

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCES
DOMAINE : Science et Technologie**

Thèse

Présentée par :

M^{me} Imene CHIKOUCHE

Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Option : **Electrochimie des matériaux**

THEME :

*Conception et Caractérisation d'un Matériau d'Electrode
Silicium/Polymère-Métal*

Soutenue le : 30/04/2015

Devant le jury composé de :

Président : T. DOUADI	Professeur	UFA – Sétif 1
Directeur de thèse : A. ZOUAOUI	Professeur	UFA – Sétif 1
Co-directeur de thèse : A. SAHARI	MCA	UFA – Sétif 1
Examineur : B. SAIDANI	Professeur	Univ. Bejaïa
Examineur : F. NAAMOUNE	Professeur	UFA – Sétif 1
Examineur : C. MOKRANI	MCA	Univ. M'sila

Dédicaces

Cette thèse représente l'aboutissement du soutien et des encouragements que mes parents m'ont prodigués tout au long de ma scolarité.

Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur, la source de tendresse, celle qui a passé sa vie, les mains levées me souhaitant la grâce et la bénédiction, celle qui m'a appris que je ne dois pas laisser endormis mes bonnes actions, mes rêves, ma chance et mon esprit.

Ma très chère mère Fatma BENYAHIA,

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as cessé de me donner dès mon jeune âge.

Tu représentes pour moi l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Chère mère, c'est grâce à toi que je dois toute ma réussite. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

A mon exemple dans la vie, source de mes efforts, celui qui m'a appris la patience, à être endurente et à garder la persévérance dans la voie de la recherche, qui m'a toujours soutenu, qui m'a transmis l'amour de vivre, l'amour de sacrifice et celui de continuer à donner sans limite.

Mon très cher père Djamel CHIKOUCHE,

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Tu m'as toujours poussé à travailler et à réussir.

J'avoue que si je suis devenue quelque chose actuellement c'est grâce à tes efforts, à tes conseils et à ta surveillance.

Merci et j'espère que vous trouvez dans ce travail l'expression de ma gratitude et mon respect.

A mon très cher mari Charif DEHCHAR,

Aucun mot ne saurait t'exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour l'amour, la tendresse et la gentillesse dont tu m'as toujours entouré.

*Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur, la lumière de mon chemin
et mon fidèle compagnon dans les moments les plus délicats de cette vie.*

*Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond
attachement, ton aide, tes conseils et tes encouragements m'ont donné la force de continuer,
de réussir et de surmonter toutes les difficultés rencontrées.*

*Que Dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et nous accorde un avenir
meilleur. Que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et
fidèle.*

***Aux deux étoiles qui éclairent mon ciel, mes chères sœurs Ilhem et Angham Nadjeh,**
Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte
pour vous.*

Vous m'avez toujours aidé par votre soutien, vos encouragements et votre aide pratique...

C'est grâce à votre aide et à votre amour que je suis arrivée à être là.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

*A mes grands parents : **Maima, Papa Sassi, jedi Ali.** Que Dieu le tout puissant soit à vos
côtés et vous accorde une meilleure santé.*

*A la mémoire de ma grand mère paternelle : **Maimi Zbaida.** Que
Dieu le tout puissant t'accorde son paradis éternel.*

*A ma belle mère : **Ma Zabida.** Tu m'as accueilli à bras ouverts dans ta famille.*

Merci. Que Dieu te protège.

*A la mémoire de mon beau père : **Ali Dehchar.** Que Dieu le tout puissant t'accorde son
paradis éternel.*

*A mes chères tantes maternelles : **Samia** et sa famille, **Nadia, Noumira, Amina, Khadidja** et
sa famille et **Inaam.***

*A mes chers oncles maternelles : **Lamri** et ses enfants, **Ali** et sa famille, **Mustapha** et **Youcef.***

*A mes chères tantes paternelles : **Nassira, Chafia, Khdidja, Hayet, Fatima, Samira** et **Nezha**
et leurs familles.*

*A mes chers oncles paternelles : **Ismail, Mohamed, Kamel, Youcef** et **Ahmed Lamine** et
leurs familles.*

*A mes belles sœurs : **Samia** et sa famille, **Razika** et sa fille, **Chahra** et sa famille, **Nawal** et sa
famille, **Nouhad** et **Ibtissam.***

*A mon beau frère **Ammar** et sa petite famille.*

Que ce modeste travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect.

REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à **ALLAH** le tout puissant et à son prophète **MOHAMED** (paix et salut sur lui) pour les chances qui me sont offertes pour réaliser ce travail, elhamdo li ALLAH.

Ce travail a été réalisé au laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-Conducteurs, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, que dirige le Professeur **Ameur ZEGADI**. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire.

Je tiens à remercier Messieurs le Professeur **Ahmed ZOUAOU** et le Docteur **Ali SAHARI** de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1 d'avoir accepté de diriger ce travail. Leurs conseils, commentaires, encouragements et patience tout le long de ce projet de thèse m'ont été d'une aide très précieuse. Qu'ils trouvent l'expression de ma respectueuse considération et ma profonde admiration.

J'exprime ma vive gratitude à Monsieur le Professeur **Tahar DOUADI** de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en faisant l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement Messieurs les Professeurs **Boualem SAIDANI** de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa et **Farid NAAMOUNE** de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, et le Docteur **Cheikh MOKRANI** de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail et d'avoir accepté d'être membres de jury de cette thèse.

Je remercie fortement Docteur **Sophie TINGRY** de l'Université de Montpellier II, France, pour la gentillesse et l'attention qu'elle m'a accordé durant mon séjour à Montpellier et pour l'analyse de mes échantillons.

Je remercie également le Professeur **Kamel LOCIF** de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour sa sympathie et l'analyse de mes échantillons par DRX et l'Ingénieur du laboratoire de dosage et analyse chimique **Ilyas SEKHRI** pour les analyses MEB.

Je remercie chaleureusement Mlle **Hassina DOUBI**, Ingénieur responsable des instruments de caractérisation par AFM à l'institut de mécanique, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour les caractérisations morphologiques et pour le temps qu'elle m'a consacré. Ses conseils, son amitié et son soutien m'ont été indispensables. Je remercie également Mlle **Meriem NECHADI**, technicienne de laboratoire LEES à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1 pour son aide précieuse, son soutien, sa gentillesse et son amitié.

J'adresse mes vifs remerciement à tous mes collègues (Enseignants, Doctorants, ingénieurs) du laboratoire.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du département de Génie des Procédés, notamment les enseignants qui ont participé à ma formation durant toutes ces années. Je tiens à remercier également tout le personnel administratif.

A tous ceux qui de près ou de loin ont apporté leur contribution à la réalisation de ce travail, je vous prie de trouver l'expression de ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : RAPPELS DES FONDEMENTS SUR LES POLYMERES ET LES MATERIAUX COMPOSITES	
I-1 LES POLYMERES CONDUCTEURS.....	4
I-1-1 Conductivité électrique des polymères conducteurs.....	5
I-1-2 Formation des polymères conducteurs.....	8
I-1-3 Applications des polymères conducteurs.....	8
I-2 LE POLYPYRROLE.....	9
I-2-1 Propriétés du polypyrrole.....	9
I-2-2 Morphologie du polypyrrole.....	11
I-2-3 Synthèse du polypyrrole.....	13
I-2-3-a Polymérisation chimique du polypyrrole.....	14
I-2-3-b Electropolymérisation du polypyrrole.....	14
I-2-4 Les principales méthodes électrochimiques de préparation du polypyrrole.....	16
I-2-4-a L'électropolymérisation potentiostatique.....	16
I-2-4-b L'électropolymérisation galvanostatique.....	17
I-2-4-c L'électropolymérisation Potentiodynamique.....	18
I-2-5 Avantages des trois méthodes électrochimiques de préparation du polypyrrole.....	19
I-2-6 Les facteurs électrochimiques influant la polymérisation du polypyrrole.....	19
I-2-6-a L'électrode (Substrat)	19
I-2-6-b Le solvant.....	20
I-2-6-c L'électrolyte support.....	20
I-3 LES MATERIAUX COMPOSITES.....	21
I-3-1 Les électrocomposites.....	22
I-3-2 Les composites Polymère/Métal.....	22
I-3-3 Les composites à base du cuivre.....	24
I-4 CONCLUSION.....	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	26
CHAPITRE II : APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE	
II-1 PRODUITS CHIMIQUES.....	32
II-1-1 Solvants.....	32
II-1-2 Electrolytes Supports.....	32
II-1-3 Réactifs.....	32
II-2 APPAREILLAGE ET INSTRUMENTATION.....	32
II-2-1 Cellule électrochimique.....	32
II-2-2 Dispositifs expérimentaux.....	33
II-3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	34
II-3-1 Les techniques électrochimiques.....	34
II-3-1-a La Voltammétrie cyclique.....	34
II-3-1-b La chronopotentiométrie (électrolyse galvanostatique).....	36
II-3-1-c Chronoampérométrie (Electrolyse potentiostatique).....	37
II-3-2 Microscopie électronique à balayage et microanalyse EDX.....	39

II-3-3 Microscopie à force atomique (AFM)	39
II-3-4 Diffraction des rayons X.....	40
II-3-5 Spectroscopie Raman.....	41
II-3-6 Mesure de conductivité (méthode des quatre pointes)	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43

CHAPITRE III : ELECTROSYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLYPYRROLE

III-1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SILICIUM EN MILIEU ORGANIQUE.....	45
III-2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU PYRROLE SUR n-Si.....	46
III-3 ELECTROSYNTHESE ET ETUDE MORPHOLOGIQUE DES FILMS DE POLYPYRROLE FORMES SUR n-Si (111) PAR LES TROIS METHODES D'ELECTROPOLYMERISATION.....	47
III-3-1 Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiodynamique.....	47
III-3-1-a Film épais formé après 20 cycles de polymérisation du pyrrole...	47
III-3-1-b Films minces de polypyrrole.....	49
III-3-2 Electropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique	51
III-3-2-a Elaboration du Film épais de polypyrrole.....	51
III-3-2-b Elaboration des films minces de polypyrrole.....	53
III-3-3 Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiostatique	55
III-3-3-a Elaboration du film épais de polypyrrole.....	55
III-3-3-b Elaboration des films minces de polypyrrole.....	57
III-4 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES FILMS DE POLYPYRROLE.....	59
III-5 TESTS DE DECHARGE DU POLYPYRROLE.....	61
III-6 CONCLUSION.....	64
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	66

CHAPITRE IV : ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES POLYPYRROLE - CUIVRE

IV-1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES IONS DE CUIVRE SUR UNE ELECTRODE DE SILICIUM TYPE n.....	69
IV-2 COMPORTEMENT DES IONS DE CUIVRE SUR UNE ELECTRODE DE SILICIUM MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYPYRROLE.....	70
IV-3 ELABORATION DU MATERIAU COMPOSITE Si/PPy/Cu PAR ELECTRODEPOSITION DIRECTE DU CUIVRE.....	72
IV-3-1 Dépôt potentiostatique du cuivre sur une électrode de Si/PPy.....	72
IV-4 CARACTERISATION DU CUIVRE ELECTRODEPOSE SUR Si/PPy	73
IV-4-1 Caractérisation morphologique.....	73
IV-4-1-1 Caractérisation morphologique par AFM.....	73
IV-4-1-2 Caractérisation morphologique par MEB.....	76
IV-4-1-2-a Caractérisation morphologique après dépôt de cuivre.....	77
IV-4-2 Effet de la durée de l'électrodéposition du cuivre sur la morphologie.....	79
IV-4-3 Caractérisation structurale par DRX de Cu déposé à la surface de PPy.....	81

IV-4-4 Mesures de la conductivité.....	82
IV-5 INSERTION DU CUIVRE DANS LES FILMS DE POLYPYRROLE PAR TREMPAGE ET ELECTROREDUCTION.....	82
IV-5-1 Caractérisation du cuivre par voltammétrie cyclique.....	83
IV-5-2 Caractérisation morphologique par MEB.....	84
IV-5-3 Analyse d'une coupe transversale des matériaux.....	85
IV-5-4 Caractérisation structurale par DRX.....	88
IV-5-5 Mesures de la conductivité du composite Si/PPy-Cu.....	88
IV-6 CARACTERISATION DES MATERIAUX COMPOSITES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	89
IV-7 CONCLUSION.....	91
REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES.....	92
CONCLUSION GENERALE.....	94

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la recherche dans le domaine des polymères conducteurs a attiré une attention considérable en raison de leur conductivité et leur électroactivité [1-4]. Les champs d'applications pratiques sont potentielles et concernent les batteries, les revêtements conducteurs anticorrosifs, la protection électromagnétique, les dispositifs électrochromiques, les cellules solaires organiques, les biosenseurs, les super-condensateurs, etc.

Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés grâce à sa préparation relativement facile, sa résistance à la corrosion, sa haute stabilité, sa bonne conductivité électrique et la possibilité de former une nouvelle génération des matériaux composites avec des propriétés chimiques et physiques révolutionnaires [2, 3]. Il peut être synthétisé par voie chimique ou électrochimique. Les méthodes électrochimiques ont été largement employées pour étudier les processus d'électropolymérisation dans les milieux aqueux ou organiques. Ces méthodes conduisent à la formation d'un film de polymère déposé à la surface d'une électrode de travail [4-8].

Le dépôt de particules métalliques dans les films de polymères permet d'élaborer des matériaux composites à base de polymères-particules métalliques pour des applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs du stockage de l'énergie, en microélectronique et capteurs chimiques, et pour la protection contre la corrosion [9-12]. Ces matériaux combinent des propriétés de chaque composant et acquièrent souvent de nouvelles propriétés. L'électrodéposition est une technique efficace et largement utilisée en raison du faible coût et de la facilité d'utilisation pour la préparation des particules métalliques dans la couche du polymère conducteur.

Notre travail est consacré à la mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'un substrat de silicium modifié par un film de polypyrrole, ensuite le traiter par des particules métalliques de cuivre dans le but d'agir sur sa conductivité électrique. Ces particules métalliques de cuivre seront déposées soit par réduction électrochimique directe ou par insertion (immersion –réduction) dans le film de polymère. Différentes techniques électrochimiques, spectroscopiques et d'analyse de surfaces seront utilisées pour la caractérisation des matériaux.

Le manuscrit est organisé autour de quatre chapitres. Le premier chapitre rappelle les notions fondamentales sur les polymères organiques conducteurs, les matériaux composites et en particulier, les composites polymère-particules métalliques.

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

Le troisième chapitre développe la synthèse du polypyrrole sur une électrode de silicium n-Si (111) par différentes méthodes électrochimiques, suivie d'une caractérisation des films par les méthodes d'analyse usuelles.

Le quatrième chapitre est dédié dans un premier temps, à l'élaboration des matériaux composites à base de polypyrrole contenant des particules de cuivre déposé par réduction électrochimique directe ou par immersion-réduction électrochimique des cations de cuivre dans les films de polypyrrole et dans un deuxième temps, à leurs caractérisation par les différentes techniques.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] I. Fernández, M. Trueba, C. A. Núñez, J. Rieumont, *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 33 (2002) 121.
- [2] A. C. Cascalheira, S. Aeiyaçh, P. C. Lacaze, L. M. Abrantes, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2523.
- [3] A. J. C. Da Silva, F. A. R. Nogueira, O. A. S. Araùjo, J. G. da Silva Junior, M. Navarro, J. Tonholo, A. S. Ribeiro, *Synth. Met.* 159 (2009) 2269.
- [4] H. Karami, A. R. Nezhad, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 8905.
- [5] K-K. Shiu, F-Y. Song, K-W. Lau, *J. Electroanal. Chem.*, 476 (1999) 109.
- [6] U. Páramo-García, J. G. Ibanez, N. Batina, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5172.
- [7] V. Ratautaite, A. Ramanaviciene, Y. Oztekin, J. Voronovic, Z. Balevicius, L. Mikoliunaite, A. Ramanavicius, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 418 (2013) 16.
- [8] M. B. González, O. V. Quinzani, M. E. Vela, A. A. Rubert, G. Benítez, S. B. Saidman, *Synth. Met.*, 162 (2012) 1133.
- [9] R. Aitout, L. Makhoulfi, B. Saidani, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1992.
- [10] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 624.
- [11] M. M. Ayad, *J Mater Sci*, 44 (2009) 6392.
- [12] A. Mourato, S. M. Wong, H. Siegenthaler, L. M. Abrantes, *J Solid State Electrochem*, 10 (2006) 140.

CHAPITRE I

*RAPPELS DES FONDEMENTS
SUR LES POLYMERES ET
LES MATERIAUX COMPOSITES*

Dans ce chapitre, nous décrivons les notions fondamentales sur les polymères organiques conducteurs, leurs propriétés, leurs méthodes de préparation, leurs applications et nous terminons par une revue bibliographique sur les matériaux composites.

I-1 LES POLYMERES CONDUCTEURS

Les polymères sont généralement formés par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base, unités nommées monomères liés par des liaisons covalentes. Ces noms viennent du grec : « poly » signifiant « plusieurs », « mono » signifiant « seul ou unique » et « mer » signifiant « mère ». Les polymères sont bien connus pour leurs propriétés isolantes. En effet, c'est cette caractéristique d'être très résistants au transfert de l'électricité qui a mené à leur large utilisation dans la vie quotidienne (industrie électronique, emballage, plastiques...) [1].

Les polymères conducteurs (PC) diffèrent considérablement des polymères isolants car, comme leur nom l'indique, ils sont intrinsèquement conducteurs. Les premiers travaux concernant les polymères conducteurs organiques remontent à 1958 quand Natta et al. [1-5] ont synthétisé le polyacétylène sous forme d'une poudre noire de conductivité électrique comprise entre 7×10^{-11} et 7×10^{-3} S/m, selon le processus de polymérisation. Dans le but de rendre ces polymères plus conducteurs, plusieurs travaux ont été effectués. Ainsi, A. J. Heeger et ses collaborateurs ont synthétisé également le polyacétylène et d'autres polymères conducteurs. Ils ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2000 [1]. Leurs matériaux sont nommés « métaux organiques » de conductivité autour de 10^3 S/m (après dopage), soit 10^9 fois plus grande que celle à l'état non dopé. A la même période, MacDiarmid et al. [2] ont synthétisé le polyacétylène dopé à l'iode. Ils ont signalé une augmentation de 10^6 fois la conductivité par rapport au polymère non dopé. Malgré sa bonne conductivité, le polyacétylène n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux. Les caractéristiques chimiques qui lui ont donné sa conductivité électrique sont malheureusement responsables de son instabilité thermique. D'autres polymères conducteurs avec une meilleure stabilité ont reçu plus d'attention, comme la polyaniline (PAni) qui est probablement le premier polymère conducteur découvert au milieu du 19ème siècle [4, 5]. Toutefois, la capacité de transfert de charge n'a pas été comprise à cette époque. En 1963, des chercheurs australiens, ont synthétisé un polymère conducteur (polypyrrole) qui avait une conductivité de 1 S/cm [5, 6].

I-1-1 Conductivité électrique des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont constitués des atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que des hétéroatomes, tel que l'azote, le soufre et l'oxygène reliés par une alternance de liaisons simples et doubles. Tous les polymères conducteurs présentent un système d'électrons π -conjugués tout au long du squelette moléculaire qui permet la délocalisation des charges. Cette délocalisation des électrons π entraîne une stabilisation énergétique de la structure. Les polymères conducteurs les plus connus et étudiés sont : la polyaniline (PAni), le polypyrrole (PPy), le polyfurane, le polythiophène et le polyacétylène (figure 1).

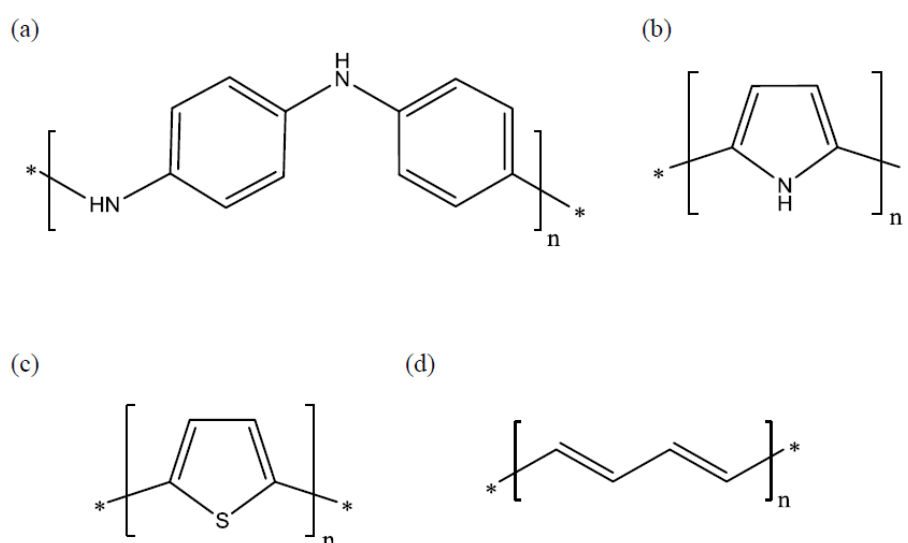


Figure 1 : Structures chimiques des polymères conducteurs : (a) polyaniline, (b) polypyrrole, (c) polythiophène et (d) polyacétylène.

Un certain nombre d'approches ont été utilisées pour expliquer l'origine de la conductivité dans les polymères conducteurs. En 1985, Bredas et Street [7] ont utilisé la théorie des bandes des solides pour déterminer la classification des polymères conducteurs. A partir du modèle basé sur l'énergie des bandes interdites, les matériaux peuvent être classés en trois catégories selon leur conductivité électrique: des isolants, des semi-conducteurs et des conducteurs. Il existe deux types de bandes d'énergie à savoir, la bande de valence correspondante à des niveaux d'énergie électroniques occupés et la bande de conduction équivalente à des niveaux d'énergie inoccupés. La différence d'énergie entre la partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction est appelée la bande interdite, comme le montre la figure 2.

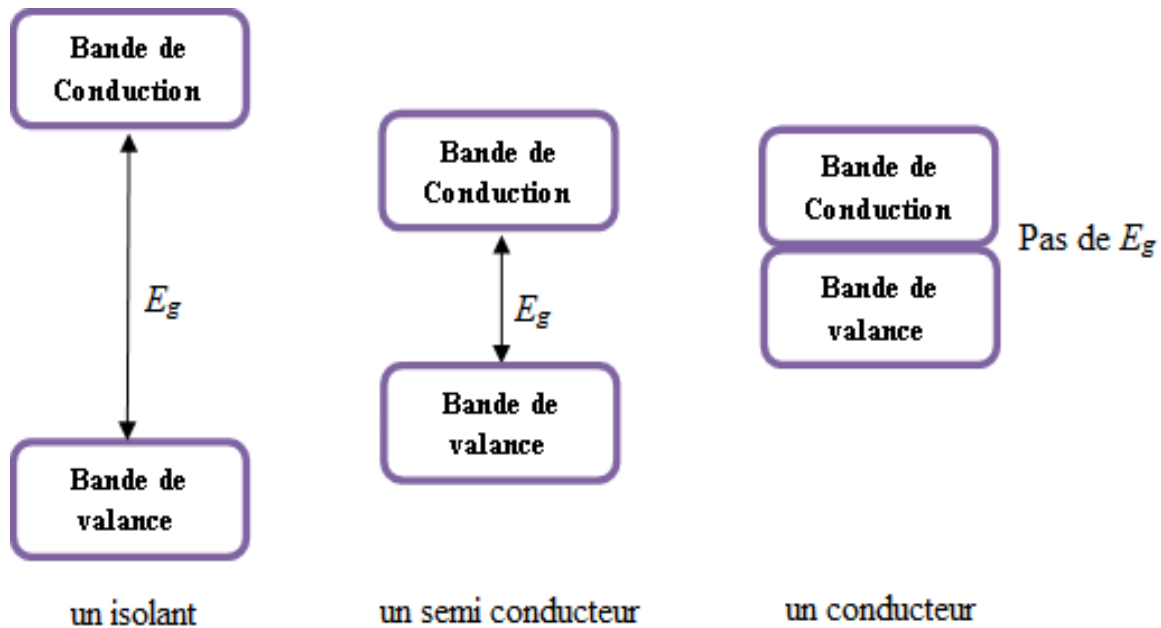


Figure 2 : Illustration du modèle basé sur l'énergie des bandes interdites.

La conductivité surgit en raison de la transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Pour les conducteurs, la bande de valence se chevauche avec la bande de conduction partiellement remplie d'électrons ($E_g = 0 \text{ eV}$). Pour les semi-conducteurs, l'énergie de gap entre les bandes de valence et de conduction n'est pas nulle ($E_g \sim 1,0 \text{ eV}$). Par conséquent, les électrons peuvent être excités à partir de la bande de valence à la bande de conduction. Cependant, pour les isolants, les électrons dans la bande de valence sont séparés de la bande de conduction par une large bande interdite ($E_g \geq 10 \text{ eV}$), et par conséquent, il est difficile d'exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Bredas et Street [7] ont établi que l'énergie de gap E_g pour les polymères conducteurs était autour de $1,0 \text{ eV}$, c'est pourquoi les polymères conducteurs ont été classés comme des semi-conducteurs. Toutefois, la conductivité associée aux polymères conducteurs ne peut pas être entièrement expliquée avec ce modèle de la théorie de bande.

Il est maintenant admis que la nature de conduction des polymères résulte de la formation de divers états redox lors de l'oxydation de la chaîne conjuguée. Cela est due à la formation de porteurs de charges mobiles (figure 3), appelés polarons (radical cation) et bipolarons (dications ou dianions) [7, 8]. En outre, le mouvement des bipolarons transfère la charge sous le champ électrique dû à la délocalisation des électrons π . Dans le cas du polypyrrole, un polaron est formé lors de l'enlèvement d'un électron de la chaîne du polymère conducteur.

Cela se produit lorsque le polymère est oxydé donnant un radical cation, les radicaux cationiques formés seront ensuite couplés entre eux par une résonance locale de la charge. Ces charges sont encore stabilisées et localisées sur la chaîne par interaction avec un dopant ajouté qui est une espèce chargée de signe opposé interagissant électrostatiquement avec le polaron. De cette façon, l'oxydation du polymère peut être considérée comme un dopage du type p; ce qui donne un radical cation et un dopant chargé négativement. Comme l'oxydation continue, des bipolarons sont alors formés ayant moins d'énergie que deux polarons séparés [9].

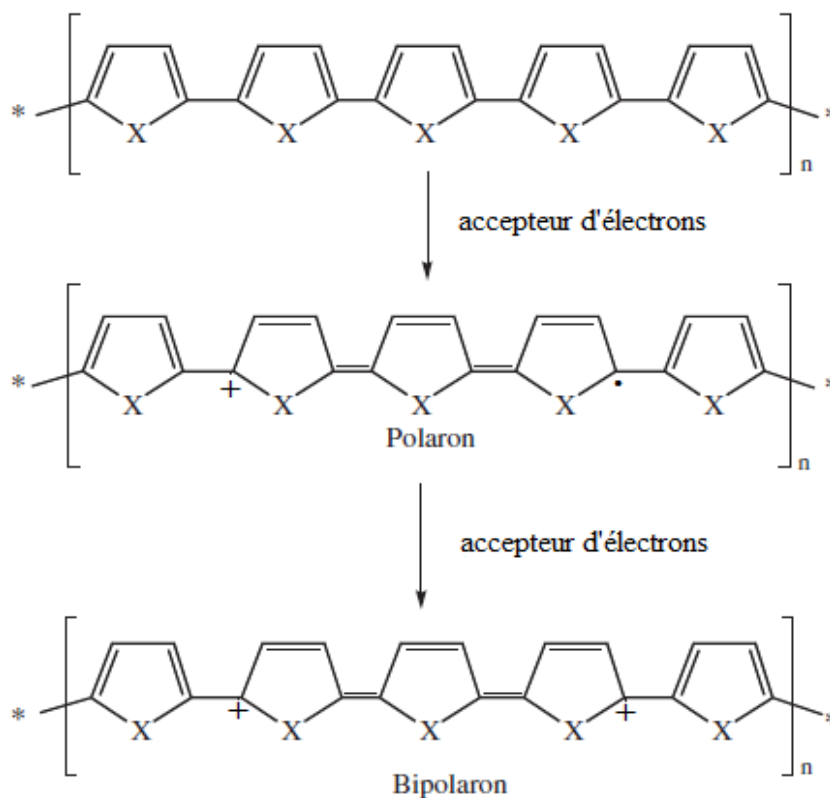
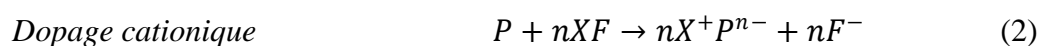
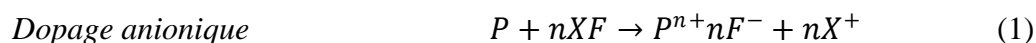


Figure 3: Structure d'un polymère, polaron et bipolaron. $X = S, N$ ou O [9].

Afin de maintenir la neutralité du polymère, les charges générées le long de sa chaîne principale au cours de son oxydation ou de sa réduction, sont compensées par l'incorporation d'espèces anioniques ou cationiques dans la matrice du polymère (Equations 1 et 2) [1].



I-1-2 Formation des polymères conducteurs

La formation des polymères conducteurs peut être réalisée soit par synthèse chimique ou par synthèse électrochimique [9-11]. Dans les deux cas, la première étape de polymérisation comprend l'oxydation du monomère en radical cation. Ces derniers très réactives réagissent entre eux, ou avec un monomère neutre, pour former un dimère radical, qui est à son tour transformé en un trimère et des chaînes plus longues seront construites pour conduire au polymère correspondant.

La synthèse chimique d'un polymère en solution nécessite la présence d'un agent oxydant relativement fort tel que le peroxydisulfate d'ammonium, les anions permanganate ou dichromate et le peroxyde d'hydrogène [12]. Le taux de la polymérisation dépend des conditions de la réaction, comme la concentration de l'oxydant et du monomère, la température de la réaction et le traitement de la surface à revêtir par le polymère [13].

La polymérisation électrochimique se produit quand un potentiel ou un courant anodique approprié est appliqué à un substrat conducteur immergé dans une solution de monomère. Ce qui permet de déposer un film du polymère à la surface d'une électrode stable et adhérent d'une épaisseur contrôlée.

Plusieurs techniques électrochimiques peuvent être utilisées pour l'électropolymérisation des monomères, les plus utilisées sont : la technique galvanostatique (courant constant), la technique potentiostatique (potentiel constant) et la technique potentiodynamique (voltammétrie cyclique) [14-16].

I-1-3 Applications des polymères conducteurs

Un intérêt croissant a été donné aux polymères conducteurs les dernières années en raison de leurs importantes applications industrielles telles que dans le domaine de la fabrication des batteries organiques rechargeables [17-19], la protection des métaux contre la corrosion [20, 21], les diodes électroluminescentes organiques [22], les cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [23], le développement des capteurs chimiques et biologiques [24, 25] et dans divers dispositifs électrochromes et optoélectroniques [26].

I-2 LE POLYPYRROLE

Le polypyrrole (PPy) a été synthétisé chimiquement pour la première fois en 1916 par l'oxydation du monomère pyrrole en utilisant le peroxyde d'hydrogène [27]. Le polymère obtenu est sous la forme d'une poudre noire amorphe appelé «noir de pyrrole» peu conductrice. Il a fallu attendre de nombreuses années plus tard quant la première synthèse électrochimique du polypyrrole a été rapportée par Dall'Ollio et al. [28] en 1968. La synthèse a été effectuée sur une électrode de platine dans une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant le pyrrole. Depuis lors, un grand nombre de substrats et de solutions ont été utilisés pour déposer le polypyrrole par voie électrochimique [29-31]. Stevens et al. [32] ont montré qu'il est possible d'obtenir des films de polypyrrole en milieu carbonate de propylène $^+N(Et)_4Tso$ sur différents substrats (Pt, Ti, laiton). Par la suite, les chercheurs se sont intéressés à améliorer les performances de ces polymères conducteurs. C'est ce qui est à l'origine des travaux de Osaka [33] qui ont montré la possibilité d'obtenir des films de polypyrrole plus adhérents avec une morphologie plus régulière et un taux de dopage plus important en couvrant l'électrode de platine par une gomme de nitrilbutadiène. Diaz [34] a considérablement amélioré les propriétés du polypyrrole en greffant un groupement alkyl sur la position N du pyrrole. De même, Lacaze et al. ont montré l'influence de la nature du solvant et du sel support sur le processus d'électropolymérisation du pyrrole [35-37]. Récemment, Shi et al. [38] ont synthétisé par voie électrochimique des films de polypyrrole sous forme des micros et des nano-tubes en solution aqueuse d'acide pyrènesulfonique.

Les films de polymères à base de polypyrrole et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses applications. C'est ainsi que Shacklette [39] et al. ont mis au point une batterie au lithium avec une cathode à base d'un composite formé de polypyrrole et de poly-méthyl-pyrrole, alors que Ben-Lin et al. [40] ont décrit l'usage des composites à base du polypyrrole et du ruthénium comme éléments de supraconducteur. En médecine, C. Nicola [41] a réussi à piéger l'oxydase de glucose dans le polypyrrole et à mesurer son activité [42].

I-2-1 Propriétés du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de monomère pyrrole (C_4H_5N) [43] et de structure hétérocyclique aromatique. C'est peut-être le polymère conducteur le plus attrayant en raison de sa haute conductivité, sa stabilité en milieux organique et aqueux, sa synthèse simple et

non coûteuse, sa résistance mécanique et sa biocompatibilité. C'est un matériau d'électrode de capacité élevée [4].

La conductivité électrique et les propriétés mécaniques du polypyrrole sont étroitement liées aux conditions de polymérisations telles que le solvant, le pH, le contre anion (dopant), la méthode d'électropolymérisation, l'environnement et la température. Le transport des porteurs de charge (électricité) se fait par leur déplacement le long des segments de la chaîne du polymère conjugué. La conductivité électrique du polypyrrole a été déterminée par deux facteurs importants, le nombre des porteurs de charge et leur mobilité. La densité de porteurs de charge est déterminée par le niveau du dopage. Le niveau du dopage élevé correspond à une forte conductivité [44]. La décroissance de la conductivité du polypyrrole est souvent aussi liée à l'oxydation qui se produit en présence de l'oxygène et accélérée en présence de l'eau. En raison de la solubilité de la plupart des dopants dans l'eau, ce dernier est susceptible de provoquer la migration du dopant dans la phase aqueuse (dédopage) et le dopage ultérieur par des atomes d'oxygène. Le polypyrrole non dopé réagit facilement avec l'oxygène pour produire un matériau de faible conductivité

La propriété électrochimique la plus importante du polypyrrole est sa capacité d'être sous forme oxydante (*conductrice*) ou réduite (*isolante*). En effet, à son état réduit, le polypyrrole est isolant et maintient un état neutre, mais dans sa forme oxydée, il est fortement conducteur et chargé positivement [1]. L'électroneutralité du polypyrrole est maintenue soit par l'expulsion ou l'incorporation des contre-ions [44, 45]. En oxydation, les unités du polypyrrole ont des charges positives qui sont équilibrées par le contre-ion (*dopant*). Par contre, en réduction, par exemple sous l'action d'un potentiel suffisamment négatif, l'azote du pyrrole perd sa charge positive et devient neutre; ce qui entraîne l'expulsion des anions du polypyrrole, ce processus est appelé *dédopage*. Quand les contre-ions sont difficiles à expulser (cas d'un dopant volumineux ou d'un auto-dopage), des cations de l'environnement peuvent être aspirés dans le polypyrrole pour neutraliser les anions [46, 47].

Comme les procédés d'oxydo-réduction du polypyrrole impliquent une modification de sa résistance et un échange d'ions, les contre-ions anioniques sont expulsés hors du noyau du pyrrole. Ce qui entraîne la perte de sa conductivité électrique [44, 45]. D'autre part, l'oxydation du polypyrrole s'accompagne de l'admission d'anions et la récupération de sa conductivité. Une grande quantité d'échange d'ions modifie également le volume du polymère conducteur et donc sa déformation mécanique.

Le potentiel d'oxydation est un facteur important affectant l'électroactivité du polypyrrole. Lorsque le potentiel fourni n'est pas assez positif, la chaîne du polymère ne parvient pas à sa longueur idéale, ce qui compromet sa conductivité et son électroactivité. Si la tension appliquée est plus élevée que le potentiel d'oxydation du monomère, une suroxydation du polymère se produit, provoquant la rupture de la structure conjuguée, une faible conductivité et une perte de l'électroactivité [44].

La stabilité d'un matériau (polymères) est une autre propriété essentielle, elle dépend de deux éléments qui sont le matériau lui-même et l'environnement dans lequel il est utilisé. L'oxygène, la haute température, et la présence de l'eau sont des facteurs environnementaux nocifs pour les polymères conducteurs. Par rapport à l'état oxydé relativement stable en absence de l'oxygène et l'humidité [44, 48], le polypyrrole réduit est instable en présence d'oxygène et d'eau.

La température a une forte influence sur la polymérisation, la conductivité, les propriétés redox et les caractéristiques mécaniques du film de polypyrrole déposé. En effet, une température élevée favorise l'évaporation des petits contre-ions tels que des anions de chlore [44]. En revanche, le polymère synthétisé à basse température (0-20°C) présente une conductivité plus élevée et de meilleures propriétés mécaniques en raison de sa structure moléculaire relativement régulière.

I-2-2 Morphologie du polypyrrole

Il est bien connu que, selon les conditions de polymérisation électrochimique, les films de polypyrrole synthétisés peuvent présenter des surfaces de morphologies différentes et ont un impact sur les propriétés du film polymérique [49-51]. La compréhension de la morphologie de surfaces des films de polypyrrole est importante pour le développement de futures applications.

La microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 4) était la technique principale pour déterminer la morphologie de surfaces des films de polymères. Actuellement, la microscopie à force atomique (AFM) est devenue aussi un outil puissant pour les études de caractérisations morphologiques des polymères [50-55].

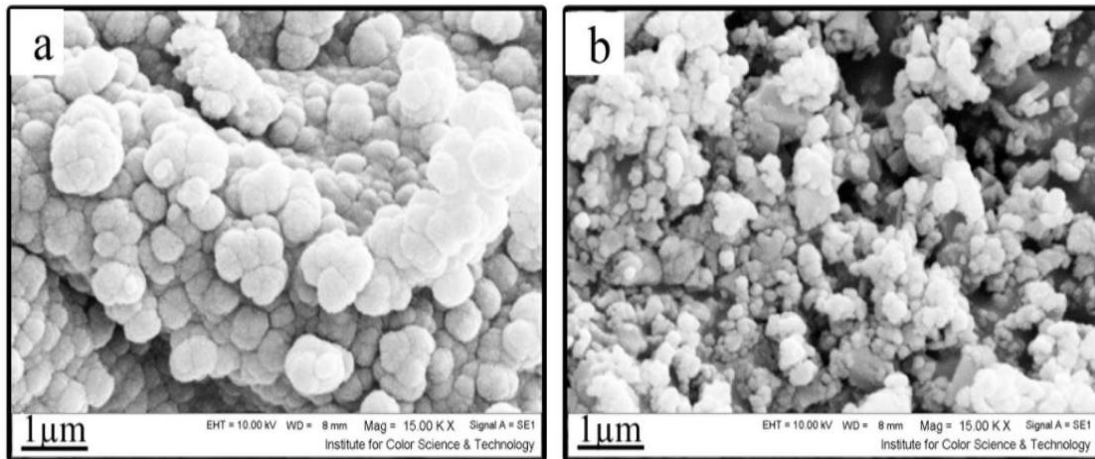


Figure 4: Images MEB des échantillons de polypyrrole électrosynthétisés avec des densités de courants pulsés de : (a) 2 mA.cm^{-2} et (b) 4 mA.cm^{-2} [52].

Plusieurs analyses de morphologie de surface des films de polypyrrole ont été effectuées en utilisant différentes conditions d'électrosynthèse et ions dopants. En général, les dépôts du polypyrrole sont amorphes. Parmi les résultats trouvés, il est intéressant de mentionner que Li et Wang [56] ont trouvé une corrélation entre la morphologie de la surface du film de polypyrrole et ses propriétés de stabilité thermique et de conductivité ionique en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM). Ils ont aussi rapporté une différence de morphologie entre la forme oxydée et la forme réduite du film du PPy. Naoi et al. [57] ont utilisé le MEB et l'AFM pour étudier la croissance du film du polypyrrole sur une électrode d'ITO (oxyde d'indium-étain) en présence de différents anions dopants. Ils ont observé la formation des structures en colonnes des films de polypyrrole. A leur tour, Kaynak et al. [58] ont constaté que les films épais faiblement dopés possèdent généralement une morphologie de surface plus lisse, tandis que les films conducteurs fortement dopés développent une surface dendritique.

Des études récentes ont montré que la morphologie et d'autres propriétés du polypyrrole sont également fonctions de l'épaisseur du film déposé. Silk et al. [59, 60] ont étudié la morphologie de surface pour des épaisseurs de films allant de 100 à 4000 nm. Ces films ont été préparés par la méthode potentiostatique en utilisant un électrolyte avec différents anions dopants. Pour les films d'épaisseur inférieure à 1000 nm, une légère influence de l'anion dopant sur la morphologie de surface de polymère a été trouvée. Cependant, pour des films plus épais, une différence significative sur certaines caractéristiques de la surface (diamètre, hauteur et forme) a été trouvée pour les différents anions examinés. Les travaux de Garfias-

Garcia et al. [61] ont montré par l'analyse AFM que le polypyrrole déposé en mode potentiodynamique manifeste des structures toroïdales. Les mêmes structures toroïdales formés par de petits clusters ont été également trouvées (figure 5). Les films obtenus sont uniformes et denses en utilisant la méthode de pulsation de potentiel [62]. Par contre, Da Silva et al. [53] ont détecté par AFM une morphologie globulaire similaire de la surface de l'acide dodécanoïque 12-pyrrole'-yl analysée pour les trois dépôts réalisés par les méthodes : potentiodynamique, galvanostatique et potentiostatique. Notons aussi que Hamilton [1] et Shiu [63] ont observé par analyse MEB une morphologie du polypyrrole globulaire donnant la forme de chou-fleur.

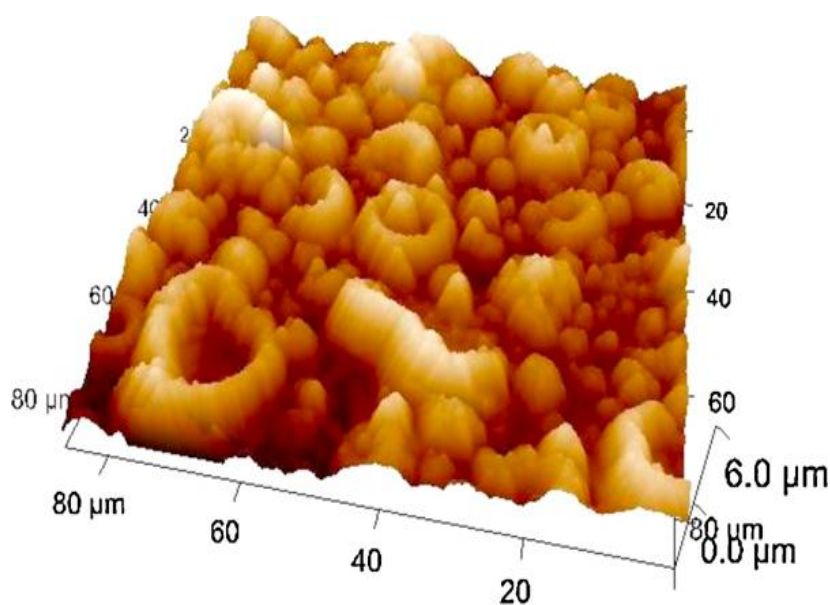


Figure 5 : Image AFM d'un film de polypyrrole électrodéposé sur un substrat en or par la méthode de pulsation de potentiel [62].

L'étude de la morphologie et les propriétés électriques (conductivité et capacité) des films de polypyrrole sur une électrode de silicium constitue l'un des objectifs de notre travail de recherche.

I-2-3 Synthèse du polypyrrole

Comme tous les polymères conducteurs, le polypyrrole peut être synthétisé par voie chimique ou par voie électrochimique.

I-2-3-a Polymérisation chimique du polypyrrole

La polymérisation chimique en solution du pyrrole nécessite un oxydant qui est souvent le Fe^{3+} [42], d'autres agents oxydants peuvent être utilisés aussi [64, 65]. Le principal avantage du procédé chimique est la grande production à faible coût. Un inconvénient majeur de la polymérisation du pyrrole est la production du polypyrrole dans le volume de la solution et, par conséquent, une partie du polymère couvre la surface du matériau introduit dans la solution. En raison de ses propriétés mécaniques mauvaises et la faible conductivité électrique, ses applications sont limitées [4-5].

I-2-3-b Electropolymérisation du polypyrrole

L'électropolymérisation est généralement la méthode la plus utilisée pour la synthèse des films du polypyrrole et de ses dérivés. Elle présente des avantages comme le contrôle facile de l'épaisseur, des propriétés mécaniques améliorées et une conductivité plus élevée. Des études ont montré que les propriétés finales des films déposés sur chaque substrat spécifique peuvent être différentes [66].

La synthèse électrochimique du polypyrrole peut être obtenue par oxydation du monomère pyrrole à courant ou à potentiel imposé ou par balayage de potentiel [67-69]. Le mécanisme proposé initialement par Diaz et Castillo [70] puis par Henry et al. [71] est généralement le mécanisme le plus rencontré dans la littérature pour expliquer l'électropolymérisation du pyrrole. Ce mécanisme est résumé dans la figure 6. La première étape d'électropolymérisation du pyrrole commence par l'électrogénération de cations radicalaires formés par oxydation du monomère à la surface de l'électrode. De cette manière, le monomère à l'interface est essentiellement présent sous forme de radicaux cations. Cette forte concentration de radicaux cations donne lieu à un couplage radical-radical. Ceci se produit à la position α de chaque radical, formant un dimère cation (1 b), qui perd ensuite deux protons pour générer un dimère neutre (1 c). Ceci devient après, un dimère oxydé pour générer d'autres espèces radicalaires (2 a), qui sont ensuite couplées avec un autre monomère radical formant un trimère (2 b et 2 c). La propagation (1a, 1b et 1c) est continuée par cette séquence jusqu'à l'obtention du polymère final. La croissance de la chaîne est terminée soit par réaction (t1) du cation radical macromoléculaire avec de l'eau ou de l'hydroxyde des anions, ou par manque de réactivité du cation radicalaire (t2) en raison de la délocalisation sur une plus grande longueur lorsque la chaîne du polymère croit.

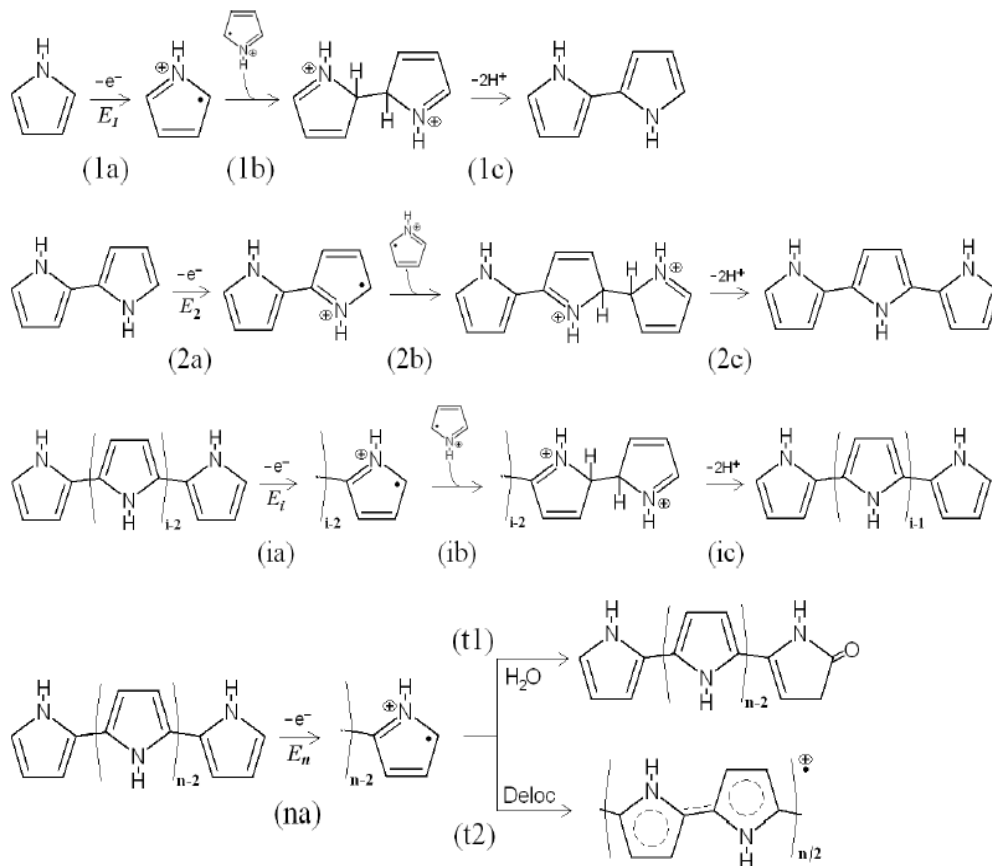


Figure 6 : Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole proposé par Diaz [1, 70].

Il est important de noter que la chaîne finale du polypyrrole est dans son état oxydé/dopé grâce à l'incorporation de dopants (contre ions) présents dans la solution pour maintenir l'équilibre de charge dans le polymère [72]. Le nombre d'électrons prélevés de chaque monomère est égal à $2+p$ (deux électrons pour la polymérisation et p électrons pour l'oxydation de la chaîne polymérique). Pour le polypyrrole, la valeur de p est habituellement entre 0,25 à 0,33 [73]. La stœchiométrie de l'électropolymérisation du pyrrole est décrite dans la figure 7.

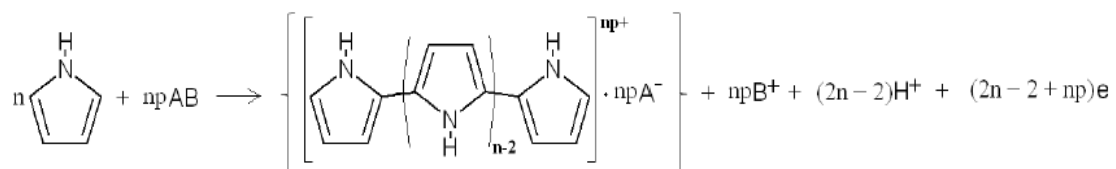


Figure 7 : La stœchiométrie de l'électropolymérisation du pyrrole, où A^- et B^+ sont le cation et l'anion d'un sel support, AB est dissout dans un solvant approprié avec le monomère, le pyrrole [1].

I-2-4 Les principales méthodes électrochimiques de préparation du polypyrrole

L'électropolymérisation est généralement réalisée en utilisant la méthode potentiostatique (potentiel constant), galvanostatique (courant constant) ou potentiodynamique (voltammétrie cyclique).

I-2-4-a L'électropolymérisation potentiostatique

Cette méthode consiste à appliquer un potentiel constant à une électrode de travail et mesurer la variation du courant en fonction du temps (figure 8) [74]. Le potentiel appliqué convient à celui de l'oxydation du monomère utilisé (pyrrole); générant des espèces de monomères oxydées qui pourront être couplées à la surface de l'électrode de travail. Pendant l'expérience, une fois que la double couche est chargée, le courant diminue lorsque la concentration des espèces à l'électrode diminue dans la solution et se dépose à l'électrode de travail. Le potentiel imposé ne doit pas dépasser le potentiel d'oxydation du monomère car cela entraînerait une sur-oxydation du polymère [75, 76]. En effet, si le film est sur-oxydé, il devient résistif et non électroactif et mène à la passivité de l'électrode.

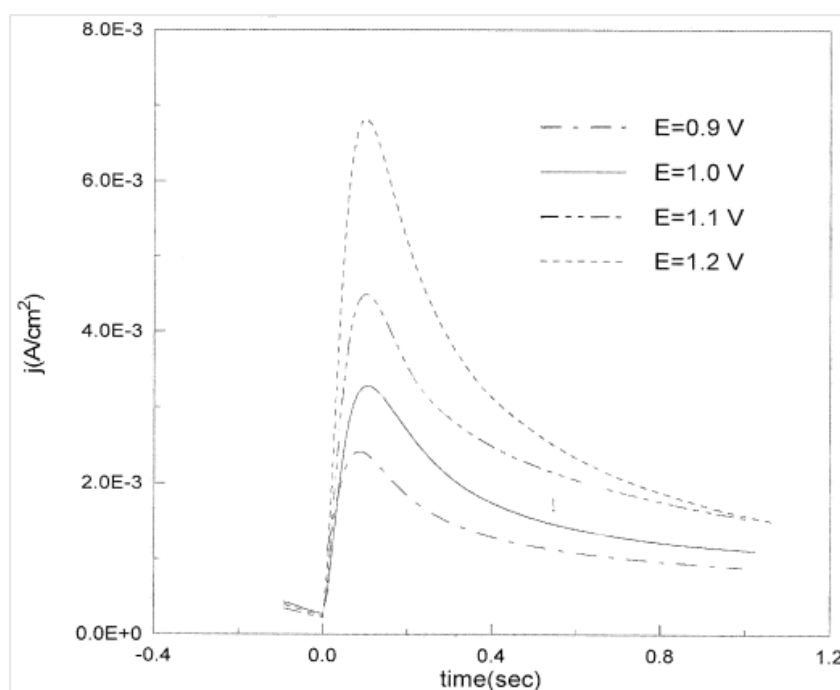


Figure 8 : Courbes chronoampérométriques de PPy déposé sur un substrat de Au/HOPG; à différents potentiels anodiques [76].

I-2-4-b L'électropolymérisation galvanostatique

La méthode galvanostatique consiste à appliquer un courant fixe à une électrode de travail et le potentiel est enregistré en fonction du temps (figure 9). La relation directe entre le temps de l'électrosynthèse et l'épaisseur du polymère produit à la surface de l'électrode constitue un avantage remarquable de la polymérisation galvanostatique [14]. En fait, l'application d'un courant constant permet une augmentation linéaire de la charge au cours du temps lorsqu'on néglige les pertes de courants dans la cellule et les phénomènes aux interfaces. La flexibilité du potentiel au cours du temps à s'adapter aux variations des concentrations de la solution ou à la passivité de l'électrode est considérée comme le second atout de cette méthode de polymérisation. Donc, à l'opposé de la méthode potentiostatique, la chute de potentiel à l'électrode (dans le cas des épaisseurs importantes du polymère) est contrôlée par la galvanométrie en vue d'atteindre la densité de courant imposée. En conséquence, la polymérisation galvanostatique s'adapte mieux que la polymérisation potentiostatique pour la préparation de films épais et surtout avec des matériaux de faibles conductivités [75, 77].

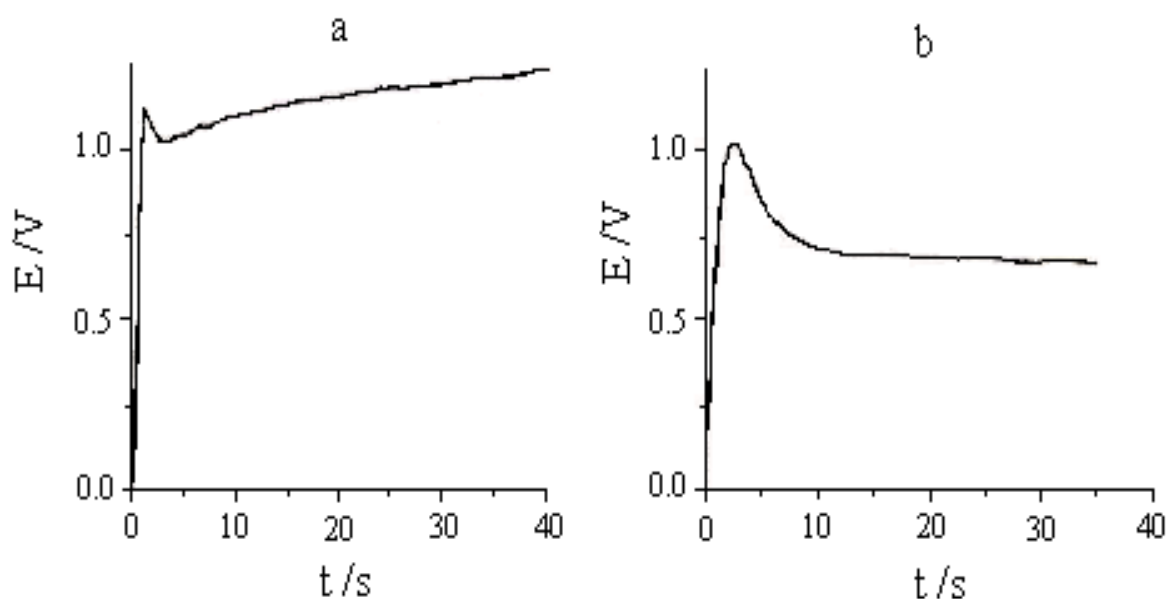


Figure 9 : Chronopotentiogramme pour la formation du polypyrrole sur une électrode d'acier inoxydable dans une solution aqueuse de 1 M de KNO_3 contenant 58 mM/l de pyrrole.
(a) 1 mA; (b) 0.5 mA [14].

I-2-4-c L'électropolymérisation Potentiodynamique

La voltammétrie cyclique est souvent utilisée en électrochimie pour l'élaboration et la caractérisation des polymères. Elle consiste à un balayage de potentiel continu variant dans le temps. Le résultat est l'apparition de réactions d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives en solution (réactions faradiques), éventuellement l'adsorption des espèces selon le potentiel, et un courant capacitif en raison de la charge de la double couche [78]. En général, les polymères sont caractérisés par de larges vagues d'oxydation et de réduction. Au cours de la polymérisation, l'oxydation est suivie d'un couplage chimique plutôt qu'une réduction. Par conséquent, chaque pic d'oxydation n'est pas systématiquement couplé à un pic de réduction.

Le voltammogramme correspondant à la polymérisation montre un pic d'oxydation du monomère et des vagues d'oxydation et de réduction du polymère (figure 10).

Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les densités des courants d'oxydation et de réduction augmentent. C'est pourquoi, en balayage successif (plusieurs cycles d'électropolymérisation), l'augmentation de l'amplitude du courant pour chaque cycle met en évidence la polymérisation [75].

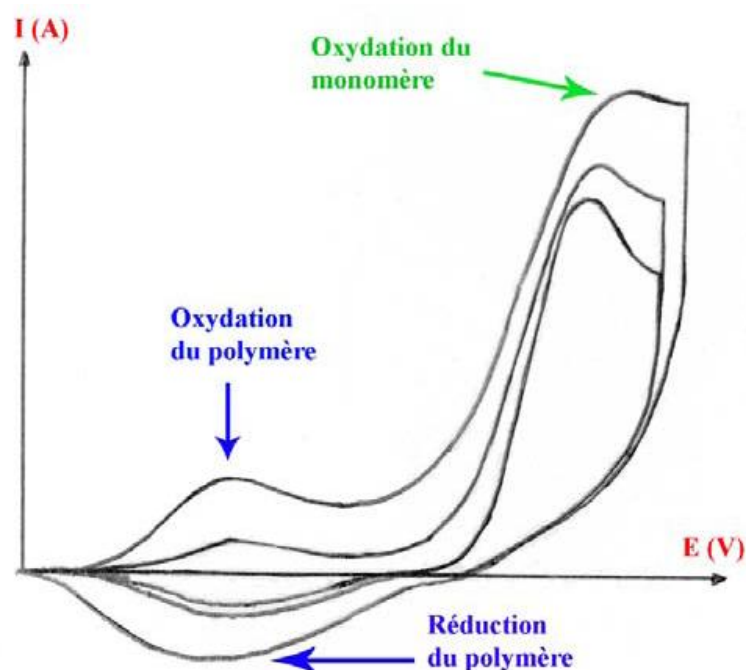


Figure 10 : Voltammogramme classique de l'électrosynthèse d'un polymère conducteur [75, 78].

I-2-5 Avantages des méthodes électrochimiques

La polymérisation à courant imposé est la plus pratique pour contrôler quantitativement l'épaisseur du polymère déposé à partir de la loi de Faraday. La charge passée peut être calculée par la densité de courant appliquée et le temps écoulé selon l'équation : $Q = I \times t$ [75]. Alors que les méthodes de polymérisation à potentiel imposé ou potentiodynamique sont les plus utilisées pour les polymères dont les potentiels de suroxydation sont proches du potentiel d'oxydation du monomère en raison de leur sélectivité et pour l'étude du mécanisme de croissance du polymère conducteur [79].

La voltammétrie cyclique (potentiodynamique) est souvent utilisée pour obtenir des informations qualitatives concernant le processus redox impliqué aux premiers stades d'électropolymérisation. La polymérisation et le dépôt des films de polymères sont caractérisés par l'augmentation de courants des pics d'oxydation et de réduction du monomère au cours du balayage successif [74, 75, 79] et le développement des vagues d'oxydo-réduction du polymère à un potentiel inférieur à celui de l'oxydation du monomère.

I-2-6 Les facteurs électrochimiques influant la polymérisation du polypyrrole

La polymérisation électrochimique du pyrrole est affectée par un certain nombre de paramètres expérimentaux. Ces paramètres peuvent inclure, la nature de l'électrode, la concentration et la nature de l'électrolyte, le solvant, la température et le pH du milieu et le mode de polymérisation.

I-2-6-a L'électrode (Substrat)

L'électrode est un facteur important et en particulier dans les premiers stades de la réaction. L'adsorption et la facilité d'oxydation des monomères sur l'électrode sont largement déterminées par la nature du matériau de l'électrode. La surface de l'électrode au cours de l'électrodéposition du polypyrrole doit être inoxydable [44]. Ainsi, des anodes inertes, tels que l'acier inoxydable, le carbone vitreux, l'or, l'aluminium et le platine, sont les plus utilisées. Quand un métal non-inerte est utilisé comme électrode de travail, la polymérisation du polypyrrole est perturbée par l'oxydation anodique du substrat. D'autres électrodes semi-conductrices comme le silicium (Si) et le verre transparent d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) sont également utilisées [80, 81].

Dans notre travail, le silicium a été choisi comme électrode de travail (substrat) car il fait actuellement l'objet des recherches actives depuis la découverte de ses intenses propriétés photoluminescentes et électroluminescente à la température ambiante et son importante utilisation dans la production des cellules solaires et dans une variété de dispositifs électroniques [82-84].

I-2-6-b Le solvant

Le solvant a une grande influence sur l'électropolymérisation du pyrrole. Il doit être aussi pur que possible. L'oxygène dissous dans un solvant doit être éliminé autant que possible, car il peut réagir avec des intermédiaires radicalaires et être réduit à l'électrode auxiliaire pour former l'hydroxyde pendant le processus de la polymérisation. L'oxygène dissous a une forte influence négative sur la conductivité du polymère. Il est évident que le solvant doit être capable de dissoudre à la fois le monomère et les contre-ions à des concentrations appropriées et être assez stable au potentiel électrique requis pour éviter la décomposition au cours de la réaction. L'adsorption du monomère et des contre-ions sur les électrodes dépend du solvant, ce qui affecte la polymérisation, avant même que le potentiel de la réaction soit appliqué [44].

Carquigny et al. [85] ont étudié les caractéristiques du polypyrrole formé à partir de solutions aqueuses, non aqueuses et mixtes; les auteurs ont montré que l'utilisation d'une solution d'acétonitrile (CH_3CN)/ LiClO_4 pur conduit à des films minces, alors que les solutions eau/ LiClO_4 et les solutions mixtes eau/acétonitrile/ LiClO_4 conduisent des films plus épais. De même, Sutton et Vaughan ont signalé que l'addition du méthanol dans l'eau conduit à une diminution de la conductivité des films de polypyrrole [86]. Ko et al. [87] ont constaté que les films de polypyrrole préparés dans l'acétonitrile/perchlorate de tétraéthylammonium avaient des conductivités électriques et des caractéristiques de transfert d'électrons supérieures à ceux préparés en milieu aqueux.

I-2-6-c L'électrolyte support

La nature de l'électrolyte-support joue un rôle important dans le processus de l'électropolymérisation. Lors de la sélection d'un électrolyte, les facteurs à respecter sont la solubilité du sel, son degré de dissociation dans le solvant approprié et la réactivité de ses ions. En effet, l'électrolyte choisi détermine le type de dopants qui sera incorporé dans le polymère au cours de l'électropolymérisation. La taille de l'anion va influencer sur les

caractéristiques du film de polymère, comme les propriétés d'oxydo-réduction et la porosité du film [1]. Li et Yang [88] ont montré que la concentration de l'électrolyte est aussi importante; ils ont déduit que plus la concentration de l'électrolyte est grande, plus la conductivité et la résistance du film de polymère est grande. La concentration de l'électrolyte support affecte aussi la structure et la morphologie du polymère.

I-3 LES MATERIAUX COMPOSITES

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison d'au moins deux ou plusieurs matériaux. Les constituants du composite sont combinés à un niveau macroscopique. Ils sont généralement choisis de sorte que le matériau final présente les meilleures propriétés que celles de chacun d'eux seul. Les principaux avantages des matériaux composites sont leur haute résistance et rigidité, combinée à une faible densité. Dans la pratique, les matériaux composites sont constitués généralement d'un constituant doux, appelé matrice qui peut être un polymère ou un métal, et un matériau de renforcement qui domine les propriétés mécaniques du composite telles que la résistance et la rigidité globale du matériau [89]. Dans la plupart des cas, le renforcement est plus difficile, plus fort, plus résistant et plus rigide que la matrice. Les renforts sont généralement discontinues (sous la forme de particules) ou continues (des fibres). Les fibres peuvent être orientées dans une direction particulière ou de façon aléatoire à l'intérieur du composite. Les composites de particules ont des dimensions similaires dans toutes les directions. Ils peuvent être sphériques, sous forme de plaquettes, ou toute autre géométrie régulière ou irrégulière [90]. Sur cette base, les composites peuvent être classés de différentes manières. Par exemple, sur la base de renforts, les composites peuvent être classés en tant que composites renforcés de particules (sphères, tiges, fils), composites renforcés de fibres et composites structurelles (par exemple les systèmes multicouches). Sur la base du matériau de la matrice, les principales catégories sont les composites à matrice polymère, les composites à matrice céramique, les composites à matrice métallique et des composites hybrides [91, 92]. Les propriétés du composite sont caractérisées par la taille, la quantité et le type de renfort, ainsi que la nature de l'interface entre les constituants [93]. Ils peuvent être préparés à partir de leurs constituants en phase solide, phase liquide, par les méthodes d'état de vapeur ou par leurs combinaisons [91].

Les couches composites électrolytiques appartiennent au type spécifique de matériaux composés d'une matrice cristalline ou amorphe et d'une phase dispersée en son sein. De tels matériaux peuvent être obtenus par des moyens chimiques, thermiques ou méthodes

électrolytiques. La nature de la matrice et le type de particules incorporées déterminent les propriétés du matériau composite final [94].

Une méthode moins commune de production de ces composites est l'électrodéposition. Il n'est pas nécessaire dans l'électrodéposition de travailler à des hautes températures qui peuvent endommager les fibres. Deux termes couramment utilisés pour se référer à l'utilisation de l'électrodéposition pour produire des matériaux composites sont les dépôts composites électrolytiques et les électro-composites. L'électrodéposition du cuivre et du nickel sont les deux éléments les plus utilisés pour produire des composites [95].

I-3-1 Les électrocomposites

Les dépôts composites comprennent la réduction des ions métalliques à partir d'un électrolyte ou des poudres non dissoutes comme les oxydes (SiO_2 , TiO_2 , et Al_2O_3), les polymères et même les métaux [95]. Il en résulte l'incorporation de petites particules solides dans la matrice métallique ou l'alliage. Les dépôts résultants ont des propriétés uniques, selon le type de particules incorporées, ce qui peut améliorer les propriétés du matériau original.

En 1989, Greco [96] a publié deux travaux sur la formation des composites et leurs propriétés. Une variété de particules telles que l'oxyde chromique, le carbure de chrome, l'alumine, le graphite, le diamant, le carbure de silicium et l'oxyde de titane avec du cuivre ou du nickel ont été examinées. Les mécanismes de durcissement –dispersion du renforcement ont été décrits. Une augmentation de la dureté et de la résistance des composites avec une ductilité plus faible a été observée. Notons aussi une amélioration de la résistance à la corrosion du nickel en présence de l'alumine.

En 1974, Kariapper et al. [97] ont étudié l'adsorption de quelques particules sur des revêtements composites. Ils ont proposé que, si les particules en suspension acquièrent une charge de surface positive, elles peuvent être incorporées dans le film métallique par attraction électrostatique. Des dépôts de carbure de silicium, d'oxyde de titane et de l'alumine, de quelques microns de taille, à partir des électrolytes de sulfamate de nickel et de sulfate ont été effectués.

I-3-2 Les composites Polymère/Métal

Les composites en polymères conducteurs contenant des métaux de transition ou des nanoparticules d'oxyde à l'intérieur de leur matrice ont attiré une attention considérable au

cours des dernières années en raison de leurs applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs de stockage de l'énergie, en microélectronique et les capteurs chimiques et pour la protection contre la corrosion. Il a été trouvé que la conductivité et la sensibilité du polypyrrole peuvent être très améliorées par insertion de particules métalliques dans la matrice du polymère pour former un composite métal/polymère. Ces matériaux combinent des propriétés de chaque composant et acquièrent souvent de nouvelles propriétés [98, 99].

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse des composites polymère/métal [100]. L'électrodéposition est une technique efficace et largement utilisée, en raison du faible coût et la facilité d'utilisation, pour la préparation des particules du métal dans la couche du polymère conducteur ayant des applications potentielles dans la réalisation de nouveaux matériaux de haute technologie avec des propriétés spécifiques comme l'augmentation de la conductivité, les propriétés de détection particulières et catalytiques. Les méthodes d'électrodéposition sont basées sur la réaction d'oxydo-réduction spontanée entre les monomères et les ions métalliques présents dans la même solution [101, 102] ou sur la réaction se produisant à l'interface liquide-liquide [103, 104]. Les méthodes électrochimiques les plus utilisées pour la synthèse de matériaux composites sont : le dépôt électrolytique du polymère et des particules métalliques de deux solutions séparées (l'une contenant le monomère et l'autre que le sel métallique) [105, 106], et l'électrooxydation du monomère dans une solution colloïdale contenant des particules métalliques [107, 108]. L'électrodéposition successive de deux composants indépendamment d'une solution est également possible [109].

Les techniques potentiostatiques et potentiodynamiques permettent de modifier la composition et la structure des composites en contrôlant le potentiel de l'électrode, l'intensité du courant et le temps de l'électrodéposition. Les propriétés catalytiques de ces matériaux dépendent de la quantité et de la dispersion du dépôt du métal et du procédé d'insertion des particules métalliques dans la couche du polymère [102]. La croissance de la phase métallique est précédée par l'étape de nucléation. La théorie de la nucléation des métaux proposée par Scharifker et Hills [110, 111] a été largement utilisée pour examiner le processus d'électrodéposition des métaux tels que Au, Ag, Pt, Pd, Ni et Cu sur différentes électrodes comme le carbone, le silicium et d'autres substrats métalliques. Comme il a été démontré par Scharifker et al., cette théorie s'applique également au cas du dépôt des métaux sur des couches minces de polymères [111].

Le polypyrrole est un excellent matériau à utiliser comme substrat pour le dépôt des nanoparticules métalliques (métaux nobles, métaux de transition et matériaux hybrides) pour des applications telles que la catalyse, l'optique et l'électronique [112-117]. Les propriétés chimiques et physiques de nanoparticules incorporées dépendent fortement de leur taille et de leur distribution dans la matrice polymérique. Par rapport aux techniques de dépôt "sec" telle que le dépôt physique en phase de vapeur, le dépôt électrochimique peut être utilisé pour produire des distributions de nanoparticules uniformes et homogènes avec une taille similaire. Cependant, la reproductibilité nécessite un contrôle minutieux d'un grand nombre de paramètres et des conditions de croissance [101].

I-3-3 Les composites à base du cuivre

Les composites à base de cuivre ayant d'excellentes propriétés électriques, une conductivité thermique élevée et une bonne résistance à la corrosion sont principalement utilisés dans le domaine électrique. Des matériaux composites à base de cuivre ont été typiquement produits dans des solutions de sulfate, des solutions de cyanure alcalin et de fluoborate acides [118, 119].

Les nanocristaux métalliques du cuivre ont été largement étudiés pour la fabrication de nanomatériaux composites. En raison de leurs propriétés chimiques et physiques importantes, les nanocomposites ont un potentiel industriel significatif dans les domaines de la catalyse, les capteurs chimiques et le stockage de l'énergie [101]. Les nanomatériaux de cuivre sont d'un intérêt fondamental en tant que matériaux non magnétiques prototypiques et conducteurs métalliques.

La synthèse d'un nouveau matériau hybride polypyrrole/hexacyanoferrate de cuivre (CuHCNFe) a été réalisée par Fiorito et al. [113], par incorporation du complexe CuHCNFe dans un film de polypyrrole conducteur. L'électrode modifiée a été synthétisée en deux étapes électrochimiques conduisant à des films hybrides très stables et homogènes. Ces électrodes ont révélé d'excellentes propriétés catalytiques à la détection de H_2O_2 . Les propriétés électrocatalytiques du matériau hybride obtenu sont meilleures que celles du film CuHCNFe seul en raison de la présence d'une chaîne de polypyrrole qui améliore la conductivité électronique du matériau.

En 1999 Liu et Hwang [120] ont électrodéposé le cuivre monovalent sur le polypyrrole à partir d'une solution aqueuse et étudié l'interaction du complexe Cu-polypyrrole. Ils ont

montré que l'interaction entre le cuivre et le polypyrrole résulte du transfert d'électrons à partir de l'atome de cuivre vers le polypyrrole. Le cuivre monovalent est localisé sur l'atome d'azote et l'anneau pyrrolique. La conductivité du film de polymère augmente après le dépôt du cuivre monovalent.

L'électrodéposition du cuivre sur des films de PPy a été également étudiée par Aitout et al. [99]. Ils ont montré que le film modifié polypyrrole-cuivre déposé sur un substrat en fer joue le rôle d'un catalyseur pour la réduction des protons. Le cuivre dispersé dans le film polypyrrole présente une meilleure activité catalytique que celle du cuivre massif. Cette activité catalytique élevée a été observée lorsque les clusters de cuivre sont relativement petits.

L'objet de notre étude dans ce projet de thèse est la préparation par électrodéposition et la caractérisation de matériaux composites électrolytiques à base d'une matrice organique conductrice (polypyrrole) contenant des particules cristallines de cuivre.

I-4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, des notions fondamentales sur les polymères organiques conducteurs (polypyrrole) et les matériaux composites ont été introduites. Ceci nous permet de faciliter la tâche pour l'investigation, la réalisation et la caractérisation de nos matériaux composites à base d'un film de polypyrrole déposé sur silicium et contenant du cuivre. Nous avons présenté également l'état de l'art des travaux de recherche ayant fait l'objet des études sur les polymères et leurs composites avec les métaux.

Les prochains chapitres sont réservés à nos contributions personnelles sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites à base du silicium modifié par un film de polypyrrole et contenant des particules de cuivre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [2] A. G. Mac Diarmid, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 1 (1980) 101.
- [3] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti Lincei*, 25 (1958) 3.
- [4] W. Zheng, PhD thesis, University of Wollongong, (2011).
- [5] D. Sangian, Master of Engineering, by Research, University of Wollongong, (2012).
- [6] B. A. Bolto, D. E Weiss, *Australian Journal of Chemistry*, 16 (1963) 1076.
- [7] J. L. Bredas, G. B. Street, *Accounts of Chemical Research*, 18 (1985) 309.
- [8] T. J. Savenije, A. Sperlich, H. Kraus, O. G. Poluektov, M. Heeney, V. Dyakonov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 16579.
- [9] N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, *Prog. Polym. Sci.*, 32 (2007) 876.
- [10] A. L. Briseno, A. Baca, Q. Z. Zhou, R. Lai and F. M. Zhou, *Analytica. Chimica. Acta*, 441 (2001) 123.
- [11] J. M. Pringlea, O. Ngamnac, J. Chenc, G. G. Wallace, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Synth. Met.*, 156 (2006) 979.
- [12] H. S. Nalwa, *Advanced Functional Molecules and Polymers: Volume 3: Electronic and Photonic Properties*, Ed. Taylor and Francis, 386 (2001).
- [13] A. Malinauskas, *Polymer*, 42 (2001) 3957.
- [14] I. Fernández, M. Trueba, C. A. Núñez, J. Rieumont, *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 33 (2002) 121.
- [15] A. C. Cascalheira, S. Aeiyaach, P. C. Lacaze, L. M. Abrantes, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2523.
- [16] A. J. C. Da Silva, F. A. R. Nogueira, O. A. S. Araùjo, J. G. Da Silva Junior, M. Navarro, J. Tonholo, A. S. Ribeiro, *Synth. Met.*, 159 (2009) 2269.
- [17] Z. Mandić, M. K. Roković, T. Pokupčić, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2941.
- [18] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synth. Met.*, 28 (1989) 629.

- [19] J-C. Dubois, P. Michel, Polymères conducteurs, Techniques de l'ingénieur, 1 (1993) E1860.1.
- [20] A. Mollahosseini, E. Noroozian, Synth. Met., 159 (2009) 1247.
- [21] J. Petitjean, J. Tanguy, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, S. Aeiyaach, M. Delamar, P. C. Lacaze, Electroanal. Chem., 581 (2005) 111.
- [22] J. Xu, Y. Yang, J. Yu, Y. Jiang, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 4329.
- [23] B. Fan, X. Mei, K. Sun, J. Ouyang, Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 143103.
- [24] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev., 100 (2000) 2537.
- [25] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, Biosens. Bioelectron., 17 (2002) 345.
- [26] L. Jourdan, O. Schütze, T. Legrand, E-G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, Materials and Manufacturing Processes, 24 (2009) 350.
- [27] A. Angeli, Gazzetta Chimica Italiana, 46 (1916) 279.
- [28] A. Dall'Ollio, G. Dascola, V. Varacca and V. Bocchi, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences Série C, 267 (1968) 433.
- [29] K. Keiji Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. Piero Gardini and J. F. Kwak, Synth. Met., 1 (1980) 329.
- [30] M. Nishizawa, H. Nozaki, H. Kaji, T. Kitazume, N. Kobayashi, T. Ishibashi, T. Abe, Biomaterials, 28 (2007) 1480.
- [31] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand and P. Fievet, Synth. Met., 20 (1987) 365.
- [32] G. C. Stevens, K. M. Cheung, et D. Bloor, Polymer, 29 (1988) 1709.
- [33] T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota, B. B. Owens, Electrochem. Soc. Proc., 170 (1990) 1365.
- [34] A. F. Diaz, J. I. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, M. Salmon, F. Fajardo, J. Electroanal. Chem., 133 (1982) 233.
- [35] C. A. Ferreira, S. Aeiyaach, M. Delamar, P. C. Lacaze, Surf. Interf. Anal., 20 (1993) 749.
- [36] J. Petit-Jean, S. Aeiyaach, C. A. Ferreira, P. C. Lacaze, J. Electroanal. Chem. Soc., 142 (1995) 136.

- [37] C. A. Ferreira, S. Aeiyaçh, M. Delamar et P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 284 (1990) 351.
- [38] G. Shi, G. Lu, *Polymer*, 47 (2006) 1778.
- [39] L. W. Shacklette, M. Maxfield, S. Gould, *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 21 (1980) 28.
- [40] H. Ben-lin, Y. Zhou, W. J. Zhou, B. Dong, H. Li, *Mater. Sci. Eng.*, 374 (2004) 322.
- [41] C. Nicola, B. R. Christopher, *J. Chem. Soc.*, 82 (1986) 1259.
- [42] A. A. Diagne, thèse de Doctorat 3ème cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2007).
- [43] F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, B. Zinger, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 229.
- [44] L. Zhang, Mémoire M.Sc, Université Laval Québec, (2010).
- [45] R. Ansari, *E-J of Chem.*, 3 (2006) 186.
- [46] J. Heinze, R. Bilger, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 502.
- [47] M. Depaoli, R. Peres. *J. Electro. Chem. Acta.*, 37 (1992) 1173.
- [48] T. Tansley, D. Maddison, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 7711.
- [49] M. D. Ingram, H. Staesche, K. S. Ryder, *Solid State Ionics*, 169 (2004) 51.
- [50] J. G. Ibanez, A. Alatorre-Ordaz, S. Gutierrez-Granados, N. Batina, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 827.
- [51] T. Hernandez-Perez, M. Morales, N. Batina, M. Salmon, *J. Electrochem. Sociey*, 148 (2001) C369.
- [52] H. Karami, A. R. Nezhad, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 8905.
- [53] A. J. C. Da Silva, F. A. R. Nogueira, O. A. S. Araùjo, J. G. da Silva Junior, M. Navarro, J. Tonholo, A. S. Ribeiro, *Synth. Met.*, 159 (2009) 2269.
- [54] M. J. Miles, W. T. Smith, J. S. Shapiro, *Polymer*, 41 (2000) 3349.
- [55] G. Longo, G. Pompeo, J. S. Moreno, S. Panero, M. Girasole, F. Ronci, A. Cricenti, *Surf. Coat. Techn.*, 207 (2012) 286.
- [56] J. Li and E. Wang, *Synth. Met.*, 66 (1994) 67.
- [57] K. Naoi, N. Oura, M. Maeda, and S. Nakamura, *J. Electroanal. Chem.*, 142 (1995) 417.

- [58] A. Kaynak, *Mater. Res. Bull.*, 32 (1997) 271.
- [59] T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, and R. G. Compton, *Synth. Met.*, 93 (1998) 59.
- [60] T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, and R. G. Compton, *Synth. Met.*, 93 (1998) 65.
- [61] E. Garfias-Garcia, M. Romero-Romo, M. T. Ramirez-Silva, J. Morales, M. Palomar-Pardave, *J. Electroanal. Chem.*, 613 (2008) 67.
- [62] V. Ratautaite, A. Ramanaviciene, Y. Oztekin, J. Voronovic, Z. Balevicius, L. Mikoliunaite, A. Ramanavicius, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 418 (2013) 16.
- [63] K-K Shiu, F-Y Song, K-W Lau, *J. Electroanal. Chem.*, 476 (1999) 109.
- [64] M. M. Castillo-Ortega, M. B. Inoue, M. Inoue, *Synth. Met.*, 28 (1989) 65.
- [65] A. Mohammadi, I. Lundstrom, W.R. Salaneck and O. Inganas, *Synth. Met.*, 21 (1987) 169.
- [66] S. Hra, T. Zama, W. Takashima and K. Kaneto, *Smart materials and structures*, 15 (2005) 1501.
- [67] W. Prissanaroon-Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones, A. Sirivat, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135 (2008) 366.
- [68] J. Tietje-Girault, C. Ponce de León and F. C. Walsh, *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2007) 6025.
- [69] A. S. Liu, M. A. S. Oliveira, *Materials Research*, 10 (2007) 205.
- [70] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W-Y Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 129 (1981) 115.
- [71] M. C. Henry, C. C. Hsueh, B. P. Timko, M. S. Freund, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) D155.
- [72] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 283.
- [73] I. Dodouche, F. Epron, *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (2007) 291.
- [74] P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S-C. De Torresi, R. M. Torresi *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6116.
- [75] M. Bozlar, thèse de Doctorat, école centrale Paris, Ecole normale supérieure de Cachan, (2009).
- [76] B. J. Hwang, R. Santhanam, Y. L. Lin, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2843.

- [77] J. D. Moreno, M. L. Marcos, F. Agullo-Rueda, R. Guerrero-Lemus, R. J. Martin-Palma, J. M. Martinez-Duart, J. Gonzalez-Velasco, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 152.
- [78] P. Audebert, F. Miomandre, In *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 3, Skotheim, T.; Reynolds, J. R., Ed. CRC Press: Boca Raton, (2006).
- [79] S. Cosnier, A. Karyakin, Ed. Wiley-VCH, (2010).
- [80] R. K. Sharma, A. C. Rastogi, S. B. Desu, *Physica B: Condensed Matter*, 388 (2007) 344.
- [81] L. Tian, Y. Qi, B. Wang, *J. Colloid and Interface Science*, 333 (2009) 249.
- [82] J. D. Moreno, M. L. Marcos, F. Agullo-Rueda, R. Guerrero-Lemus, R. J. Martín-Palma, J. M. Martinez-Duart, J. Gonzalez-Velasco, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 152.
- [83] S. Y. Chew, Z. P. Guo, J. Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S. H. Ng, L. Zhao, H. K. Liu, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 941.
- [84] C. M. Intelmann, V. Syritski, D. Tsankov, K Hinrichs, J. Rappich, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4046.
- [85] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet, *Synth. Met.*, 158 (2008) 453.
- [86] S. J. Sutton, A. S. Vaughan, *Synth. Met.*, 58 (1993) 391.
- [87] J. M. Ko, H. W. Rhee, S. M. Park and C. Y. Kim, *J. Electrochem Soc.*, 137 (1990) 905.
- [88] Y. F. Li, J. Yang, *J. Applied Polymer Science*, 65 (1997) 2739.
- [89] F. L. Jimenez, PhD thesis, California Institute of Technology Pasadena, (2011).
- [90] F. C. Campbell, ASM International, Materials Park, Ohio, (2010).
- [91] T. W. Clyne, P.J. Withers, Cambridge University Press, Cambridge, 509 (1993).
- [92] R. Ritasalo, Doctoral dissertations, Aalto University, (2014).
- [93] K. U. Kainer, Ed. Wiley-VHC Verlag & Co., KGaA, Weinheim, 315 (2006).
- [94] M. Popczyk, A. Serek, A. Budniok, *Nanotechnology*, 14 (2003) 341.
- [95] A. Panda, PhD Dissertation, Louisiana State University, (2003).
- [96] V. P. Greco, *Plating and Surface Finishing*, 7 (1989) 62.
- [97] A. M. J. Kariapper, J. Foster, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 52 (1974) 87.
- [98] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 624.

- [99] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1992.
- [100] J. L. Reddinger and J. R. Reynolds, *Synth. Met.*, 84 (1997) 225.
- [101] X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heinig, and K. T. Leung, *Langmuir*, 20 (2004) 5109.
- [102] T. Rapecki, Z. Stojek, M. Donten, *Electrochim. Acta*, 106 (2013) 264.
- [103] A. Chen, H. Wang, X. Li, *Chem. Commun.*, 14 (2005) 1863.
- [104] S. Wang, G. Shi, *Mater. Chemi. Phys.*, 102 (2007) 255.
- [105] M. Gniadek, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 7737.
- [106] M. Gniadek, S. Modzelewska, M. Donten, Z. Stojek, *Anal. Chem.*, 82 (2010) 469.
- [107] Y. Li, G. Shi, *J. Phys. Chem.*, 109 (2005) 23787.
- [108] A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat, *Synth. Met.*, 157 (2007) 53.
- [109] M. Grzeszczuk, P. Poks, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4171.
- [110] W. Chen, C. M. Li, L. Yu, Z. Lu, Q. Zhou, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1340.
- [111] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [112] A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, J. C. Moutet, *Electroanal. Chem.*, 474 (1999) 113.
- [113] P. A. Fiorito, C. M. A. Brett, S. I. Cordoba de Torresi, *Talanta*, 69 (2006) 403.
- [114] V. Satulu, C. Stancu, V. Ion, M. Filipescu, B. Mitu, G. Dinescu, *Romanian Reports In Physics*, 64 (2012) 1345.
- [115] B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 689.
- [116] T. Melki, A. Zouaoui, B. Bendemagh, I. M. F. de Oliveira, G. F. de Oliveira, J-C. Leprêtre, C. Bucher and J-C. Moutet, *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (2009) 1523.
- [117] J-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4035.
- [118] M. Yusoff, Z. Hussain, *Int. J. Materials, Mechanics and Manufacturing*, 1 (2013) 283.
- [119] J. R. Roos, J. P. Celis, M. De Bonte, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, Eds., VCH, New York, Vol. 15, *Processing of Metals and Alloys*, R. W. Cahn, Eds., p. 481, (1991).
- [120] Y. C. Liu, B. J. Hwang, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 233.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

CHAPITRE II : APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Les techniques et les appareils expérimentaux utilisés au cours de cette recherche sont brièvement décrits dans ce chapitre. Les produits chimiques, les électrodes utilisées et les procédures des expériences réalisées sont également détaillés.

II-1 PRODUITS CHIMIQUES

II-1-1 Solvants

Les études en milieu organique sont réalisées dans l'acétonitrile CH_3CN de pureté 99.99% (Aldrich). En milieu aqueux, nous avons utilisé l'eau distillée comme solvant.

II-1-2 Electrolytes Supports

L'électrolyte support utilisé en milieu organique est le perchlorate de lithium LiClO_4 (Fluka). Le chlorure de potassium KCl (Aldrich) était choisi comme sel support pour l'étude en milieu aqueux.

II-1-3 Réactifs

Les réactifs utilisés dans cette étude sont le chlorure de cuivre (CuCl_2) (Aldrich) et le monomère pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) (Fluka). La structure moléculaire du pyrrole est donnée comme suit:

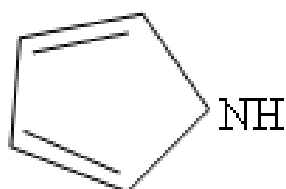


Figure 1 : Structure du pyrrole.

II-2 APPAREILLAGE ET INSTRUMENTATION

II-2-1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes. Les électrodes utilisées dans toutes les expériences sont :

- Les électrodes de travail sont des plaques rectangulaires de Silicium du type n (n-Si) d'orientation (111) et de surface 0.40 cm^2 en moyenne. Le traitement des plaques de silicium est une des étapes indispensables avant chaque expérience. Cette procédure consiste à enlever les impuretés, la couche d'oxyde et les composés organiques à la surface du silicium. Cette étape s'effectue de la manière suivante : Les plaques de silicium sont dégraissées par l'acétone et l'éthanol respectivement pendant 15 minutes puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée. Ces plaques subissent ensuite une attaque chimique par une solution d'acide fluorhydrique dilué à 10% pendant 2 minutes pour enlever la couche d'oxyde de leurs surfaces et enfin un rinçage des plaquettes dans l'eau distillée ensuite dans l'acétone [2].
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{saturée}}$ (ECS). Son potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène est de l'ordre de 241 mV.
- l'électrode auxiliaire est une plaque de platine inoxydable.

II-2-2 Dispositifs expérimentaux

L'élaboration et la caractérisation électrochimiques de nos matériaux sont effectuées à l'aide de Voltalab 40 (PGZ 301) piloté par un logiciel voltamastère de marque Radiomètre permettant de contrôler le potentiel et enregistrer le courant électrique (figure 2).

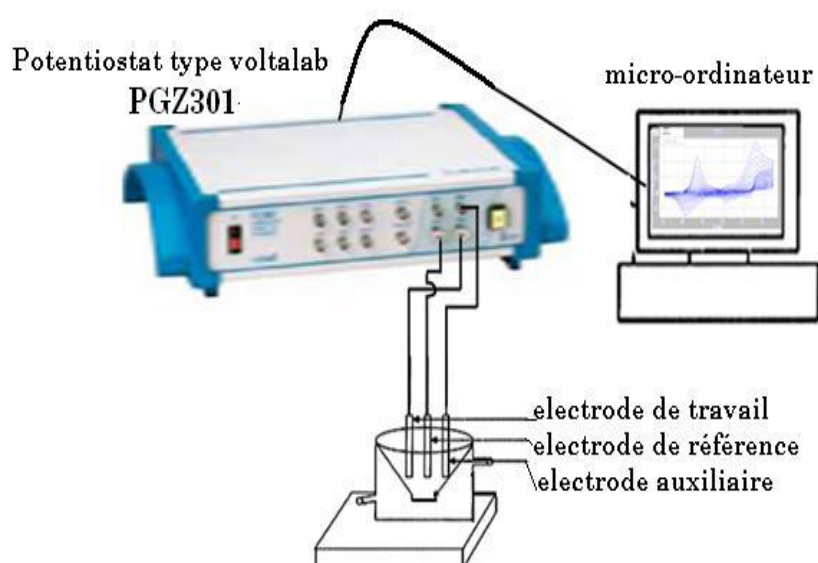


Figure 2 : Dispositif expérimental de l'étude électrochimique.

II-3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques électrochimiques, analytiques et spectroscopiques employées dans cette étude sont : la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse X (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la méthode des quatre pointes. Un bref aperçu de chaque technique est donné dans ce chapitre.

II-3-1 Les techniques électrochimiques

II-3-1-a La Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) est une technique électroanalytique qui peut être utilisée pour obtenir des informations sur les réactions d'électrodes simples et complexes [3-8]. Elle est souvent la première expérience effectuée dans une étude analytique. En général, des solutions contenant les espèces électroactives sont utilisées avec un électrolyte support totalement dissocié, permettant la saturation de la solution et le déplacement des espèces électroactives en régime de diffusion pure [3].

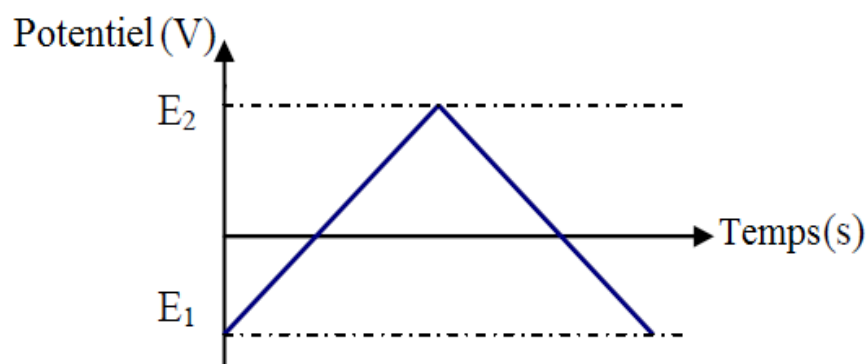


Figure 3 : Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps [6].

La voltammétrie cyclique est réalisée par application, à l'électrode de travail, d'un potentiel de balayage variant linéairement avec le temps entre deux limites de potentiel E_1 et E_2 prédéterminées (figures 3). Cela se fait à une vitesse constante appelée la vitesse de balayage, et la variation du courant est enregistrée. Le balayage aller-retour complet du potentiel appliqué à la même vitesse s'appelle un cycle [4]. Ce processus est généralement répété

plusieurs fois (balayages répétitifs); chaque cycle est représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme (figure 4).

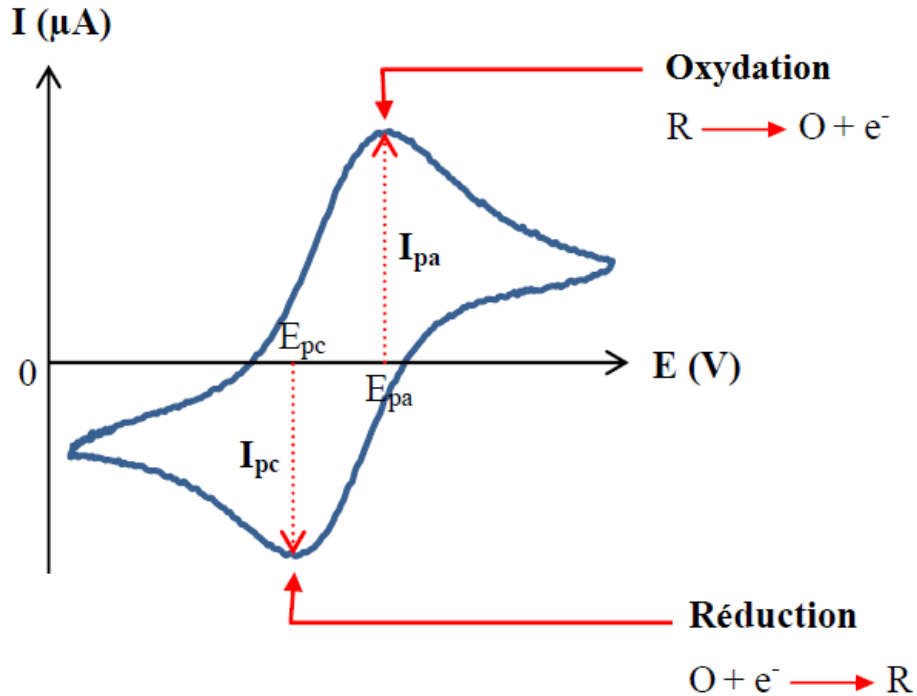


Figure 4 : Profil courant-potential typique pour un voltammogramme cyclique [6].

Les voltammogrammes résultants comportent un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode de travail. L'analyse de ces voltammogrammes permet de déterminer les mécanismes, le nombre d'électrons échangés au cours des réactions électrochimiques ou le processus de transport contrôlant ces réactions [5-8].

Les expériences sont réalisées dans des solutions non agitées avec des électrodes fixes de dimension millimétrique de telle sorte que la diffusion normale est la forme prédominante de transport de masse à l'électrode. Au début de l'expérience, il n'y a pas de réactions redox (le courant est faible). L'augmentation du potentiel imposé favorise la réaction d'oxydation et les espèces réduites au voisinage de l'électrode sont oxydées avec un transfert d'électrons à l'électrode de travail. La diffusion des espèces réduites vers l'électrode de travail est entraînée. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électrons devient plus favorable et rapide. L'intensité du courant détectée augmente jusqu'à atteindre un maximum (E_{pa}) causé par un appauvrissement progressif en réactif de la solution à proximité de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant [5-8].

Dans le cas d'un transfert électronique réversible ou quasi-réversible où la réaction est limitée par la diffusion des ions présents en solution, l'intensité du pic I_p est alors directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage.

La couche de diffusion à la surface de l'électrode est linéaire et les courants des pics sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage, $v^{1/2}$, tel qu'il est exprimé par l'équation Randles-Sevcik [5, 6].

$$I_{pa} = 0.4463nFCA(nFvD/RT)^{1/2}$$

Où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction, F est la constante de Faraday, C est la concentration apparente (mol/dm^3), A est la surface de l'électrode (dm^2), v est la vitesse de balayage (V/s), D est le coefficient de diffusion (dm^2/s), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$), T est la température (K) et I_{pa} est le courant anodique du pic (A).

Les potentiels du pic et du couple redox E_p (par rapport ENH) sont liés par la relation [6] :

$$E_p = (E_{pc} + E_{pa})/2$$

II-3-1-b La chronopotentiométrie (électrolyse galvanostatique)

La chronopotentiométrie (CP) consiste à appliquer une densité de courant i (A/cm^2) et à mesurer la variation de potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence en fonction du temps. Cette variation de potentiel dépend du changement de concentration de l'espèce étudiée au sein de l'électrode (figure 5) [9, 10].

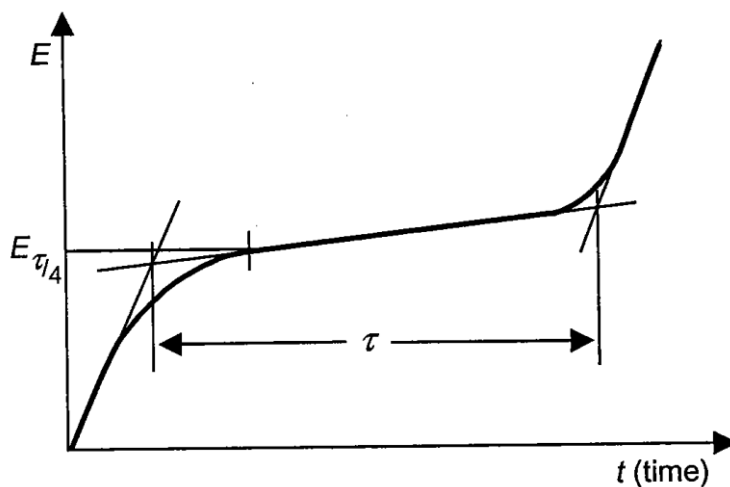


Figure 5 : Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.

La méthode CP est généralement utilisée pour évaluer le nombre de réactions se déroulant à l'électrode de travail. En fait, chaque palier observé est associé à un processus électrochimique [5]. Cette méthode s'effectue avec un appareillage et une installation simples. La première théorie gérant ces réactions fut développée par Sand en 1901 [11]. Les deux secteurs de temps dans lesquels le potentiel augmente rapidement sont caractéristiques de la courbe temps-potentiel. D'un point de vue analytique, un temps de transition τ est important; il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode.

En supposant que la diffusion des ions est linéaire et que le temps, durant lequel l'intensité est imposée, est suffisamment court pour rendre négligeable la diffusion des ions de la solution vers la couche de diffusion, le temps de transition τ dépendra alors de la densité de courant selon la loi de Sand [5, 12-14] :

$$\frac{i \sqrt{\tau}}{C} = 0.5 \times \pi^{0.5} n F D^{0.5}$$

Avec i : la densité de courant ($A m^{-2}$)

τ : le temps de transition (s)

Quand cette relation est satisfaite, on peut démontrer la limitation de la réaction et calculer le coefficient de diffusion.

II-3-1-c Chronoampérométrie (Electrolyse potentiostatique)

La chronoampérométrie est définie comme la variation de la réponse du courant avec le temps sous un contrôle potentiostatique. Le potentiel de l'électrode de travail commence à partir d'une valeur E_1 où aucune réaction faradique (processus d'oxydoréduction) ne se produit et croit à une valeur du potentiel E_2 pour laquelle la réduction ou l'oxydation est entraîné (figure 6) [6, 8, 15].

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

au commencement. Puisque l'appauvrissement se déroule, l'épaisseur des couches de diffusion augmente et le courant diminue et tend enfin vers zéro (figure 7).

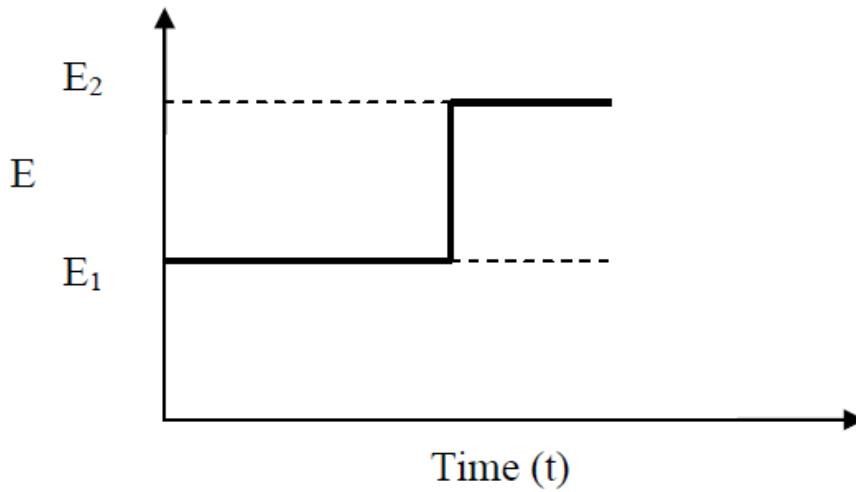


Figure 6 : Variation du potentiel appliqué à l'électrode avec le temps [8].

L'équation de Cottrell décrit la réponse du courant en fonction du temps :

$$|i| = \frac{nFAD_A^{1/2} C_0}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Où, A est la surface de l'électrode, D_A et C_0 sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce diffusante dans le volume de la solution, n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode et F est la constante de Faraday.

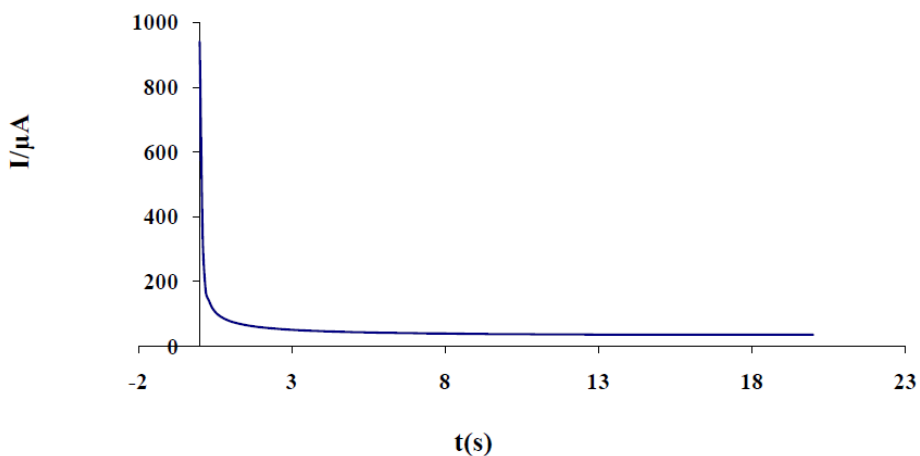


Figure 7 : Réponse du courant avec le temps sous contrôle potentiostatique [8].

Il est important de signaler que l'équation de Cottrell n'est valable que dans la région de la zone de diffusion. Elle est appliquée pour la détermination du coefficient de diffusion [6, 8, 15].

II-3-2 Microscopie électronique à balayage et microanalyse EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui utilise un faisceau d'électrons de haute énergie pour former une image. Elle est généralement utilisée afin de générer des images à haute résolution des matériaux pour révéler des informations concernant leurs morphologies de surface, la taille des grains (particules métalliques) et leur distribution [3, 4, 15]. Ces images sont générées en bombardant la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'électrons primaires. Cela entraîne à son tour des électrons provenant de l'échantillon pour éjecter les électrons secondaires. Ces électrons secondaires sont attirés et détectés par un détecteur chargé positivement et ensuite traduits en signaux qui sont amplifiés et analysés avant d'être traduits en images [3].

Le MEB est généralement équipé d'un système d'analyse à dispersion d'énergie aux rayons X (EDX) afin de lui permettre d'effectuer des analyses de la composition des échantillons. Cela se fait en mesurant les rayons X émis de l'échantillon quand il est bombardé par les électrons primaires. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément à partir duquel il a été émis et par conséquent l'analyse EDX est très utile pour l'identification des composants chimiques d'un matériau [16].

Pour caractériser nos matériaux, nous avons utilisé deux appareils : le premier est du type GEOL 7001F muni d'un spectromètre à sélection d'énergie EDX à l'université de Sétif 1 et le deuxième est du type Hitachi S4500 doté d'un détecteur EDX Thermofisher à l'institut européen des membranes, Montpellier II.

II-3-3 Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une forme de microscope à balayage de sonde développé dans les années 1980. Bien que la microscopie par effet tunnel (STM) ait été inventée en premier, la microscopie à force atomique (AFM) est la méthode la plus développée [16-18]. L'interaction des forces inter-atomiques s'exerçant entre l'extrémité de la pointe AFM et les atomes de la surface de l'échantillon permet l'examen d'une gamme de matériaux pratiquement illimitée [19]. Son fonctionnement est basé sur le balayage d'une sonde extrêmement fine à l'extrémité d'un

cantilever à travers la surface d'un matériau, profilant la surface en mesurant la déviation du cantilever. Grâce à un système de transducteurs piézoélectriques, la pointe peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace: X, Y (plan de la surface) et Z (axe perpendiculaire à la surface). Cela permet à un profil 3D de la surface d'être produit avec des agrandissements plus d'un million de fois, ce qui donne beaucoup plus d'informations topographiques que les microscopes optiques ou électroniques à balayage. La surface à analyser doit être très plate et lisse sinon la pointe sera écrasée.

Le microscope peut fonctionner en deux modes: le mode contact et le mode non-contact (tapping). Le mode contact balaye la sonde à la surface, en gardant une force constante entre la pointe et l'échantillon, maintenue par une commande de rétroaction. La quantité de mouvement nécessaire pour maintenir la force constante est ensuite utilisée pour créer l'image. Le mode tapping utilise un cantilever vibrant. Des données de hauteur simple peuvent être obtenues à partir du déplacement de l'axe Z, mais des données de phase peuvent être également obtenues [16].

Les images AFM de nos échantillons sont réalisées avec un appareil du type nanoscope à l'université Sétif 1. Le balayage d'image a été effectué avec 0.5 Hz/s sur une surface 10 μm x 10 μm en utilisant le mode contact.

II-3-4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour identifier la structure des produits cristallisés d'un matériau. Les atomes constituant le matériau à analyser doivent présenter un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels [16, 19, 20]. Les atomes se mettent en plans réticulaires plus ou moins denses repérés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de coordonnées de l'espace.

Le principe de cette technique consiste à bombarder l'échantillon par les rayons X et à examiner l'intensité diffusée dans une orientation de l'échantillon dans l'espace. Les rayons X diffusés provoquent une interférence entre eux et l'intensité manifeste des maxima dans certaines directions. Un phénomène de diffraction est alors obtenu. L'intensité détectée est enregistrée en fonction de l'angle de déviation du faisceau et le spectre résultant s'appelle un diffractogramme [16, 19].

Les spectres de diffraction de rayons X de nos échantillons ont été réalisés avec un diffractomètre INEL CPS120 en utilisant la radiation CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$), à l'Université Sétif 1.

II-3-5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une forme de spectroscopie moléculaire. C'est une technique d'analyse non destructive très sensible à la matière étudiée. Elle permet d'observer les états vibrationnels d'un matériau solide, liquide ou gazeux [21, 22]. La spectrométrie Raman est basée sur le phénomène de diffusion qui est lié à la variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition vibrationnelle.

L'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser (laser à Argon), une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchiée ou absorbée et une autre fraction beaucoup plus faible est diffusée. La radiation réémise est ensuite collectée puis analysée par un détecteur adéquat [23, 24].

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées à l'institut européen des membranes, Université de Montpellier II avec un spectromètre Raman Lab Ram 1b dans lequel l'excitation a été produite par un faisceau laser de longueur d'onde 659.3nm à partir d'un laser YVO_4 . La sortie de la lumière laser a été réduite par des filtres neutres pour empêcher la destruction des films de polypyrrole noirs.

II-3-6 Mesure de conductivité (méthode des quatre pointes)

La méthode des quatre pointes est une technique de mesure non destructive basée sur les mesures de la résistivité ρ qui est une caractéristique intrinsèque du matériau. Une sonde composée de quatre pointes métalliques alignées et équidistantes (quadripôle) est utilisée pour la mesure de la résistivité. Le montage dispose également d'un dipôle pour l'injection du courant I (les deux pointes externes) et d'un dipôle dédié à la mesure de la différence de potentiel V par un voltmètre placé entre les deux pointes centrales (figure 8) [19, 20].

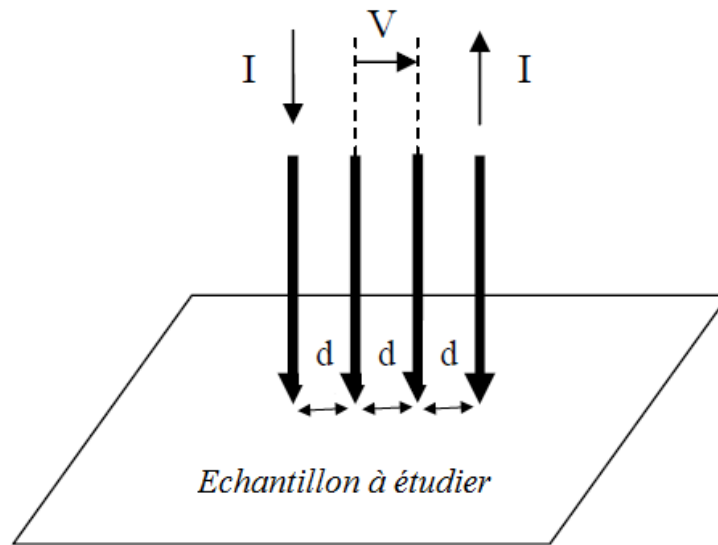


Figure 8 : Schéma du montage de principe de la mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes.

Dans le cas d'un échantillon très fin (une couche mince), l'épaisseur de l'échantillon est négligeable par rapport à sa longueur $l \gg e$, la résistivité électrique est donnée par la relation suivante [19, 20, 25, 26] :

$$\rho = \left(\frac{\pi e}{\ln(2)} \right) \left(\frac{V}{I} \right)$$

Où ρ est la résistivité électrique et e l'épaisseur de l'échantillon à étudier.

Les mesures des conductivités électriques de nos échantillons ont été effectuées en utilisant un dispositif quatre pointes à l'université Sétif 1.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Street, T. Clarke, R. Geiss, V. Lee, A. Nazzal, P. Puger, J. Scott, *Journal de Physique Colloques*, 44 (1983) C3-599.
- [2] B. Torbiero, thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2006).
- [3] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [4] A. Bahloul, thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [5] G. Mathieu, thèse de Doctorat, l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [6] A. Delcourt-Lancon, Durham theses, Durham University, (2011).
- [7] F. Harnisch, S. Freguia, *Chemistry. Asian Journal of chemistry*, 7 (2012) 466.
- [8] C. Lledo-Fernandez, PhD thesis, the University of Hull, (2009).
- [9] S-I. Pyun, H-C. Shin, J-W. Lee, J-Y. Go, *Monographs in Electrochemistry*, (2012).
- [10] A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 11.
- [11] D. R. Browning, W.H. Lee, G.J. Hills, J.Broadhead, Ed. Masson & Cie; (1972).
- [12] K. Aoki, K. Honda, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 51.
- [13] T. Ohzuku, K. Sawai, T. Hirai, *Memoirs of the School of Engineering, Okayama University*, 18 (1984).
- [14] A. Leseur, Rapport CEA-R-3793, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux-roses, (1969).
- [15] W. J. Prieto Yespica, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2012).
- [16] L. Rabah, Thèse de Doctorat, Université de Reims, (2007).
- [17] S. N. Magonov, D. H. Reneker, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27 (1997) 175.
- [18] M. Raposo, Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Ed. A. Mendez-Vilas et J. Diaz (2007).
- [19] N. Bohli, thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, (2009).
- [20] A. Bouraiou, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2009).

CHAPITRE II : APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

- [21] N. Sharma, B. K. Tripathi, A. K. Shrivastava, R. S. Chauhan, I. J. E. M. S., 5 (2014) 128.
- [22] F. Salpin, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2008).
- [23] L. MERAD, thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine et Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, (2010).
- [24] N. Célini, thèse de Doctorat, Université du Maine, (2004).
- [25] V. Carreau, thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, (2008).
- [26] D. Sangian, Master of Engineering, by Research, University of Wollongong, (2012).

Chapitre III

*ELECTROSYNTHESE ET
CARACTERISATION DU
POLYPYRROLE*

Les films de polypyrrole, objet de cette étude, ont été largement déposés par polymérisation électrochimique du monomère pyrrole sur un substrat de silicium. Notre choix est porté sur cette technique en raison de sa simple mise en œuvre, sa rapidité et ses conditions de réalisation à température et pression normales....

Durant notre recherche bibliographique, nous avons constaté que le polypyrrole peut être électrodéposé selon trois méthodes essentielles, à savoir la méthode potentiodynamique, potentiostatique ou intentiostatique. Chaque méthode a ses avantages comme il a été décrit au chapitre I. Il est admis par exemple que la méthode galvanostatique offre la possibilité de remonter à la quantité de charge et par conséquent les épaisseurs des films déposés deviennent aisément contrôlables [1, 2]. La méthode potentiostatique permet un contrôle rigoureux de la réaction génératrice du polymère [3, 4]; alors qu'en mode potentiodynamique, les surfaces obtenues ne deviennent homogènes qu'après un nombre important de cycles [5-8].

Pour mieux comprendre l'influence de ces trois techniques d'élaboration du polypyrrole sur ses quelques propriétés finales, nous allons présenter dans ce chapitre en premier lieu l'étude de l'électrosynthèse du polypyrrole sur une électrode de silicium de type n n-Si (111) en utilisant ces méthodes. En deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons une étude de caractérisation des films déposés par ces trois méthodes en utilisant la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie, la microscopie à force atomique et la spectroscopie Raman. Ces études nous permettront également de sélectionner la technique de préparation du polypyrrole la plus adéquate selon notre avis et d'après des critères sur la qualité des échantillons obtenus. Pour ce faire, nous avons utilisé une solution organique composée de 5 mM du pyrrole dissous dans l'acétonitrile contenant 0.1 M de LiClO₄ comme sel support.

III-1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SILICIUM EN MILIEU ORGANIQUE

En vue de déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte support, nous avons tracé une courbe de voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile CH₃CN contenant le perchlorate de lithium (0.1 M) sur une électrode de silicium du type n (environ 0.4 cm²) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s (figure 1).

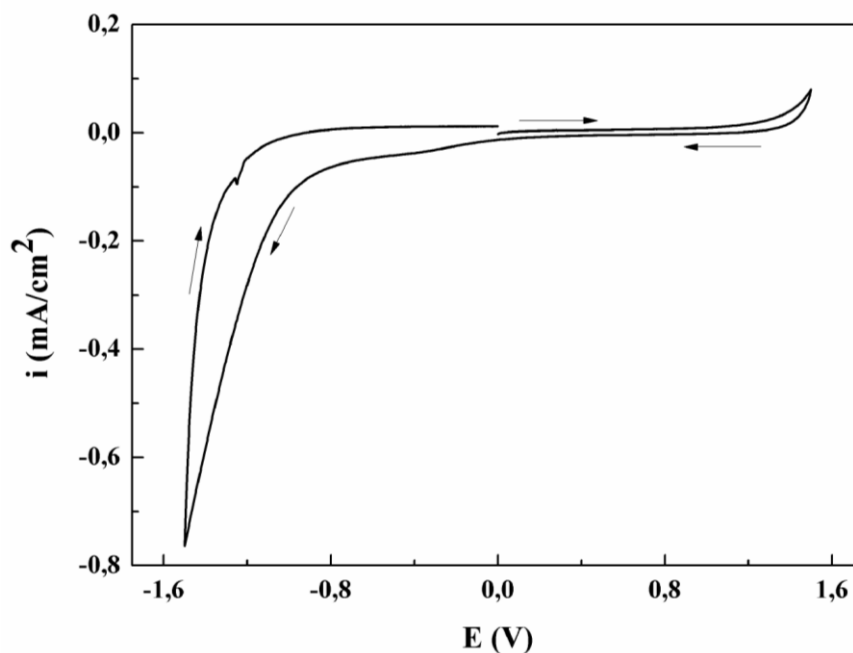


Figure 1 : Courbe de voltammétrie cyclique d'une solution organique d'acétonitrile contenant 0.1 M de LiClO_4 tracée sur une électrode de silicium ($S = 0.4 \text{ cm}^2$), $v = 20 \text{ mV/s}$.

La courbe obtenue montre l'absence des pics d'oxydation et de réduction dans la gamme comprise entre - 1.5 et 1.5 V indiquant un domaine de stabilité large de notre électrolyte et solvant.

III-2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU PYRROLE SUR n-Si

Dans le but de déterminer les conditions d'électropolymérisation du pyrrole comme le potentiel d'oxydation, le courant à imposer et le domaine potentiodynamique, nous avons étudié le comportement électrochimique du monomère par voltammétrie cyclique sur une électrode de silicium dans une solution organique d'acétonitrile contenant 0.1 M LiClO_4 et 5 mM du pyrrole. Le voltammogramme obtenu (figure 2) se caractérise par une augmentation intense du courant anodique associé à l'oxydation du monomère (pyrrole) à partir de 0.9 V conduisant à la formation du premier radical cation et la formation d'un polymère déposé à la surface de l'électrode. Le croisement du courant observé durant le balayage aller et retour est souvent attribué aux phénomènes de la nucléation et de la croissance du polypyrrole [9]. La vague de réduction observée à - 0.5 V correspond à la réduction du polymère formé lors du balayage en oxydation.

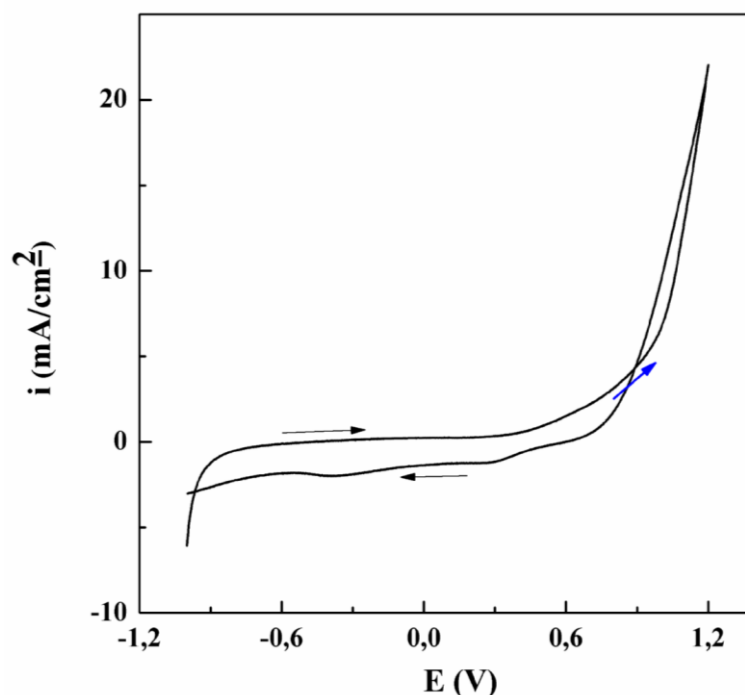


Figure 2 : Comportement électrochimique du pyrrole sur une électrode de n-Si.

III-3 ELECTROSYNTHESE ET ETUDE MORPHOLOGIQUE DES FILMS DE POLYPYRROLE FORMES SUR n-Si (111) PAR LES TROIS METHODES D'ELECTROPOLYMERISATION

En vue de bien comprendre la croissance du film polymérique, nous avons choisi de présenter une étude concernant deux films de polypyrrole d'épaisseurs différentes : les films épais d'épaisseur pouvant aller jusqu'à 0.5 μm et les films minces ne dépassant pas 150 nm.

III-3-1 Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiodynamique

III-3-1-a Film épais formé après 20 cycles de polymérisation du pyrrole

La figure 3a présente la courbe potentiodynamique (voltammogramme cyclique) des 20 cycles correspondante à la formation du film « épais » de polypyrrole électrosynthétisé sur une électrode de silicium dans une gamme de potentiel variant de - 1 à 1.2 V avec une vitesse de balayage 0.02 Vs^{-1} .

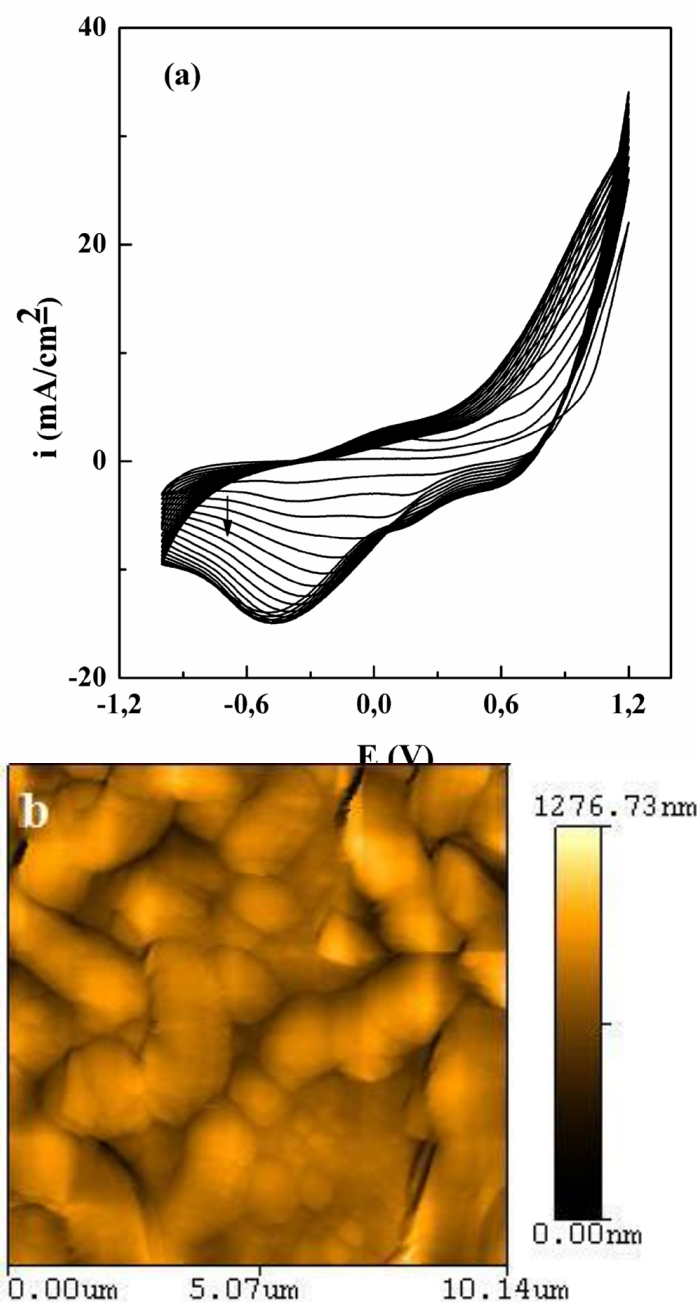


Figure 3 : Electrosynthèse du polypyrrole dans une solution d'acétonitrile contenant LiClO_4 ($10^{-1}M$) et 5 mM du monomère (pyrrole). (a) Voltammogramme cyclique présentant 20 cycles de polymérisation, $v = 20 \text{ mV/s}$. (b) Image AFM du film déposé.

Lors des balayages successifs, des vagues d'oxydo-réduction apparaissent à des potentiels plus négatifs que le potentiel d'oxydation du monomère (0.9 V) confirmant la formation du film de polypyrrole électroactif déposé à la surface de l'électrode de silicium [10-12]. Une augmentation progressive des intensités de courants des pics anodiques et cathodiques a été

observée pendant les 13 premiers cycles indiquant la croissance continue du film de PPy déposé à la surface de l'électrode [13]. A partir du 14^{ème} cycle, les pics de courant se superposent les uns sur les autres; cela est peut être due à la saturation du film de polypyrrole sur la surface de l'électrode de travail [14]. Un film noir couvrant toute la surface de silicium a été formé. Le polymère obtenu est sous sa forme conductrice oxydée. La chaîne polymérique finale est chargée positivement puis neutralisée par le contre anion ClO₄⁻ présent dans la solution.

La figure 3b représente l'image AFM sur une échelle (0 - 10.14 µm), correspondante au film de 20 cycles d'électropolymérisation du pyrrole. Comme on peut l'observer, la morphologie de la surface du polypyrrole est caractérisée par la présence de hauts agrégats consistants d'un polymère volumique. Les agrégats, formés par des grains homogènes, semblent croître en longueur de structure en forme d'haricot. Toutefois, quelques grains apparaissent comme de petits globules qui confèrent à la surface une partie morphologique globulaire.

Les mesures de rugosité du film de polypyrrole formé après 20 cycles sont données au tableau 1.

Tableau 1 : paramètres de rugosité du film formé après 20 cycles continus.

Paramètres	Valeurs
Surface totale	103.5909 µm ²
Rugosité moyenne	138.5928 nm
RMS	169.2789 nm

III-3-1-b Films minces du polypyrrole

La préparation des films minces (4 et 7 cycles de balayage) a été effectuée avec les mêmes conditions de déposition du film épais de polypyrrole. Les résultats sont présentés à la figure 4.

Les vagues d'oxydo-réduction du polymère sont reproductibles (figure 4a) et révèlent le même comportement déjà observé dans le cas de la formation du film épais.

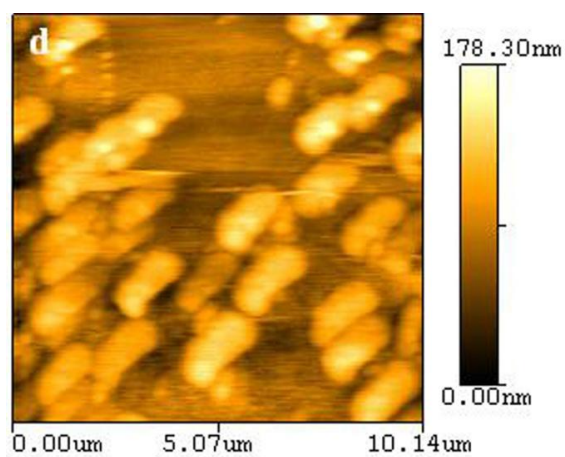
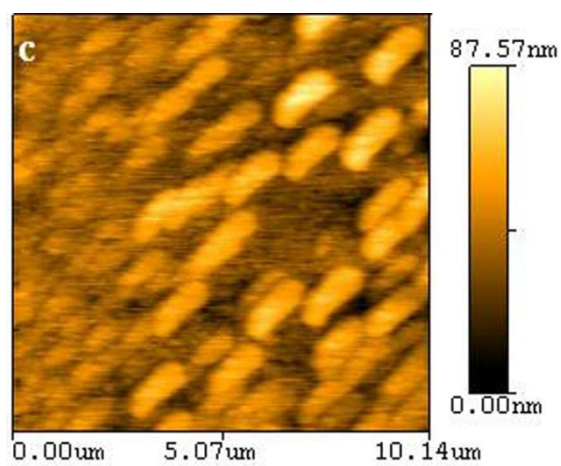
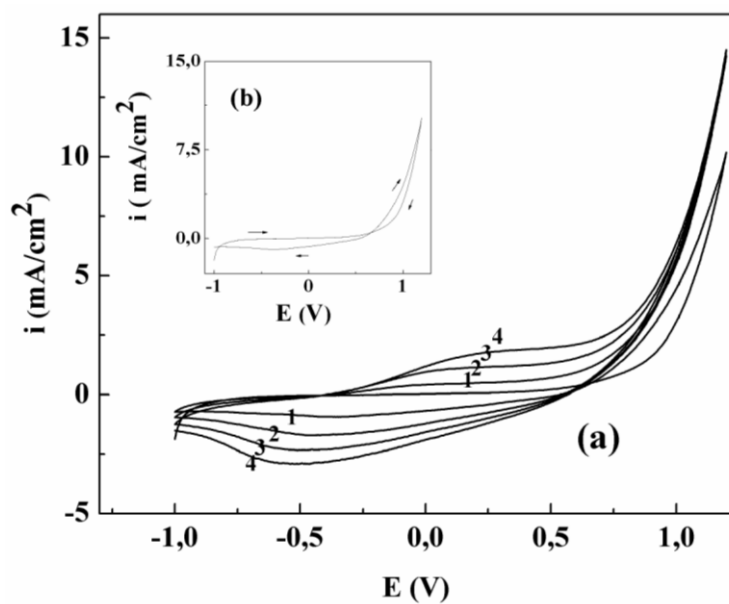


Figure 4 : Premiers stades de formation du polyporrole par la méthode potentiodynamique. (a) : 4 cycles de polymérisation à $v = 20 \text{ mV/s}$, (b) le premier cycle, (c) et (d) Images AFM de PPy formés après 4 et 7 cycles respectivement.

Il est évident que la charge augmente en fonction du nombre de cycles en formant les films épais ou minces [4, 5]. La figure 4b montre le premier cycle de polymérisation du pyrrole.

Les figures 4c et 4d présentent les images AFM des films formés après 4 et 7 cycles de polymérisation. Les deux images révèlent des surfaces caractérisées par la présence de grains homogènes de polypyrrole. Ces grains croissent comme précédemment en longueur avec des orientations régulières en suivant des structures exactement en forme d'haricot. En se référant à la même image, on peut constater que les hauteurs et les longueurs des grains sont identiques. Les grains correspondants à 7 cycles sont caractérisés par des hauteurs plus grandes (150 nm) alors que les grains formés seulement à 4 cycles ne dépassent pas les 70 nm. On remarque qu'aux premiers stades de formation du polypyrrole par la méthode potentiodynamique, les deux surfaces minces ne présentent pas la forme morphologique globulaire observée dans le cas du film épais.

III-3-2 Electropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique

III-3-2-a Elaboration du Film épais de polypyrrole

Dans la figure 5a est présenté le chronopotentiogramme enregistré pendant l'électropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique. Le film du polypyrrole a été déposé à une densité de courant appliquée de 0.3 mA.cm^{-2} durant 300 secondes. La charge passée (Q_{dep}) correspondante est de 90 mC.cm^{-2} .

La réponse électrochimique montre que le potentiel augmente en première étape, cela est peut être due à la charge de la double couche [1, 15]. Une fois le potentiel a atteint son maximum (c'est-à-dire le potentiel d'oxydation du monomère), la nucléation du polypyrrole débute sur l'électrode de travail. Ensuite, le potentiel décroît légèrement pour atteindre un plateau stable dû à un régime *pseudo-stationnaire* où l'électrodéposition du polypyrrole continue à se dérouler à la surface du silicium [15-17]. Les résultats indiquent aussi qu'il n'y a pas de temps d'induction révélant l'oxydation ou la dissolution du substrat [1]. Une couche de polypyrrole sous forme d'un film noir se dépose uniformément sur toute la surface du silicium à la fin du processus.

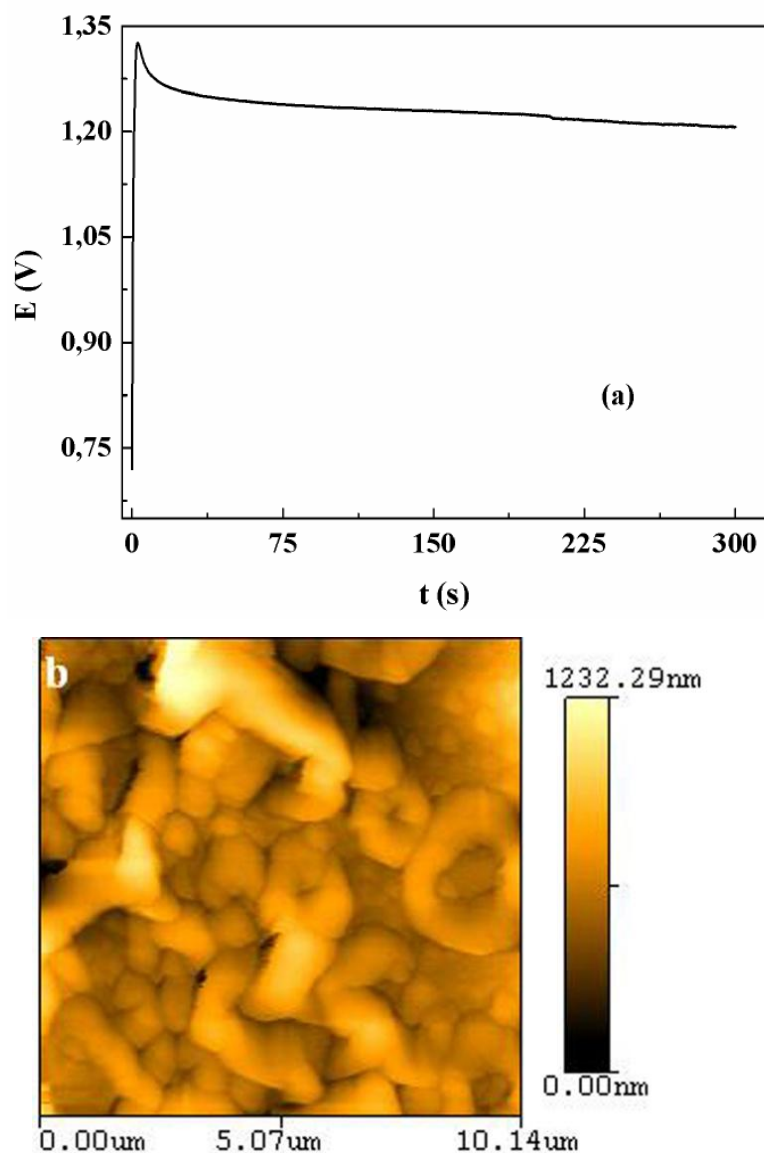


Figure 5 : Electropolymérisation galvanostatique du film de PPy sur une électrode n-Si (111). (a) potentiel appliqué 0.3 mA.cm^{-2} pendant 300 s, (b) : Image AFM du film PPy correspondant.

La figure 5b représente une image AFM du film polypyrrole épais obtenu par cette technique. L'image illustre un mélange de structures : des agrégats croissent comme des anneaux avec des hauteurs de 800-900 nm approximativement. Toutefois, d'autres agrégats existent sous formes hémisphériques. Donc, ceci conduit à croire que les morphologies toroïdales et globulaires composent principalement les structures du film de polymère.

La structure toroïdale est également observée par d'autres auteurs qui ont électrosynthétisé le polypyrrole par d'autres méthodes comme la pulsation du potentiel [18]. Ces auteurs

suggèrent que ce type de structure (toroïdale) se forme par de petits clusters et donne généralement des agrégats plus uniformes et denses. A notre égard, la structure toroïdale est formée par des grains qui croissent les uns sur les autres en favorisant cette structure au lieu d'occuper d'autres sites du substrat. La morphologie de la surface du polypyrrole élaboré par cette méthode est nettement différente de celle préparée par la méthode potentiodynamique.

L'analyse de la rugosité des films résultants de cette méthode (galvanostatique) par AFM montre que ces films présentent une rugosité légèrement faible par rapport à la méthode précédente. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 2.

Tableau 2 : Mesures de rugosité pour le film PPy formé par la méthode galvanostatique durant 300 s. Courant appliqué = 0.3 mA.cm^{-2} .

Paramètres	Valeurs
Surface totale	103.5909 μm^2
Rugosité moyenne	131.6786 nm
RMS	141.7239 nm

III-3-2-b Elaboration des films minces de polypyrrole

Pour réaliser des films minces de polypyrrole par cette technique, nous avons choisi de se limiter à des temps d'élaboration plus courts ne dépassant pas 100 secondes en gardant les mêmes conditions électrolytiques (composition de la solution). Deux faibles densités de courants anodiques de 0.2 et 0.3 mA.cm^{-2} ont été appliquées. Les réponses galvanostatiques ainsi obtenues sont illustrées à la figure 6.

Le comportement galvanostatique des deux courbes est analogue au cas précédent (films épais) [17]. Si on compare ces courbes enregistrées à 0.2 et 0.3 mA.cm^{-2} , on constate que les paliers sont distincts. En effet, le palier pour le régime de 0.3 mA.cm^{-2} est plus élevé. Les films issus de ces régimes sont analysés par AFM et les images correspondantes sont présentées aux figures 6c et 6d.

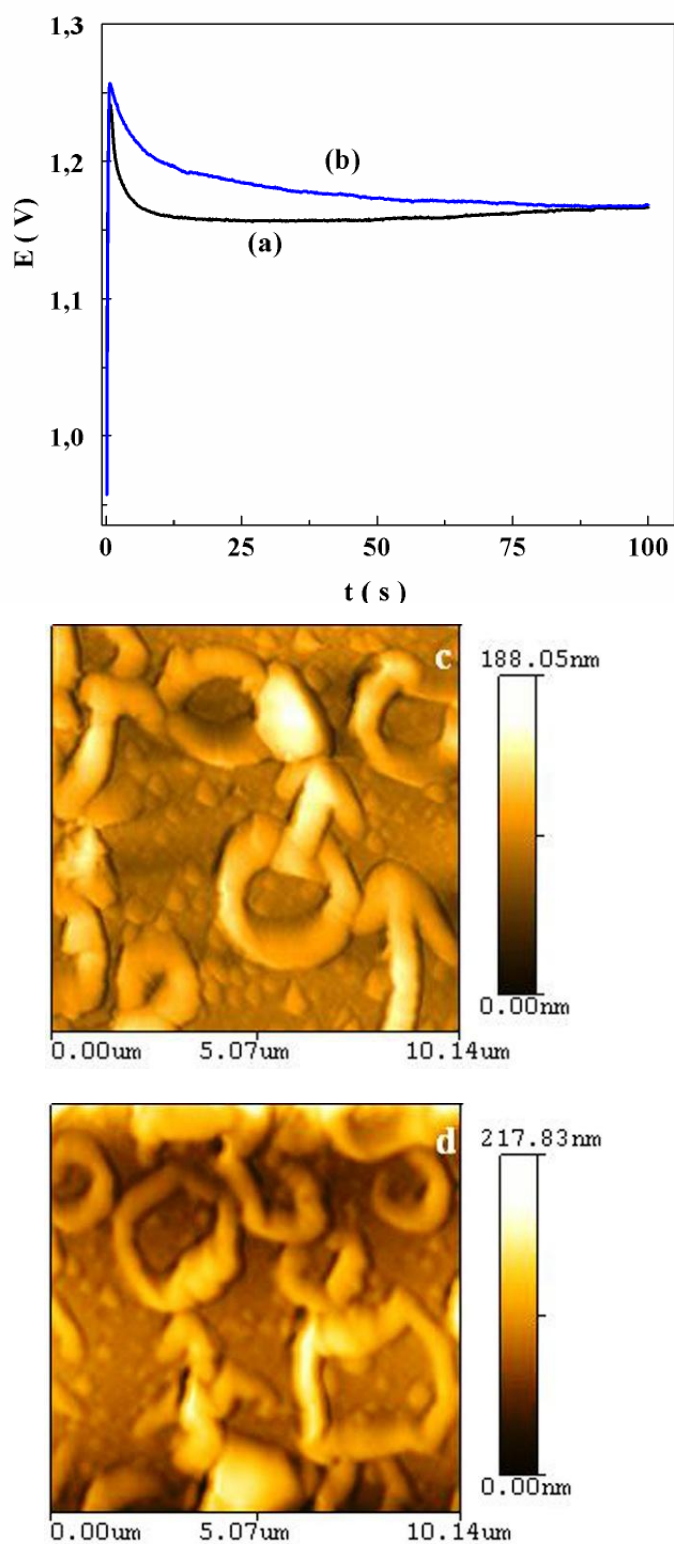


Figure 6 : Les premiers stades d'électropolymérisation du pyrrole sur une électrode n-Si (111) par la méthode galvanostatique. (a) et (b) chronopotentiogrammes enregistrés à 0.2 mA.cm^{-2} et 0.3 mA.cm^{-2} respectivement. (c) et (d) : les images AFM respectives des films de PPy formés à 0.2 mA.cm^{-2} et 0.3 mA.cm^{-2}

Ces images révèlent l'existence de structures toroïdales pour les deux films. En appliquant la méthode galvanostatique avec des densités de courants légèrement faibles, on peut dire que ce type de structure peut également commencer à se former même dans les premiers stades d'électropolymérisation.

Selon ces images, notre surface est formée par des anneaux ayant des hauteurs d'environ 150 et 170 nm. En modifiant légèrement la densité de courant, on constate aussi une légère augmentation des hauteurs. Pour une densité de courant de 0.3 mA/cm^2 , la surface est plus occupée.

Il est clair donc que l'influence des densités de courants imposées est fondamentale sur les hauteurs des clusters. Ces dernières augmentent avec l'augmentation du courant. Les structures toroïdales, obtenues en utilisant la méthode potentiodynamique, telles que rapportées par Garfias-Garcia et al. [19] sont composés par de petits clusters. D'après ces images, on remarque que la structure globulaire qui a secondé la structure toroïdale dans les films épais n'existe pas. Cela nous fait penser que la structure toroïdale se forme avant la structure globulaire. Pour avoir un mélange des deux structures, il faut prolonger le temps d'électropolymérisation.

III-3-3 Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiostatique

III-3-3-a Elaboration du film épais de polypyrrole

Cette dernière méthode consiste à former des films de polypyrrole sous contrôle potentiostatique. Pour étudier le film épais, nous avons réalisé un seul film à potentiel appliqué de 1.1 V pendant 300 secondes. Alors que, pour étudier les premiers stades de formation de polypyrrole sur notre substrat, les films minces ont été réalisés à deux potentiels imposés différents 0.9 et 1.0 V pendant 100 s (premiers stades de formation de polypyrrole).

La figure 7a présente la courbe chronoampérométrique de la formation d'un film épais du polypyrrole obtenu en appliquant un potentiel d'oxydation du monomère 1.1 V pendant 300 secondes. Ce potentiel a été choisi à partir de la courbe de voltammétrie cyclique (figure 2, section III-2).

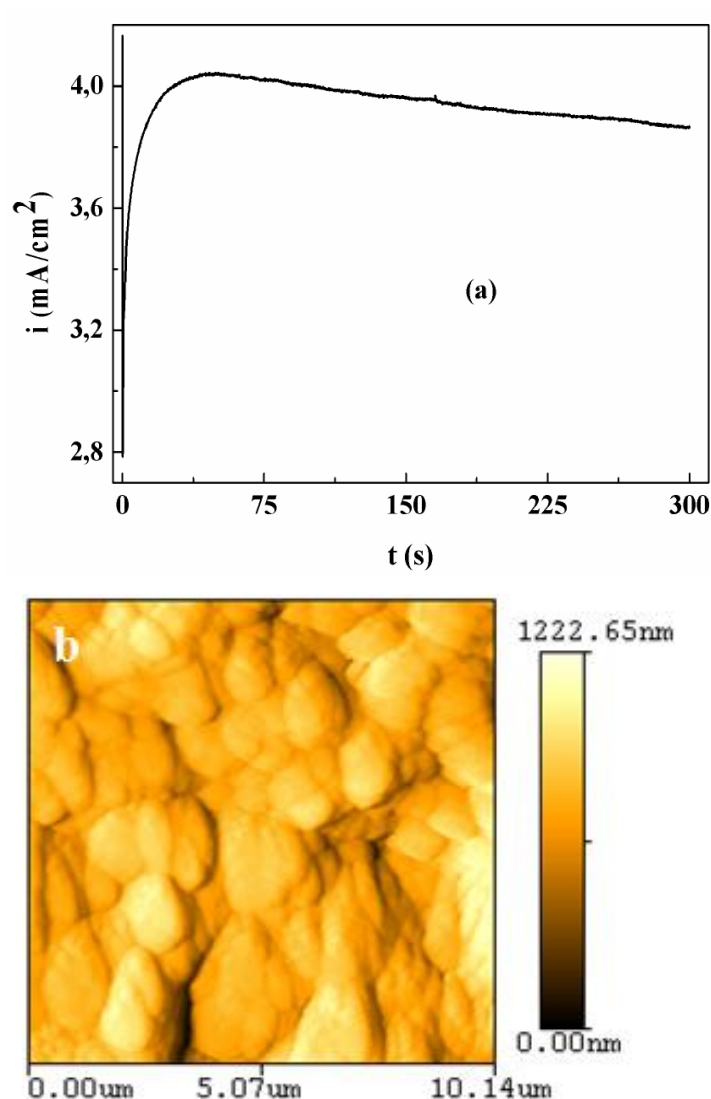


Figure 7 : Chronoampérogramme de la formation potentiostatique de PPy sur une électrode *n*-Si (111). (a) Le potentiel d'oxydation appliqué est 1.1V, (b) Image AFM correspondante au film PPy formé.

On observe après le phénomène de la charge de la double couche électrochimique, une augmentation rapide de la densité de courant jusqu'à atteindre une valeur maximale du temps $t_{\text{max}} = 38$ secondes correspondant à une densité de courant maximale $i_{\text{max}} = 4.03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce phénomène est lié à la croissance d'une nouvelle phase sur l'électrode. Ensuite, la densité de courant diminue d'une façon lente. On peut dire que le film de polypyrrole se dépose à la surface du silicium durant toutes ces deux étapes qui se succèdent pendant les 300 secondes [7].

La figure 7b présente l'image AFM du film épais de polypyrrole correspondant. Elle montre une surface pleinement occupée par des agrégats plus denses de tailles approximatives de 900-1000 nm qui confèrent à la surface du polypyrrole une morphologie de structure globulaire.

On peut constater que la morphologie de la surface du film préparé par cette méthode est très différente des morphologies de surfaces de polypyrrole préparées par les deux méthodes précédentes. En effet, on remarque qu'en utilisant cette dernière méthode, la morphologie de la surface du polypyrrole est totalement exempte de la structure toroïdale. Dans le tableau 3 sont présentées les caractéristiques de la surface du film épais. Selon ces résultats, le film est rugueux par rapport aux films préparés par les autres méthodes.

Tableau 3 : Mesures de rugosité pour le film PPy formé par la méthode potentiostatique durant 300 s. Potentiel appliqué = 1.1 V.

Paramètres	Valeurs
Surface totale	103.5909 μm^2
Rugosité moyenne	138.2082 nm
RMS	177.3296 nm

III-3-3-b Elaboration des films minces de polypyrrole

Pour les cas des films minces préparés par le mode potentiostatique, les réponses chronoamperométriques relatives aux premiers stades de la formation du polypyrrole obtenus aux potentiels d'oxydation de 0.9 à 1.0 V sont illustrés respectivement aux figures 8a et 8b. D'après ces courbes, on observe, après les phénomènes reliés à la double couche, une croissance suivie d'une stabilité de la densité de courant probablement due à la diffusion. Ces deux étapes sont attribuées à l'oxydation du monomère en formant les premiers germes du polymère [19-21].

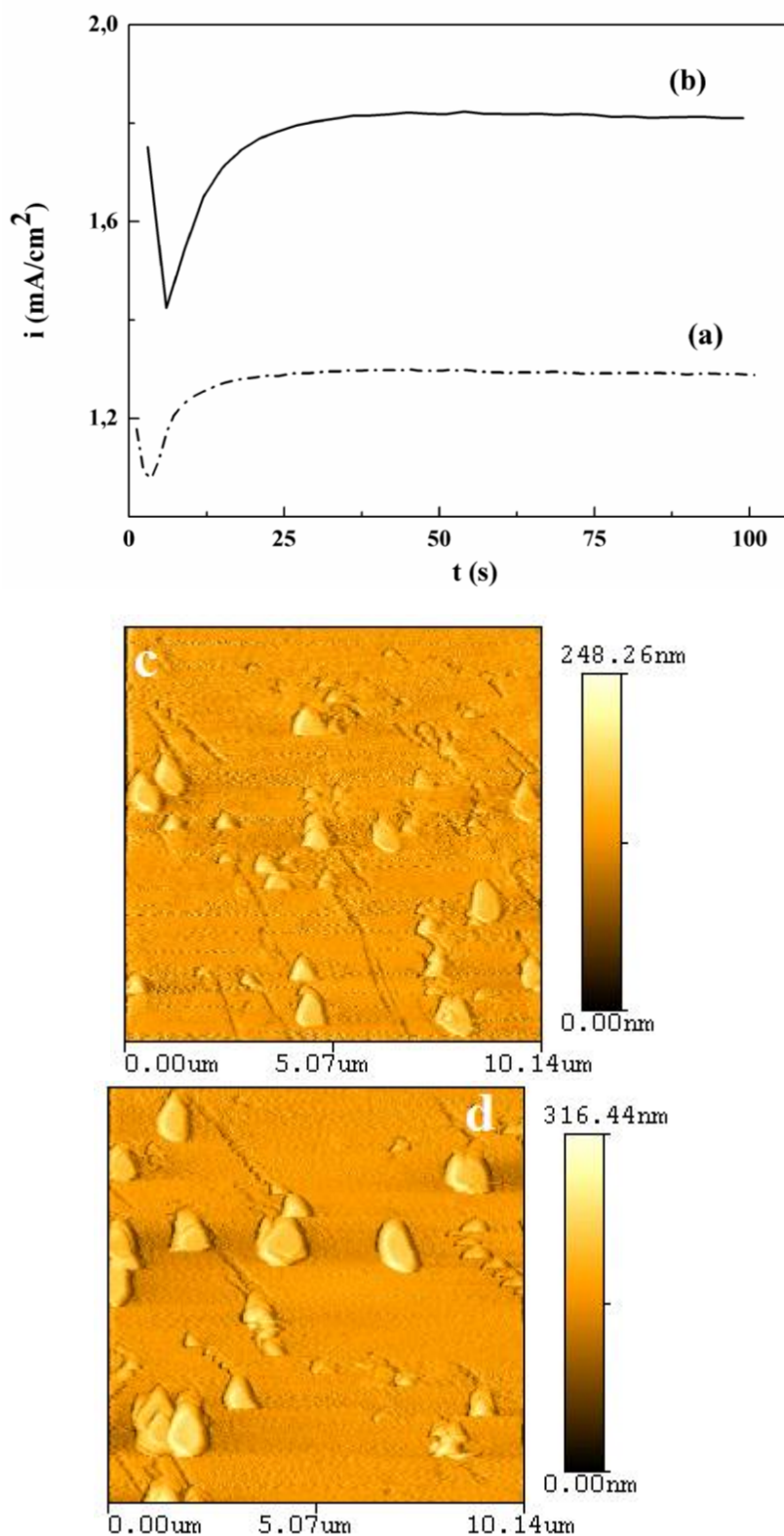


Figure 8 : Les premiers stades de formation du polypyrrole sur *n*-Si (111) par la méthode potentiostatique. (a) et (b) chronoampérogrammes enregistrés à 0.9 et 1 V respectivement. (c) et (d) : les images AFM respectives des films de PPy formés à 0.9 et 1 V.

Les figures 8c et 8d montrent les images AFM obtenues des deux films minces de polypyrrole réalisés respectivement à 0.9 et 1 V. Il est bien clair que la surface est occupée uniquement par quelques agrégats de tailles homogènes et identiques.

Pour le potentiel appliqué de 1 V (figure 8d), les grains sont plus grands avec des hauteurs plus importantes. Une morphologie globulaire s'est manifestée dans les deux cas. En se référant à l'hypothèse que les tailles des grains sont identiques et homogènes, la nucléation semble suivre un mécanisme instantané pour ces deux potentiels (indépendante du temps) [19].

III-4 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES FILMS DE POLYPYRROLE

Afin d'étudier l'influence de la méthode appliquée sur la structure chimique des films de polypyrrole électrosynthétisés, des films épais de polymère ont été élaborés par les trois méthodes électrochimiques puis analysés par la spectroscopie Raman. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 9. Les spectres Raman sont enregistrés dans la région de 200 à 2000 cm^{-1} et les principales bandes caractéristiques sont regroupées au tableau 4.

Toutes les bandes sont reproductibles, bien identifiées et caractéristiques du polypyrrole pour les trois films. Toutefois, dans cette étude, les films de polypyrrole résultants de la méthode potentiodynamique (courbe 9a) présentent de faibles intensités Raman. Les films formés par la méthode galvanostatique manifestent les plus hautes intensités Raman (courbe 9c). De plus, un petit pic de perturbation apparaît à 520 cm^{-1} sur les spectres b et c des méthodes potentiostatique et galvanostatique correspondant à l'interface Si/PPy [22, 23].

Il est admis que l'une des considérations majeures pour l'amélioration des surfaces est la rugosité. Selon Liu et al [6], les intensités Raman diminuent avec l'augmentation de la rugosité de surface. D'après cette hypothèse et en examinant les valeurs faibles de la rugosité de nos films préparés par la méthode galvanostatique (tableau 2), nous pouvons considérer que l'analyse par spectroscopie Raman est entièrement en conformité avec ces valeurs parce que les faibles valeurs de rugosité engendrent directement des pics d'intensités élevées dans le spectre Raman (figure 9c).

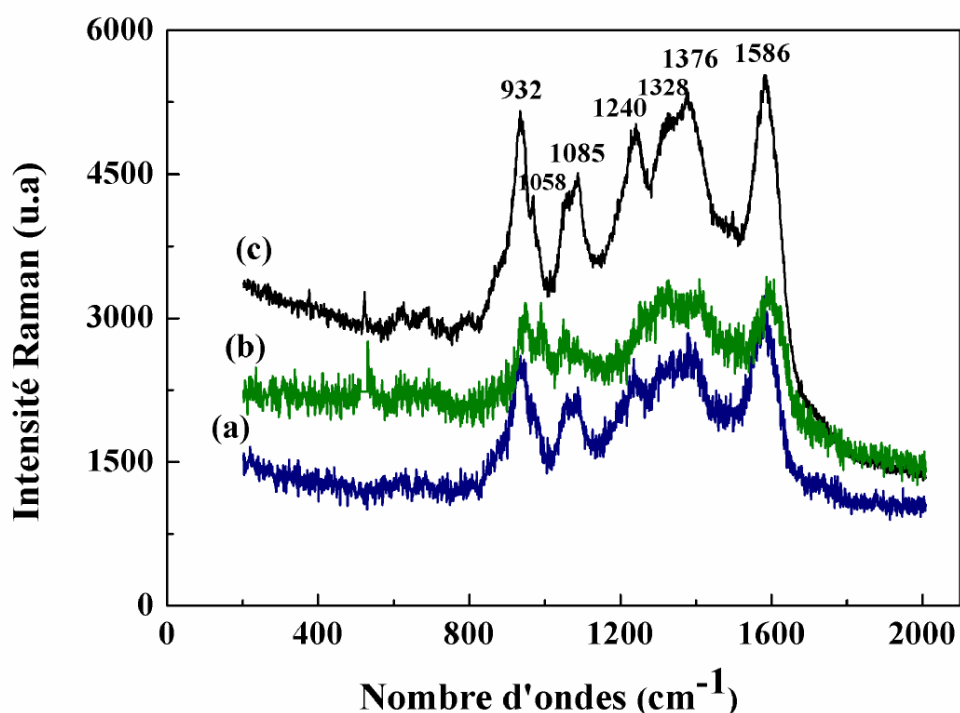


Figure 9 : Spectres Raman des surfaces de PPy formés par : (a) la méthode potentiodynamique (50 cycles, $v = 20 \text{ mV/s}$), (b) la méthode potentiostatique ($E = 1.1 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$) et (c) la méthode galvanostatique ($i = 0.3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t = 300 \text{ s}$).

Par contre, les films rugueux obtenus par les deux autres méthodes (potentiodynamique et potentiostatique) donnent des intensités de pics moins élevées (figure 9a et 9b). Néanmoins, dans la littérature, il n'y a pas de corrélations supplémentaires entre la rugosité de surface des films de polypyrrole dans des états variés avec leurs pics Raman correspondants.

Donc, comme conclusion de cette étude, il nous semble que la méthode de préparation n'a pas d'influence sur la structure chimique du polypyrrole. Par ailleurs, les films formés par la méthode galvanostatique manifestent de bonnes propriétés de surface qui impliquent que le polymère peut être un revêtement convenable pour plusieurs applications.

Tableau 4 : Principales bandes des spectres Raman du PPy obtenu par (a) méthode potentiodynamique, (b) : méthode potentiostatique et (c) : méthode galvanostatique.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Nature de vibration
932	Vibration de déformation C-H hors du plan.
1058	Déformation dans le plan de C-H symétrique.
1085	Vibration de déformation dans le plan des liaisons N-H.
1248	Déformation C-H dans le plan anti-symétrique.
1328	Vibrations d'élongation de la liaison N-CH ₂ .
1371	Elongations du cycle de PPy.
1586	Vibrations de valence C=C.

III-5 TESTS DE DECHARGE DU POLYPYRROLE

Etant donné que le polypyrrole présente la qualité de stocker l'énergie électrique, il pourrait être utilisé comme un accumulateur de charge, en particulier dans les biopiles [15, 16]. Par conséquent, nous avons testé notre matériau par des essais de décharges.

Afin de déterminer les meilleures conditions de décharge et en particulier le courant à imposer, nous avons étudié les échantillons préparés par les trois méthodes électrochimiques par la voltammétrie cyclique en milieu aqueux. Les courbes obtenues sont présentées à la figure 10. Nous constatons d'après ces voltammogrammes que les trois films de polymères ont un comportement presque similaire. Toutefois, le film préparé par la méthode galvanostatique (figure 10, courbe c) présente une meilleure activité électrochimique. En effet, son voltammogramme présente une vague cathodique plus intense et bien définie à - 0.6 V attribuée au processus dopage/dédopage du polymère. La vague anodique n'apparaît pas à cause du type de substrat semi-conducteur (silicium).

A partir des résultats précédemment obtenus (voltammétrie cyclique), on a effectué des tests de décharge des trois films. Ces tests ont été étudiés avec le mode

chronopotentiométrique en imposant un courant de décharge de -0.1 mA.cm^{-2} durant 20 heures dans la gamme de potentiel dictée par les courbes de voltammétrie cyclique (figure 10). Les courbes de décharge obtenues sont représentées à la figure 11.

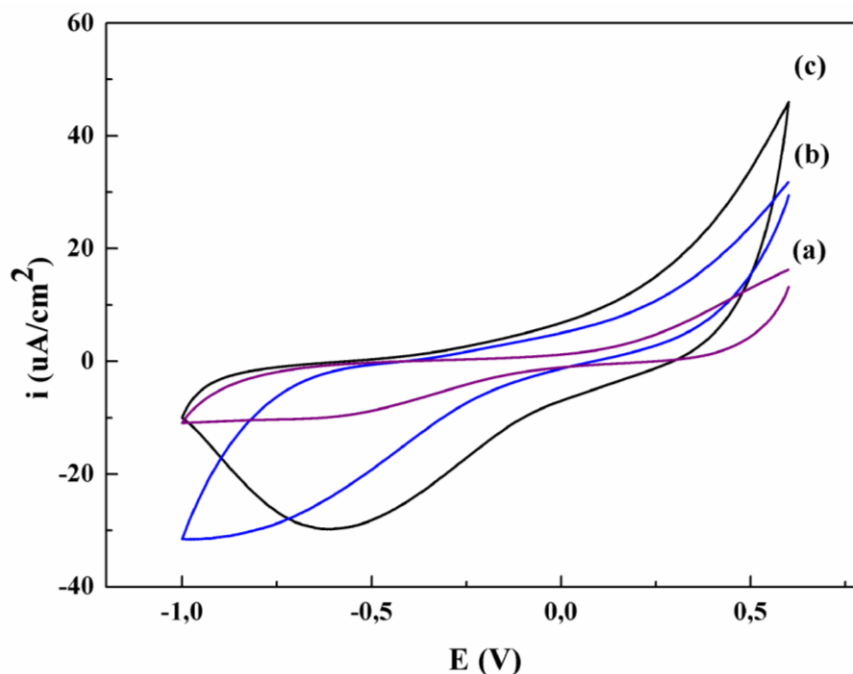


Figure 10 : Voltammogrammes cycliques des films de PPy tracés dans un bain électrolytique de 0.1 M KCl . (a) le film PPy formé après 50 cycles, (b) le film PPy formé à -1.1 V , $t = 350 \text{ s}$ et (c) le film PPy formé à 0.3 mA.cm^{-2} , $t = 350 \text{ s}$. Vitesse de balayage 20 mV/s .

Comme on peut l'observer, l'ensemble des courbes se caractérise par une chute puis une stabilité du potentiel. La courbe du film préparé par la méthode potentiodynamique (figure 11, courbe a) chute rapidement (après 18 mn) jusqu'à -0.9 V , contrairement aux deux autres films où le processus de décharge se fait moins rapidement et plus lentement. A notre égard, ce comportement est peut être lié au phénomène de dopage/dédopage déjà observé par la voltammétrie cyclique (figure 10). Après l'étape de chute, le potentiel du film déposé par la méthode galvanostatique directe (figure 11, courbe b) montre une bonne stabilité jusqu'à 20 heures de décharge.

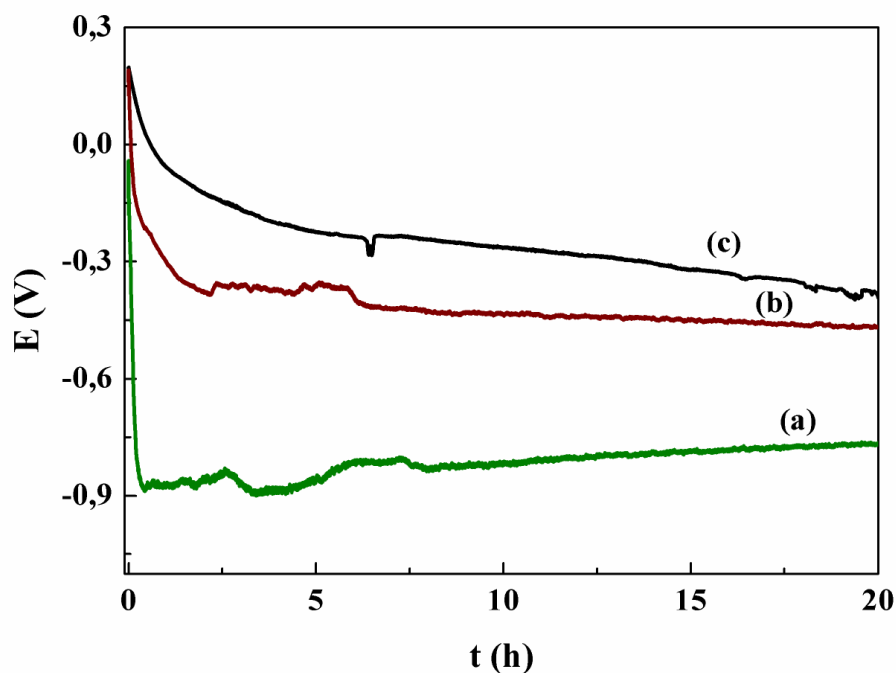


Figure 11 : Courbes de décharge des films de PPy dans une solution aqueuse 0.1 M en KCl après dépôts des films de polypyrrole par (a) la méthode potentiodynamique, (b) la méthode galvanostatique et (c) la méthode potentiostatique.

Nous constatons aussi que pour le film obtenu par la méthode potentiodynamique (figure 11, courbe a), le potentiel commence à croître à 7.5 h, impliquant ainsi la tendance d'une future oxydation (suroxydation), où il semble à notre avis que ces phénomènes conduisent à un comportement indésirable [18]. Par rapport à la ligne de courant zéro (courbes de voltammétrie cyclique), et en considérant uniquement le processus de réduction, le film obtenu par la méthode galvanostatique présente une stabilité et un comportement capacitif très efficaces. Dans tous ces phénomènes pluridisciplinaires qu'on a essayé d'interpréter, on ne peut pas négliger l'influence due aux changements morphologiques durant la nucléation et le processus de croissance du film de polymère [24, 25]. De telles propriétés sont très demandées pour certaines applications importantes (batteries, capteurs biologiques et chimiques...).

III-6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'électrodéposition des films épais et minces de polypyrrole a été étudiée à partir d'un milieu organique, sur le silicium dopé n en utilisant les techniques électrochimiques (potentiodynamique, galvanostatique et potentiostatique). D'après les résultats de caractérisations effectuées, nous avons trouvé que la morphologie des films de polypyrrole est remarquablement sensible à ces méthodes d'élaboration. En effet, chaque méthode utilisée donne une morphologie différente. En traitant chaque méthode individuellement, on trouve plusieurs paramètres qui doivent être bien contrôlés, donc cette multitude de paramètres variables rend quand même la compréhension de ces types de morphologies difficiles.

La méthode galvanostatique nous apparaît meilleure parce qu'elle a donné des films de polypyrrole moins rugueux présentant des propriétés capacitives plus améliorées et une bonne activité électrochimique et elle est fréquemment utilisée dans les préparations des polymères en couches épaisses. Toutefois, selon notre parcours bibliographique, cette technique n'est pas toujours préférée quand elle n'est pas bien maîtrisée parce qu'il y a possibilité de seconder le processus d'électropolymérisation par d'autres réactions qui peuvent altérer les dépôts. Quant à la méthode potentiostatique, notre étude montre que les morphologies trouvées sont souvent globulaires. En outre, les surfaces issues de l'application de cette méthode présentent des films plus rugueux en comparant avec la méthode galvanostatique. Alors, la méthode potentiodynamique a montré que les grains de polypyrrole croissent dans leurs premiers stades de formation en longueur avec une orientation régulière suivant des structures en forme d'haricots. A la lumière de ces résultats, la compréhension de ces différentes morphologies dans leur formation en premiers stades reste un passage obligé.

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie Raman a montré des pics reproductibles pour les trois méthodes de préparation, mais aucune différence significative dans la structure chimique. A cause de la faible rugosité de surface du film de polypyrrole obtenu par la technique galvanostatique, les pics Raman correspondants apparaissent plus grands. Les analyses par voltammétrie cyclique et les tests de décharge ont présentées une bonne stabilité et une meilleure efficacité capacitive des films de polymère préparés à une densité de courant appliquée.

CHAPITRE III : ELECTROSYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLYPYRROLE

A partir de ces résultats, nous avons choisi d'élaborer nos matériaux composites en utilisant la méthode galvanostatique qui est la plus adéquate pour la préparation de nos matériaux qui est le sujet du prochain chapitre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES

- [1] R. Ma, K. N. Sask, C. Shi, J. L. Brash, I. Zhitomirsky, *Mater Lett.*, 65 (2011) 681.
- [2] D. O. Flamini, S. B. Saidman, *Corr. Sci.*, 52 (2010) 229.
- [3] K. R. L. Castagno, V. Dalmoro, D. S. Azambuja, *Mater. Chem. Phys.*, 130 (2011) 721.
- [4] F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, X. Hong, *Synth. Met.*, 132 (2003) 125.
- [5] P. Herrasti, A. I. del Rio, J. Recio, *Electrochim. Acta*, 52 (2013) 6496.
- [6] T. Tuken, B. Yazıcı, M. Erbil, *Prog. Org. Coat.*, 51 (2004) 152.
- [7] Y. C. Liu, B. J. Hwang, W. J. Jian, R. Santhanam, *Thin Solid Films*, 374 (2000) 85.
- [8] U. Páramo-García, J. G. Ibanez, N. Batina, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5172.
- [9] L-Z. Fan, J. Maier, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 937.
- [10] U. Abaci, H. Y. Guney, U. Kadiroglu, *Electrochim. Acta*, 96 (2013) 214.
- [11] R. Paisal, R. Martínez, J. Padilla, A. J. F. Romero, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 6345.
- [12] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet, *Synth. Met.*, 158 (2008) 453.
- [13] A. Madani, B. Nessark, R. Boukherroub, M. M. Chehimi, *J. Electroanal. Chem.*, 650 (2011) 176.
- [14] J. C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 4035.
- [15] N. Sheng, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Progress in Organic Coatings*, 76 (2013) 328.
- [16] X. Li, I. Zhitomirsky, *J. Power Sources*, 221 (2013) 49.
- [17] I. Fernández, M. Trueba, C. A. Núñez, J. Rieumont, *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 33 (2002) 121.
- [18] V. Ratautaite, A. Ramanaviciene, Y. Oztekina, J. Voronovic, Z. Baleviciusa, L. Mikoliunaitea, A. Ramanaviciu, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 418 (2013) 16.
- [19] E. Garfias-Garcia, M. Romero-Romo, M. T. Ramirez-Silva, J. Morales, M. Palomar-Pardave, *J. Electroanal. Chem.*, 613 (2008) 67.
- [20] B. J. Hwang, R. Santhanam, Y. L. Lin, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2843.
- [21] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).

- [22] M. J. Natan, Faraday Discuss., 132 (2006) 321.
- [23] S. Y. Chew, Z. P. Guo, J. Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S. H. Ng, L. Zhao, H.K. Liu, Electrochem. Commun., 9 (2007) 941.
- [24] A. J. C. da Silva, F. A. R. Nogueira, O. A. S. Araújo, J. G. da. S. Junior, M. Navarro, J. Tonholo, A. S. Ribeiro, Synth. Met., 159 (2009) 2269.
- [25] A. C. Cascalheira, S. Aeyach, P. C. Lacaze, L. M. Abrantes, Electrochim. Acta, 48 (2003) 2523.

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATION

DE COMPOSITES

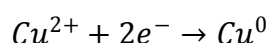
POLYPYRROLE - CUIVRE

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'élaboration des matériaux composites à base de cuivre et du polypyrrole en pensant que la présence des particules de cuivre sur la surface ou à l'intérieur de la matrice polymérique peut améliorer considérablement quelques propriétés de notre matériau composite. Parmi les propriétés principales visées dans cette étude, on peut citer la conductivité électrique par exemple. Pour atteindre ce but, nous avons essayé d'insérer des particules de cuivre dans la matrice du polypyrrole. Bien que l'insertion du cuivre dans la chaîne d'un polymère comme le polypyrrole ne soit pas toujours évidente en raison d'absence d'un groupement complexant comme l'acide carboxylique ou un groupement cationique ou anionique comme l'alkylammonium dans la structure pyrrolique qui permet la complexation ou l'échange ionique des ions métalliques, nous avons tenté d'insérer le cuivre dans des films de polypyrrole électrodéposé sur un substrat de silicium selon deux approches différentes. La première approche est basée sur l'électrodéposition du cuivre sur une surface de polypyrrole par réduction électrochimique directe des cations de cuivre. La deuxième approche est basée sur l'incorporation des cations métalliques dans le film de polypyrrole par *trempage* de l'électrode dans une solution de sel de cuivre suivi d'une électroréduction pour précipiter les cations de cuivre sous forme de particules métalliques. On doit s'attendre à un dépôt dans le film et non en surface avec une meilleure distribution de particules. Toutefois, l'incorporation des ions de cuivre dans la matrice de polypyrrole n'est parfaitement aisée que si quelques paramètres prenants sont bien maîtrisés tels que la durée de trempage, la concentration des ions métalliques, le pH de la solution, le potentiel à appliquer à l'électrode, ...

Nous commençons par l'élaboration de la première série de notre matériau par la méthode directe qui consiste en une opération d'électrolyse d'une solution de chlorure de cuivre de concentration 0.1 M (pH = 3) à des potentiels appliqués de - 1.1, - 1.2, - 1.4 et - 1.6 V. Pour mener à bien l'élaboration de ce matériau, il est nécessaire de passer d'abord par l'étude du comportement électrochimique du cuivre sur le silicium nu, puis sur le silicium modifié par un film de polypyrrole. Le matériau préparé sera ensuite caractérisé par les différentes méthodes comme la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman. Enfin des mesures de conductivité électriques seront effectuées par la méthode des quatre pointes. On doit alors s'attendre à une amélioration de la conductivité du matériau après enrichissement de sa surface en cuivre.

IV-1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES IONS DE CUIVRE SUR UNE ELECTRODE DE SILICIUM TYPE n

Le comportement électrochimique du cuivre a été étudié sur une électrode de silicium par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 0.1 M en CuCl_2 et 1 M en KCl. Le balayage dans la zone cathodique (figure 1) fait apparaître un courant cathodique à partir de - 0.4 V qui évolue avec le potentiel pour former un pic intense vers - 1 V correspondant à la réaction de la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique selon la réaction :



Le voltammogramme présente aussi un croisement entre le courant aller-retour au voisinage de - 0.5 V caractéristique d'un processus de croissance et de nucléation du cuivre sur l'électrode de silicium [1, 2]. Pour expliquer ce phénomène, dans la boucle de croisement au point *a*, le cuivre se dépose avec des potentiels plus cathodiques sur le silicium et plutôt moins cathodiques sur le cuivre lui-même. La formation de la boucle traduit ainsi la mise en évidence des phénomènes de nucléation et de croissance [3-5]. On remarque que la réaction d'hydrogène (HER) ne se manifeste pas sur notre électrode même en balayant le potentiel jusqu'à - 1.5 V. Il est à noter que la réduction du cuivre sur les électrodes classiques, comme le platine ou le carbone vitreux, s'effectue généralement à un potentiel très proche de zéro.

Le pic d'oxydation du cuivre déposé au cours de la réduction n'apparaît pas sur la courbe de voltammétrie cyclique obtenue. Selon la littérature [6-8], ceci est dû à la formation d'une jonction Schottky entre le cuivre et le substrat n-Si durant le balayage cyclique.

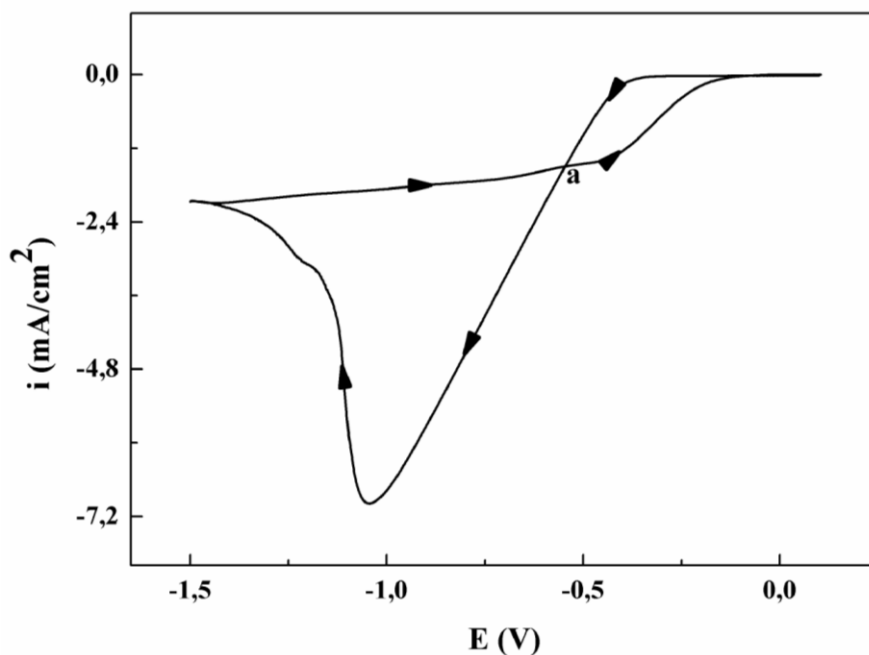


Figure 1 : Voltampérogramme cyclique d'une solution aqueuse 0.1 M en CuCl_2 et 1 M en KCl sur une électrode de n-Si, $v = 20 \text{ mV/s}$.

IV-2 COMPORTEMENT DES IONS DE CUIVRE SUR UNE ELECTRODE DE SILICIUM MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYPYRROLE

La figure 2 montre les voltammogrammes cycliques tracés dans une solution aqueuse 1 M en KCl sur une électrode de n-Si recouverte d'un film de polypyrrole en absence (courbe a) et en présence du sel de cuivre 0.1 M en CuCl_2 (courbe b) à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

La courbe de voltammétrie cyclique obtenue sur une électrode de silicium modifié par le polypyrrole en absence de cuivre ne présente aucun pic de réduction. Seulement, une faible intensité de courant due à l'électroactivité du polypyrrole a été observée. Par contre, l'introduction des cations de cuivre dans la solution conduit à l'apparition d'un courant cathodique plus significatif qui évolue avec le potentiel cathodique et forme un pic intense vers -1.4 V attribué à la réduction des ions Cu^{2+} (figure 2, courbe b). On note également la présence de la boucle caractéristique des phénomènes de la nucléation.

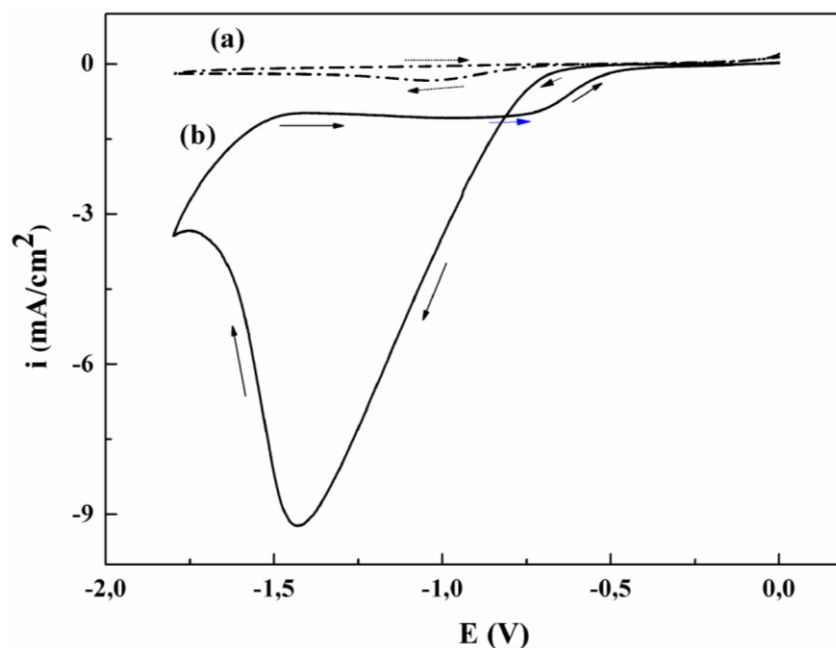


Figure 2 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode Si/PPy dans une solution :
 (a) 1 M KCl et (b) 0.1 M CuCl₂ + 1M KCl, $v = 20$ mV/s.

En se basant sur ces résultats, il est donc évident de ne pas confondre dans la suite de l'étude le pic de réduction des ions de cuivre avec la vague de réduction du polypyrrole présentée dans la figure 2 a.

Il est important de signaler que la réduction des cations Cu²⁺ sur l'électrode PPy/Si commence à des potentiels plus négatifs par rapport à l'électrode de silicium nu (figure 1). Cela est peut être due à la nature et les propriétés électriques des deux semi-conducteurs. A notre avis, en se référant aux énergies de gap du polypyrrole ($E_g = 2.3$ V) qui sont plus élevées que celles du silicium nu ($E_g = 1.1$ V), la réduction des ions de cuivre est thermodynamiquement favorisé sur le silicium [9, 10]. La modification du silicium par une couche de polypyrrole est bien prononcée sur les propriétés électrochimiques du matériau.

Les caractéristiques principales des voltammogrammes obtenus seront donc explorées plus tard dans le choix du potentiel à imposer à l'électrode pour élaborer nos matériaux composites.

IV-3 ELABORATION DU MATERIAU COMPOSITE Si/PPy/Cu PAR ELECTRODEPOSITION DIRECTE DU CUIVRE

Il nous semble au début que la tâche est facile pour élaborer le matériau composite, en particulier dans la première approche qui consiste à l'électrodéposition directe du cuivre. En réalité, nous nous sommes confrontés à plusieurs difficultés comme la maîtrise d'une série de paramètres qui agissent d'une manière commune sur le procédé de préparation du matériau. Le recours à la littérature a été très nécessaire et nous a aidé à la maîtrise de quelques paramètres (pH, concentration, la nature de l'électrolyte ...) car le contrôle de chaque paramètre nécessite une étude à part.

IV-3-1 Dépôt potentiostatique du cuivre sur une électrode de Si/PPy

Le processus des dépôts potentiostatiques du cuivre sur l'électrode modifiée Si/PPy est réalisé avec des potentiels cathodiques imposés de - 1.1, - 1.2, - 1.4 et - 1.6 V à partir d'une solution 0.1 M CuCl_2 . Le pH est maintenu à 3.0 pour éviter la formation d'autres espèces indésirables comme les hydroxydes pouvant altérer le dépôt [1-5]. La figure 3 regroupe la série de courbes correspondantes.

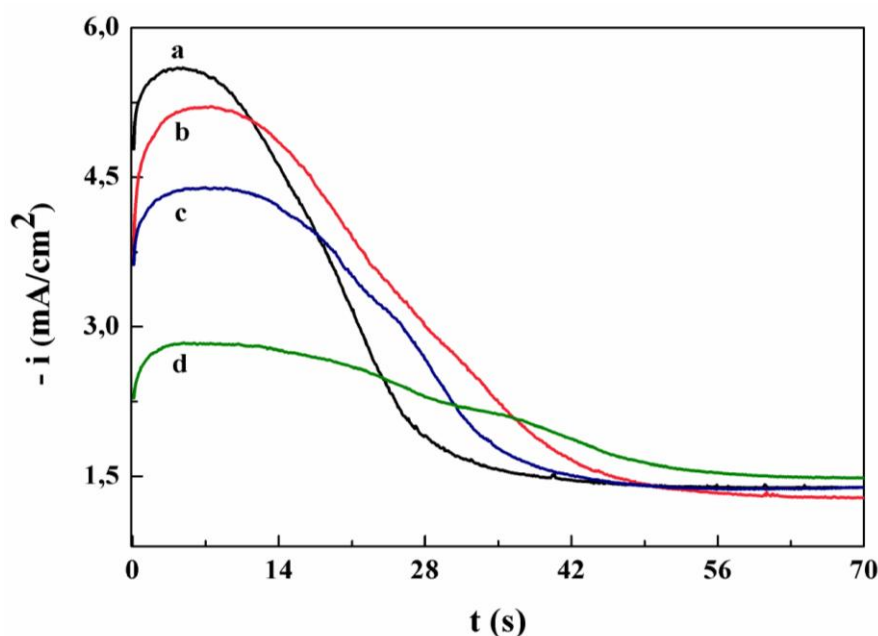


Figure 3 : Chronoampérogrammes des dépôts directs de cuivre sur la surface de PPy/Si à différents potentiels : (a) - 1.1 V, (b) - 1.2 V, (c) - 1.4 V, (d) - 1.6 V.

Les réponses $i(t)$ obtenues présentent en général une allure similaire en commençant par une augmentation du courant suivie d'une diminution et ensuite une stabilité de celui-ci. L'augmentation du courant indique la formation d'une nouvelle phase qui consiste des premiers stades de la germination des cristallites de cuivre. Le courant atteint un maximum (t_m, i_{max}) pour tous les potentiels appliqués. Par la suite, le courant diminue lentement et atteint un plateau pseudo-stable décrivant ainsi un comportement de Cottrell qui indique que le processus est contrôlé par la diffusion selon l'équation suivante [11-15] :

$$i = nFD^{-1/2}\pi^{-1/2} t^{-1/2}$$

Où i est la densité de courant, D le coefficient de diffusion, C la concentration de la solution et nF la charge molaire transférée durant l'électrodéposition. Selon le modèle de Sharifker et Hills, ces caractéristiques sont en général en accord avec une nucléation tridimensionnelle (3D) suivie d'une croissance limitée par la diffusion [14-16]. En comparant les différentes courbes, il est clair que les maximums des courants i_{max} diminuent en augmentant le potentiel cathodique imposé. Selon notre connaissance, dans la littérature qui offre un nombre considérable d'investigations de l'électrodéposition des métaux, les maximums de courants sont quasi proportionnels aux régimes potentiostatiques appliqués. A notre avis, ce conflit se traduit par les problèmes de conductivité du polypyrrole. En effet, pour des potentiels imposés plus cathodiques notamment, en se rapprochant de la zone la moins conductrice du film de polypyrrole, l'électrodéposition du cuivre devient sévère.

IV-4 CARACTERISATION DU CUIVRE ELECTRODEPOSE SUR Si/PPy

IV-4-1 Caractérisation morphologique

L'état de la surface des échantillons obtenus est une donnée importante pour la compréhension de quelques propriétés liées à cette surface. L'analyse morphologique des surfaces peut nous renseigner sur les paramètres de surface les plus accrus tels que la rugosité, la distribution et même la taille des grains. Dans ce contexte, nous avons utilisé la microscopie à force atomique AFM et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour analyser nos matériaux.

IV-4-1-1 Caractérisation morphologique par AFM

Les réponses chronoampérométriques obtenues précédemment montrent une différence des courbes réalisées à différents potentiels. Ce qui suscite d'examiner avec attention les dépôts

de cuivre à leurs premiers stades d'électrodéposition. C'est-à-dire de remonter aux mécanismes de la nucléation et de la croissance du cuivre sur le polypyrrole.

Des échantillons ont été préparés par dépôt de cuivre sur le silicium modifié par le polypyrrole à différents potentiels (- 1.1, - 1.2, - 1.4 et - 1.6 V), puis caractérisés par microscopie à force atomique (AFM). Les images obtenues sont présentées dans la figure 4. A première vue des images, nous remarquons qu'il y a une influence importante du potentiel appliqué sur la surface de l'électrode. En effet, nous avons constaté que plus le potentiel appliqué est grand, plus la taille des grains diminue avec une surface qui semble moins occupée par le cuivre. Pour interpréter ce comportement qui nous paraît un phénomène paradoxal du point de vue thermodynamique (la quantité de cuivre déposée étant proportionnelle au potentiel imposé (loi de Faraday)), nous allons adopter l'hypothèse proposée par Penner et ses collaborateurs [17]. Dans cette hypothèse, ces auteurs suggèrent que selon des régions de potentiels, le polypyrrole possède des états conducteurs nettement différents.

Le schéma de principe de cette hypothèse est présenté à la figure 5. Cette figure montre qu'à un potentiel entre 0.8 et 1.2 V, le polypyrrole est dans son bon état conducteur (figure 5). En revanche, l'état relativement moins conducteur est situé entre - 1.2 et - 1.8 V. Alors, au-delà de - 1.8 V, son caractère isolant devient majoritaire.

En se basant sur ces considérations, les images correspondantes aux films réalisés aux potentiels respectifs - 1.1 et - 1.2 V (figure 4 A et B) présentent des surfaces de polypyrrole beaucoup plus occupées par des grains de cuivre de tailles presque identiques. Le taux d'occupation élevé dans ce cas est dû selon notre point de vue à la bonne conductivité du polymère dans cette zone de potentiel. Ce comportement pourra selon le modèle de Sharifker et Hills [18] prévenir une nucléation instantanée en 3 D. Selon ces images, les hauteurs de ces grains s'échelonnent entre 130 et 150 nm.

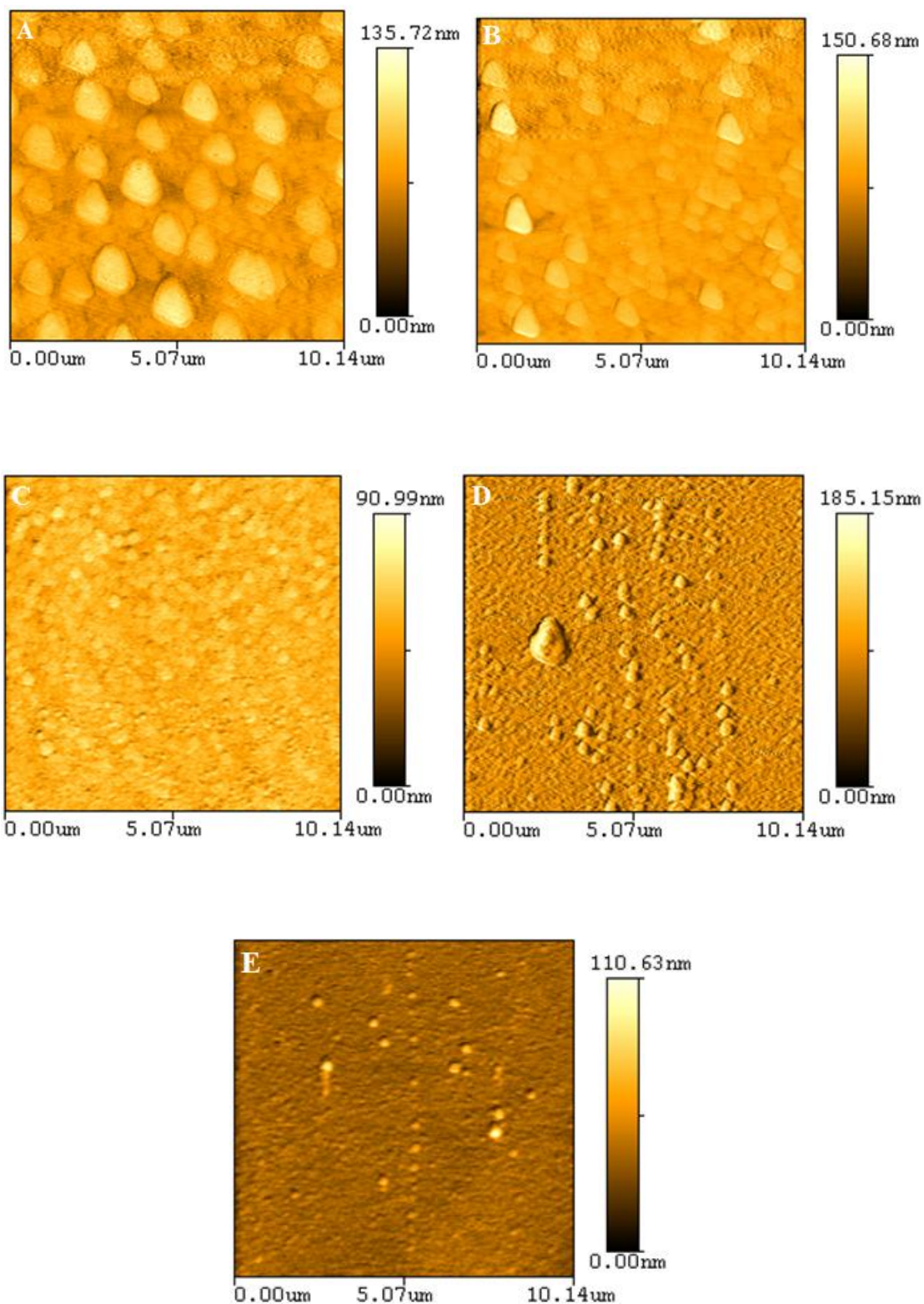


Figure 4 : Images AFM des dépôts de cuivre sur polypyrrole à différents potentiels appliqués : (A) - 1.1 V, (B) - 1.2 V, (C) - 1.4 V, (D) - 1.5 V et (E) - 1.6 V. $t = 60$ s.

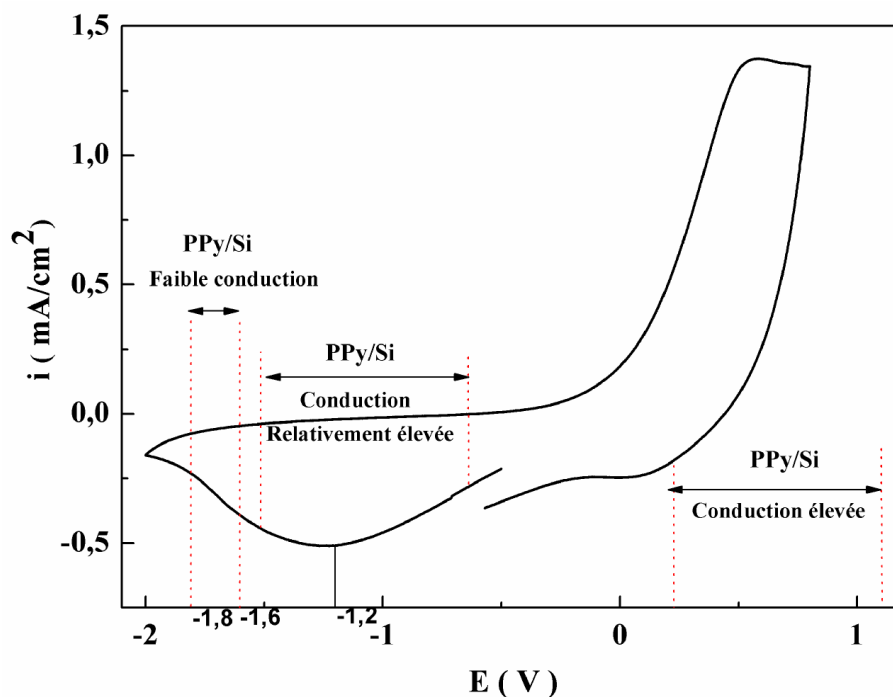


Figure 5 : Voltammogramme cyclique de l'électrode PPy/Si dans une solution 0.1 M KCl représentant les différentes zones de conduction de PPy.

Quant aux images des films correspondants aux potentiels respectifs - 1.5 et - 1.6 V (figure 4 D et E), la situation est totalement différente. Nous observons que les surfaces du polypyrrole sont d'une part moins occupées et d'autre part, les tailles des grains sont inférieures par rapport au cas précédent si ces grains sont examinés dans un plan. Ceci peut être expliqué par la faible conductivité du polypyrrole. L'image C de la figure 4, où le cuivre est déposé à un potentiel de - 1.4 V, révèle à notre avis un état intermédiaire entre les deux cas précédents.

IV-4-1-2 Caractérisation morphologique par MEB

Il est important tout d'abord d'analyser par microscopie électronique à balayage, la surface du polypyrrole avant toute électrodéposition du cuivre. Alors, l'analyse MEB réalisée uniquement sur des surfaces de polypyrrole électrodéposé par la méthode galvanostatique pendant 14 minutes sous un courant anodique de 0.3 mA.cm^{-2} est représentée dans la figure 6.

L'image du film montre que le polymère obtenu est homogène et structuré avec une morphologie en forme de chou-fleur typique du polypyrrole de taille variant entre 0.3 et 1 micron [19-22].

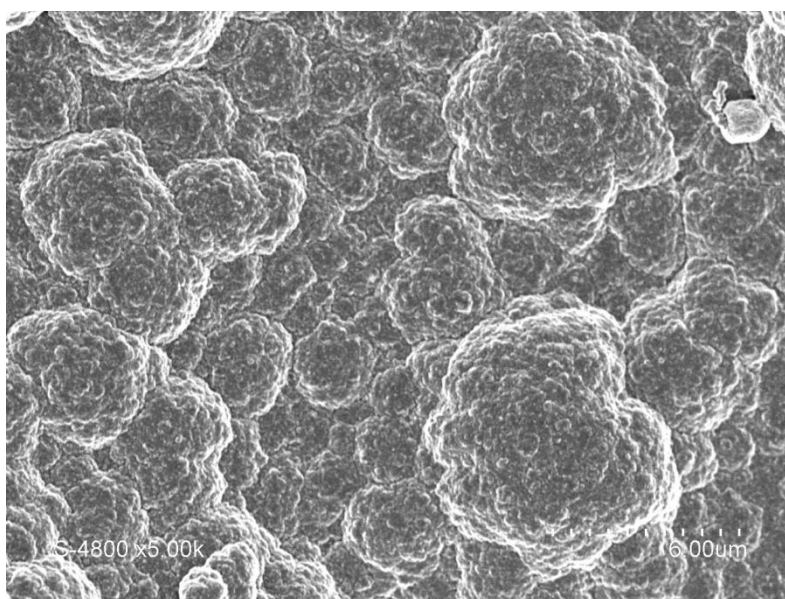


Figure 6 : Image MEB du film de PPy déposé sur n-Si (111) par la méthode galvanostatique, $i = 0.3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $Q = 250 \text{ mC.cm}^{-2}$.

IV-4-1-2-a Caractérisation morphologique après dépôt de cuivre

Une analyse de microscopie électronique à balayage MEB du dépôt de cuivre sur PPy obtenu à un potentiel appliqué de - 1.1 V a été réalisée. La réponse obtenue est donnée à la figure 7. L'image montre clairement l'existence des cristaux de cuivre de forme géométrique très nette (tétraédrique) distribués sur la surface du polypyrrole.

L'image MEB est couplée à l'analyse dispersive en énergie (EDX). Les spectres d'analyse EDX enregistrés à deux zones locales ciblées de la surface sont montrés à la figure 8. Les spectres obtenus montrent la présence des pics à 0.27, 0.5, 0.8, 1.7 et 2.7 KeV caractéristiques de C, O, Cu, Si et Cl respectivement. Les pics correspondants aux C et Cl sont attribués au polypyrrole dopé par le contre anion Cl^- (dopant) [19, 23]. La présence du cuivre est justifiée par les pics situés à 0.8 et 8.1 KeV.

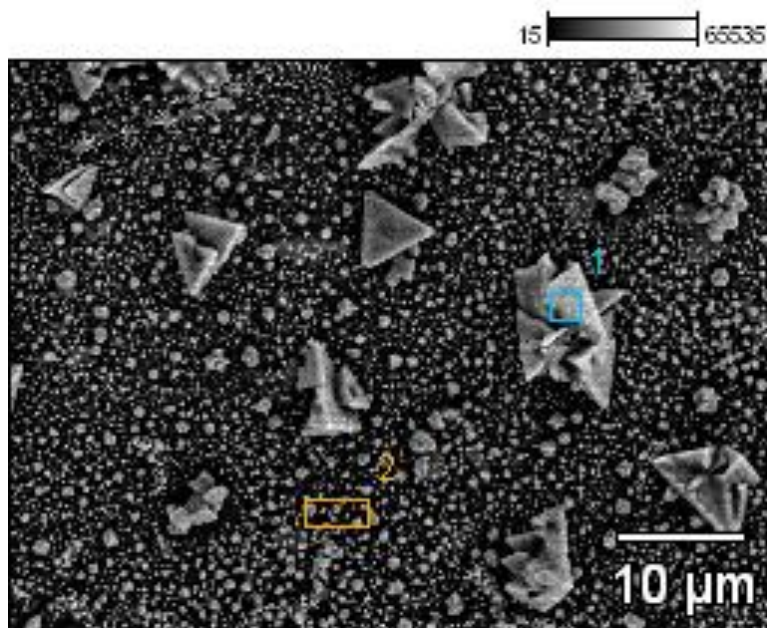


Figure 7 : Image MEB obtenue après dépôt de cuivre sur PPy pendant 320 secondes à -1.1 V dans une solution CuCl_2 0.1 M à $\text{pH} = 3$.

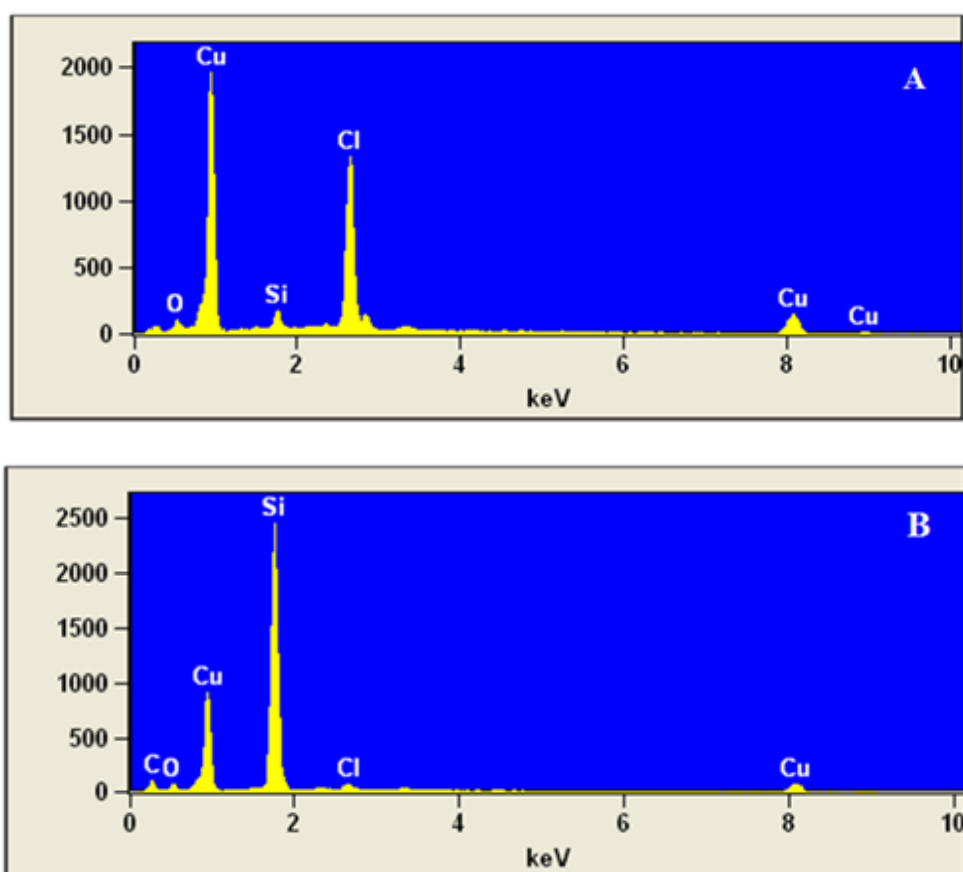


Figure 8 : Spectres EDX montrant la présence de Cu sur la surface de PPy après dépôt de cuivre sur PPy à -1.1 V. (A) en point 1 et (B) en point 2 de l'image MEB.

IV-4-2 Effet de la durée de l'électrodéposition du cuivre sur la morphologie

Pour mieux caractériser nos échantillons après dépôt direct du cuivre aux premiers stades de l'électrodéposition, nous avons élaboré des dépôts de cuivre pendant 50, 100 et 150 secondes à partir d'une solution 0.1 M CuCl_2 contenant 1 M de KCl (pH = 3). Le potentiel appliqué a été fixé à - 1.2 V. Les réponses $i(t)$ obtenues sont montrées à la figure 9.

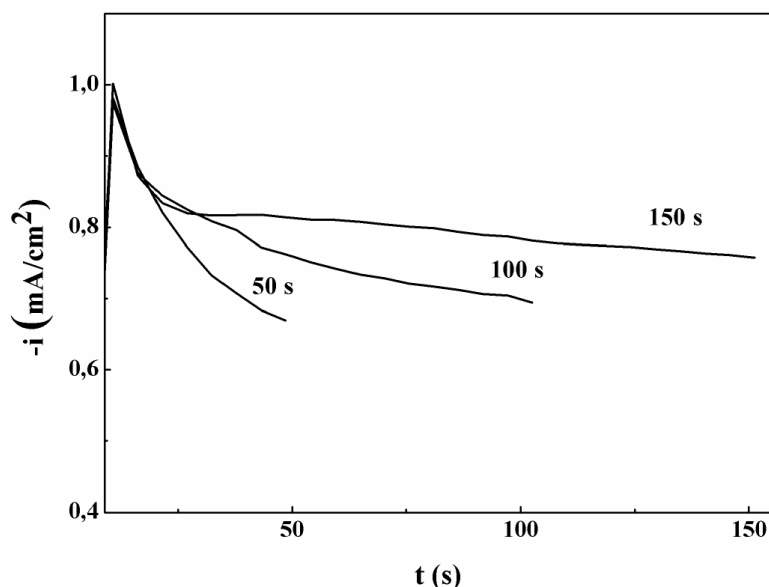


Figure 9: Courbes potentiostatiques des dépôts de cuivre à - 1200 mV durant 50, 100 et 150 s.

Les courants transitoires du cuivre électrodéposé présentent le même comportement $i(t)$ pour les trois dépôts de cuivre. Les maximums des courants sont les mêmes indiquant la formation du cuivre. Après les maximums, le courant diminue tout simplement en traduisant les phénomènes de diffusion décrits par l'équation de Cottrell (*cf IV-3-1*).

Les échantillons obtenus après dépôts de cuivre pendant 100, 150 et 200 secondes ont été également caractérisés par MEB. Les images correspondantes sont présentées à la figure 10.

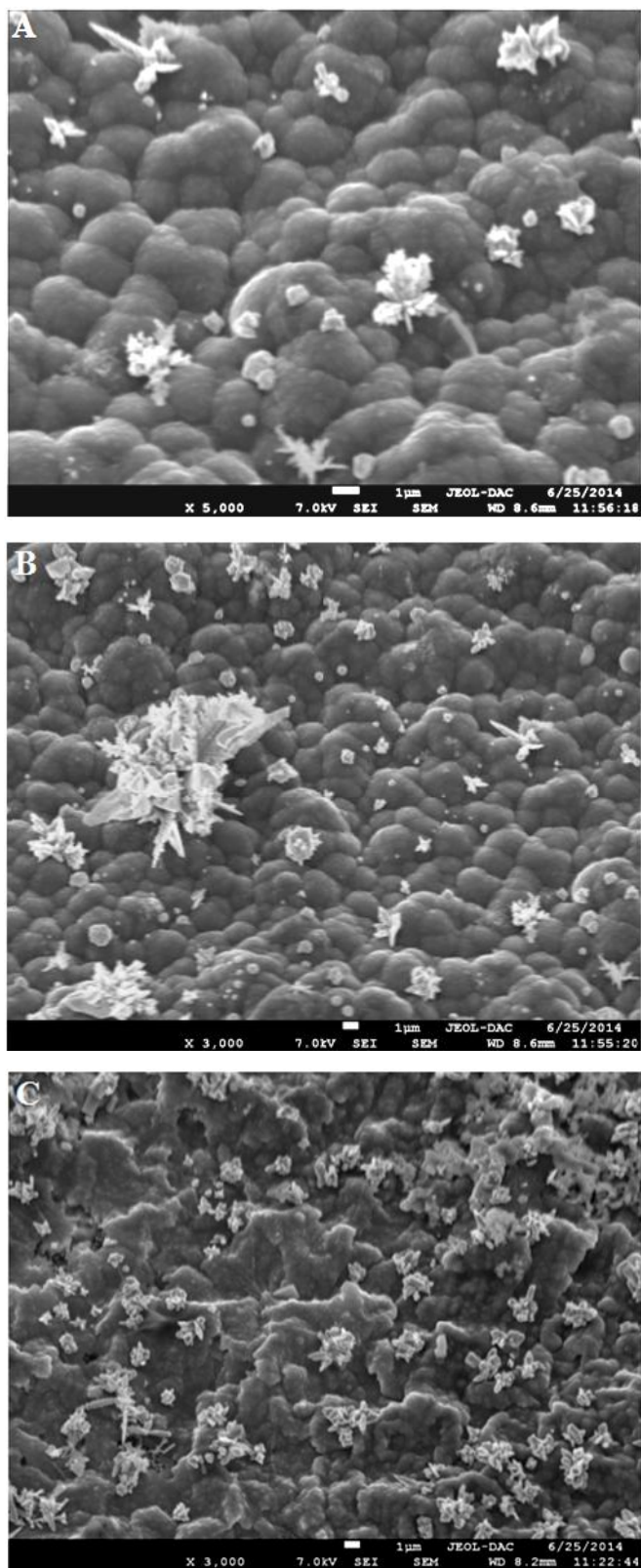


Figure 10 : Images MEB obtenues après dépôt de cuivre sur PPy pendant : (A) 100 s, (B) 150 s et (C) 200 secondes à - 1.2 V dans la solution CuCl_2 0.1 M.

Ces images montrent les deux morphologies bien distinctes l'une de l'autre : une morphologie globulaire conférée au polypyrrole avec des globules de tailles presque identiques variant entre 0.7 et 1 μm et une autre morphologie concernant les cristaux de cuivre dispersés clairement en surface sur les globules du polypyrrole. En effet, les surfaces de polypyrrole sont plus occupées pour une durée d'électrodéposition de 200 secondes (image C). Ceci est bien évident car la quantité de charge consommée est proportionnelle à la quantité du cuivre déposée.

IV-4-3 Caractérisation structurale par DRX de Cu déposé à la surface de PPy

L'analyse structurale par DRX d'un échantillon de notre matériau, où le cuivre est déposé à un potentiel imposé de - 1.2 V pendant 150 secondes, a été effectuée. Le diffractogramme obtenu est reporté à la figure 11. Il présente deux pics de diffractions centrés à 43.3 et 50.5° correspondants respectivement aux plans (111) et (200) de la phase cubique face centrée du cuivre. Les autres pics qui apparaissent sont caractéristiques du substrat silicium [24-26].

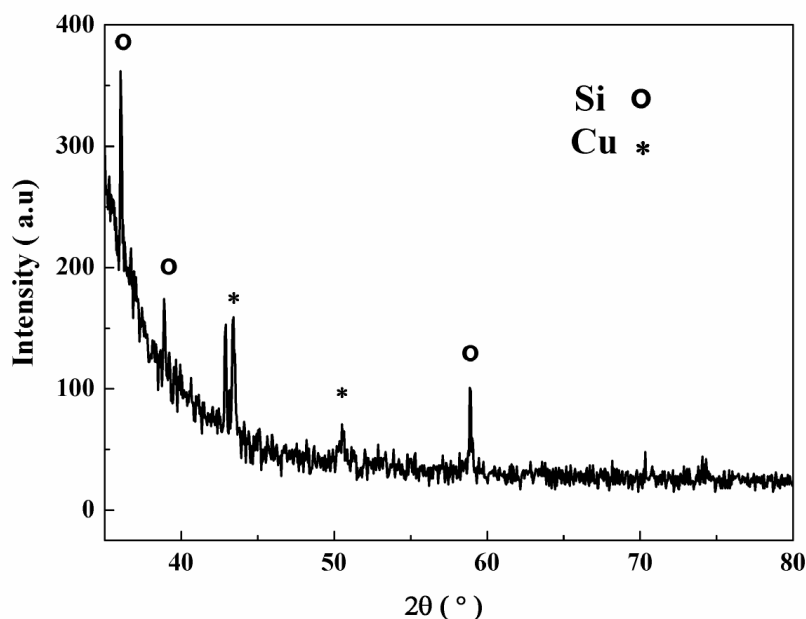


Figure 11 : Spectre DRX du cuivre déposé sur la surface de PPy pendant 150 secondes.

IV-4-4 Mesures de la conductivité

Les mesures de conductivité par la méthode des quatre pointes des matériaux finaux préparés précédemment sont reportées au tableau 1. En comparaison avec la conductivité du polypyrrole (189.32 S/cm) avant et après déposition des grains de cuivre, nous constatons une légère modification de la conductivité. Cela est beaucoup plus vraie dans le cas de l'échantillon qui a subi un dépôt de cuivre pendant 150 secondes (224.50 S/cm).

Tableau 1 : conductivité du matériau Si/PPY/Cu

Temps de déposition (s)	0	50	100	150
Conductivité (S/cm)	189.32	191.1	211.1	224.5

Donc, en conclusion, la dispersion des grains de cuivre en surface ne modifie pas vraiment la conductivité du matériau. Alors, dans le contexte de la présente recherche, les changements dans la morphologie externe sont insuffisants pour apporter des améliorations significatives dans les propriétés électriques du polypyrrole. Il est donc peut être bien opportun d'agir sur les changements se déroulant à l'intérieur de la matrice du polypyrrole, c'est-à-dire, de penser à un procédé qui permet d'introduire les particules de cuivre à l'intérieure de la chaîne polymérique. A cet effet, nous allons dans la suite de ce travail tenter de réaliser des matériaux composites de cuivre inséré par un simple trempage du silicium modifié par une couche de polypyrrole dans une solution de sel de cuivre pour piéger et réduire les ions de cuivre au sein de la matrice du PPy.

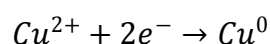
IV-5 INSERTION DU CUIVRE DANS LES FILMS DE POLYPYRROLE PAR TREMPAGE ET ELECTROREDUCTION

Conformément à ce qui a été proposé précédemment comme idée d'insertion par procédé de trempage, nous envisagerons de réaliser une série de matériaux composites par trempage séparé des électrodes modifiées Si/PPy dans une solution aqueuse de CuCl_2 0.1 M (pH = 3) durant 5, 20, 30 et 50 minutes afin de piéger les ions de cuivre dans le film de polypyrrole. Ce piégeage est dû à notre avis aux interactions naissant entre la chaîne polymérique et les ions de cuivre après leur diffusion à l'intérieur du polypyrrole perméable. Après cette étape, les électrodes ont été rincées et nettoyées abondamment avec l'eau distillée pour éliminer les

cations non diffusés au sein du film du polymère. Les ions de cuivre ainsi diffusés sont ensuite réduits par balayage de potentiel dans une solution aqueuse de KCl exempte de cuivre.

IV-5-1 Caractérisation du cuivre par voltammétrie cyclique

La caractérisation de la série des échantillons préparés consiste à réduire les ions de cuivre insérés à l'intérieur du polypyrrole par voltammétrie cyclique selon la réaction :



Les voltammogrammes tracés avec la vitesse de balayage 20 mV/s entre - 0.1 et - 1.3 V sont regroupés dans la figure 12.

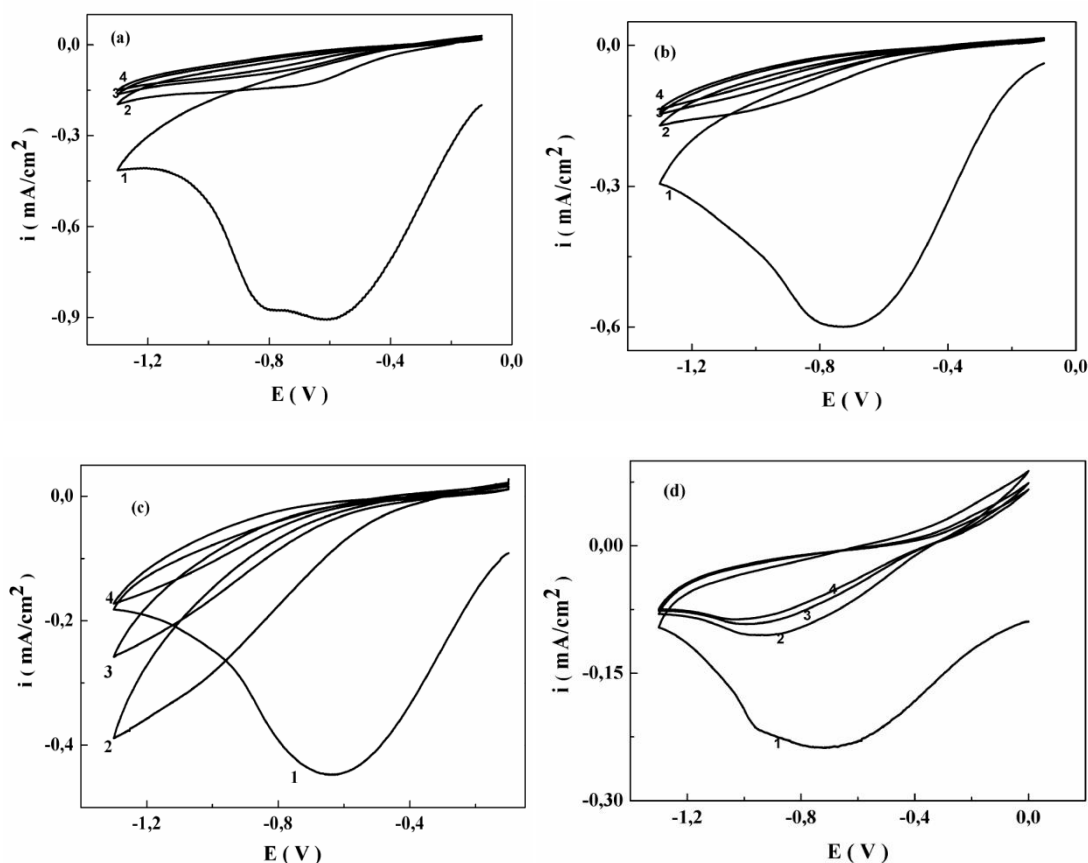


Figure 12 : Electroréduction des ions Cu^{2+} insérés dans le polypyrrole par trempage de l'électrode Si/PPy dans la solution 0.1M $CuCl_2$ à différentes durées d'immersion, dans une solution aqueuse 1M KCl. (a) 50 mn, (b) 30 mn, (c) 20 mn et (d) 5mn. $v = 20$ mV/s.

Le domaine de balayage a été choisi d'une part en se basant sur l'étude de la réduction des ions de cuivre déjà effectuée (figure 2) et d'autre part de ne pas s'éloigner de la zone de conduction du polypyrrole. Nous constatons que toutes les courbes obtenues présentent un pic cathodique bien défini au voisinage de - 0.8 V associé à la réduction des ions de cuivre à l'intérieur de la couche du polypyrrole. Il apparaît que le cuivre se réduit complètement au cours du premier cycle. Les cycles suivants ne présentent que l'électroactivité du polymère.

Nous constatons aussi que la quantité de cuivre incorporée dépend de la durée de trempage. En effet, la densité du courant de réduction du cuivre passe de - 0.3 mA.cm⁻² pour une durée de trempage de 5 minutes (figure 12 d) à - 0.9 mA/cm² pour une durée de trempage de 50 minutes (figure 12 a). Cette différence de courant avec la durée de trempage se traduit par une vitesse importante de la réduction des ions cuivriques. Cette cinétique très favorable dans le cas où l'échantillon est immergé pour une longue durée est due à notre avis à une quantité de cuivre insérée proportionnelle à la durée de trempage.

Bien que la voltammétrie cyclique a donné un bon signe de réduction du cuivre, ceci demeure toujours insuffisant pour affirmer l'existence du cuivre métallique au sein de la matrice du polypyrrole. Il est donc nécessaire de passer à une caractérisation plus puissante en se servant du MEB et du DRX.

IV-5-2 Caractérisation morphologique par MEB

Un échantillon a été préparé par trempage pendant 50 minutes et caractérisé ensuite par une analyse MEB. L'image obtenue est présentée à la figure 13.

A première vue, la morphologie semble similaire à celle des échantillons préparés par électrodéposition directe du cuivre. L'image révèle clairement la présence des cristaux de cuivre de taille presque identique répartis sur toute la surface du matériau. A vrai dire, l'image ne nous permet pas d'avancer systématiquement qu'il y a une insertion du cuivre au cœur du film polymérique. Il nous paraît indispensable de recourir à une analyse d'une coupe transversale (tranche) du matériau pour confirmer l'insertion des particules de cuivre à l'intérieur de la matrice de polypyrrole.

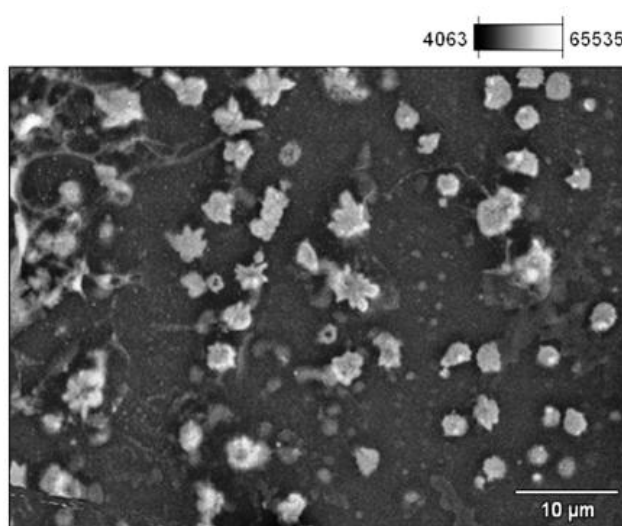


Figure 13 : Images MEB du composite Si/PPy-Cu après électroréduction des ions Cu^{2+} insérés dans PPy après un trempage de 50 mn.

IV-5-3 Analyse d'une coupe transversale des matériaux

Nous avons procédé à la caractérisation de nos matériaux en coupes transversales par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images qui correspondent à des durées de trempage de 20, 30 et 50 minutes sont illustrées à la figure 14. L'examen en coupe de ces échantillons montre des sections de silicium et de polypyrrole séparables pour les trois échantillons. Ces images présentent clairement la distribution des particules métalliques de cuivre (Cu) dans les films de PPy. Il apparaît que les particules de Cu sont incorporées à différentes profondeurs dans le polymère et que le nombre des particules insérées diffère d'un échantillon à un autre. Apparemment, le cuivre incorporé pendant 50 minutes est plus prononcé dans le film de PPy (figure 14 C).

Les spectres EDX associés aux images MEB en coupe des échantillons ont été aussi présentés dans le but de confirmer l'existence du cuivre (figure 15). Le pic caractéristique du cuivre est bien clair sur ces spectres.

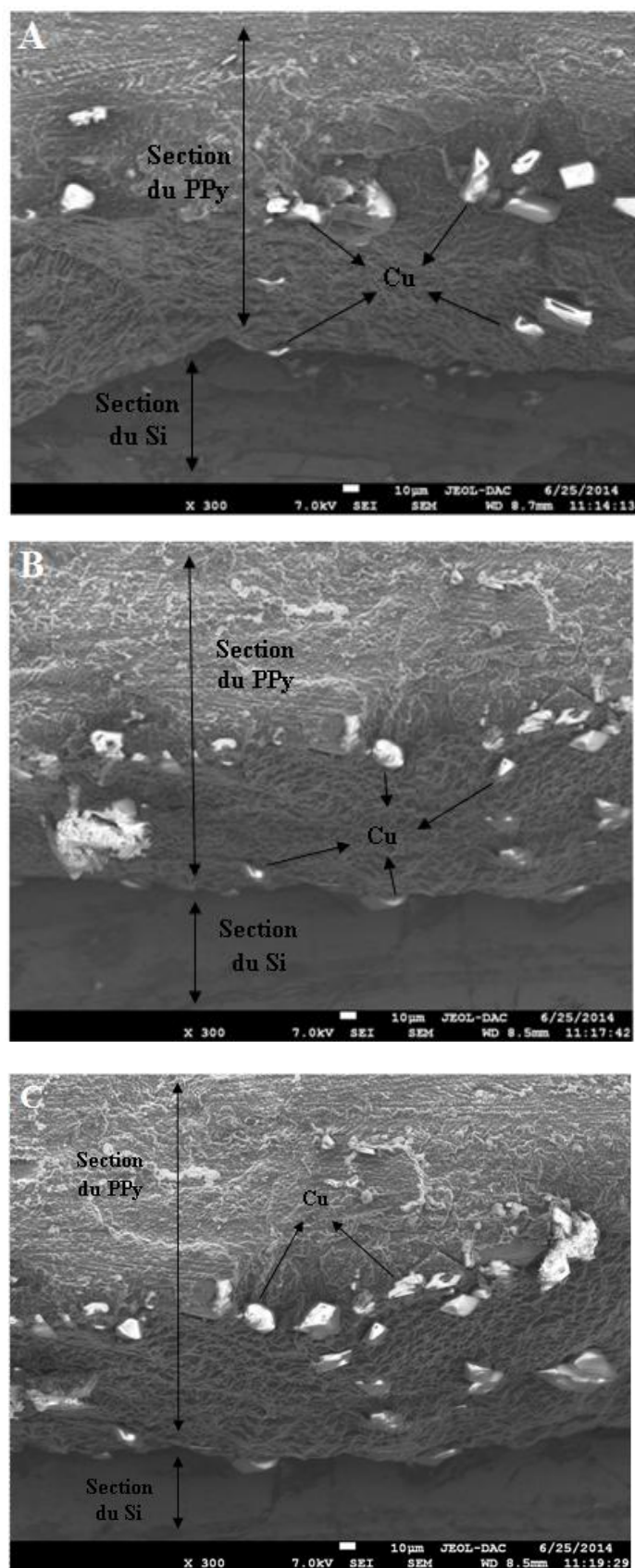


Figure 14 : Images MEB en coupe des composites Si/PPy-Cu après électroréduction des Cu^{2+} insérés. Temps d'immersion: (A) 20 mn, (B) 30 mn et (C) 50 mn.

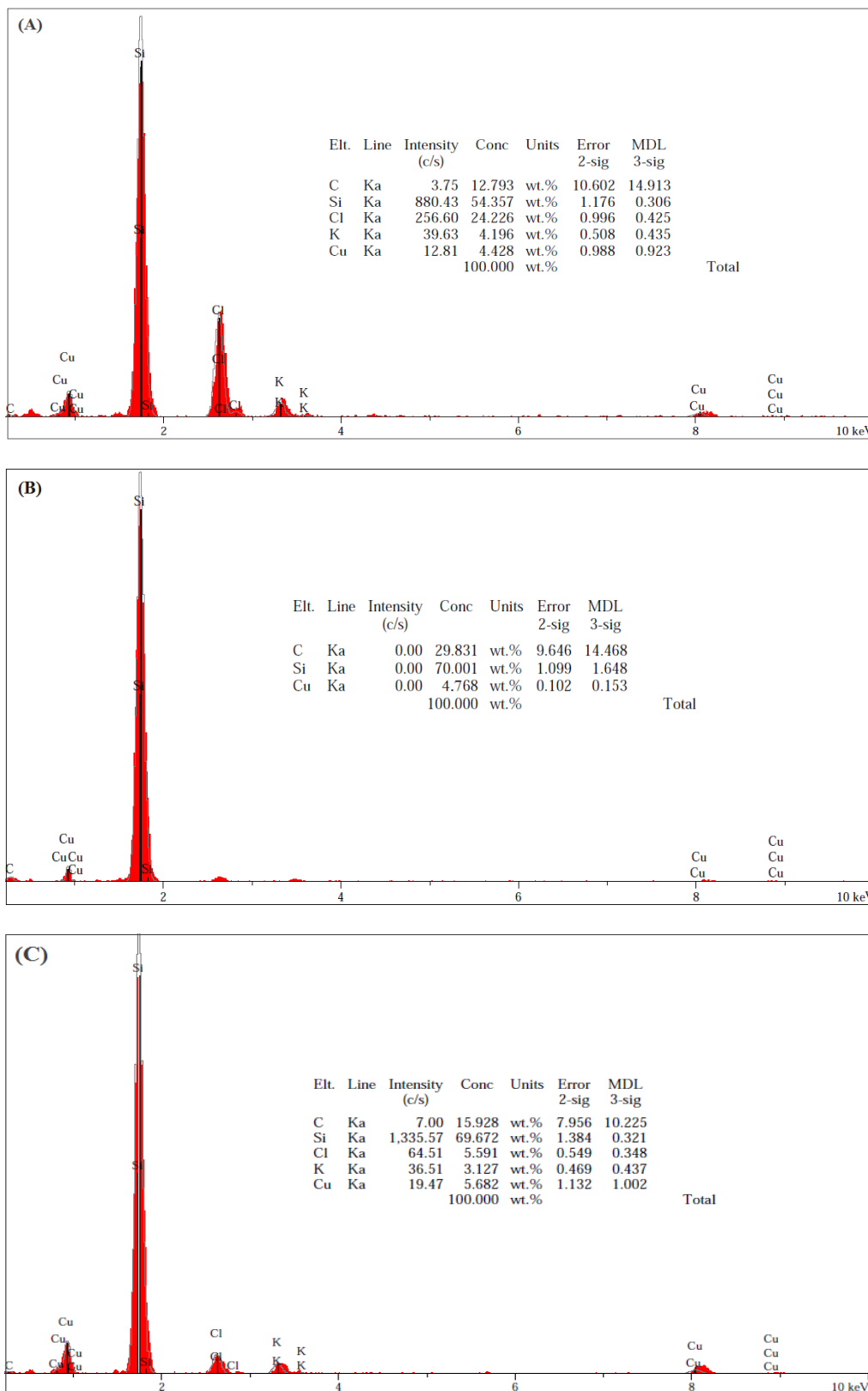


Figure 15: Spectres EDX associés aux images MEB en coupe des composites Si/PPy-Cu après électroréduction des Cu^{2+} insérés. Temps d'immersion: (A) 20 mn, (B) 30 mn et (C) 50mn.

IV-5-4 Caractérisation structurale par DRX

La figure 16 présente le spectre DRX obtenu pour le composite Si/PPy-Cu élaboré par réduction électrochimique de Cu^{2+} insérés dans le film PPy après trempage de 50 minutes. Contrairement à la première méthode d'électrodéposition directe où le cuivre se cristallise selon deux directions (111) et (200), le spectre montre un seul pic caractéristique de cuivre métallique situé à 43.2° de structure cubique face centrée (Cu_{cfc}) et d'une seule orientation préférentielle (111). Les autres pics sont attribués au substrat silicium. Dans la méthode de trempage, la proportion de grains orientés (200) décroît jusqu'à la disparition de l'orientation préférentielle. A notre égard, ceci n'est pas un phénomène de transition structurale mais seulement la quantité de cuivre insérée est infime selon cette orientation.

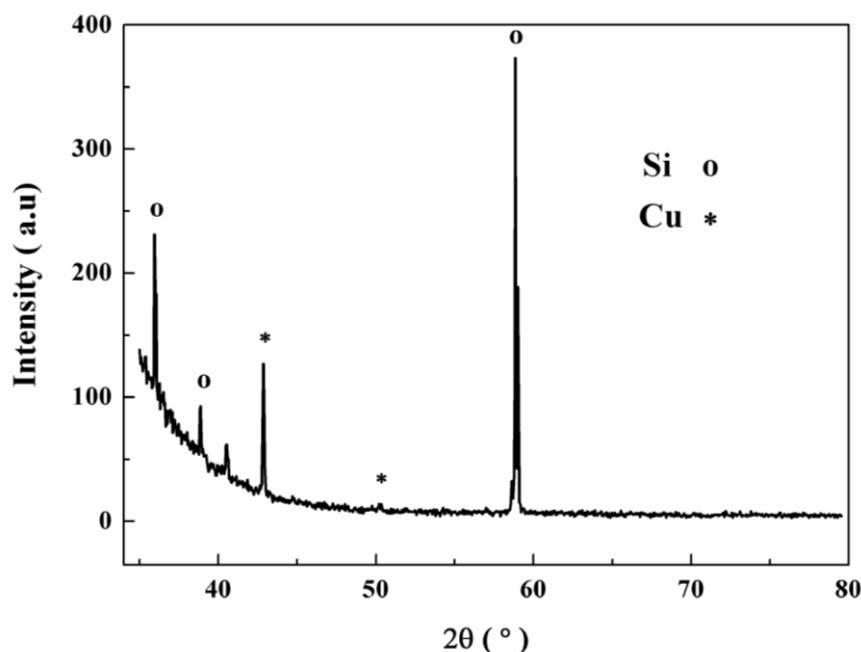


Figure 16 : Spectre de diffraction des rayons X du cuivre inséré dans le PPy après trempage de 50 mn.

IV-5-5 Mesures de la conductivité du composite Si/PPy-Cu

Toujours, dans le même contexte d'améliorer les propriétés électriques de notre matériau et après caractérisation par MEB de la coupe transversale qui était en faveur d'une insertion du cuivre dans le film de polymère sous forme de particules métalliques, des mesures de la

conductivité électrique des matériaux composites Si/PPy-Cu en fonction de la durée de trempage ont été effectuées. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 2.

Tableau 2 : Conductivité du PPy avant et après insertion de Cu en volume du PPy.

Temps de trempage (mn)	0	5	20	50
Conductivité (S/cm)	189.32	230.9	286.3	341.7

Les valeurs indiquent que la conductivité du matériau final augmente avec le temps d'immersion de l'électrode dans la solution de cuivre. En observant attentivement ces valeurs, on s'aperçoit que l'amélioration de la conductivité est significative par rapport à la méthode d'électrodéposition directe du cuivre (la meilleure valeur étant de 224.50 S/cm). Ce résultat est parfaitement en accord avec la littérature, car l'insertion des métaux conducteurs confère généralement au polypyrrole une meilleure conductivité électrique [27, 28]. Alors, dans le cas du cuivre, la conductivité du matériau est améliorée car l'existence des particules métalliques facilite le déplacement des électrons au sein de la chaîne polymérique par le biais des liaisons conjuguées [29, 30]. D'autre part, l'insertion de ces particules peut jouer en faveur d'une augmentation de la surface spécifique qui conduit aussi à un saut d'électrons plus libre.

IV-6 CARACTERISATION DES MATERIAUX COMPOSITES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

La figure 17 regroupe les spectres Raman des matériaux à savoir : le silicium modifié par un film de polypyrrole (courbe a), le cuivre déposé directement sur le film de polymère (courbe b) et le cuivre inséré par trempage (courbe c). La comparaison de ces spectres montre clairement une modification de l'intensité des pics. En effet, une nette augmentation des intensités a été observée après dépôt du cuivre par rapport au film de polymère (Si/PPy). Cette augmentation est beaucoup plus prononcée si le cuivre est inséré par trempage. Bien que ces spectres révèlent que le dépôt du cuivre affecte la structure chimique du polypyrrole, il est difficile d'expliquer d'avantage quelle est la nature d'influence des particules de cuivre sur les liaisons de la chaîne polymérique. Par ailleurs, dans la littérature, quelques investigations se rapportent à l'étude de la conductivité du polypyrrole [30, 31]. Dans ces investigations, les auteurs suggèrent que l'augmentation des intensités des pics Raman est liée à l'augmentation de la conductivité après traitement au moyen du cuivre.

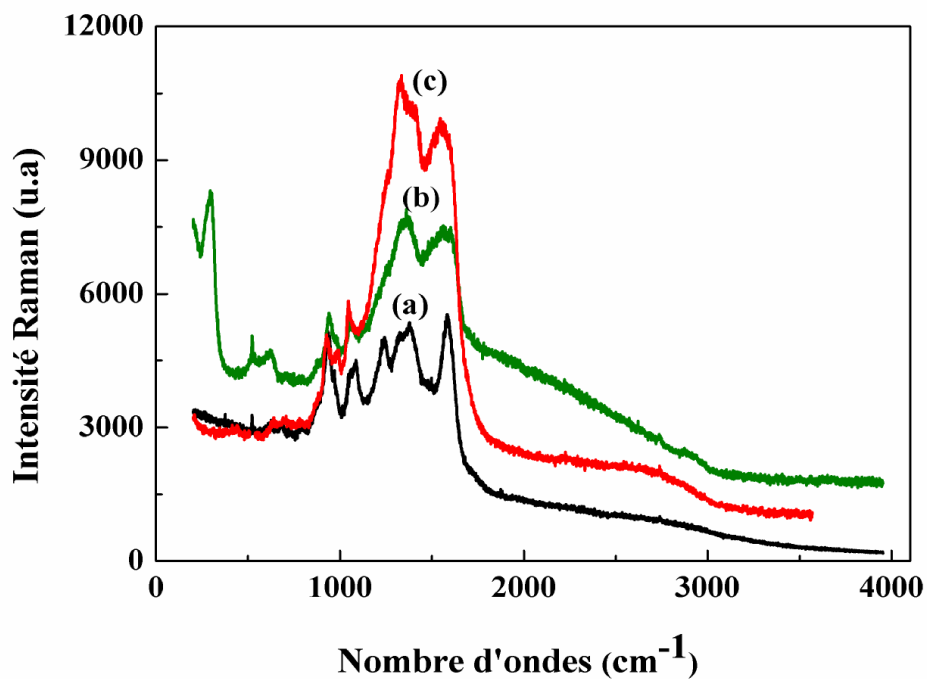


Figure 17 : Spectres Raman de : (a) Si/PPy préparé galvanostatiquement ($i = 0.3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $Q=90 \text{ mC.cm}^{-2}$), (b) le composite Si/PPy/Cu préparé par électrodéposition directe de Cu sur la surface de PPy à -1.2 V et (c) le composite Si/PPy-Cu préparé par insertion de Cu dans la matrice de PPy après trempage de 50 mn.

IV-7 CONCLUSION

Les résultats de ce chapitre montrent que la méthode d'insertion du cuivre est très prenante dans la modification de quelques propriétés de notre matériau composite et en particulier sa conductivité électrique. Nous avons constaté que la production de particules de cuivre à la surface du polypyrrole par électrodéposition directe ne contribue pas significativement à la conductivité totale du matériau. Par contre, la méthode de trempage peut donner une meilleure conductivité. Dans cette méthode, la diffusion des particules de cuivre dans la chaîne de polypyrrole est fonction du temps d'immersion de l'électrode modifiée dans la solution de sel de cuivre. Plus le temps d'immersion est long, plus la quantité de cuivre incorporée est importante. Selon les analyses Raman, la présence de cuivre dans la chaîne de polypyrrole peut affecter réellement la structure du polypyrrole.

REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES

- [1] W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, *J. Electrochem. Society*, 154 (2007) D339.
- [2] G. Oskam, P. M. Vereecken, P. C. Searson, *J. Electrochem. Society*, 146 (1999) 1436.
- [3] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2901.
- [4] M. Hacıismailoglu, M. Alper, *Surf. Coat. Tech.* 206 (2011) 1430.
- [5] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 385.
- [6] S-H. An, T-H. Lim, Y-H. Kim, S-E Bae, J-H. Yoon, C-W. J. Lee, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313–314 (2008) 339–342.
- [7] C. Ji, G. Oskam, P. C. Searson, *Surface Science*, 492 (2001) 115.
- [8] R. Cecchini, A. Fabrizi, C. Paternoster, Wei Zhang, G. Roventi, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3355.
- [9] V. Shaktawat, N. Jain, R. Saxena, N. S. Saxena, T. P. Sharma, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 9 (2007) 2130.
- [10] A. F. Ozdemir, S. G. Aydin, D. A. Aldemir, S. S. GURSOY, *Synth. Met.*, 161 (2011) 692.
- [11] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1985. P 242.
- [12] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2901.
- [13] A. N. Correia, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Electroanal. Chem.*, 488 (2000) 110.
- [14] A. Sahari, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, *Surface Review and Letters*, 12 (2005) 391.
- [15] A. Sahari, Z. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, *Nucleation, Surface Review and Letters*, 15 (2008) 717.
- [16] J. Y. Lee, T. C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1402.
- [17] R. M. Penner, L. S. Van Dyke, C. R. Martin, *Solid state ionic*, 32 (1989) 553.
- [18] B. Scharifker, G. Hills, *J. Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.

- [19] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [20] L-Z. Fan, J. Maier, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 937.
- [21] R. Paisal, R. Martínez, J. Padilla, A. J. F. Romero, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 6345.
- [22] M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, V. B. Patil, *Soft Nanoscience Letters*, 1 (2011) 6.
- [23] A. A. Diagne, thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2007).
- [24] I. Guesmi, thèse de Doctorat, Université Paris Sud – XI, (2012).
- [25] B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 689.
- [26] H. Benamrani, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas – Setif, (2012).
- [27] J. Rurau. C. Show-Chuen, S. Hsin-Wei, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2773.
- [28] Y. C. Liu, B. J. Hwang, *Thin solid films*, 339 (1999) 233.
- [29] P. Herrasti, A. I. Del Rio, J. Recio, *Electrochimica. Acta*, 52 (2007) 6496.
- [30] Y-C. Liu, B-J. Hwang, *Synth. Met.*, 113 (2000) 203.
- [31] D. S. Patil, S. A. Pawar, R. S. Devan, M. G. Gang, Y-R Ma, J. H. Kim, P. S. Patil, *Electrochim. Acta*, 105 (2013) 569.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans la première partie de ce travail, des dépôts de films de polypyrrole ont été réalisés sur des surfaces de silicium de type n par oxydation électrochimique (potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique) du monomère pyrrole en milieu acétonitrile.

La microscopie à force atomique (AFM) a montré que les morphologies des films de polypyrrole sont sensibles à la méthode de synthèse. Aux premiers stades de formation (films minces), les films obtenus par le mode galvanostatique montrent des structures toroïdales qui sont à notre connaissance pas trop investies dans la littérature. Ces films étaient moins rugueux que ceux préparés par les autres méthodes. Dans le mode potentiodynamique, les grains croissent en longueur avec une orientation régulière suivant des structures en forme d'haricots. En mode potentiostatique, le film de polypyrrole a une morphologie globulaire avec la même taille des grains.

L'analyse par spectroscopie Raman a donné des pics reproductibles pour les films issus des trois méthodes de préparation.

Les tests de décharge du polypyrrole ont montré que les films de polymère préparés à densité de courant appliquée présentent des propriétés capacitives beaucoup plus prometteuses.

Dans la seconde partie de ce travail, deux approches d'élaboration des composites polypyrrole-particules de cuivre ont été respectées. Dans la première, où le cuivre est déposé directement sur la surface de polypyrrole, les analyses MEB ont montré une dispersion normale des grains de cuivre sur la surface tout en respectant le temps de l'électrodéposition. Les valeurs de la conductivité des films réalisés par cette approche n'ont pas été grandement modifiées par rapport au film de polypyrrole individuel. En revanche, l'approche qui consiste à tremper les électrodes modifiées Si/PPy dans des solutions de cuivre est plus commode à insérer des particules métalliques au cœur de la chaîne de polypyrrole comme a été révélé par l'analyse MEB des coupes transversales des matériaux. Les mesures de la conductivité ont donné dans ce cas des améliorations significatives.

En perspective, les matériaux composites à base de polypyrrole contenant des particules de cuivre, étudiés dans ce travail, ayant des propriétés conductrices intéressantes, peuvent être explorés dans des applications futures telles que dans le domaine de la catalyse, de l'électronique et du stockage de l'énergie.

Résumé

Dans cette thèse, des matériaux composites Si/PPy-Cu ont été élaborés selon deux approches. Après étude de l'électrodéposition du polypyrrole sur une électrode de silicium dopé n par différentes méthodes électrochimiques, le cuivre a été déposé soit par électroréduction directe soit par immersion-réduction des cations de cuivre sous forme métallique dans le film de polymère. Ces matériaux ont été ensuite caractérisés par les techniques d'analyses électrochimiques, spectroscopiques, microscopiques et les mesures de conductivité.

Mots clés : *électrodéposition, polypyrrole, cuivre, matériaux composites.*

Abstract

In this thesis, composite materials Si/PPy-Cu have been synthesized according to two approaches. After electrodeposition of polypyrrole film on n-silicon electrode with different electrochemical methods, copper has been deposited by direct electroreduction or by immersion-reduction of copper cations at its metallic form in the polymer film. Obtained materials have been characterized by electrochemical, spectroscopic, microscopic methods and conductivity measurements.

Key words : *electrodeposition, polypyrrole, copper, composite materials.*

ملخص

في هذه الأطروحة، تم تحضير مواد مركبة من البوليمر تحتوي على جزيئات النحاس. بعد وضع البوليبيرول فوق الكترود السيليكون بطرق كهروكيميائية مختلفة، تم وضع النحاس بإتباع طريقتين مختلفتين: الأولى عبارة عن إرجاع كهروكيميائي مباشر و الثانية تتمثل في غمس- إرجاع لأيونات النحاس في المبلمر على شكل جزيئات معدنية. هذه المواد تم تحليلها و تشخيصها بالطرق الكهروكيميائية، الطيفية، المجهرية و الناقلية.

كلمات مفتاحية : إرجاع كهروكيميائي، البوليبيرول، النحاس، مواد مركبة.