'effet de barrière pour la protection contre la corrosion du substrat d'acier [22].

Les courbes de la figure IV.6 peuvent être modélisées par un circuit équivalent classique de Randles (figure IV.7.a). 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.

Dans le cas de copolymère P(BTh+MeFu)/A304, l'apparition aux basses fréquences d'un boucle inductive, elle est modélisée par une résistance R_L et une inductance L en parallèle (figure IV.7.a)

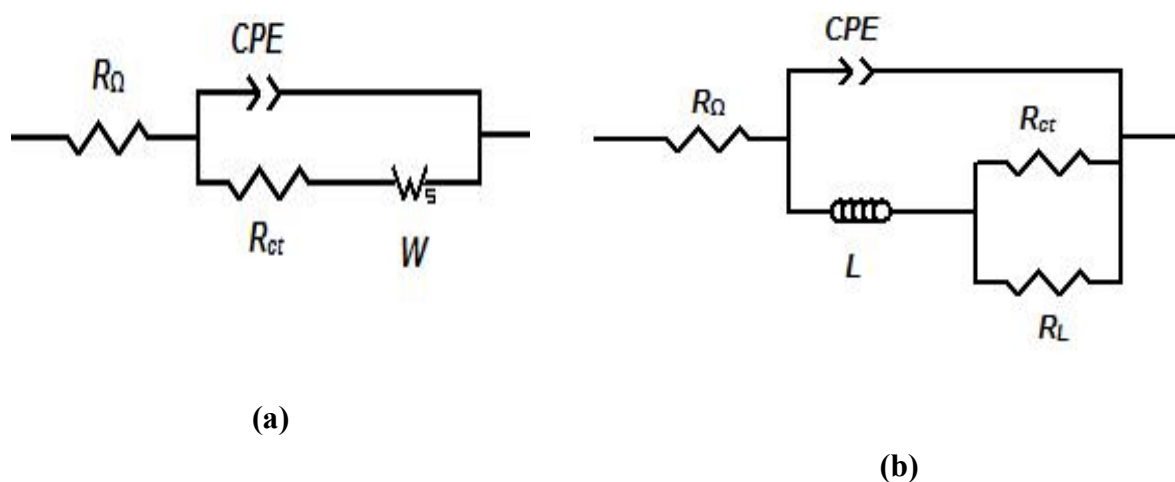


Figure IV.7. Circuit équivalent relatif : (a) A304 non revêtu, (b) P(BTh+MeFu)/A304

II.2. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère (MeFu+BTh) en milieu H_2SO_4

II.2.1. Electropolymérisation de MeFu sur l'acier A304

La figure IV.8, représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques, relatif à une solution de $CH_3CN/LiClO_4$ (10^{-1} M) contenant 10^{-2} M de monomère

(méthyl-2furanne) sur une électrode de A304 ($\varnothing=2$ mm), obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Le voltampérogramme présente une vague anodique à 1.54 V/ECS lors de balayage de potentiel positif caractéristique de l'oxydation de monomère MeFu. Cette vague disparaît après le deuxième cycle dès qu'un film de PMeFu est obtenu sur l'électrode, et un faible courant est alors observé. Ceci montre que le PMeFu joue un rôle cinétique important et contribue à la protection du métal contre la corrosion, par électrodéposition d'un film isolant sur la surface de l'électrode, comme il a été montré avec d'autres travaux [23-26]. Au balayage de potentiel négatif, on remarque un pic cathodique à 0,64 V/ECS attribuée à la réduction de PMeFu formé à l'aller.

En effet, la diminution de l'intensité de courant de la vague d'oxydation au cours de cyclage, qui, elle se stabilise après un certain nombre de cycle, est aussi observé dans le cas l'électrode de platine. Ceci indique que l'oxydation du MeFu conduit toujours à la formation d'une couche isolante sur la surface de l'électrode, et ce, quel que soit la nature de l'électrode.

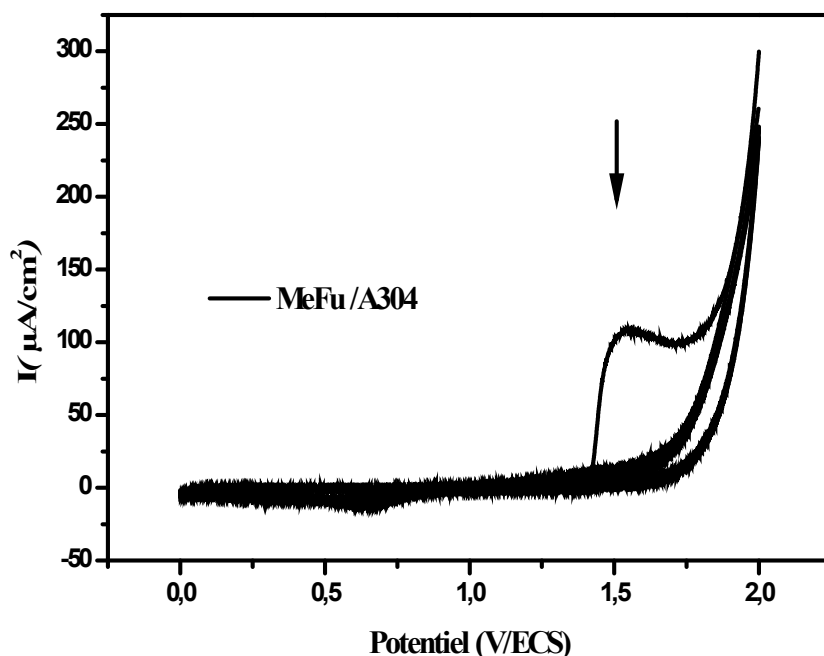


Figure IV.8. Enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques, relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant (10^{-2}M) de MeFu, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

II.2.2. Effet de l'ajout du MeFu sur la tenue à la corrosion de l'acier

La figure IV.9 représente les voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant le méthyl-2 furanne à une concentration de 10^{-2} M, obtenus pour différentes concentrations du bithiophène (10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M).

Les courbes ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre $-1,2$ et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode d'A304 a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution avant chaque manipulation.

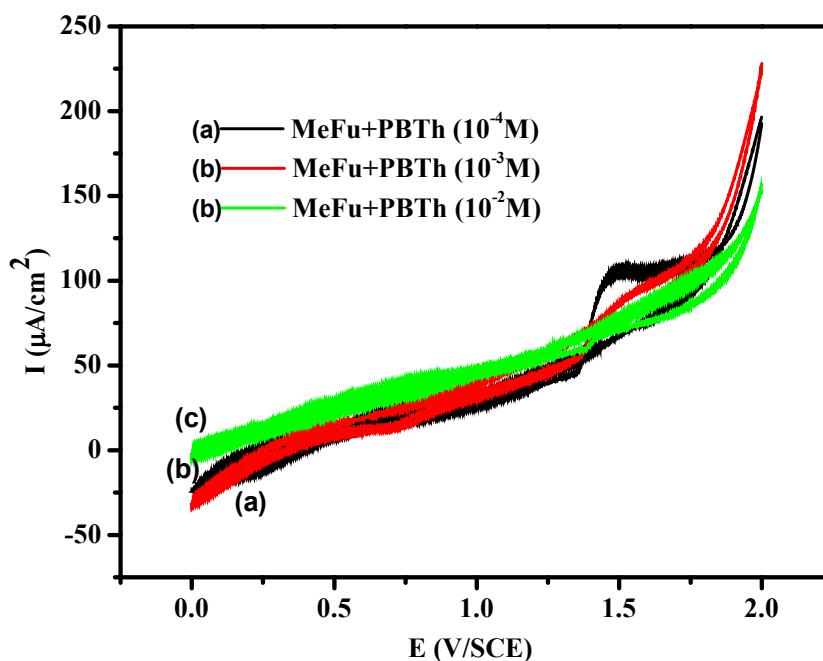


Figure IV.9. Voltampérogrammes cycliques (superposition des premiers cycles) correspondants à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant MeFu (10^{-2} M), obtenus pour différentes concentrations de BTh ($C = 10^{-4}$, 10^{-3} et 10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage $v = 50$ mV/s.

II.2.3. Protection de l'acier A304 par le copolymère P(MeFu+BTh) (Tracé des courbes de Tafel)

Les courbes de polarisation potentiodynamiques enregistrées à une vitesse de balayage de 50 mV/s, correspondant à l'acier revêtu ou non par le copolymère P(MeFu+BTh), après un temps d'immersion de 30 minutes dans une solution agressive (H_2O/H_2SO_4 1N), sont illustrées dans la figure IV.10.

Les informations sur le courant de corrosion peuvent être obtenues par la méthode d'extrapolation et d'intersection des droites de polarisations cathodique et anodique de Tafel, l'étude a été effectuée en milieu agressif (H_2O/H_2SO_4 1N).

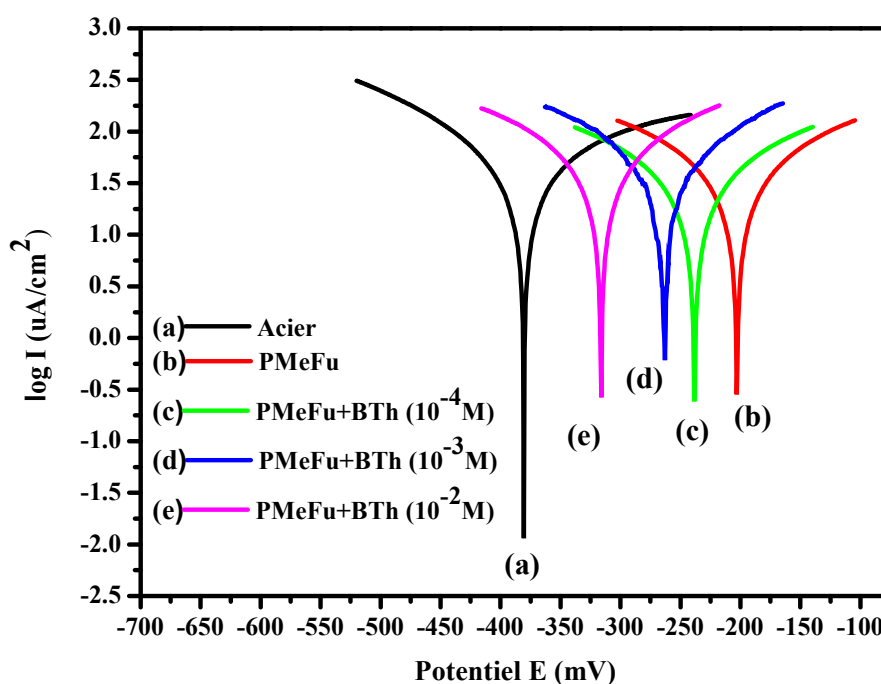


Figure IV.10. Courbes de Tafel correspondant à l'acier A304 modifiée par le P(MeFu + BTh) immergée dans une solution de H_2O/H_2SO_4 1N

Comparé au métal non modifié par le film, les courbes (figure IV.7) de polarisation relatives à A304 revêtu avec le film de P(MeFu) montre un potentiel de corrosion qui est très

supérieur à celui du métal non protégé. Cependant, dès le premier ajout du BTh à la solution ce qui conduit à la formation du copolymère P(MeFu+BTh), on observe un déplacement de potentiel de corrosion vers les valeurs plus négatives. Contrairement à ce qui a été observé avec l'effet de l'ajout de le méthyle-2 furanne sur le comportement électrochimique de BTh.

Les valeurs de E_{corr} de l'acier modifié par un film de copolymère P(MeFu+BTh) sont donc intermédiaire entre celle de l'acier seul et de l'acier couvert uniquement par le film de PMeFu.

D'autre part, les valeurs de I_{corr} des revêtements sur l'acier A304 diminué lorsque la concentration de BTh augmente. Cette observation permet de dire que l'ajout de BTh améliore la protection de l'acier contre la corrosion et conduit à la formation d'un film P(MeFu+BTh) plus conducteur. Par conséquent, il a été suggéré que le copolymère recouvrant l'acier inoxydable en limitant l'interaction entre le métal et l'électrolyte [12].

Les valeurs des paramètres électrochimiques de PMeFu/A304 et P(MeFu+BTh)/A304 pour différentes concentrations de BTh obtenus à partir du tracé des courbes de polarisation sont réunies dans le tableau IV. 2

Tableau IV.2. Paramètres électriques, relatifs à l'acier A304, PMeFu et P(MeFu+BTh)/A304 films, obtenus pour différentes concentrations de BTh.

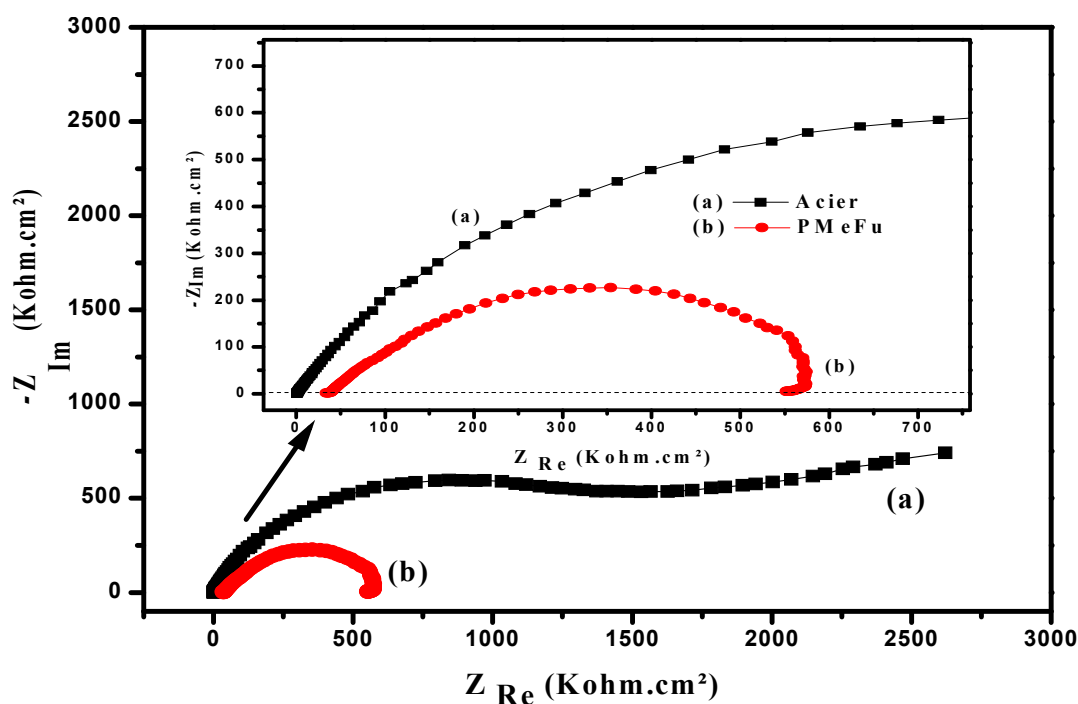
| Concentration des monomères utilisés pour électro déposer le film de copolymère sur l'acier | $E_{i=0}$ (mV) | R_p (ohm.cm ²) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | b_a (mv) | b_c (mv) | η % |
|---|-------------------|---------------------------------|--|---------------|---------------|-------------|
| A304/H ₂ SO ₄ 1N | -380,4 | 709,08 | 36,61 | 188,9 | -133,5 | / |
| PMeFu | -202,9 | 771,62 | 30,77 | 196,3 | -199,2 | 15.95 |
| PMeFu +BTh 10 ⁻⁴ M | -238,3 | 907,25 | 25,06 | 196 | -200,3 | 31.54 |
| PMeFu +BTh 10 ⁻³ M | -280,6 | 922,13 | 21,66 | 84,9 | -94,4 | 40.83 |
| PMeFu +BTh 10 ⁻² M | -324,2 | 1078 | 17,02 | 184,7 | -197,7 | 53.50 |

II.2.4. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

La figure IV.11 représente les diagrammes de Nyquist, correspondants à l'acier non et revêtu par un copolymère P(MeFu+BTh), obtenus pour différentes concentrations sur l'acier A304. L'étude est effectuée en milieu corrosif (H_2O/H_2SO_4 1N), dans la gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 100 mHz, après 30 min d'immersion.

Les courbes montrent aux hautes fréquences une large boucle capacitive sur toute la gamme de fréquence caractéristique d'un processus de transfert de charge. Le diamètre de la boucle de PMeFu ou de copolymère P(BTh+MeFu) est plus petit par rapport à celui de l'acier A304 seul.

Le diamètre de la boucle du copolymère diminue avec l'augmentation de la concentration du méthyl-2furanne, ceci suggère que le film devient de plus en plus conducteur et de moins en moins capacitif. Ce qui montre que les films obtenus à partir de fortes concentrations de méthyl-2furanne ont une meilleure conductivité électronique que ceux obtenus pour des faibles concentrations. Il n'est pas exclu qu'une telle propriété résulte aussi d'un dopage électrochimique du film de copolymère par des ions Fe^{2+} résultant de la dissolution du fer, améliorant par ce fait la conductivité ionique du matériau composite ainsi formé, et par conséquent conduit à la formation d'un film moins résistant [27].



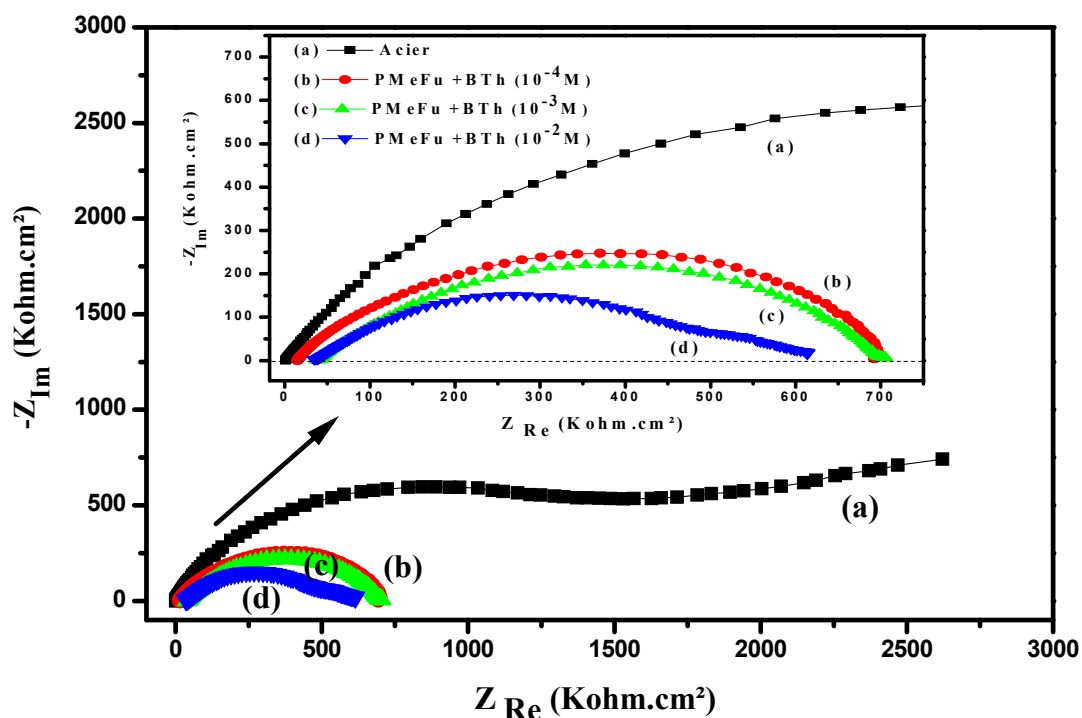


Figure IV.11. Diagrammes de Nyquist correspondant au copolymère P(MeFu+BTh) déposé sur l'acier A304 étudié en milieu corrosif

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption du copolymère est représenté sur la figure IV.12.

Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_{Ω}), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dl}) positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{ct}).

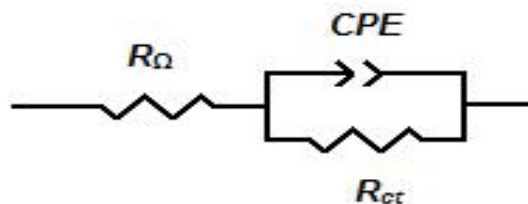


Figure IV.12. Circuit équivalent de P(MeFu+BTh)/A304.

II.3. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère P(BTh+MeFu) en milieu NaCl 3%

II.3.1. Protection d'acier A304 par le copolymère P(BTh+MeFu) (Tracé des courbes de Tafel)

Les courbes de polarisation correspondant à l'acier revêtu ou non par le film de copolymère P(BTh+MeFu)/A304, obtenus pour différents concentrations sont représentées dans la figure IV.13. Elles ont été tracées dans les mêmes conditions à une vitesse de balayage de 50 mV/s, l'analyse de films est réalisée en milieu (H₂O/NaCl 3%). Elle été tracées dans les mêmes conditions à une vitesse de balayage de 50 mV/s, l'analyse de films est réalisé en milieu (H₂O/NaCl 3%).

Les courbes montrent une variation irrégulière de courant de corrosion. Le potentiel de corrosion E_{corr} , est largement déplacé vers des valeurs plus positives par rapport à celui de l'acier non couvert [7]. Ce qui explique que le copolymère déposé joue un rôle d'inhibiteur anodique. L'ensemble acier+copolymère se comporte comme deux matériaux en court-circuit donnant par ce fait un potentiel de court-circuit E_{cc} intermédiaire entre celui l'acier et celui de PBTh.

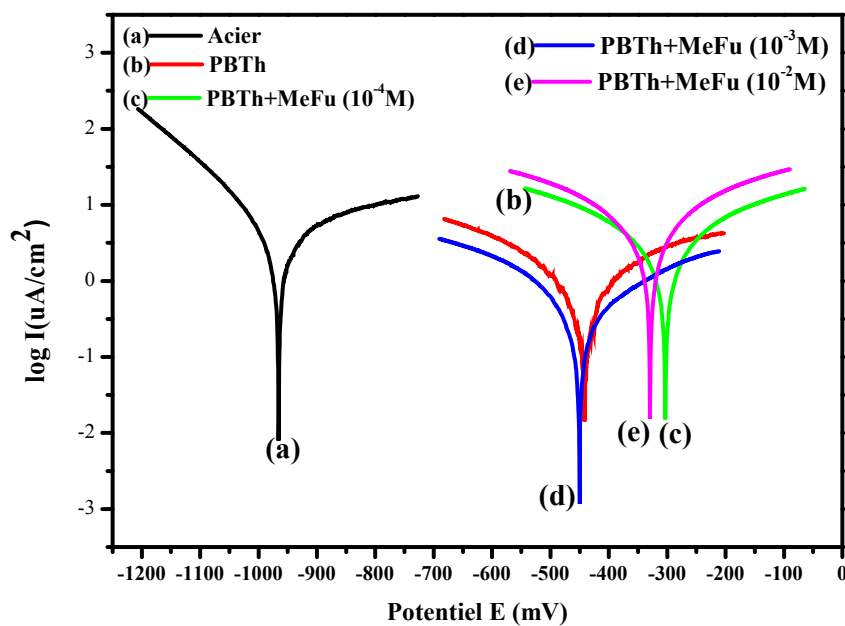


Figure IV.13. Courbe de Tafel correspondant à l'électrode modifiée P(BTh+MeFu)/A304 immergée dans une solution (H₂O/NaCl 3%).

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), sont reportées dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3. Paramètres électrochimiques correspondants à la corrosion de l'acier A304 modifié par un PBTh et par copolymère P(BTh+MeFu) pour différentes concentrations.

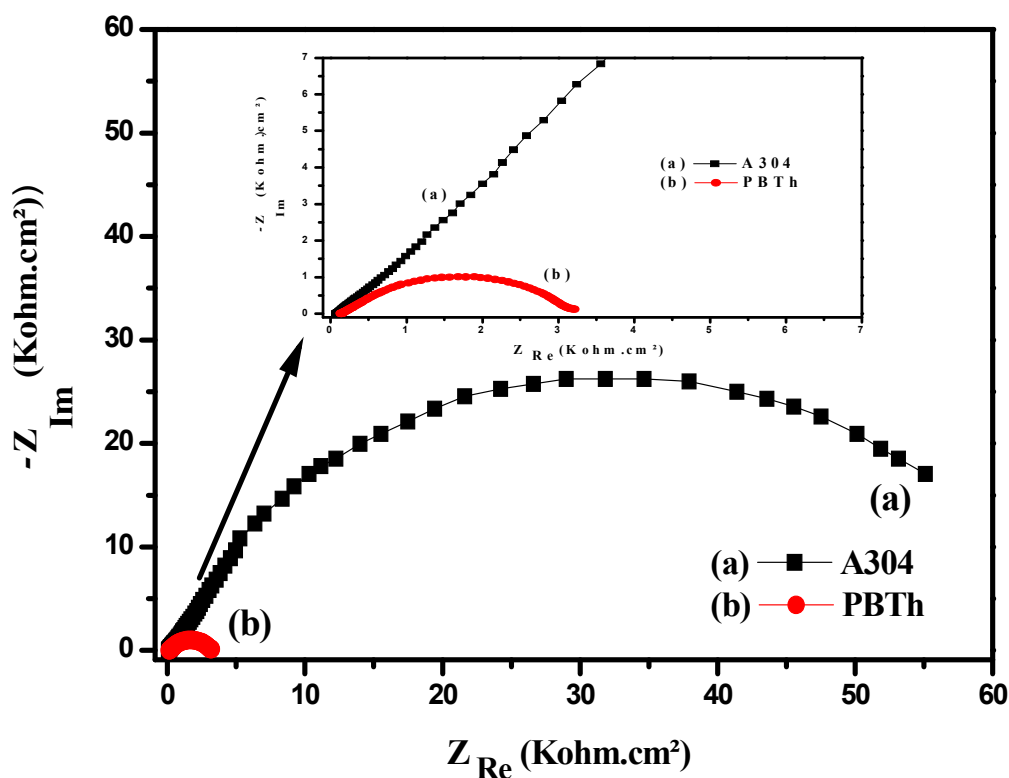
| Concentration des monomères utilisés pour électrodeposer le film de copolymère sur l'acier | $E_{i=0}$ (mV) | R_p (kohm.cm ²) | I_{corr} (μ A/cm ²) | b_a (mv) | b_c (mv) | η % |
|--|-------------------|----------------------------------|---|---------------|---------------|-------------|
| A304 /NaCl 3% | -965,6 | 10,61 | 4,92 | 531,2 | -152,7 | / |
| PBTh | -442 | 41,90 | 1.74 | 596,3 | -419,3 | 64.63 |
| PBTh + MeFu (10 ⁻⁴ M) | -303,2 | 15,97 | 4.22 | 396,4 | -402,2 | 14.22 |
| PBTh + MeFu (10 ⁻³ M) | -450,3 | 98,12 | 4,08 | 592,4 | 420,0 | 17.07 |
| PBTh + MeFu (10 ⁻² M) | -329 | 26.57 | 3,97 | 456 | -483,5 | 19.30 |

II.3.2. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

L'étude de la tenue à la corrosion de A304 et de P(BTh+MeFu)/A304 dans NaCl 3% à été effectuée par la spectroscopie d'impédance électrochimique sur un domaine de fréquence de 100 kHz à 100 mHz

Les diagrammes de Nyquist (figure IV.14) montrent deux demi-cercles correspondants aux deux différentes étapes du processus électrochimique. Le demi-cercle observé dans la région des hautes fréquences est attribué au transfert de charge, se produisant à l'interface, entre le revêtement P(BTh+MeFu) et le substrat. Il est caractérisé par la résistance au transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de la double-couche (C_{dl}).

Le demi-cercle observé dans la région des basses fréquences est caractéristique du transfert de charge de l'interface revêtement/électrolyte et il est caractérisé par la résistance et la capacité du revêtement [29]. L'apparence d'un arc de cercle dans la région des hautes fréquences peut être également attribuée aux propriétés de blocage de l'électrode rugueuse, qui rend lent ; le processus faradique et l'échange ionique à l'interface polymère/électrolyte [30]. Ils peuvent être attribués aux divers phénomènes physicochimiques se produisant à la surface qui ne sont pas homogènes sur la surface de l'électrode [31].



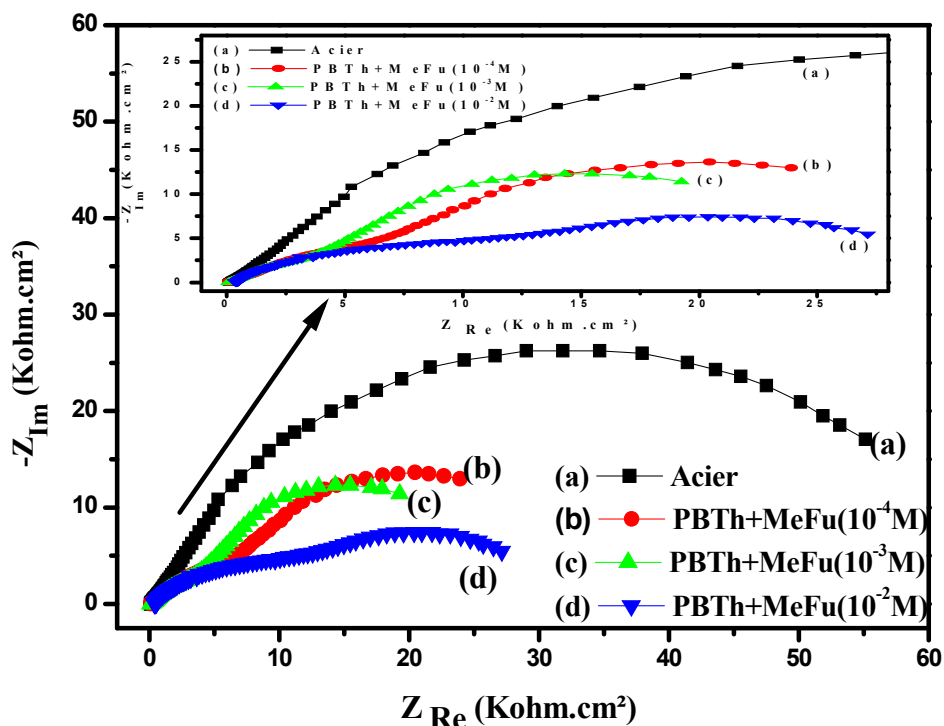


Figure IV.14. Diagrammes de Nyquist relatifs à l'électrode modifiée P(BTh+MeFu)/A304, enregistrés dans un milieu NaCl 3% sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

II.4. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier A304 modifié par le copolymère P(MeFu+BTh) en milieu NaCl 3%

II.4.1. Protection de l'acier A304 par le copolymère P(MeFu+BTh) (Tracé des courbes de Tafel)

La figure IV.15 rassemble les courbes de polarisation anodiques et cathodiques correspondant à l'acier A304 et A304 modifié par P(MeFu+BTh), obtenues pour différentes concentrations du MeFu allant de 10^{-4}M à 10^{-2}M . L'étude est réalisée dans un milieu corrosif NaCl 3%.

Les courbes de polarisation obtenues montrent que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs moins négatives lorsqu'on ajoute le bithiophène, les valeurs de la résistance de polarisation R_p et la vitesse de corrosion varient d'une manière irrégulière. Les valeurs des paramètres électrochimiques correspondantes sont regroupées dans le tableau IV.4

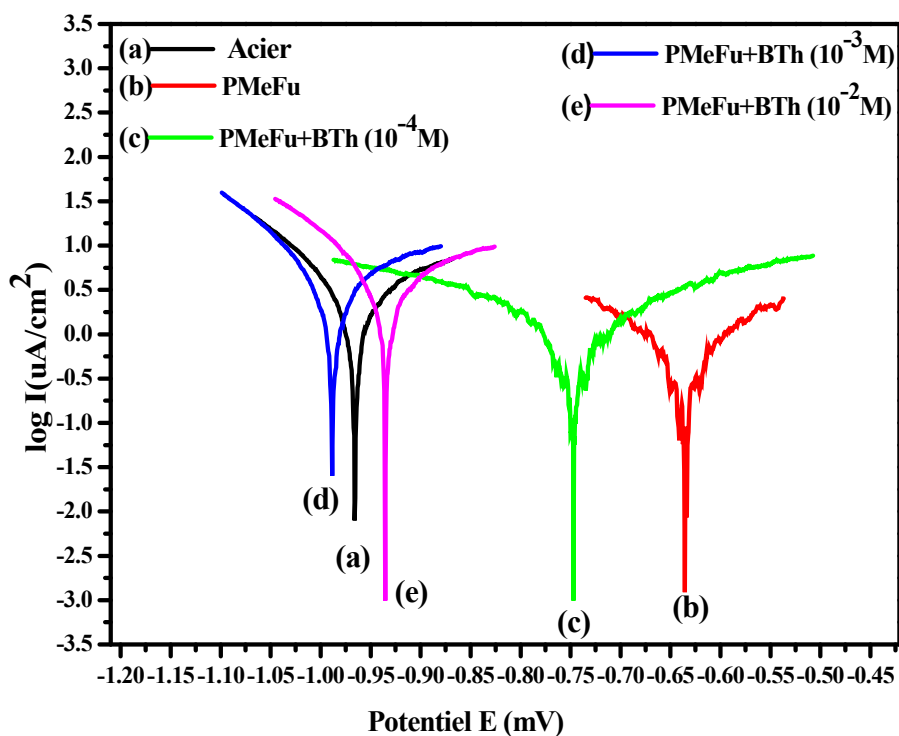


Figure IV.15. Courbes de Tafel correspondant à l'électrode modifiée par P(MeFu+BTh)/A304 immergée dans une solution de ($H_2O/NaCl$ 3%).

Tableau IV.4. Paramètres électrochimiques correspondants à la corrosion de l'acier A304 modifié par le PBTh et par le copolymère P(MeFu+BTh) pour différentes concentrations.

| Concentration des monomères utilisés pour électrodéposer le film de copolymère sur l'acier | E_{corr} (mV) | R_p (kohm.cm ²) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | b_a (mv) | b_c (mv) | η % |
|--|---------------------------|----------------------------------|--|---------------|---------------|-------------|
| A304/NaCl 3% | -965,6 | 10,61 | 4.92 | 531,2 | -152,7 | / |
| PMeFu | -638.8 | 461.09 | 0.348 | 255,1 | -109,4 | 92.92 |
| PMeFu +BTh (10^{-4}M) | -747.7 | 19.19 | 1.565 | 312 | -367,4 | 68.19 |
| PMeFu +BTh (10^{-3}M) | -988.3 | 8.37 | 3.750 | 228 | -105,1 | 23.78 |
| PMeFu +BTh (10^{-2}M) | -931.6 | 6.97 | 3.919 | 257,3 | -112,8 | 20.52 |

II.4.2. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

Les diagrammes de nyquist correspondant à l'acier seul et l'acier revêtu de copolymère P(MeFu+ BTh)/A304, immergé dans NaCl 3%, enregistrés au potentiel d'abandon, dans un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 50 mHz, après 30 min d'immersion sont montré dans la figure IV.16.

Pour toutes les concentrations de BTh (10^{-4} à 10^{-2}M), les diagrammes d'impédance montre deux arc de cercle successives l'un aux hautes fréquences et l'autre aux faibles fréquences caractéristiques de deux processus de transfert.

Les diamètres de la boucle relatifs aux copolymères sont plus petits que celui de PMeFu seul. L'ajout de BTh cause une diminution du diamètre de la boucle. Cette diminution de la capacité (C_{dl}) est due probablement à l'adsorption du copolymère sur la surface métallique [34,35].

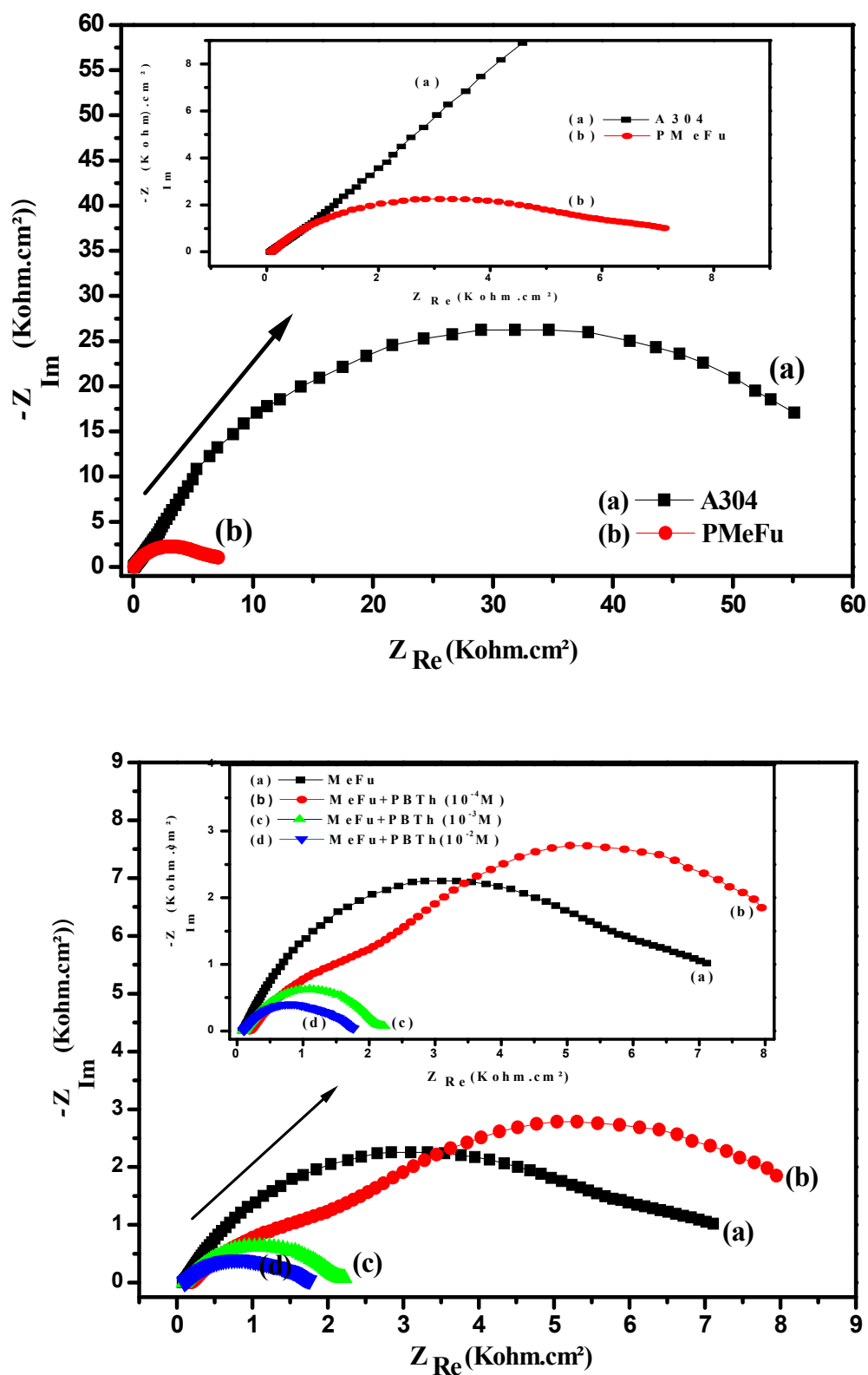


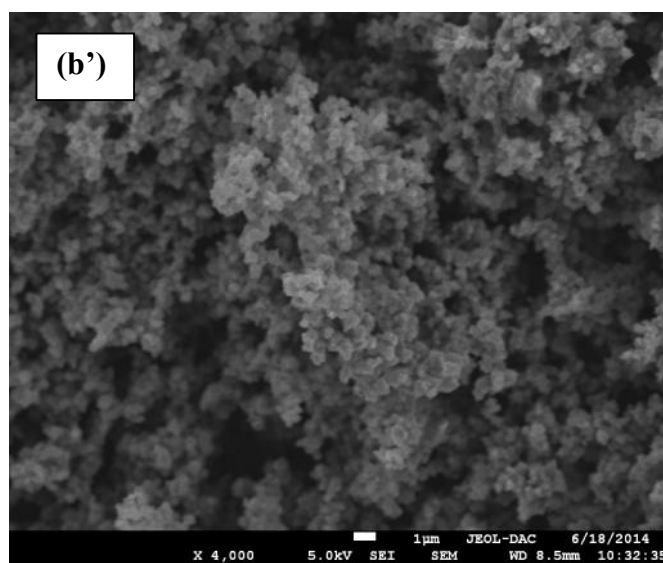
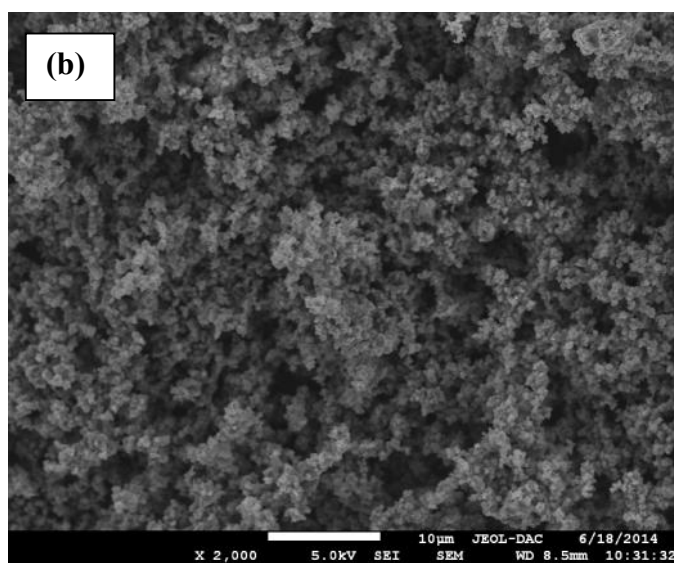
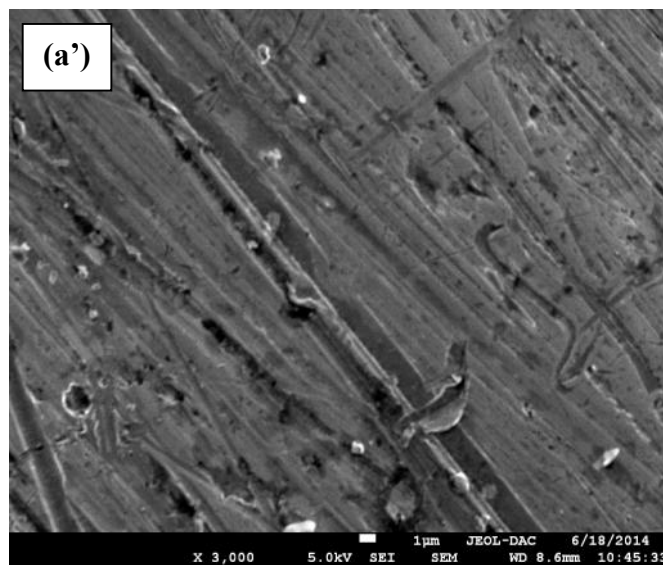
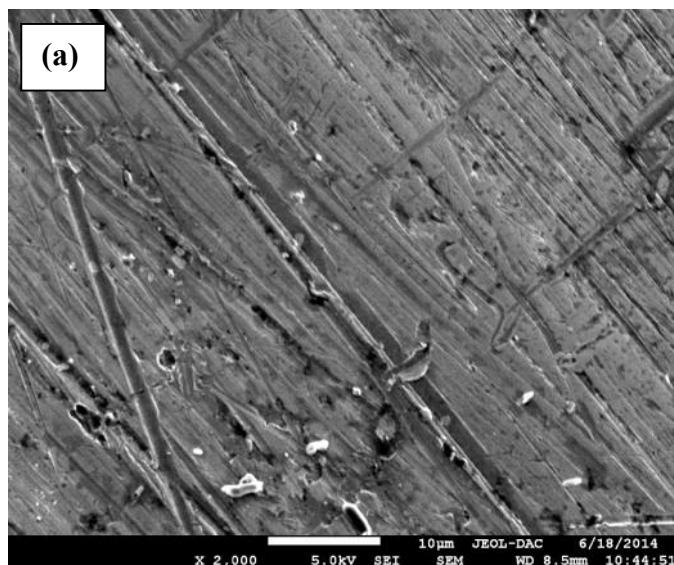
Figure IV.16. Diagrammes d'impédance relatifs à PBTh/ A304, et P(BTh+MeFu) dans la solution de 3% NaCl.

III. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées sur la figure IV.17. La surface l'acier A304 a été préparée par polissage et nettoyée par de l'acétone avant d'être exposé au milieu agressif (figure IV.7a). Les lignes de polissage de la surface de l'acier sont bien visibles sur la surface de l'acier [36]. Les photos MEB l'acier protégé de film de PBTh (figure IV.17.b), montre, lui, une surface en forme de Chou-fleur, soit une morphologie poreuse et spongieuse, cette morphologie est similaire à celle observé avec l'acier revêtu par le polyterthiophène [8].

En ce qui concerne le PMeFu, on observe une surface couvert d'un film dans laquelle sont réparties des grains répartis d'une manière hétérogène (figure IV.17.c). Comme il a été rapporté dans la littérature, le film de PFu est adhérent, Il a été remarqué que les dépôts obtenus sont dopés par l'électrolyte et que la présence de cette dernière influence sur la morphologie du film [37].

Le film de copolymère possède une morphologie rugueuse et homogène, (figure IV.17.d). Les photos MEB de copolymère par rapport à PBTh, suggère que l'ajout de MeFu à la solution modifié la morphologie du film.



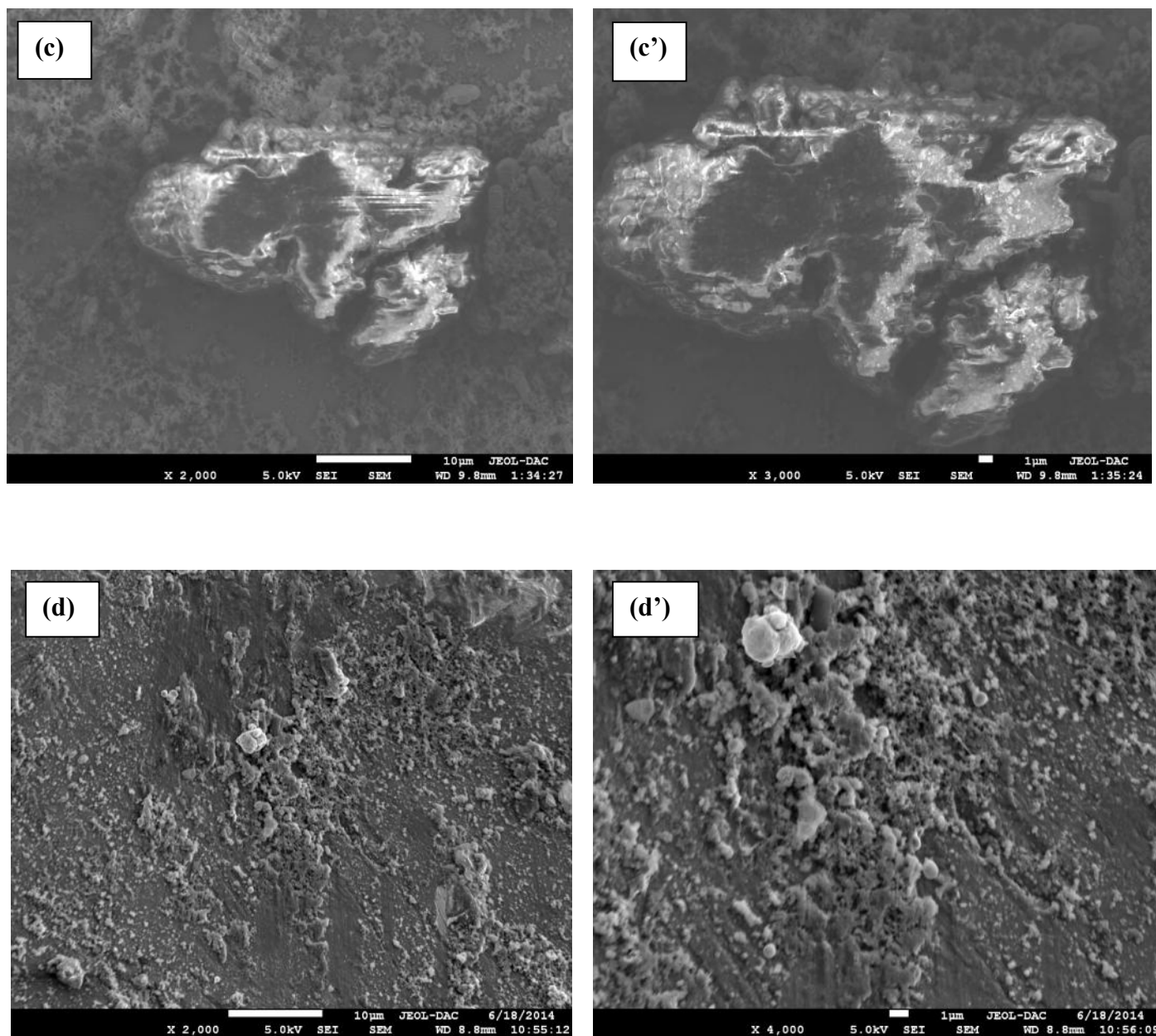


Figure IV.17. Photos MEB de: (a) A304, (b) PBTh/A304, (c) PMeFu/A304 et (d) copolymère (échelle:10 µm) (a') A304, (b') PBTh/A304, PMeFu/A304 et (d') copolymère (échelle:1 µm)

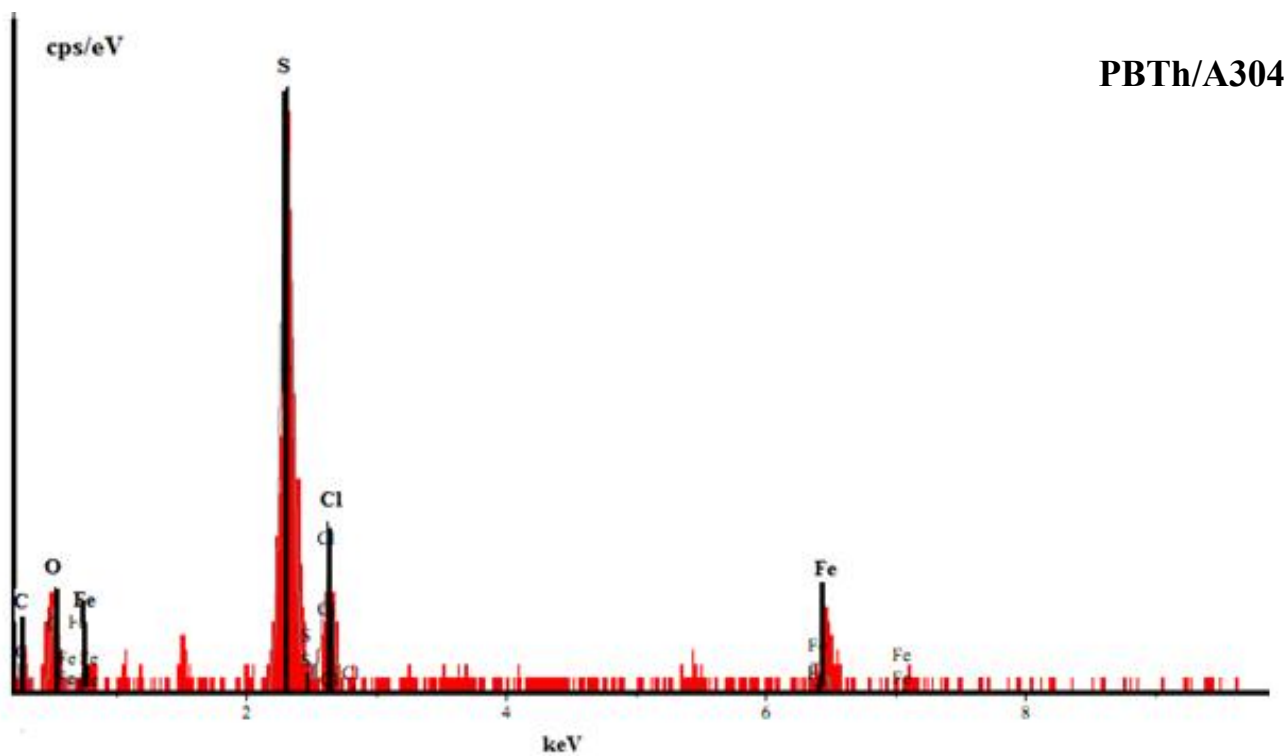
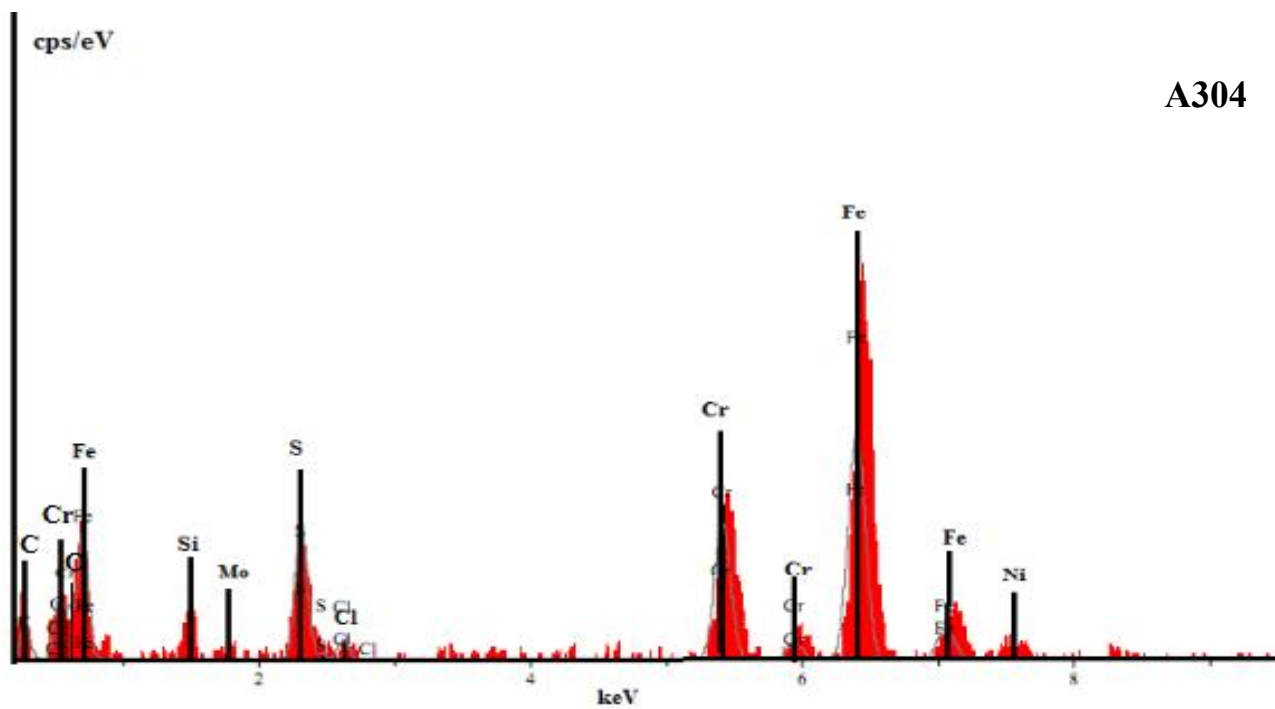
IV. Analyse par l'énergie dispersive X-ray (EDX)

Les spectres d'analyse par EDX de: (a) l'acier A304, (b) PBTh/A304, PMeFu/A304 et (d) copolymère P(BTh+MeFu)/A304 sont représentés figure IV.18 . La composition chimique élémentaire (% pds) de l'acier A304 utilisé est: C: 9,067 ; O: 3,618; Si: 2,967; Ni: 6,372; Mo : 0,168 ; S:7,428; Cl : 1,102; Cr : 16,556 ; Fe : 52,731, et celle de PBTh et du copolymère P(BTh+MeFu) sont portés dans le Tableau IV.5.

On remarque que l'échantillon de PBTh/A304 contient d'un fort taux de soufre, carbone, oxygène, fer et Chlore. La présence de Fe montre qu'une partie de la surface est resté non couverte par le film de polymère ou résulte de la dissolution de l'acier. Le fer libéré par oxydation du substrat (A304) passe à travers le film pour se trouver en solution et l'autre partie peut reste à l'intérieur du film et sert de dopant de ce dernier. En plus des raies correspondant au soufre et d'oxygène ; des intenses pic de fer sont aussi montrés par les spectres EDX correspondants aux PMeFu/A304 et le copolymère P(BTh+MeFu)/A304, la détection du fer sur la surface de l'électrode modifiée, montre que dans le cas du copolymère la surface n'est pas totalement couverte et qu'il existe une certaine plage de surface qui n'est pas couverte.

Tableau IV.5 Composition chimique des échantillons de PBTh et P (BTh+MeFu)

| Echantillons % | C% | O% | Cl% | S% | Fe% | Cr |
|----------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| PBTh | 25,722 | 21,570 | 8,786 | 34,113 | 9,808 | / |
| PMeFu | 1,672 | 3,690 | 1,338 | 1,605 | 73,484 | 18,210 |
| copolymère | 10,267 | 10,167 | 1,696 | 7,424 | 70,445 | / |



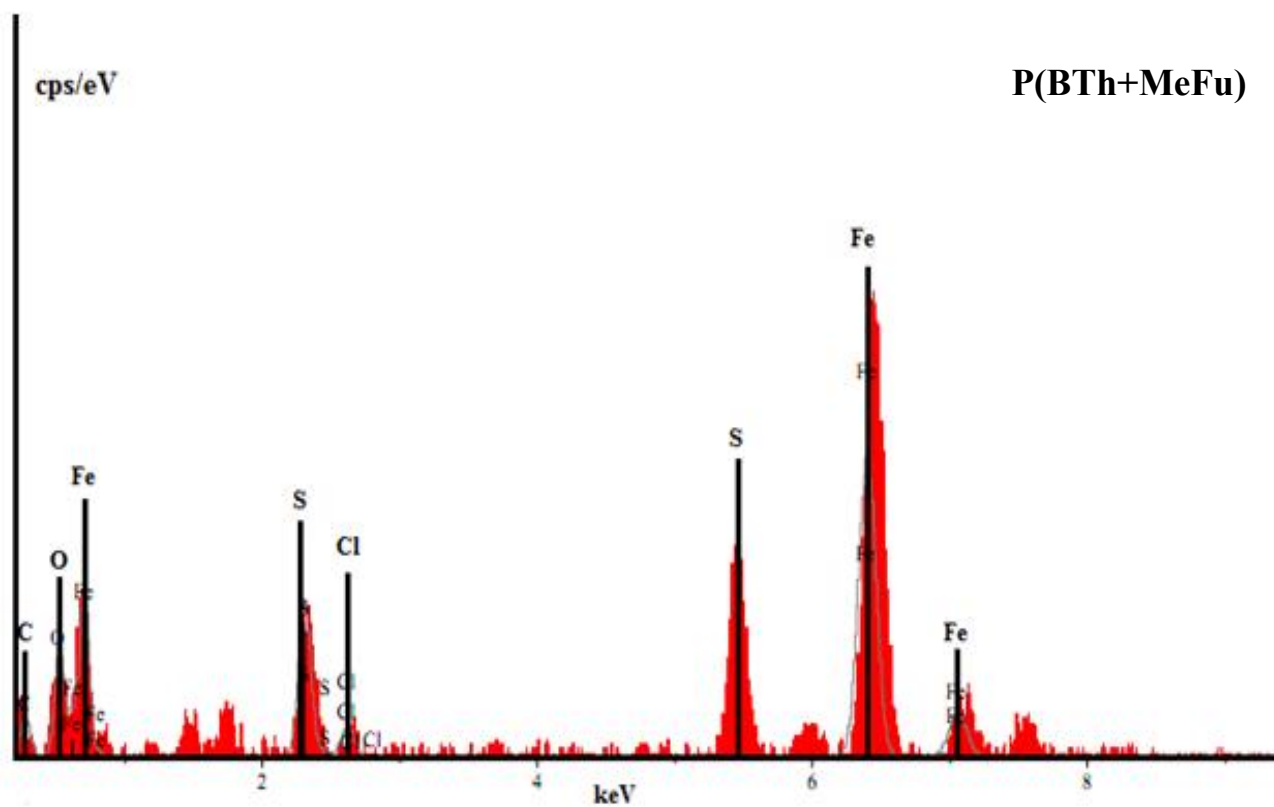
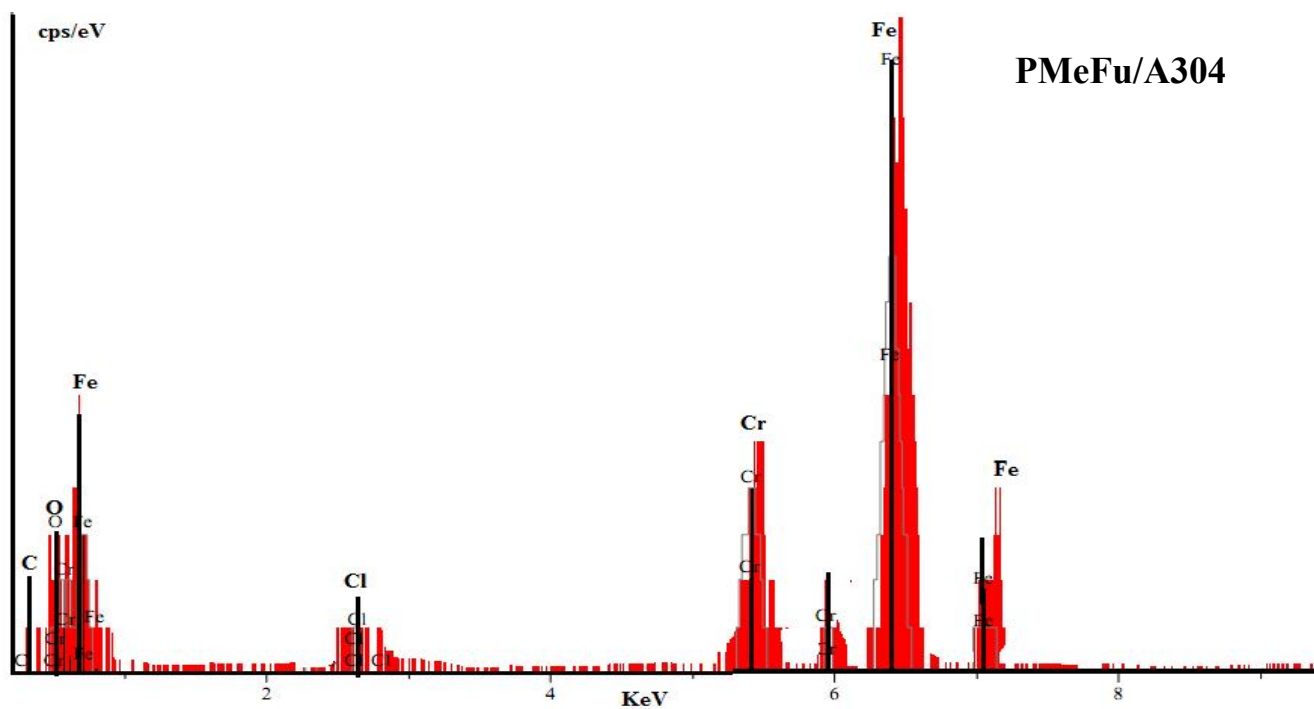


Figure IV.18. Spectre EDX de : A304, PBTh/A304, PMeFu/A304 et copolymère

Nous avons utilisé la tenue à la corrosion d'un acier non et couvert par un copolymère P(BTh+MeFu) dans deux milieux corrosifs H_2SO_4 et NaCl. Le comportement électrochimique des films de copolymère a été étudié et comparé à celui de l'acier non couvert. Les films de copolymère ont été obtenus en partant initialement d'un seul monomère le BTh ou le MeFu, puis suivi de l'effet de l'ajout d'un autre monomère, et ce en vue de voir comment évoluent les propriétés électrochimiques, l'efficacité inhibitrice et la morphologie du film. La voltampérométrie cyclique montre un comportement similaire à celui observé sur une électrode de platine et montre une diminution du courant des vagues anodiques et cathodiques dans le cas de l'électrodéposition de copolymère obtenu à partir d'une solution contenant une concentration élevée de MeFu, par contre un cas contraire est observé lorsque c'est la concentration de BTh qui est majoritaire en solution. Les courbes de Tafel montrent un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs positives par rapport à celui de l'acier seul, indiquant par ce fait que l'inhibiteur est de type anodique. Ils sont, aussi, complexes, et montrent généralement une boucle capacitive vers des valeurs de fréquences élevées suivie par une boucle selfique vers les faibles valeurs de fréquences. Les photos MEB montrent que la morphologie de la surface de l'électrode qui dépend de la nature, la concentration de/des monomères ayant contribué à la formation du film sur l'électrode. Le taux de recouvrement de ce dernier et ses propriétés électrochimiques conductivité électrique, porosité, sont responsables de la bonne ou mauvaise tenue à la corrosion de l'acier.

Références bibliographies

- [1] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochem. Acta*; 48 (2003)1257-
- [2] L.F. D'Elia, R.L. Ortiz, O.P. Marquez, J. Marquez, Y. Martinez, *J. Electrochem. Soc*; 148 (2001) 297-
- [3] I. Sekine, K. Kohara, T. Sugiyama, M. Yuasa, *J. Electrochem. Soc*; 139 (1992) 3090-
- [4] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct*; 578 (2002) 79.
- [5] Sk.A. Ali, M.T. Saeed, S.U. Rahman, *Corros. Sci*; 45 (2003) 253.
- [6] A. Galal , N.F. Atta, M.H.S. Al-Hassan, *Mater. Chem. Phys*; 89 (2005) 38–48
- [7] N. Ö.Pekmez, K. Cinkilli, B. Zeybek, *Prog. Org. Coat*; 77 (2014) 1277–1287
- [8] N. Maouche, B.Nessark, *Corros. Sci*; 64 (2008) 315-324
- [9] T. Tüken, B. Yazıcı, M. Erbi, *Appl. Surf. Sci*; 239 (2005) 398–409
- [10] A. Yağan, N.Ö. Pekmez, A.Yildiz, *Electrochem. Acta*; 53 (2008) 5242–5251.
- [11] A.A. Hermas, M. Nakayama, K. Ogura, *Electrochem. Acta*; 50 (2005) 3640.
- [12] A.P. Srikanth, S. Nanjundan, N. Rajendran, *Prog. Org. Coat*; 60 (2007) 320–327
- [13] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochem. Acta*; 41 (1996) 21.
- [14] K. Jüttner, R. H. Schmitz, A. Hudson, *Electrochem. Acta*; 44 (1999) 4177.
- [15] B. Ferloni, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochem Acta*; 41(1996) 27.
- [16] S. A .M. Refaey, G. Schwitzgebel, O. Schneider, *Synth. Met*; 98 (1999) 183.
- [17] S.S. Abdel Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Appl. Surf. Sci*; 187 (2002) 279–290.
- [18] C. S. Kumar, V. S. Rao, V.S. Raja, A.K. Sharma, S.M. Mayanna, *Corros. Sci*; 44 (2002) 387–393.
- [19] S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Corros. Sci*; 46 (2004) 5.
- [20] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shabani, B. Aligholipour, D. Seifzadeh, *Appl.Surf. Sci*; 252 (2006) 4039.
- [21] M.Gojic, R.Horvat, M.Metikos-Hukovic, *Proceedings of the Eighth European Symposium on Corrosion Inhibitors*, vol. 10, Ann. Univ. Ferrara,1995, p. 97.
- [22] C. Zhou, X. Lu, Z. Xin, J. Liu, Y. Zhang, *Corros. Sci*; 80 (2014) 269-275.
- [23] O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete,M.E. Llanos-Serrano, E. Arce,J.M. Hallen, *Appl. Surf. Sci*; 252 (2006) 2894.
- [24] S. Trasatti, *Electrochem. Acta*; 37 (1992) 2137.

- [25] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corr. Sci*; 45 (2003) 33.
- [26] G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch, L. Renard, *J. Appl. Electrochem*; 22 (1992)756
- [27] Y.J. Ren, C.L. Zeng, *J. Power Sources*; 182 (2008) 524–530
- [28] E. Hür ,G. Bereket ,Y. Şahin, *Prog. Org. Coat*; 57 (2006) 149–158
- [29] Z. Li, L. Ma, M. Gan, W. Qiu, D. Fu, S. Li, Y. Bai, *Prog. Org. Coat*; 76 (2013) 1161-1167.
- [30] K. Ghanbari, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, H. Karami, *J. Power Sources*; 170 (2007) 513-519
- [31] A. Mostafaei, F. Nasirpouri, *Prog. Org. Coat*; 77 (2014) 146-159.
- [32] X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Xu, P. Ming, B. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4358
- [33] M. Kumagai, S.T. Myung, T. Ichikawa, H. Yashiro, *J. Power Sources*; 195 (2010) 5501–5507
- [34] C. Zhou, X. Lu, Z. Xin, J. Liu, Y. Zhang, *Corros. Sci*; 80 (2014) 269-275.
- [35] A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhoulfi, L. Benhaddad, B. Saidani, *Desalination*; 249 (2009) 466–474
- [36] S. Abaci, B. Nessark J. *Coat. Technol. Res*; 12 (1) (2015) 107–120
- [37] N. F. Atta, M. F. El-Kady, A. Galal, *Sens. Actuators B*; 141 (2009) 566–574

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des copolymères issus de deux monomères, le bithiophène et le méthyl-2furanne. L'étude a été portée sur la synthèse, la caractérisation et l'analyse des propriétés électrochimiques et spectrométriques de copolymères. Ces matériaux moléculaires ont été obtenus par voltampérométrie cyclique (cyclage), à partir d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ contenant l'un ou les deux monomères

Les films de polymères ou de copolymères obtenus sur la surface de l'électrode (platine, ITO ou acier A304) ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans un système solvant/électrolyte support, en absence de monomère. Ceci nous a permis d'avoir des informations sur la nature et les propriétés du film de polymère 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 copolymère formé. L'étude montre que l'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction diminue au fur et à mesure que le méthyle-2 furanne est ajouté à la solution lorsque celle-ci contient préalablement que le bithiophène seul. Ceci conduit à la formation d'un film moins conducteur sur la surface de l'électrode. Il ressort de ceci qu'il n'est pas exclu que le film formé, qui, lui est caractérisé par une diminution des courants des pics au cours du cyclage, résulte aussi de la formation des produits d'ouverture du cycle fortement adsorbé sur l'électrode. Cependant, dans le cas de l'ajout de bithiophène à une solution qui contient initialement que le méthyl-2 furanne montre une augmentation des courants des pics d'oxydation et de réduction au cours du cyclage, cette augmentation des courants des pics indique qu'un film électroactif de copolymère poly(MeFu+BTh) est en train de se déposer sur la surface de l'électrode.

Les diagrammes de Nyquist ont montré un ou deux processus de transfert de charge aux hautes fréquences, suivi d'un autre de diffusion aux basses fréquences, accompagné d'une augmentation de la résistance démontrant ainsi une diminution de la conductivité. L'analyse par spectroscopie UV-visible des films de copolymère obtenus sur des lames d'ITO, montre que l'absorbance des copolymères est plus importante par rapport au film du polymère seul.

La morphologie des dépôts des films de polymères et de leurs copolymères a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les films de copolymère

P(BTh+MeFu) obtenus à partir des deux monomères montrent une morphologie différente de celle du polybithiophène seul. En effet, les particules de copolymère sont dispersées d'une façon uniforme formant morphologie de genre chou-fleur sur la surface de l'électrode.

Les mesures photoélectrochimiques montrent que les photocourants de copolymères sont plus importants que ceux de polymère seul, ce qui ouvre une possibilité d'application de ces copolymères comme matériau absorbant dans les cellules photovoltaïques.

Enfin, les performances de film des copolymères obtenus ont été testées comme revêtement contre la corrosion de l'acier inoxydable A304 dans deux milieux corrosifs H_2SO_4 et NaCl. A cet effet, aucune trace visible des produits de corrosion n'a été observée sur de l'acier inoxydable A304 revêtu par le film de copolymère, l'efficacité des revêtements dans la protection contre la corrosion a été testée en traçant des courbes de polarisation potentiodynamique.

L'étude montre par le tracé des courbes de Tafel, une diminution de courant d'oxydation, et par spectroscopie d'impédance par une augmentation du diamètre de la boucle capacitif avec l'ajout du methyl-2 furanne. La contribution de ce dernier, dans la conception du film de polymère formé sur l'électrode, contribue d'une manière certaine à la diminution de la vitesse de corrosion et conduit par ce fait une meilleure protection du substrat métallique par le revêtement. Les photos MEB montrent que la morphologie de la surface de l'électrode qui dépend de la nature, la concentration de/des monomères ayant contribué à la formation du film sur l'électrode. Le taux de recouvrement de ce dernier et ses propriétés électrochimiques conductivité électrique, porosité, sont responsables de la bonne ou mauvaise tenue à la corrosion de l'acier

Perspective

- ✓ Synthèse et caractérisations de bicouches non ou dopés avec des semi-conducteurs oxydes ou usuels
- ✓ Applications dans le domaine: photovoltaïques, diode électroluminescentes, capteurs électrochimiques

Résumé :

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation électrochimique et spectroscopique des films de copolymère obtenus à partir de deux monomères conjugués; le bithiophène et le méthyl-2furanne. L'électrocopolymérisation a été effectuée par voltampérométrie cyclique (cyclage), sur des électrodes (platine, ITO, acier A304), en milieu acétonitrile/LiClO₄, contenant les deux monomères. Les films obtenus sont caractérisés par voltampérométrie cyclique (VC), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), MEB, EDX, UV-visible et par photoélectrochimie.

L'analyse des films obtenus par voltampérométrie cyclique montre des pics anodiques et cathodiques caractéristiques de l'oxydation et de la réduction des copolymères formés. L'étude par spectroscopie d'impédance montre que les propriétés électriques du film varient avec la concentration des deux monomères présents en solution. Les films de copolymère électrodéposé sur l'acier A304 ont été testés comme revêtement protecteurs, dans deux milieux corrosifs (H₂SO₄ et NaCl). Un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs positives par rapport à celui de l'acier est observé. Ceci indique que le copolymère obtenu est de type anodique. L'efficacité inhibitrice de ce revêtement a été montrée par le tracé des courbes de Tafel, par une diminution de courant de corrosion, attestant que la présence de ce copolymère sur l'acier A304 améliore sa tenue à la corrosion.

Mots clés : Bithiophène, methyl-2furanne, copolymère, électropolymérisation, photocourant, tenue à la corrosion.

Abstract:

This work concerns the synthesis and the electrochemical and spectroscopic characterization of the copolymer films obtained from two conjugated monomers; bithiophene and 2-methyl-methyl. The electrocopolymerization was carried out by cyclic voltammetry (cycling), on electrodes (platinum, ITO, steel A304), in an acetonitrile/LiClO₄ medium containing the two monomers. The films obtained are characterized by cyclic voltammetry (VC), electrochemical impedance spectroscopy (SIE), SEM, EDX, UV-visible and by photoelectrochemistry.

Analysis of the films obtained by cyclic voltammetry shows anodic and cathodic peaks characteristic of the oxidation and reduction of the copolymers formed. The study by impedance spectroscopy shows that the electrical properties of the film vary with the concentration of the two monomers present in solution. The electrodeposited copolymer film on A304 steel was tested as protective coatings in the two corrosive media (H₂SO₄ and NaCl). A shift of the corrosion potential to positive values relative to that of the steel is observed. This indicates that the copolymer obtained is of the anodic type. The inhibitory efficiency of this coating was shown by the plotting of the Tafel curves, by a decrease in corrosion current, attesting that the presence of this copolymer on the A304 steel improves its resistance to corrosion.

Key words: Bithiophene, methyl-2furan, Copolymer, electropolymerization, photocurrent, corrosion resistance.

ملخص:

يركز هذا العمل على دراسة كهروكيميائية وطيفية لأفلام البوليميرات التي تم الحصول عليها من مونومرين مترافقتين؛ بيبثيوفان و 2-ميثيل فيران. تم تنفيذ هذه الدراسة الكهروكيميائية بواسطة الفولتامترية الحلقية (CV) على الأقطاب (البلاتين، الإنديوم (ITO) وأكسيد القصدير) في محلول الأسيتونتريل التي تحتوي على المونومرين الإثنين. الأفلام المتحصل عليها قمنا بتحليلها بواسطة الفولتامترية الحلقية، المقاومة الطيفية الكهروكيميائية (EIS)، و بالتحليل الطيفي (EDX, MEB, IR) والأشعة فوق البنفسجية مرئية) ودراسة التيار الضوئي. تحليل الأفلام التي حصلنا عليها بواسطة الفولتامترية الحلقية يظهر قمم مهبطية و مصعدية الخاصة بأكسدة و إرجاع الكوبليمير المتشكل. و أظهرت الدراسة من خلال التحليل الطيفي أن الخصائص الكهربائية للفيلم تختلف مع تركيز مونومرين الإثنين الموجودين في المحلول. تم اختبار مقاومة تآكل الحديد الصلب A304 المحمي بفيلم الكوبليمير في وسطين مؤكسدين NaCl و H₂OS₄ ويلاحظ التحول من إمكانية التآكل إلى القيم الإيجابية بالنسبة لتلك التي من الصلب. وهذا يدل على أن البوليميرات التي تم الحصول عليها هي من نوع أنوديك. وقد أظهرت فعالية الطلاء الكابح عند رسم منحنيات من Tafel انخفاض في التآكل الحالي، مما يدل على أن وجود هذا البوليمير على الصلب A304 يحسن مقاومته للتآكل

الكلمات المفتاحية: بيبثيوفان, ميثيل-2فيران, كوبوليمار, كهروبلمرة, التيار الضوئي, الحماية من التآكل