

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : **Génie Electrochimique**

Par

Melle : Leila LAMIRI

THEME

**Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films
de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation
d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne)**

Soutenu le : 14 / 06 / 2011 devant le jury composé de :

Pr. A. ZOUAOUI	Professeur (U. F. A. Sétif)	Président
Pr. B. NESSARK	Professeur (U. F. A. Sétif)	Rapporteur
Dr. F. NAAMOUNE	Professeur (U. F. A. Sétif)	Examineur
Dr. F. BENGHANEM	Maître de Conférences (U. F. A. Sétif)	Examineur

REMERCIEMENTS

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

Mes vifs remerciements vont également au Professeur Belkacem NESSARK pour m'avoir confié ce sujet et dirigé ces travaux, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils précieux, son apport scientifique et la confiance totale qu'il m'a accordée durant ces années.

Je suis très honoré par la présence, dans le jury, de Monsieur A. ZOUAOUI, Professeur à l'Université de Sétif, je le remercie d'avoir présidé le jury cette thèse.

Je remercie également Monsieur F. NAAMOUNE, Professeur, d'avoir accepté de participer et de juger ce travail, qu'il trouve ici mes vifs remerciements pour avoir bien voulu mobiliser de son temps et de ses compétences pour juger ce travail et participer au jury de ce mémoire

Mes remerciements vont également à Melle F. BENGHANAM, Maître de Conférences, qu'elle trouve ici ma respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu mobiliser de son temps et de ses compétences pour juger ce travail et participer au jury de ce mémoire.

Je tiens aussi à présent mes sincères remerciements à monsieur F.HABELHAMAS pour ses précieux conseils et son aide dans la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les collègues du laboratoire, le personnel administratif, technique, pour leur soutien moral, et à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidé de près ou loin à accomplir ce travail.

A mes chers parents

A mon frère et mes sœurs

A toute ma famille

TABLE DES MATIÈRES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>Chapitre I</u>	
<u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
D) Généralités sur les polymères organiques conducteurs	3
I.1) les grandes familles des polymères organiques conducteurs	3
I.2) Structure des polymères conducteurs	4
I.2.1) Structure chimique	4
I.2.2)) Structure électronique	4
I.3) Le dopage des polymères organiques conducteurs conjugués	5
I.3.1) Théorie des bandes	6
I.3.2) Conduction et mobilité	7
II) Les hétérocycles pentagonaux	8
II.1) Composés hétérocycliques	8
II.2) L'importance des composés hétérocycliques	8
II.2.1) Le pyrrole	9
II.2.1.1) Aperçu générale sur le pyrrole et ses propriétés	9
II.2.1.2) Les différentes modes de synthèse de polypyrrole	10
II.2.2) le Thiophène	11
II.2.2.1) Structure chimique et solubilité	12
II.2.2.2) Synthèse du polythiophène	12
II.2.3) Le furanne	13
II.2.3.1) Propriétés structurales de furanne	13
II.2.3.2) Source des composes furanniques	14
III) Mécanisme général d'électropolymérisation	14
III.1) Définition	14
III.2) Mécanisme d'électropolymérisation	15
III.3) La copolymérisation	16
VI) Applications des polymères conducteurs	18

VI.1) Batteries et piles	19
VI. 2) En électrocatalyse	19
VI. 3) En électronique	20
VI. 4) Cellules photovoltaïques	20
VI. 5) Inhibiteur de corrosion	21
VI. 6) Blindage électromagnétique	21
VI. 7) Les condensateurs	21

Chapitre II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

I) produit chimique	22
I.1) Solvants et électrolyte support	22
I.2) Les réactifs	22
II) cellule de mesure et électrodes	23
III) Techniques expérimentales utilisées	23
III.1) Voltampérométrie cyclique (VC)	23
III.1.1) Principe	23
III.1.2) Avantages de la voltampérométrie	25
III.2) Spectroscopie d'impédance (SIE)	25
III.2.1) Principe	25
III.2.2) Avantages de la méthode	28
III.3) Spectroscopie UV-visible	28
III.3.1) Principe	29
III.3.2) Utilisation de la spectroscopie UV-visible	29

Chapitre III

SYNTHESE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE COPOLYMERES OBTENUS A PARTIR D'HETEROCYCLES

PENTAGONAUX

1) <u>Copolymérisation de bithiophène avec le méthyle-2 furanne</u>	31
1.1) Etude du comportement électrochimique du bithiophène: effet de l'ajout du méthyle-2 furanne	31
1.1.1 Voltampérométrie cyclique des monomères	31

1.1.1 a) Etude du bithiophène sur le platine	31
1.1.1.b) Effet de la concentration du MF sur le comportement électrochimique de 2T	32
1.1.1.c) Electrocopolymérisation du bithiophène + méthyle-2 furanne	33
1.1.1.d) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance	35
1.1.1.e) Caractérisation par spectroscopie UV- visible	36
1.1) Etude du comportement électrochimique du méthyle-2 furanne: effet de l'ajout du bithiophène	37
1.2.1 Voltampérométrie cyclique des monomères	37
1.2.1 a) Etude du méthyle-2 furanne sur le platine	37
1.2.1.b) Effet de la concentration de 2T sur le comportement électrochimique de MF	38
1.2.1.c) Electrocopolymérisation du méthyle-2 furanne ($10^{-2} M$) + bithiophène ($10^{-2} M$)	39
1.2.1.d) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance	41
2) Copolymérisation du pyrrole avec le méthyle-2 furanne	42
2.1) Comportement électrochimique du pyrrole – Effet d'ajout de méthyle-2 Furanne	42
2.1.1) Voltampérométrie cyclique des monomères	42
2.1.1 a) Etude du pyrrole sur le platine	42
2.1.1.b) Effet de la concentration de MF sur le comportement électrochimique de Py	43
2.1.1.c) Electrocopolymérisation du pyrrole + méthyle-2 furanne ($10^{-2} M$)	44
2.1.1.d) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance	46
2.2) Etude du comportement électrochimique du méthyle-2 furanne effet de l'ajout du pyrrole	47
2.2.1 Voltampérométrie cyclique des monomères	47
2.2.1 a) Effet de la concentration de Py sur le comportement électrochimique de MF	47
2.2.1.b) Electrocopolymérisation du méthyle-2 furanne + pyrrole ($10^{-2} M$)	48
2.2.1.c) Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance	50
3) Copolymérisation de bithiophène avec le pyrrole	50
3.1) Etude du comportement électrochimique du bithiophène - effet d'ajout du pyrrole	51
3.1.1 Voltampérométrie cyclique des monomères	51
3.1.1 a) Effet de la concentration de Py sur le comportement électrochimique de 2T	51
3.1.1.b) Electrocopolymérisation du bithiophène ($10^{-2} M$) + pyrrole ($10^{-2} M$)	51
3.1.1.c) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance	53

3.2) Etude du comportement électrochimique du pyrrole - effet d'ajout du bithiophène	54
3.2.1) Voltampérométrie cyclique des monomères	54
3.2.1 a) <i>Effet de la concentration de Py sur le comportement électrochimique de 2T</i>	54
3.2.1.b) <i>Electrocopolymérisation du pyrrole ($10^{-2}M$) + bithiophène ($10^{-2}M$)</i>	55
3.1.1.c) <i>Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance</i>	57
CONCLUSION	58
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	59

INTRODUCTION

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir le champs d'applications électroniques et électrochimiques ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques [1-3], les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution), et l'optique non linéaire.

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés nous pouvons citer, le polyacétylène, le polythiophène, le polypyrrole, la polyaniline, etc. En vue de les tester dans de nouvelles applications, il est nécessaire de former des films de copolymères, issus de deux monomères différents comme par exemple, le bithiophène et le methyl-2 furanne ou le pyrrole. Les copolymères obtenus seront caractérisés par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et UV-visible.

Parmi les polymères organiques conducteurs, issus des hétérocycles pentagonaux, le polypyrrole et le polythiophène sont les plus largement étudiée. Ces polymères sont synthésés par électro-oxydation des monomères correspondant. Bien que des travaux théoriques ont été rapportés sur le polypyrrole, le polythiohène et le polyfuranne [4,5]. Comparé aux autres polymères, les polyfurannes ont été les moins étudiés en raison des difficultés de leur synthèse, leur comportement électrochimique, spectroscopique, électronique a été très peu rapporté [6].

Le mémoire est divisé en trois chapitres: Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique des polymères organiques conducteurs conjugués, et plus particulièrement ceux obtenus à partir des hétérocycles pentagonaux le pyrrole, le thiophène et le furanne. Sont décrit les méthodes de synthèse chimique et électrochimique, le mécanisme d'électro polymérisation et leurs applications.

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes et techniques expérimentales; électrochimiques et spectroscopiques utilisées au cours de ce travail.

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, méthode d'impédance et par spectroscopie UV-visible sont présentés dans le troisième chapitre. Enfin le travail se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE I
Bibliographie Générale

I) Généralités sur les polymères organiques conducteurs

Le domaine des polymères conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. En effet, en 1977, Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa mettent en évidence les propriétés conductrices de films de poly(acétylène), dopé avec une quantité contrôlée d'accepteur d'électrons comme I_2 ou AsF_5 [7]. La compréhension des mécanismes de dopage et de la transition métal/isolant dans les polymères conducteurs ont ouvert la voie à de nombreux travaux et ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000 [8 - 10]. Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies [11, 12]. L'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

I.1) Les grandes familles des polymères organiques conducteurs

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs.

Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp) (Figure I.1). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions.

Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

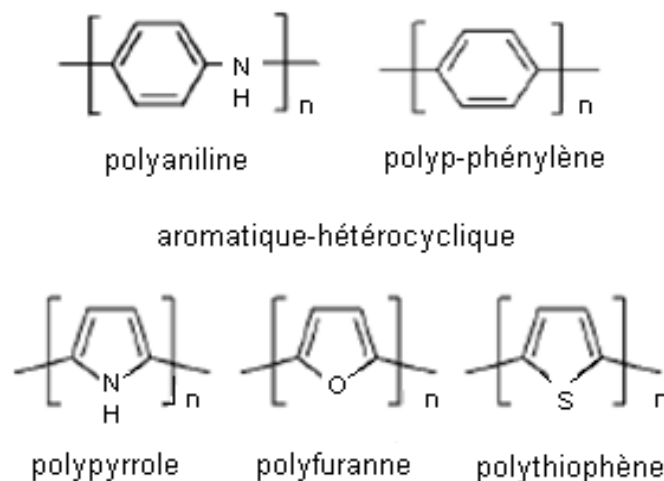


Figure I.1 : Structures chimiques de polymères conducteurs

I.2) Structure des polymères conducteurs

I.2.1) Structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons π). Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

I.2.2) Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [13]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de

la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Figure I.2) Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

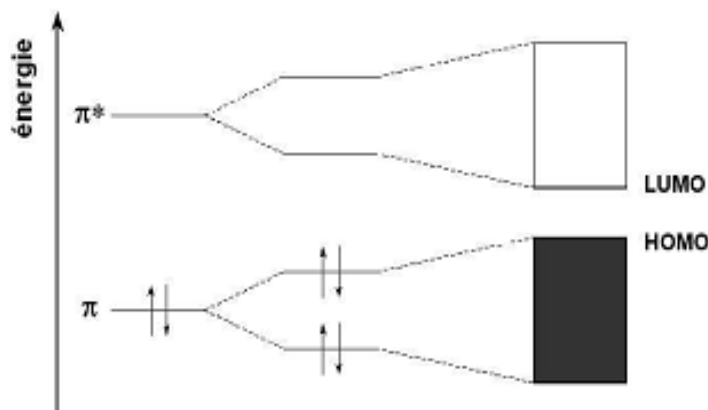


Figure I.2 : Structure de bandes des polymères conducteurs.

I.3) Le dopage des polymères organiques conducteurs conjugués

Les polymères conjugués sont des semi-conducteurs. Cependant, ils peuvent être rendus conducteurs par l'introduction de charges sur leur chaîne, c'est-à-dire en modifiant le système d'électrons π . Ce processus est appelé dopage par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques.

Les techniques de dopage sont diverses : chimique, électronique ou électrochimique. On distingue généralement deux méthodes, le dopage acido-basique et les réactions d'oxydoréduction. Les composés chimiques utilisés comme dopants sont très divers suivant les applications visées et les polymères concernés.

Cependant, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les mécanismes de transition (métal/isolant) ne sont pas totalement compris [14].

I.3.1) Théorie des bandes

La liaison métallique n'est pas localisée. En effet, les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais circulent plutôt autour des atomes ioniques, dans une "mer d'électrons". C'est le modèle de l'électron libre.

Plusieurs théories permettent d'expliquer ce comportement des électrons. La plus importante est la théorie des bandes, car elle explique certains comportements au niveau de la conductivité des métaux. On considère que les atomes forment des liaisons entre eux, créant ainsi des orbitales moléculaires. Ici ces liaisons sont toutes semblables, mais elles doivent quand même posséder une énergie différente de l'autre. On forme ainsi un nombre infini d'orbitales moléculaires d'énergie proche.

Sur un diagramme d'énergie, on observe alors une succession de niveaux d'énergie très proches, sous forme de bande. On comprend alors que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour passer d'une orbitale à une autre. Il est possible que deux bandes se recouvrent.

Les niveaux d'énergie dans ces bandes ne sont pas séparés uniformément, leur densité d'état, c'est-à-dire le nombre de niveaux d'énergie dans une région de la bande, est plus élevé au centre et décroît jusqu'aux extrémités de la bande, elle est nulle entre les bandes.

La conductivité des matériaux dépend aussi de ces bandes. On appelle la bande de valence la dernière bande contenant des électrons, la bande interdite l'espace entre les bandes et la bande de conduction, la première bande inoccupée.

Pour pouvoir intervenir dans le phénomène de conductivité électrique ou thermique, un électron doit être excité, c'est-à-dire occuper une orbitale de plus haut niveau.

Ainsi la bande interdite représente l'énergie nécessaire pour pouvoir exciter les électrons, et donc la conductivité du matériau, un matériau possédant une bande interdite importante sera isolant tandis qu'avec une bande interdite faible, le matériau est dit semi-conducteur (il ne laisse passer l'électricité qu'à partir d'une certaine intensité). Un matériau sans bande interdite, donc avec les bandes se recouvrant, est conducteur.

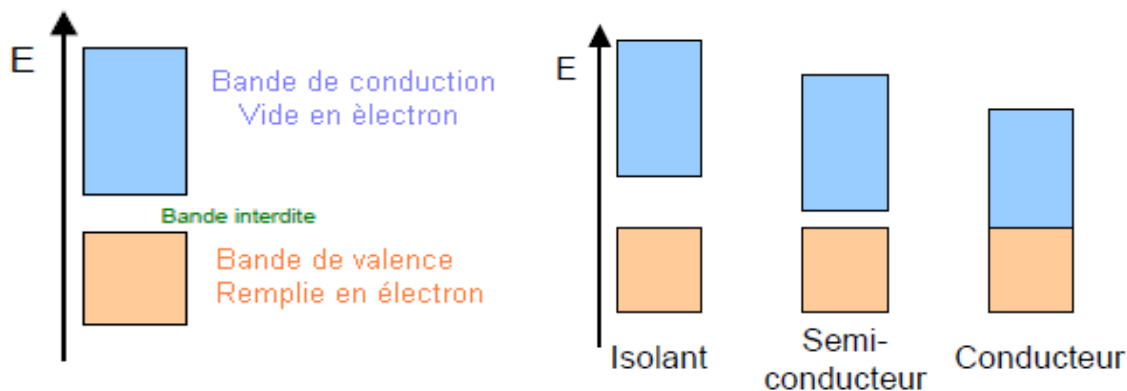


Figure I.3 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur

I.3.2) Conduction et mobilité

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semi-conducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait ensuite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci. Or, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semi-conducteurs classiques. Elles sont comprises entre 10^{-1} et 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, en comparaison aux valeurs pour les semi-conducteurs classiques comprises entre 10^3 et 10^6 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique.

Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-11} S cm^{-1} à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée), en revanche, les polymères dopés ne sont généralement pas ceux possédant les meilleures mobilités car les dopants ont tendance à éloigner les chaînes macromoléculaires et à introduire du désordre. Malgré cela, les conductivités atteintes grâce au dopage sont généralement de plusieurs centaines de S cm^{-1} .

La figure I.4 situe la conductivité des polymères organiques.

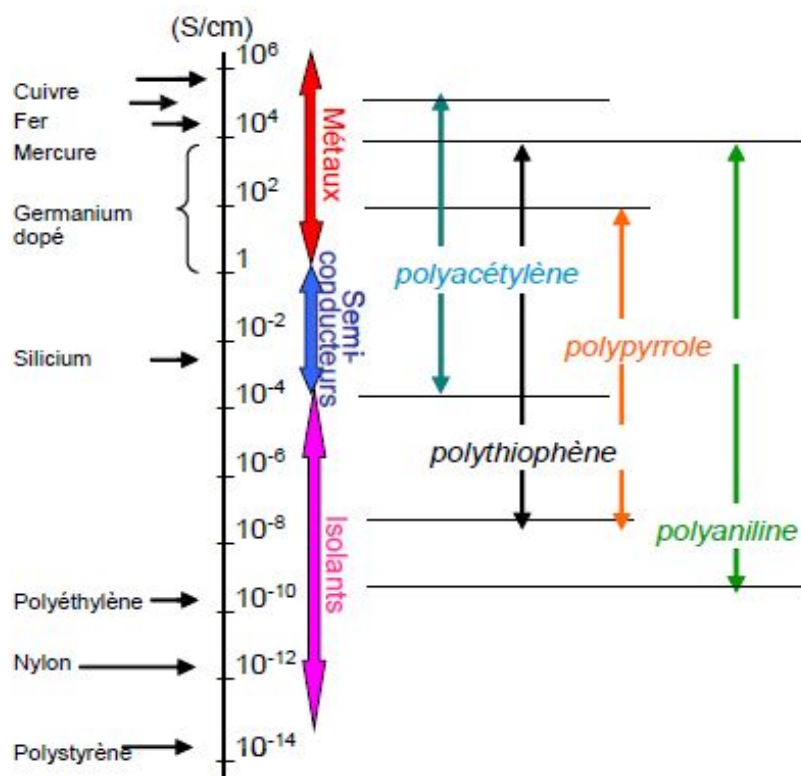


Figure I.4: Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [15].

II) Les hétérocycles pentagonaux

II.1) Composés hétérocycliques

Un hétérocycle est un composé organique comportant un ou plusieurs atomes autre que du carbone (hétéroatome).

Un composé hétérocyclique est un composé dont la molécule contient un ou plusieurs hétéroatomes. Les hétéroatomes les plus courants sont l'oxygène, l'azote et le soufre, où les hétérocycles les plus stables sont comme pour les cycles carbonés ceux qui comportent cinq ou six atomes (pyrrole, thiophène, furanne) [16].

II.2) L'importance des composés hétérocycliques

L'importance des hétérocycles ressort de la richesse, et de la variété des composés de ce type existant à l'état naturel ou qui sont fabriqués dans l'industrie des colorants ou des

produit pharmaceutiques, beaucoup d'entre eux ont un rôle physiologique important dans les végétaux et les animaux.

Les principaux hétérocycles pentagonaux sont insaturés. Il existe une grande diversité, dont les composées suivantes offrent un exemple (un hétéroatome) [17].

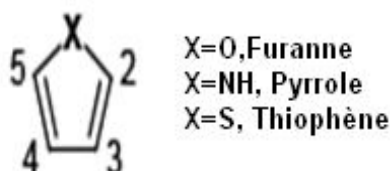


Figure I.5 : Hétérocycles pentagonaux.

II.2.1.) Le Pyrrole

II.2.1.1) Aperçu générale sur le pyrrole et ses propriétés

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire pour un pyrrole est C_4H_5N , l'énergie de résonance est de 24 Kcal/mol, le pyrrole fut isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1934 par RENGE, purifié et analysé quelque temps après par ANDERSON, puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, ainsi que la formation d'un trimère, tripyrrole en milieu acide [18].

Le pyrrole fait partis des simples hétérocycliques pentagonaux tel que le furanne et le thiophène, il manifeste des propriétés aromatiques importantes [19]. Il possède à la fois un caractère basique (doublet sur l'azote) et acide (l'habilité de l'hydrogène), mais il se comporte comme une base très faible en perdant son aromaticité.

Comme tout polymère conducteur électronique (PCE), le polypyrrole (PPy) est un semi conducteur constitué de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons (figure I.6). Le recouvrement des orbitales π de chaque monomère entraîne la formation d'une super orbitale où les charges peuvent circuler dans la chaîne et ainsi assurer sa conductivité, qui peut atteindre celle des métaux entre 10^{-2} et $10^2 \Omega^{-1}.cm^{-1}$, cependant cette conductivité n'apparaît que lorsque des dopants, espèces chimiques, sont insérés dans le PPy, ces derniers induisent un excédant ou un défaut de charge sur la chaîne.

Ainsi le PPy est conducteur à l'état oxydé où il est dopé et isolant à l'état neutre où il est dédopé. Sa neutralité est assurée par la présence de contre-anions ou d'anions dopants.

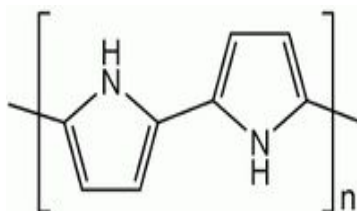


Figure I.6 : La structure de polybipyrrole

II.2.1.2) Les différents modes de synthèse de polypyrrole

Le polypyrrole s'obtient grâce à l'action des acides ou des oxydants (chimiques ou électrochimiques) ou par des traitements thermiques sur le monomère pyrrole. En particulier, les produits obtenus par oxydation du pyrrole sont connus depuis plus d'un siècle [20], mais ces travaux ont conduit à des oligomères de bas poids moléculaires. Le polypyrrole a été présenté en 1968 par Dal'Olio et ses collaborateurs [21] qui décrivent la préparation par synthèse électrochimique de films fragiles, mais conducteurs.

Cependant les polymères conducteurs intrinsèques, n'ont connu de véritable développement que dans les années 70.

Les principales études ont d'abord porté sur la polymérisation par voie électrochimique [22], permettant d'obtenir des films minces. La voie chimique, simple à mettre en œuvre, est maintenant généralement préférée, elle conduit à un polymère sous forme de poudres, de dispersions colloïdales, ou de dépôts sur différents substrats.

La synthèse du polypyrrole par oxydation électrochimique des monomères de pyrrole conduit à la formation d'un film électroactif sur la surface de l'électrode. Ce film de polymère peut être réversiblement cyclés entre un état oxydé (forme conductrice) et un état réduit (forme isolante) figure I.7.

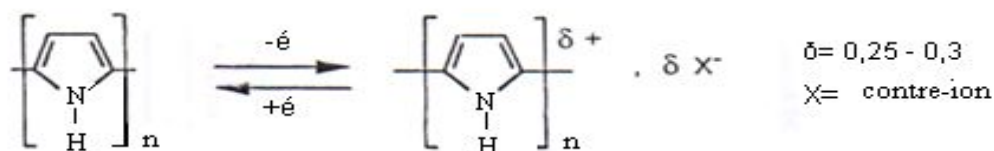


Figure I.7 : Mécanisme redox du polypyrrole

Plusieurs mécanismes ont été proposés et diffèrent par leur étape d'initiation qui peut être soit un transfert d'électrons, soit de protons ou encore la formation d'un radical [23].

De plus, d'autres facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la température et le pH, peuvent avoir une influence sur le mécanisme de la réaction d'électropolymérisation du pyrrole. Le mécanisme le plus probable et le plus fréquemment rencontré dans la littérature est le mécanisme de Diaz [24].

Selon le mécanisme proposé par l'équipe d'A. F. Diaz [24], le monomère de pyrrole est d'abord oxydé à la surface de l'électrode en un radical cation. Le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de deux ions hydrogènes, va conduire au dimère du pyrrole. Ensuite, celui-ci va s'oxyder selon le même principe, entraînant l'élongation de la chaîne oligomérique de polypyrrole jusqu'à ce qu'elle atteigne une taille critique, devienne insoluble et précipite sur la surface de l'électrode sous forme d'un film. Cette technique d'élaboration du polypyrrole par électropolymérisation permet de contrôler l'épaisseur du polymère qui est fonction de la charge et du temps de polymérisation appliqués.

II.2.2) Le Thiophène

Les polymères à base de thiophène sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés comme matériaux π -conjugués. Les travaux sur le thiophène et ses dérivés représentent une part importante des recherches sur les polymères conducteurs. Les études portant sur ces composés en tant que polymères conducteurs ont commencées au début des années 80 [25]. En 1986, Elsenbaumer et al. Rendent le polythiophène soluble [26], ce qui en fait le premier polymère conjugué hétérocyclique soluble et donc pouvant être mis en forme. Cette étape, décisive pour les applications technologiques, fut suivie en 1988 par l'utilisation de ce polymère dans la fabrication du premier véritable transistor à effet de champ à base de matériaux organiques [27]. Depuis, le polythiophène fait l'objet de nombreuses publications

et les dispositifs utilisant ce polymère dans le domaine de l'optoélectronique ne cessent de s'améliorer [28-30].

II.2.2.1) Structure chimique et solubilité

Le polythiophène fait partie de la famille des polymères conducteurs hétérocycliques, c'est-à-dire qu'un atome différent de l'atome de carbone est présent dans son

Cycle. Il s'agit d'un atome de soufre (Figure I.8), son énergie de résonance est de 32 Kcal/mol. Sa structure chimique lui confère des propriétés intéressantes en termes de stabilité et de résistance à la chaleur.

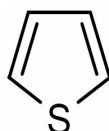


Figure I.8 : Structure du thiophène

II.2.2.2) Synthèse du polythiophène

La synthèse chimique du polythiophène a été reportée pour la première fois au début des années 80 par les groupes de Yamamoto et al. [31] et Lin et coll. [32].

L'inconvénient majeur de ce polymère est sa faible solubilité. Pour faire face à ce problème, des chaînes alkyles ont été introduites en position 3 du cycle. Ces chaînes apportent de la solubilité ce qui permet d'augmenter la longueur de chaîne du polymère. Les premiers polyalkylthiophènes solubles reportés datent de 1985. On peut citer entre autres les travaux d'Elsenbaumer et al. [33,34] de Kaeriyama et coll. [35,36] de Lemaire et Roncali [37,38]. En 1986, Sugimoto et al. [39], réalise la synthèse du polyhexylthiophène par oxydation chimique du 3-hexylthiophène en présence de chlorure ferrique.

II.2.3) Le Furanne

II.2.3.1) Propriétés structurales de furanne

Le furanne est un hétérocycle pentagonaux dont l'hétéroatome est l'oxygène, son énergie de résonance est de 16 Kcal/mol, elle est la plus faible que le pyrrole et thiophène ce qui explique sa faible stabilité chimique et sa sensibilité à la lumière.

Le furanne a une structure plane, le doublet libre d'électrons présent sur l'hétéroatome, peut entrer en conjugaison avec le noyau qui possède deux double liaisons (π). D'où une résonance entre les formes limites suivants :



Figure I.9 : Formes mésomères du furanne

Comparé aux autres hétérocycles, le furanne présente le plus fort caractère diénique et la plus faible aromaticité.

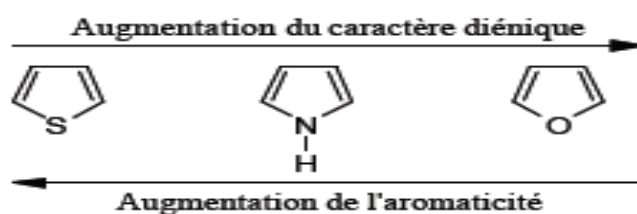


Figure I.10 : Caractères diéniques et aromatiques de différents hétérocycles

Ces propriétés chimiques sont intermédiaires entre celles d'un système aromatique hautement délocalisé, tel que le benzène et celle d'un diène cyclique. Il subit souvent les réactions d'addition aussi bien que les réactions de la substitution [40]. Les réactions de substitution comme la sulfonation, l'alkylation ou l'halogénéation se produisent de préférence

sur les carbones C2 et/ou C5. Cela suggère que la première forme mésomère soit prédominante [41].

II.2.3.2) Source des composés furanniques

La production industrielle du furfural a commencé dans les années 20 et s'élève actuellement à plusieurs centaines de milliers de tonnes annuelles. Du furfural dérivent de nombreux composés tels que l'alcool furfurylique. Ce dernier est l'un des dérivés le plus utilisé pour l'élaboration de résines techniques présentant une bonne résistance à la corrosion, à la chaleur et à la combustion [42,43].

Une grande variété des produits issus du furfural a été synthétisée pour être étudié comme monomères [44,45]. Leur polymérisation (principalement des polyadditions) donne des macromolécules portant l'hétérocycle comme substituant latéral.

III) Mécanisme général d'électropolymérisation

III.1) Définition

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat constitué par l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et un électrolyte support qui sera incorporé dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant.

Le processus de l'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat métallique et le monomère présent dans la solution, c'est le monomère chargé qui permet ensuite à la réaction de polymérisation de se produire.

Enfin, il faut prendre garde au fait que l'électropolymérisation est un procédé très différent de l'électrophorèse pour laquelle le polymère est présent dans la solution dès le début.

Dans la littérature, l'électropolymérisation est considérée comme une méthode d'obtention de films conducteurs électroniques cohésifs et adhérents [46]. La technique ne nous semble toutefois pas limitée aux films conducteurs électroniques, la conductivité pourrait en effet également être de nature ionique. Il nous paraît aussi possible de former par

électropolymérisation une couche couvrante et cohérente d'un dépôt peu ou pas conducteur mais dans ce cas, cette couche ne pourra pas croître.

La littérature précise encore que, pour qu'un tel procédé donne un revêtement continu sur le substrat, le polymère doit être insoluble dans l'électrolyte et que la réaction de polymérisation ne peut pas avoir lieu dans une direction perpendiculaire au substrat [46]. Cette dernière affirmation nous semble, une fois encore, assez limitative. Il est en effet possible d'imaginer un procédé dans lequel des molécules de polymères croîtraient sous forme colonnaire dans la direction perpendiculaire au substrat et supposer l'existence entre ces colonnes polymériques de forces qui donneraient une certaine cohérence au film, sans la moindre présence d'une quelconque porosité ouverte.

III. 2) Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme d'électropolymérisation, en particulier, l'étape d'initiation de mécanisme n'est pas encore complètement connue, et que le monomère est oxydé en un radical cation, pour les polymères conducteurs tel que le polypyrrole préparé électrochimiquement, le mécanisme d'électropolymérisation est décrit selon la figure I.11.

Diaz et al. ont suggéré que l'électropolymérisation de pyrrole se fait par couplage radical-radical [47,48] le dimère se forme après l'oxydation (de pyrrole se fait par couplage) du monomère sur l'électrode suivi par l'élimination de deux protons, comme le potentiel d'oxydation de dimère est plus faible que le potentiel d'oxydation de monomère, le dimère s'oxyde plus facilement que le monomère, le dimère s'oxyde à son tour en radical cation, et le prolongement de la chaîne est accompagné par l'addition de nouveaux cations de monomère aux oligomères chargés, ceci est suivi par une autre élimination de proton, ensuite les oligomères s'oxydent en radicaux cations jusqu'à ce que le polymère soit obtenu.

De plus, elle présente plusieurs avantages : aucun catalyseur n'est utilisé ; l'épaisseur de film est directement contrôlée par la charge déposée ; le polymère adhère directement sur l'électrode donnant notamment la possibilité d'effectuer des caractérisations in situ. Le mécanisme d'électrosynthèse généralement admis et proposé pour les hétérocycles est le suivant [49].

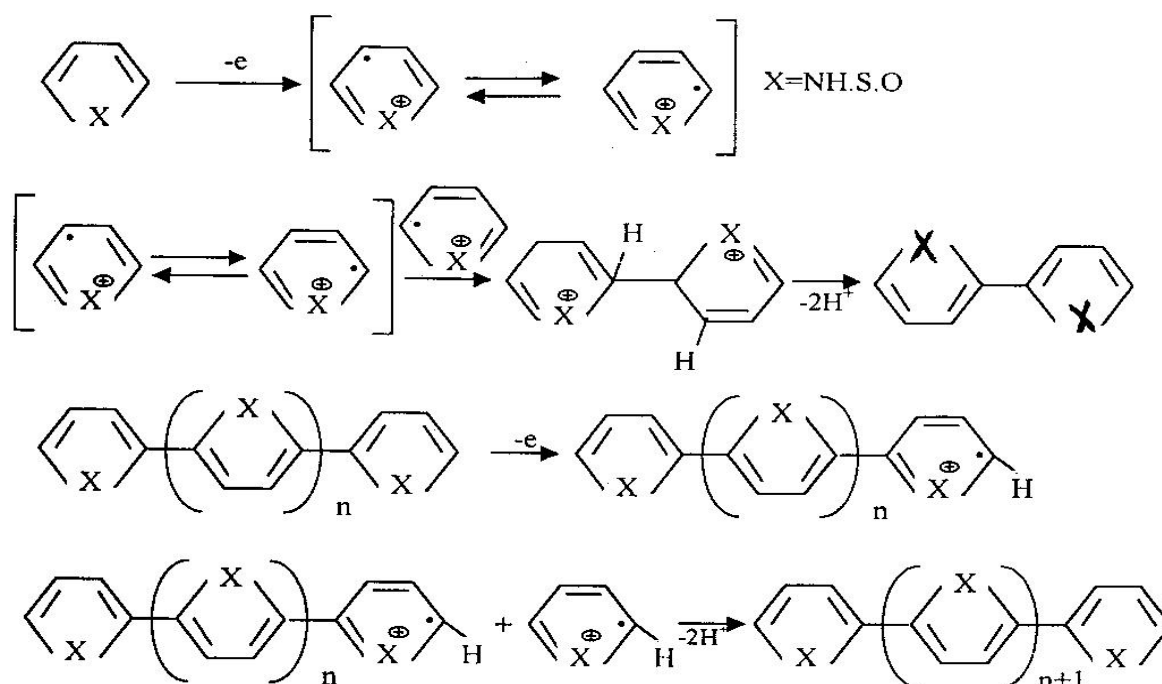


Figure I.11: Mécanisme d'électropolymérisation pour des hétérocycles pentagonaux :



Dans le cas des polymères très peu conducteurs, tels que le polyphénol ou le poly (o-phényldiamine), le polyfuranne [50], le phénomène d'électropolymérisation est rapidement stoppé, en raison du blocage de l'électrode, résultant de la formation de films isolant extrêmement fins, ne contenant que des quantités très faibles de molécules.

III.3) La copolymérisation

La synthèse de copolymères constitue un bon moyen pour moduler les propriétés (propriétés optiques, propriétés électrochimiques, mobilité des charges, stabilité chimique et thermique...), en jouant sur la nature des monomères, leur composition et la structure des polymères résultant (aléatoire, alterné, bloc...).

La synthèse des composés de polymère conducteur greffe et les copolymères de bloc se sont avérés des manières efficaces à compenser les certaines insuffisances de polymères conducteur aiment les propriétés mécaniques et physiques faibles.

La macromolécule est composée de la répétition d'un seul motif, ce qui résulte le plus souvent de la polymérisation d'un seul type de monomère, on parle d'homopolymères.

Si plusieurs motifs différents sont répétés, on parle de copolymères. On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant la manière dont les motifs monomères sont répartis dans les chaînes moléculaires:

- dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère statistique, où les différents motifs monomères se mélangent en fonction de la réactivité et de la concentration de ceux-ci. Les propriétés mécaniques sont alors moyennes.
- en revanche, dans un copolymère séquencé (l'anglicisme copolymère à blocs est parfois utilisé) ou un copolymère alterné, il peut y avoir combinaison des propriétés mécaniques.

La méthode de copolymérisation s'est avérée pour avoir les moyens une bonne commande de la concentration en métal dans la matrice de polymère et représente une bonne technique pour préparer électriquement un polymère conducteur contenant les complexes redox-actifs en métal, la copolymérisation est une méthode importante pour modifier les propriétés de différents homopolymères.

Des tentatives de synthèse de différents copolymères ont été faites à partir de composés hétérocycliques comme : pyrrole-thiophène et pyrrole-terthiophène en vue d'améliorer, la processabilité de la structure et les propriétés physico-chimiques. Cependant, seulement le travail rapporté, a été limité à la copolymérisation d'aniline-thiophène en raison de la grande différence entre les potentiels d'oxydation de deux types de monomères. Toutefois, bithiophène a été employé pour la copolymérisation au lieu du thiophène [51], bien que le thiophène soit plus conventionnel. Talu et coll. [52] ont peut synthétiser des copolymères à partir de l'aniline et des composés de thiophène en milieu (HClO_4) sur l'électrode en platine. Bidon et coll. [53] ont également obtenu des copolymères d'aniline-thiophène sur l'électrode de platine en utilisant (HBF_4) en milieu acide.

Jusqu'ici, la majeure partie de la recherche éditée sur la copolymérisation ont été conduite sur le pyrrole et l'aniline. Le dépôt de PANI et de PPy obtenu sur différent substrats a été développé

pour obtenir le composé de PANI-PPy [54 - 58]. Il a été signalé, que les dépôts de PANI-PPy sur des fibres de carbone peuvent être constitués en employant un processus électrochimique en une seule étape de synthèse [56, 57].

Récemment, lors d'une copolymérisation électrochimique du furanne et du thiophène a été réalisé avec succès dans une solution binaire composée le trifluorure-éthyle de bore et l'éther éthylique à potentiel constant. Les copolymères ont été étudiés avec la voltampérométrie cyclique, infrarouge, la spectroscopie in situ d'UV visible. Le spectroélectrochimie montre que les propriétés du copolymère sont intermédiaires entre les propriétés du polyfuranne et le polythiophène, cela implique que l'oxydation des deux monomères en même temps est possible et qu'en conséquence un copolymère composé alternativement d'unités de furanne et de thiophène peut être obtenu [59,60].

Une copolymérisation à des potentiels plus élevés et à des concentrations plus élevées de thiophène, montre que plus d'unités de thiophène sont incorporés au copolymère.

Les copolymères de furanne-thiophène obtenus montrent une stabilité de l'activité redox assez bonne dans ce mélange de solvants organiques [61]. Polyfuranne a un gap relativement large (2.35 eV) [60], comparé à celle du polythiophène (2 eV) [62], ou du polyacétylène (1.48 eV) [63].

VI) Applications des polymères organiques conducteurs

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes. Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semiconducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents dispositifs électroniques. Nous pouvons citer par exemple : les diodes électroluminescentes (Organic Light-Emitting Diodes) [64], les transistors à effet de champs (Organic Field-Effect Transistors) [65], les cellules photovoltaïques (Organic Solar Cells) [66,67], les lasers polymères [68, 69].

Les propriétés des polymères conjugués dopés sont mises à profit pour de multiples applications, étant donnée leur capacité à transporter les charges et à changer d'état d'oxydation. Les principales applications potentielles sont :

Les revêtements antistatiques, les batteries rechargeables [70], les condensateurs électrolytiques [71], les revêtements conducteurs [72,73], la lithographie [74], les revêtements anticorrosion [75], le blindage électromagnétique [76], les matériaux électrochromes [77], les détecteurs chimiques ou biologiques [78].

VI. 1) Batteries et piles

Dans le cas des batteries rechargeables, l'utilisation de lithium (Li) comme électrode dans l'électrolyte 2-méthyle(tetrahydrofuranne /THF/ 2-méthylfuranne / LiA_5F_6 , a montré que le lithium réagit avec tous les solvant aprotiques polaires qui ont des groupement fonctionnels tel que C-O, C-N, C-S, et que la présence d'un faible pourcentage (0.5% à 4%) de méthyle-2furanne dans l'électrolyte améliore positivement le nombre de cycles de vie des batterie rechargeables (Li-TiS_2). Cette amélioration résulte de la réactivité de méthyle-2furanne sur la surface de Li qui se réduit et se polymérise [79] pour former des espèces qui bloquent la réaction des autres espèces présentes en solution (saturation des espèces alcoxy et réduction de l'effet des traces d'eau qui contamine la surface de Li) aussi sa présence évite la destruction de solvant et de sel sur l'électrode (Li) [80,81].

VI. 2) En électrocatalyse

Les films de polymères électrogénères sont également utilisés pour améliorer la sélectivité des capteurs ampérométriques et réduire les interférences résultantes de la présence, dans le milieu d'analyse, de substances électroactives au potentiel de travail des capteurs. Une solution simple consiste à utiliser une membrane d'exclusion interne entre la couche sensible et l'électrode, ou externe entre la solution d'analyse et la couche sensible, ou une combinaison de ces deux types de membranes.

Ces membranes mettent en jeu des phénomènes d'exclusion stérique et ou de répulsion électrostatique. Ces membranes classiquement utilisée sont obtenues par électrodéposition de polypyrrole suroxydé [82].

VI. 3) En électronique

La révolution en électronique a commencée en 1960 par la fabrication de premier circuit intégré. Cette industrie est ensuite développée progressivement et a atteint une place préliminaire dans les équipements électroniques [83].

Le développement de ce type de transistors à effet de champ organique OFET [65], et plus généralement de l'électronique plastique présente potentiellement un grand intérêt dans un certain nombre d'applications : circuits de commande pour l'affichage (écrans plats et flexibles), étiquettes intelligentes, papier électronique, etc.

Deux filières électroniques organiques existent selon la nature du semi-conducteur ; les petites molécules ou les polymères. En prenant le cas du thiophène, un OFET peut être réalisé soit à partir d'oligomères [84], soit par dépôt de polymères [85]. Plusieurs conceptions du dispositif [86] sont actuellement étudiées.

Les polymères organiques conjugués peuvent être utilisés comme matériaux actifs dans les diodes électroluminescentes organiques de polymères OLED.

VI. 4) Cellules photovoltaïques

Pour cette application, il s'agit d'utiliser le principe inverse de la diode électroluminescente. En effet, le but est de convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique.

Le principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque (Organic Solar Cells) [66,67]. Lors de son exposition au rayonnement solaire, l'absorption des photons dans le semi-conducteur génère des porteurs de charges. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, il y a d'abord création d'excitons suivie de leurs dissociations en deux porteurs de signe opposé qui vont permettre le transport du courant électrique. Les électrons (ou trous) créés à la jonction sont transportés dans la couche de type n (ou p) et collectés par des électrodes pour alimenter le circuit externe, ce qui permet l'existence d'un courant.

L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. Elle possède un inconvénient de taille, celui de ne pas être en phase avec le besoin, d'où la nécessité de la stocker.

VI. 5) Inhibiteur de corrosion

La corrosion résulte de réactions chimiques ou électrochimiques entre métal ou un alliage avec l'environnement. Chaque métal est un sujet de corrosion. Les infrastructures présentent un objet à la corrosion comme : les pipelines, les appareillages de stockage, les avions...etc.

Pour le contrôle et la prévention contre la corrosion, des études chimiques, électrochimiques et métallurgiques se développent pour designer les applications des méthodes adéquates afin d'éviter la destruction des métaux [84].

Comme la corrosion est un phénomène électrochimique, il est nécessaire d'étudier les techniques électrochimique utilisées pour caractériser ce processus. L'inhibition de l'oxydation d'un matériau par des petites molécules organiques comme le pyrrol, présente une méthode efficace pour éviter la corrosion du fer et des alliages de l'aluminium dans les solutions de chlorures et de sulfures. Le mécanisme de protection est associé à une adsorption chimique de pyrrole sur la surface en provoquant un processus de transfert de charge entre les deux phases.

VI. 6) Blindage électromagnétique

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, ayant une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et un constant diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques [87]. Une étude de Joo et coll. [88], a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée dans une utilisation comme blindage électromagnétique.

VI. 7) Condensateurs

Une autre application, où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde [89,90], (tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse (MnO_2). Dorénavant, le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable.

CHAPITRE II
Techniques et méthodes expérimentales

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule, utilisés au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont: la voltampérométrie cyclique (VC), la spectroscopie d'impédance (SIE) et la spectroscopie UV-Vis. Ces méthodes sont utilisées pour caractériser les films de polymères organiques conducteurs conjugués (polypyrrole, polybithiophène, et le polyméthyle-2 furanne), et copolymères issus de deux monomères différents (bithiophène pyrrole, méthyle-2 furanne).

I) Produits chimiques

I.1) Solvants et électrolyte support

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

I.2) Les réactifs

Les réactifs utilisés ont été, le pyrrole de formule chimique ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), le bithiophène ($\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$) et le méthyle-2 furanne ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$) qui sont tous des produits Aldrich leurs structures moléculaires sont représentées ci-dessous.

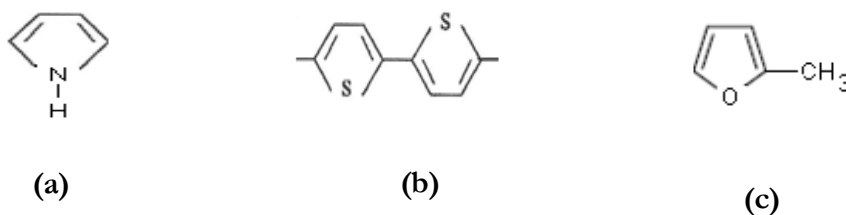


Figure II.1 : structure moléculaire de : (a) pyrrole, (b) bithiophène, (c) méthyle-2 furanne

Ces produits ont été respectivement symbolisés dans ce qui suit par Py, 2T, MF et leurs polymères correspondant par PPy, P2T, PMF.

Les copolymères eux sont désignés par P (Py+ 2T), P (Py+MF) et P (2T+MF).

II) Cellule de mesure et électrodes

L'étude par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes :

- L'électrode de référence est au calomel saturée (ECS), dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,242 V.
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine de surface 0,5 cm²
- L'électrode de travail c'est le platine de 1 mm de diamètre, une lame d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

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

La cellule et les électrodes utilisées lors des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées en solution, sont identiques à celles utilisées en voltampérométrie cyclique. L'étude a été portée sur des films de polyméthyle-2 furanne, polybithiophène et polypyrrole, et sur de copolymères issus de deux monomères. Dans ce cas, l'électrode de travail est un disque de platine de 0,5 cm² modifiée par le film obtenu électrochimiquement par cyclage. L'analyse du film a été effectuée dans un système solvant/électrolyte support, en absence du monomère.

L'appareil utilisé pour la caractérisation électrochimique est le Voltalab 40 (PGP 301) radiomètre piloté par un logiciel voltamaster permettant de choisir la méthode d'analyse et le traitement des données.

III) Techniques expérimentales utilisées

III.1) Voltampérométrie cyclique (VC)

III.1.1) Principe

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser [91,92]. La voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence.

C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail.

Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps. Le courant mesuré à deux composantes soit celle faradique et capacitive.

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

Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution de la tension a pour expression :

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

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

Où :

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

v : est la vitesse de balayage en tension.

La figure (II.2) représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

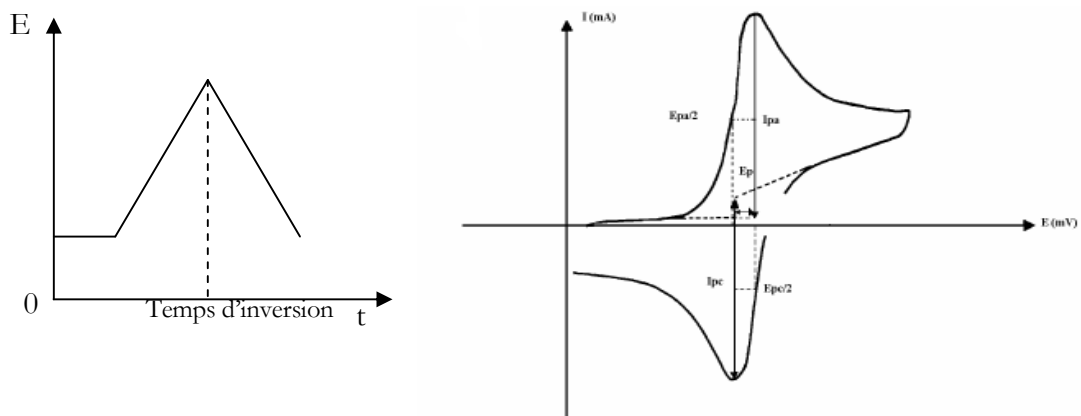


Figure II.2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les espèces qui peuvent être oxydés ou réduites dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque

le potentiel atteint le potentiel d'oxydation de l'espèce électroactive, puis chute lorsque la concentration d'espèce Red ou Ox est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réduira le produit formé lors de la première réaction d'oxydation, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic d'oxydation. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [93].

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

III.1.2) Avantages de la voltampérométrie

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

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

III.2) Spectroscopie d'impédance

III.2.1) Principe

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique,

l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation (2) [94] :

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

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

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles, l'impédance totale deviendra alors [94] :

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

Le modèle de Randles [95,96] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

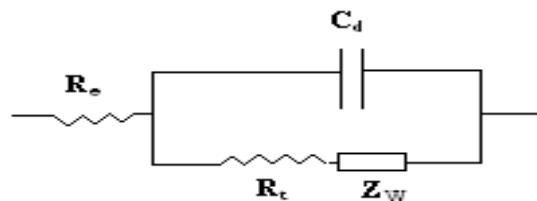


Figure II.3 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Ce circuit comprend :

R_e : résistance de l'électrolyte.

R_t : résistance de transfert de charge.

C_d : capacité de la double couche.

Z_W : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la figure (II.3).

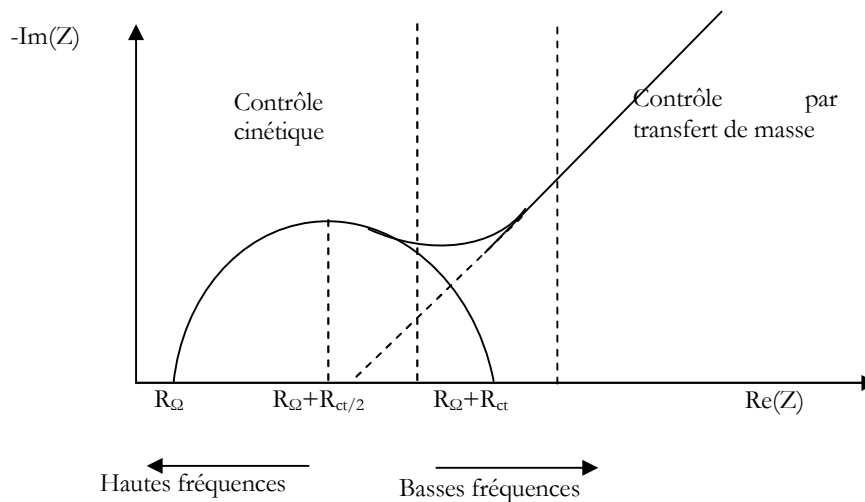


Figure II.4 : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_Ω). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_\Omega + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système

(résistance de l'électrolyte R_{Ω}) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_t) [97].

La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

III.2.2) Avantages de la méthode

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

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

Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

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

III.3) Spectroscopie UV-visible

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

L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

III.3.1) Principe

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haute énergie, grâce au quanta énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées [98] où h est la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js).

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière.

La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT:

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

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

I_0 : intensité de la lumière incidente

C : concentration molaire de la solution en mol / dm³

K : coefficient molaire d'absorption

L : épaisseur

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

- La transmission : $T = I_0/I$ (exprimée en pourcentage)
- L'absorbance A : $A = \log(I_0/I) = K.L.C$

III.3.2) Utilisation de la spectroscopie UV-visible

Le plus souvent on se sert des spectres UV-visible pour déterminer:

- la pureté des substances chimiques

- la composition d'un mélange dont les composants et leurs caractéristiques spectrales sont connus
-
- la constante d'un équilibre chimique dans les solutions.
- la constante de dissolution des substances absorbantes.
- la constante d'acidité ou basicité des substances chimiques.

CHAPITRE III
Partie expérimentale

Chapitre III

SYNTHESE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE COOPOLYMERES OBTENUS A PARTIR D'HETEROCYCLES PENTAGONAUX

1) Copolymérisation de bithiophène avec le méthyle-2 furanne

1.1) Etude du comportement électrochimique du bithiophène: effet de l'ajout du méthyle-2 furanne

1.1.1 Voltampérométrie cyclique des monomères

1.1.1 a) Etude du bithiophène sur le platine

La figure 1 représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (cyclage), relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant 10^{-2}M de bithiophène sur une électrode de platine ($\text{Ø}=1\text{mm}$), obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

On observe lors de balayage de potentiel positif deux pics qui apparaissent seulement au premier cycle à $E_{a1} = 1,22\text{ V/ECS}$ et $E_{a2} = 1,54\text{V/ECS}$ correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation et dication. Un comportement similaire a été observé pour d'autres oligothiophènes [99]. Au retour, on constate un pic situé à $E_{pc} = 0,88\text{ V/ECS}$ correspond à la réduction du film de polymère déposé sur l'électrode, indiquant que l'électrode se couvre par un film de polymère, dès le première cycle un changement réversible de couleur de film ; du rouge brique à aller (oxydation) au bleu nuit au retour (réduction) a été aussi observé.

Le courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction augmente aux cours de cyclage indiquant que le polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.

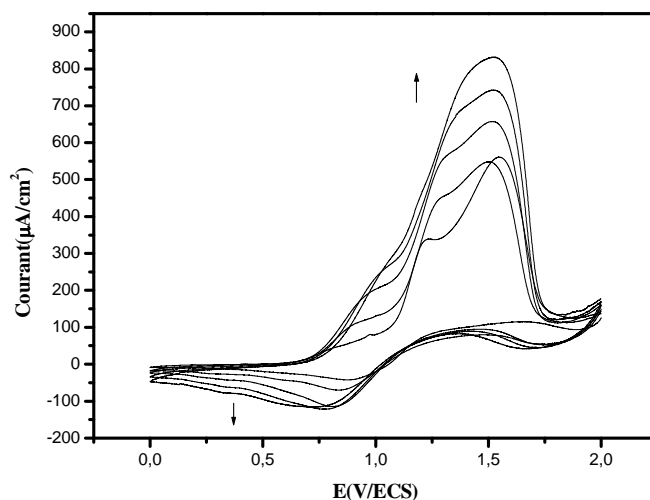


Figure 1: Enregistrement successif de voltampérogrammes cyclique (5 cycles), relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant (10^{-2} M) de bithiophène, sur une électrode de Pt ($\text{Ø}=1\text{mm}$), obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS,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

1.1.1.b) Effet de la concentration du MF sur le comportement électrochimique de 2T

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

Ainsi, comme le montre les courbes, nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à 1,6 V/ECS, précédé d'une vague aux environs de 1,40 V/ECS, et d'un autre à 0,7 V/ECS qui sont caractéristiques des états d'oxydation du bithiophène. Lors du balayage de potentiel négatif on observe un pic cathodique à 0,8 V/ECS, caractéristique de la réduction du polymère formé. L'ensemble, pics et vague d'oxydation diminue au fur et à mesure que le méthyle-2 furanne est ajouté à la solution, pour se recombinaison en un seul pic d'oxydation au potentiel 1,45 V/ECS, qui lui se met à nouveau à augmenter avec l'ajout du méthyle-2 furanne.

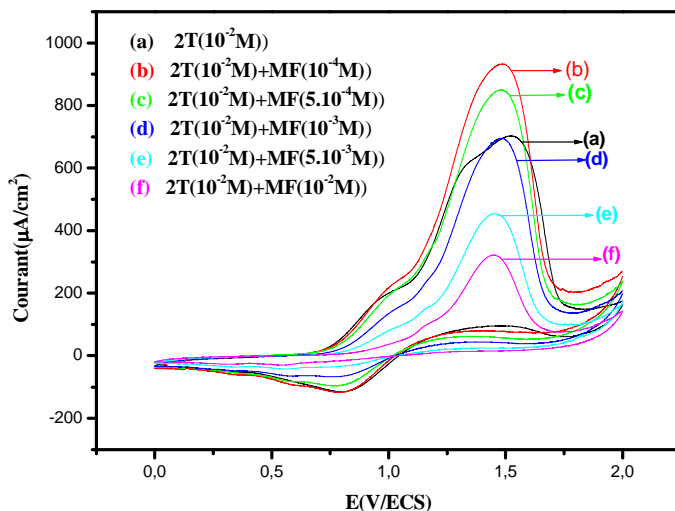


Figure 2: Effet de la concentration de MF ($C=10^{-4}$; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2}) sur le comportement électrochimique de 2T (10^{-2} M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

1.1.1.c) Electrocopolymérisation du bithiophène + méthyle-2 furanne

La figure 3 montre l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M où les deux monomères sont présents à des concentrations équimolaires (10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s. Ainsi, comme le montre les courbes, on remarque une diminution de l'intensité de courant du pic d'oxydation comme dans le cas du méthyle-2 furanne mais avec un degré moindre. En se basant sur le fait que dans le cas de bithiophène nous observons une augmentation de courant d'oxydation et dans le cas de méthyle-2 furanne une diminution de courant d'oxydation, il ressort de ceci, que de l'inhibition de l'électrode résulte des produits d'oxydation de méthyle-2 furanne parmi lesquels peut se trouver des produits d'ouverture du cycle [100] en raison de la fragilité de la molécule du MF (énergie de résonance = 16 kcal), qui eux s'adsorbent fortement sur l'électrode et inhibent cette dernière. Ces produits participent à la conception d'un copolymère moins conducteur que celui obtenu à partir du bithiophène seul.

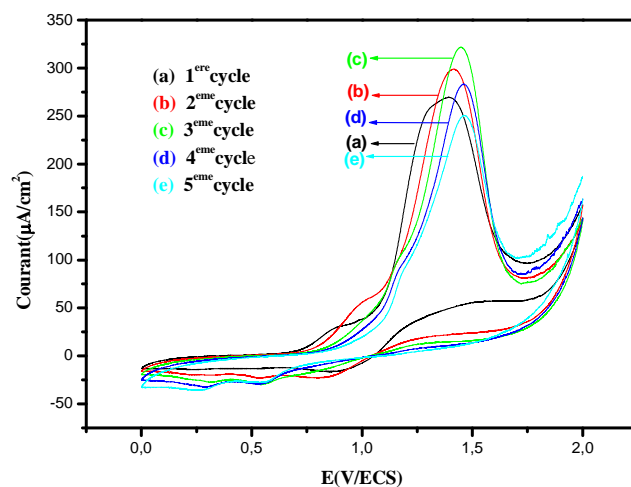


Figure 3: Enregistrement successif des voltampérogrammes cycliques de bithiophène (10^{-2} M) + méthyle-2 furanne (10^{-2} M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenu dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

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

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

On observe lors de balayage de potentiel positif une vague à 1,5 V/ECS et une autre lors de balayage négatif à 0,1 V/ECS attribuée respectivement à l'oxydation et la réduction de polybithiophène.

La figure 4b représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de copolymère 2T (10^{-2} M) + MF (10^{-2} M), dans une solution du $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) en absence du monomère, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

On remarque sur la figure 4b une vague de potentiel à 1,5 V/ECS lors de balayage positif et un pic au retour du voltampérogramme au environ de 0,7 V/ECS qui correspondent à l'oxydation et la réduction de copolymère formé.

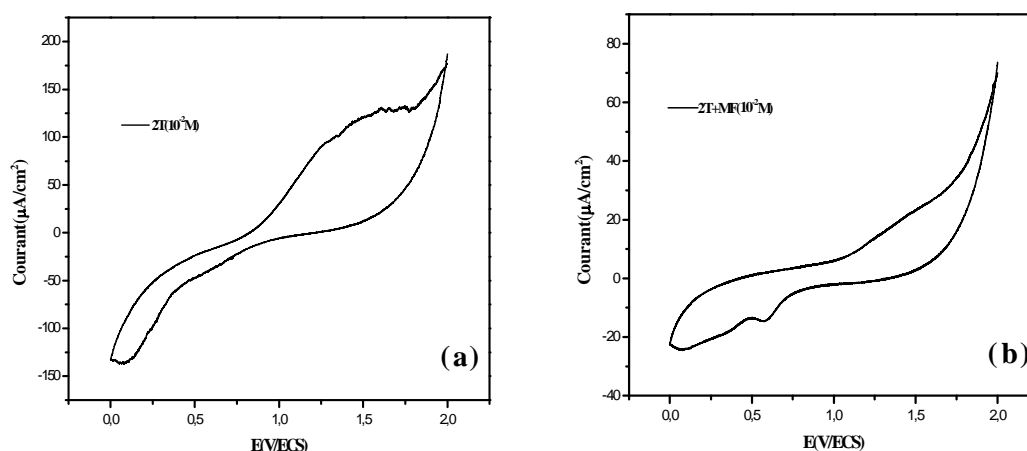


Figure 4: Voltampérogrammes cycliques, relatifs à: a) l'analyse du film de polybithiophène, b) l'analyse du film de copolymère 2T (10^{-2} M) + MF (10^{-2} M) dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2V/ECS, $v = 50$ mV/s.

1.1.1.d) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance

Dans la figure 5a et 5b sont représentés les diagrammes de nyquist correspondant au film de polybithiophène et au film de copolymère 2T (10^{-2} M) + MF (10^{-2} M) obtenus à partir de la solution de bithiophène 2T (10^{-2} M) contenant le méthyle-2 furanne à différentes concentrations ($C=10^{-4}$; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2}), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz. Les diagrammes sont constitués de deux arcs de cercles consécutifs l'un aux hautes fréquences et l'autre aux basses fréquences, qui sont caractéristiques de deux processus de transfert de charge. Le diamètre du deuxième cercle devient de plus en plus important au fur et à mesure que la concentration du méthyle-2 furanne augmente. Ceci s'explique par la contribution d'un effet capacitif. Alors que celui du premier arc de cercle reste pratiquement inchangé. Ceci est suivi d'une augmentation de la résistance démontrant ainsi une diminution de la conductivité.

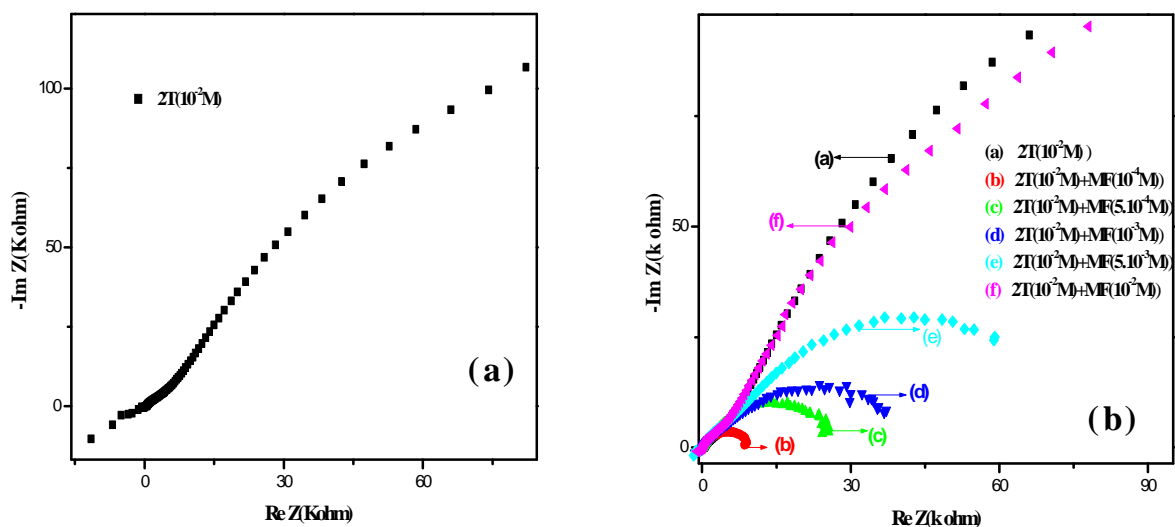


Figure 5: Diagrammes d'impédance correspondant à : a) au film de polybithiophène, b) le film de copolymère 2T (10^{-2} M) + MF (10^{-2} M) obtenus à partir de solution de monomères de 2T (10^{-2} M) +MF ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}$ M) obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

1.1.1.e) Caractérisation par spectroscopie UV- visible

En vue de compléter les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance, nous avons étudié par spectroscopie UV-visible des films de polybithiophène et de polyméthyle-2 furanne pour différentes concentrations.

Les spectres d'absorption UV-visible de polybithiophène et ses dérivés sont généralement caractérisés par une bande large et intense avec un maximum d'absorption qui varie avec la longueur de la chaîne du polymère.

La figure 6 représente les spectres UV-visible des films de polybithiophène et de copolymère obtenu pour différentes concentrations, déposé électrochimiquement sur une lame d'ITO. Le film passe de la couleur rouge brique (forme oxydée) au bleu nuit (forme neutre). Ce changement s'accompagne d'une modification du spectre d'absorption.

On observe une bande située respectivement à $\lambda_{\max} = 470$ nm caractéristique de la transition $\pi-\pi^*$ du polybithiophène absorbé sur la plaque d'ITO, et aux environs de $\lambda_{\max} = 475$ nm pour les copolymères obtenus pour différents concentration de méthyle-2 furanne.

On remarque que la bande d'absorption est déplacé vers une grande valeur de longueur d'onde (faible énergie) avec un maximum d'absorption dans le cas de copolymère obtenu à partir d'une solution équimolaire 2T (10^{-2} M) + MF (10^{-2} M).

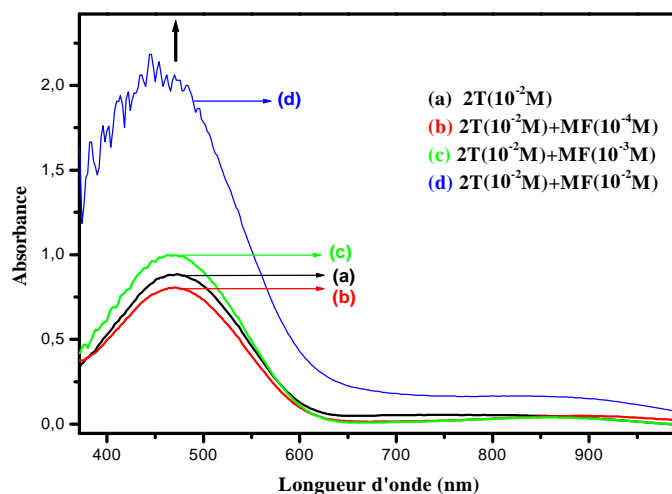


Figure 6: Spectres UV-visible de polybithiophène et polyméthyle-2furanne obtenus pour différentes concentrations de MF, sur une lame d'ITO

1.2) Etude du comportement électrochimique du méthyle-2 furanne: effet de l'ajout du bithiophène

1.2.1 Voltampérométrie cyclique des monomère

1.2.1 a) Etude du méthyle-2 furanne sur le platine

La figure 7 représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (cyclage), relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant 10^{-2} M de monomère (méthyle-2 furanne) sur une électrode de platine ($\text{Ø}=1$ mm), obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Lors de balayage de potentiel positif on observe une vague anodique à 1,7 V/ECS cette dernière est précédée d'un épaulement à 1,25 V/ECS correspondant à l'oxydation de monomère (MF), au balayage négatif on constate un pic cathodique à 0,25 V/ECS attribuée la réduction de méthyle-2furanne.

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

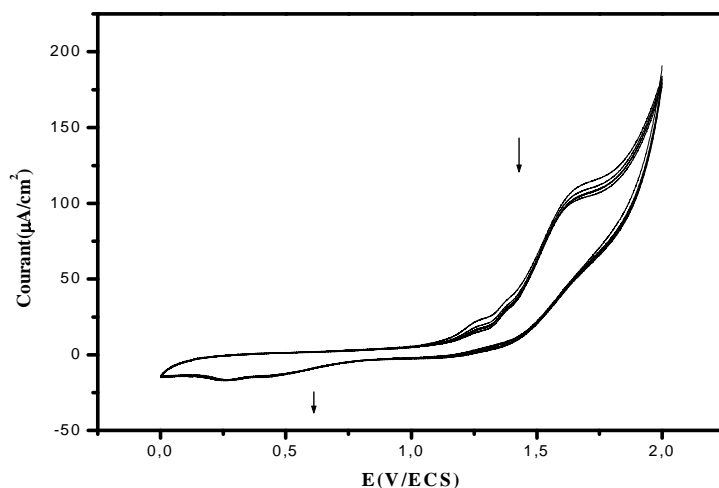


Figure 7 : Enregistrement successif de voltampérogrammes (5 cycles), relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant (10^{-2}M) de méthyle-2furanne, sur une électrode de Pt ($\text{Ø}=1\text{mm}$), obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

1.2.1.b) Effet de la concentration de 2T sur le comportement électrochimique de MF

La figure 8 représente les voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant le méthyle-2 furanne à une concentration de (10^{-2}M), obtenus pour différentes concentrations ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}$ M) du deuxième monomère (bithiophène). Les courbes ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode de travail (Pt) a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution avant chaque manipulation

Ainsi, comme le montre les courbes de la figure 8, nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à 1,30 V/ECS suivi d'un vague aux environs de 1,60 V/ECS, le premier est précédé d'un épaulement à 1 V/ECS, qui correspondent à l'oxydation des deux monomères (bithiophène et méthyle-2 furanne) présents en solution. Lors du balayage

potentiel négatif on observe un pic cathodique à 0,55 V/ECS, caractéristique de la réduction du polymère formé. Les deux pics d'oxydation observés lors des faibles concentrations du bithiophène se combinent en un seul pic très intense aux fortes concentrations du bithiophène. Ce pic est observé à un potentiel intermédiaire entre les deux pics précédemment cités. De même ce pic d'oxydation qui apparaît à un potentiel 1,45 V/ECS, augmente avec l'ajout du bithiophène. Contrairement à ce qui a été observé avec le méthyle-2 furanne, l'ajout du bithiophène à une solution contenant préalablement le méthyle-2 furanne améliore les propriétés cinétique et conduit à la formation d'un film plus conducteur. Ceci confirme les résultats rapportés par F. Alakhras et coll. [61].

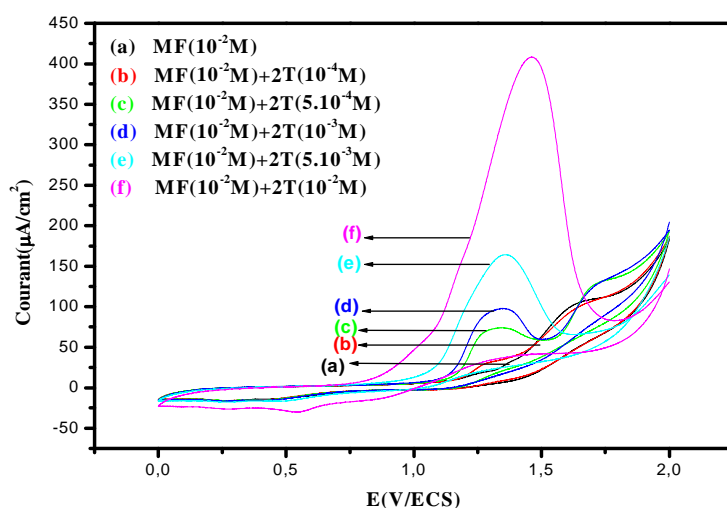


Figure 8: Effet de la concentration de 2T ($C=0$; 10^{-4} ; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2}) sur le comportement électrochimique de MF (10^{-2} M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M), voltampérogrammes obtenus sur un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

1.2.1.c) Electrocopolymérisation du méthyle-2 furanne (10^{-2} M) + bithiophène (10^{-2} M)

La figure 9 montre l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant les deux monomères à des concentrations équimolaires (10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Lors du balayage de potentiel positif on remarque un pic anodique à 1,45 V/ECS, lors du balayage de potentiel négatif on observe un pic cathodique à 0,6 V/ECS qui sont caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du polymère formé.

On remarque une diminution de l'intensité de courant du pic d'oxydation comme dans le cas du méthyle-2 furanne. Dans le cas de bithiophène on a observé une augmentation de courant de pic d'oxydation.

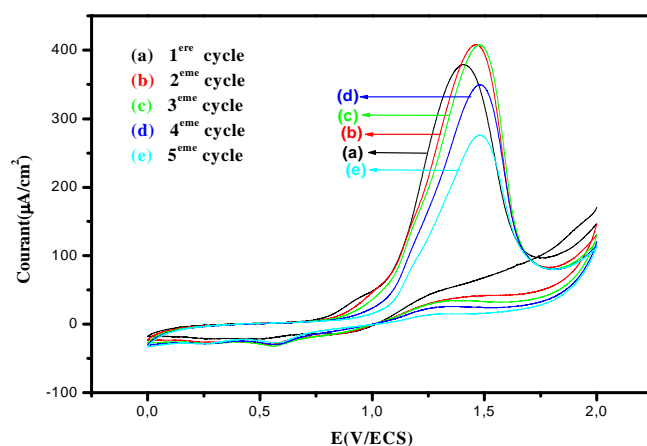


Figure 9 : Enregistrement successif des voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de méthyle-2furanne (10^{-2}M) + bithiophène (10^{-2}M) dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiCLO}_4$ 10^{-1}M) obtenu dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Les films de copolymères ont été étudiés électrochimiquement dans un système solvant/électrolyte en absence du monomère.

La figure 10a représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de polyméthyle-2 furanne dernier cycle, dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiCLO}_4$ (10^{-1}M) en absence du méthyle-2 furanne, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s. On observe une vague à l'aller à 1,6 V/ECS et un autre au retour du voltampérogramme à 0,4 V/ECS correspondant à l'oxydation et la réduction du polymère. La figure 10b représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de copolymères MF (10^{-2}M) + 2T (10^{-2}M).

On observe lors du balayage de potentiel positif une vague anodique à 1,5 V/ECS, au retour du voltampérogramme un pic cathodique à 0,4 V/ECS qui correspondent respectivement à l'oxydation et à la réduction de copolymère formé.

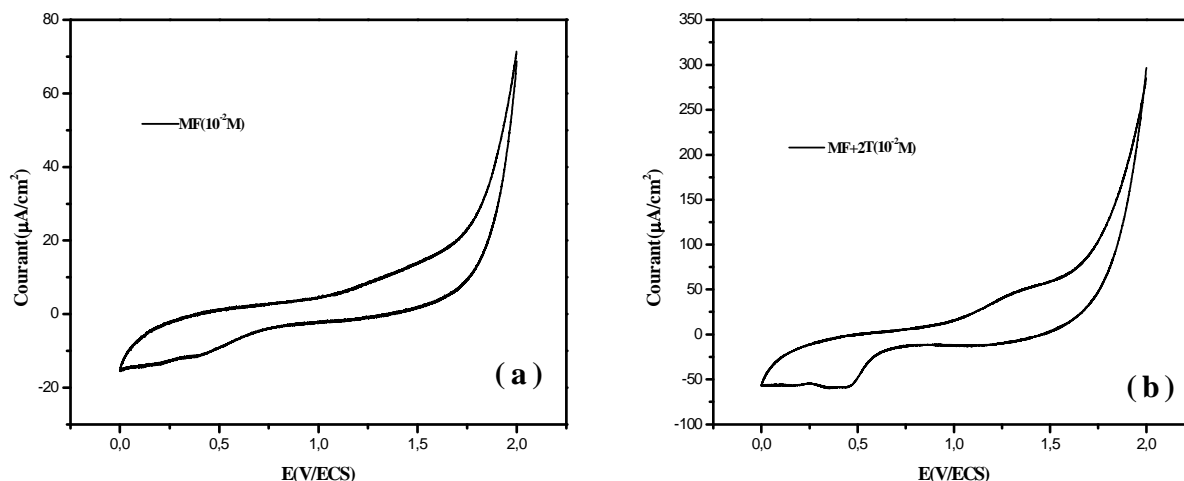


Figure 10: Voltampérogrammes cycliques relatifs à : a) l'analyse du film de polyméthyle-2 furanne, b) l'analyse du film de copolymère issu d'une solution de MF (10^{-2} M) + 2T (10^{-2} M) dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M), obtenus sur un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 2 V/ECS à la vitesse de balayage $v = 50$ mV/ECS.

1.2.1.d) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance

La figure 11a et 11b représente les diagrammes de nyquist correspondant au film de polyméthyle-2 furanne et au film de copolymère MF (10^{-2} M) + 2T (10^{-2} M) obtenus à partir de solutions de méthyle-2 furanne 10^{-2} M contenant le bithiophène à différentes concentrations ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}$ M), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

Les diagrammes sont constitués de deux arcs de cercles consécutifs l'un aux hautes fréquences et l'autre aux basses fréquences, qui sont caractéristiques de deux phénomènes de transfert de charge. Contrairement à ce qui est observé avec le premier cas (effet de l'ajout du méthyle-2 furanne); le diamètre du deuxième demi cercle devient dans ce cas de moins en moins important au fur et à mesure que le bithiophène est ajouté en solution lors de la préparation du film, montrant bien que le bithiophène a un effet positif et que son ajout conduit à des films plus conducteurs. En effet, cette diminution du diamètre et de la résistance du deuxième demi-cercle traduit une amélioration de la conductivité du film de polymère conducteur formé à la surface de l'électrode.

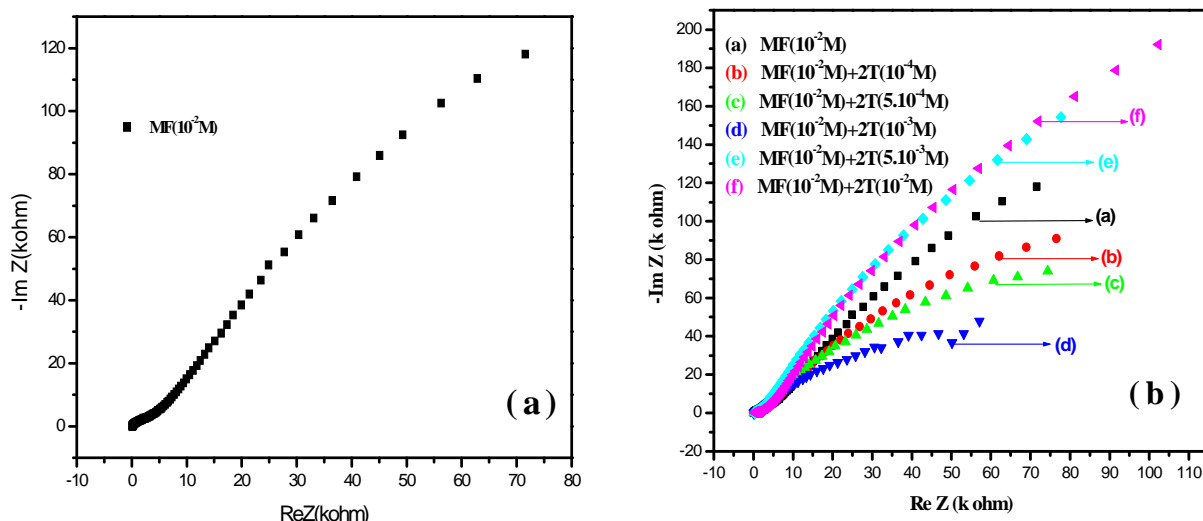


Figure 11: Diagrammes d'impédance correspondant à : a) au film de poly (méthyle-2furanne), b) le film de copolymère MF ($10^{-2}M$) + 2T ($10^{-2}M$), obtenus à partir de solution de monomères de MF ($10^{-2}M$) +2T ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}M$), sur une gamme de fréquences compris entre 100 KHz et 100 mHz.

On remarque que le diagramme est composé de deux arcs de cercle l'un aux hautes et l'autre aux basses fréquences, caractéristiques respectivement de deux processus de transfert de charge. Un tel comportement peut se schématiser par un circuit équivalent formé de deux circuits parallèles (R//C) en série, et où la capacité du deuxième circuit est plus grande que celle du premier circuit.

2) Copolymérisation du pyrrole avec le méthyle-2 furanne

2.1) Comportement électrochimique du pyrrole – Effet d'ajout de méthyle-2

Furanne

2.1.1) Voltampérométrie cyclique des monomères

2.1.1 a) Etude du pyrrole sur le platine

La figure 12 représente l'enregistrement successif de voltampérogramme cyclique (cyclage), relative à une solution de $CH_3CN/LiClO_4$ ($10^{-1}M$) contenant $10^{-2} M$ de monomère (pyrrole) sur une électrode de platine ($\varnothing=1mm$), obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre $-0,3$ et $1,3$ V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Lors du balayage positif du potentiel, on remarque l'apparition d'un pic d'oxydation vers 1,2 V/ECS. Le balayage retour montre lui un pic cathodique très large aux environs de 0,2 V/ECS correspondant à la réduction du polypyrrole.

Les intensités de courants des vagues anodiques et cathodiques augmentent au cours de cyclage. Ceci résulte probablement de l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive (polymère) formée sur l'électrode, et de la surface de l'électrode qui se couvre au fur et à mesure que l'électrolyse s'effectue.

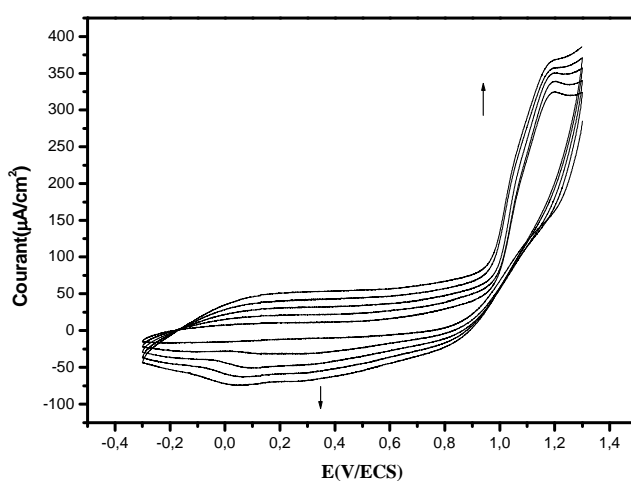


Figure 12: Voltampérogrammes cycliques (5 cycles), relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant (10^{-2} M) de pyrrole sur une électrode de Pt ($\text{Ø}=1\text{mm}$).

2.1.1.b) Effet de la concentration de MF sur le comportement électrochimique de Py

La figure 13 représente les voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant le pyrrole à une concentration de 0,01M, obtenus pour différentes concentrations ($C=10^{-4}$; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2} M) du deuxième monomère méthyle-2 furanne. Les courbes ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode (Pt) a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution avant chaque manipulation,

Ainsi, comme le montre les courbes de la figure 13, nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à 1,30 V/ECS correspondent à l'oxydation des deux monomères (pyrrole et méthyle-2 furanne) présents en solution. Lors du balayage de potentiel négatif on observe une vague cathodique à 0,3 V/ECS, caractéristique de la réduction du polymère formé.

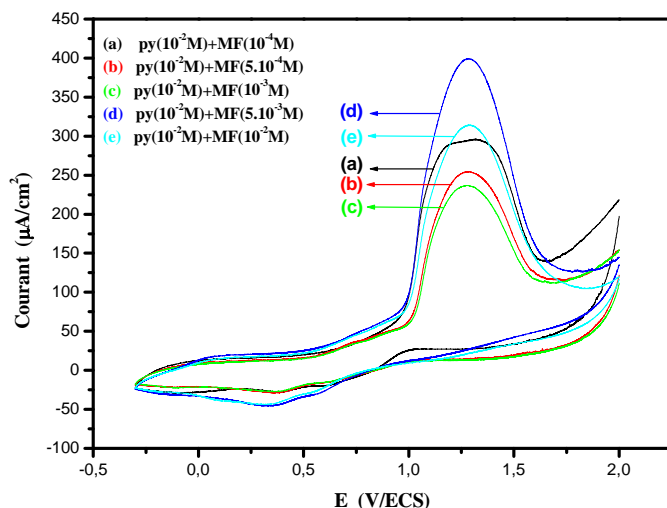


Figure 13: Effet de la concentration de MF sur le comportement électrochimique de Py (10^{-2} M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) (superposition des premiers cycles) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

2.1.1.c) Electrocopolymérisation du pyrrole + méthyle-2 furanne (10^{-2} M)

La figure 14 montre l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M où les deux monomères sont présents à des concentrations équimolaires Py (10^{-2} M) + MF (10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s. Ainsi, comme le montre la figure on remarque une diminution de l'intensité de courant du pic d'oxydation et du pic de réduction. Lors de balayage positif de potentiel on observe une vague anodique à 0,3 V/ECS et un pic intense à 1,25 V/ECS qui sont caractéristiques de l'oxydation des deux monomères présents en solution, lors de balayage négatif on remarque un pic cathodique à 0,2 V/ECS suivi d'un épaulement à 0 V/ECS,

qui sont caractéristiques de la réduction du polymère formé. Le potentiel du pic anodique se déplace vers des valeurs plus positives et celui du pic cathodique vers des valeurs plus négatives.

Une telle diminution des courants des pics observés particulièrement avec le MF montre que le film formé inhibe l'électrode, et que le MF impose sur comportement électrochimique aussi avec le bithiophène.

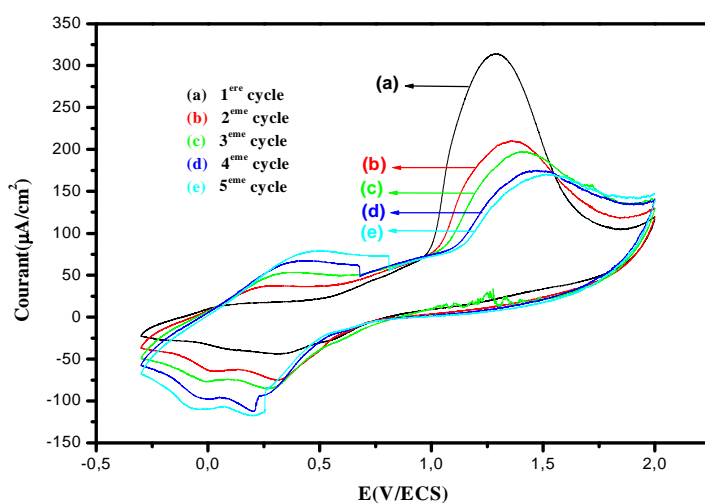


Figure 14: Voltampérogramme cycliques de pyrrole (10^{-2}M) + méthyle-2 furanne (10^{-2}M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M).

La figure 15a représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de polypyrrole (dernier cycle), dans une solution du $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) en absence de pyrrole, enregistré sur une gamme de potentiel compris entre -0,3 et 1,3 V/ECS, à $v = 50$ mV/s. L'enregistrement des voltampérogramme cycliques montre au balayage aller une vague à 0,2 V/ECS et une autre vague lors de balayage de retour à 0,3V/ECS, correspondant à l'oxydation et de la réduction de polypyrrole.

L'écart entre le potentiel du pic d'oxydation et celui de réduction du polymère est différent de 60 mV/s montre que le processus électrochimiquement est un réversible.

La figure 15b représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de copolymères issus des deux monomères Py (10^{-2}M) + MF (10^{-2}M), dans une solution du $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M en absence du monomère, enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -0,3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

On constate lors de balayage positif deux pics anodiques qui sont observés respectivement aux potentiels 0,5V/ECS et 1,5 V/ECS correspondant à l'oxydation du polypyrrole et le polyméthyle-2 furanne. Au balayage retour on observe deux pics cathodique à 0,6 V/ECS correspondent à la réduction de polypyrrole et l'autre à 0,1 V/ECS caractéristique de la réduction du poly (méthyle-2 furanne).

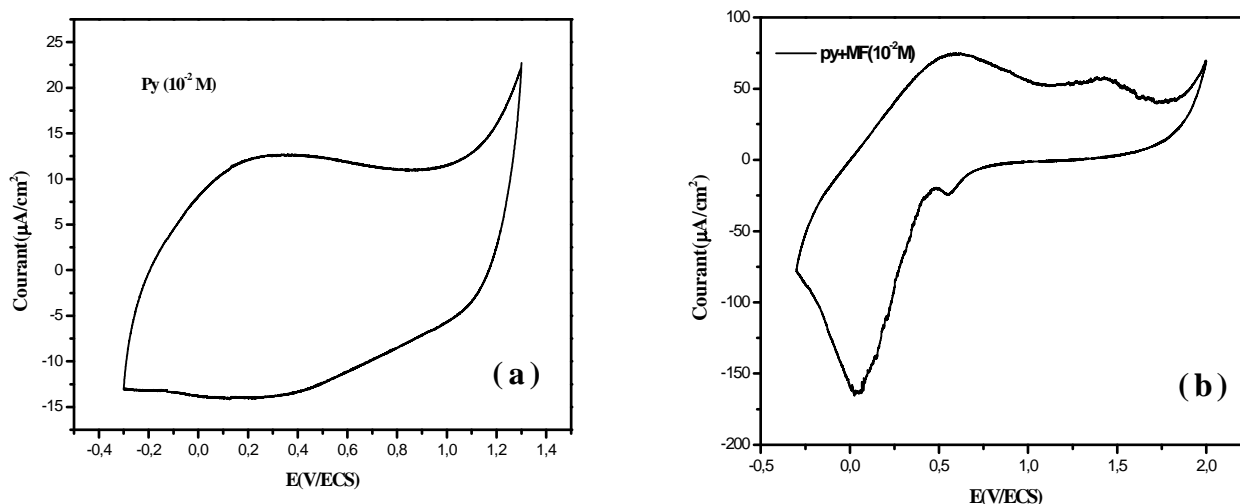


Figure 15: Voltampérogramme cyclique (dernier cycle) relatif à: a) l'analyse du film de Polypyrrole, b) l'analyse du film du copolymère Py (10^{-2} M) + MF (10^{-2} M) dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M).

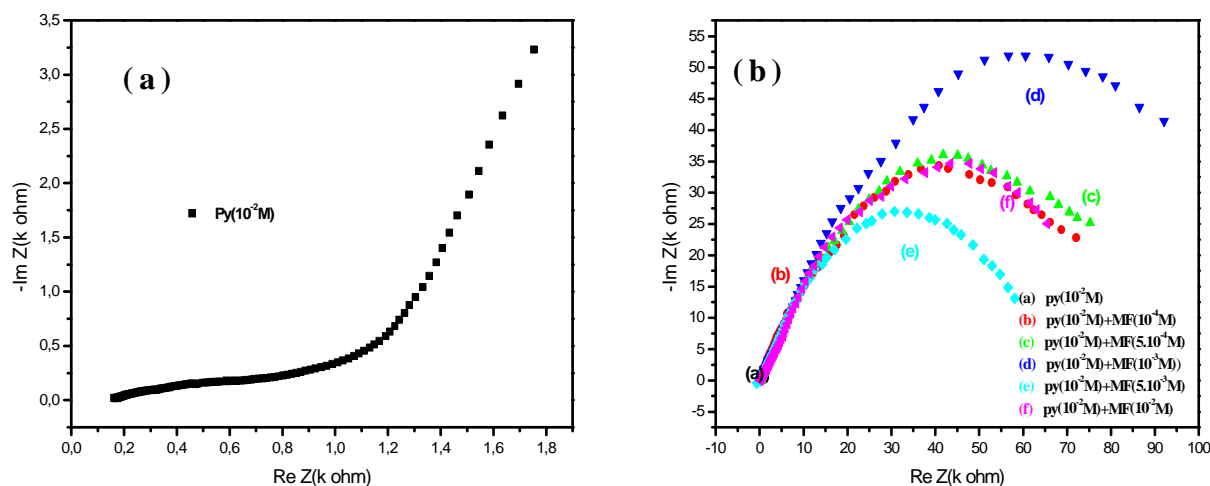
2.1.1.d) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance

L'analyse par spectroscopie d'impédance des films à été effectuée dans un système solvant/électrolyte support en absence de pyrrole et méthyle-2 furanne, au potentiel d'abondant.

La figure 16a et 16b représente respectivement les diagrammes de nyquist correspondant au film de copolymère poly(Py+MF) obtenus à partir de solutions de pyrrole (Py) 10^{-2} M contenant le méthyle-2 furanne (MF) à différentes concentrations ($C=0$; 10^{-4} ; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2} M), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

Les diagrammes d'impédance montrent, vers les hautes fréquences, un arc de cercle correspondant au transfert de charge et vers les faibles fréquences une droite linéaire, correspondant au processus diffusionnel. A partir de ce diagramme on peut déterminer la résistance de l'électrolyte R_e par la première intersection de demi-cercle avec l'axe des réels, et

la résistance de polarisation, elle, est donnée par l'intersection de deuxième point du demi-



cercle avec l'axe des réels.

Figure 16: Diagrammes d'impédance correspondant à : a) au film de Polypyrrole b) films de copolymères poly(Py+MF) obtenus à partir de solution de monomères Py ($10^{-2}M$) +MF ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}$), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

2.2) Etude du comportement électrochimique du méthyle-2 furanne effet de l'ajout du pyrrole

2.2.1 Voltampérométrie cyclique des monomères

2.2.1 a) Effet de la concentration de Py sur le comportement électrochimique de MF

La figure 17 représente les voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de $CH_3CN/LiClO_4$ ($10^{-1}M$) contenant le méthyle-2 furanne à une concentration de ($10^{-2}M$) obtenus pour différentes concentrations du deuxième monomère, le pyrrole. Les courbes ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode de travail (Pt) a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution avant chaque manipulation.

On remarque l'intensité des pics anodiques et cathodique augmente au fur et à mesure qu'on ajoute de pyrrole en solution. L'activité du film qui se forme est améliorée avec l'ajout du pyrrole.

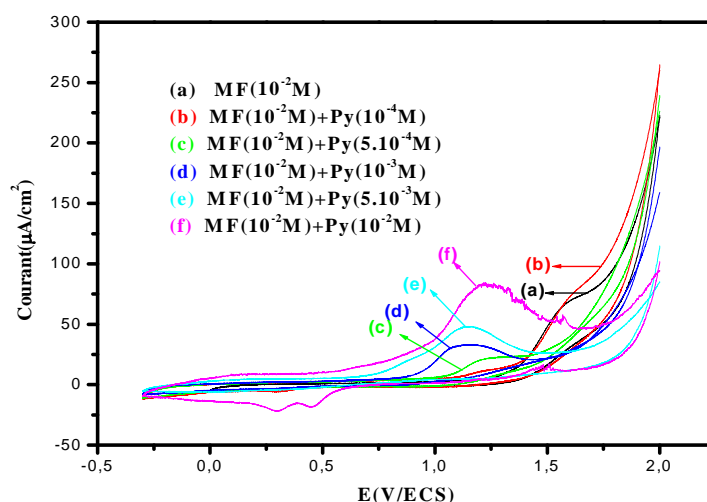


Figure 17: Effet de la concentration de pyrrole sur le comportement électrochimique de méthyle-2 furanne (10^{-2} M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,3 et 2V/ECS à $v = 50$ mV/s

2.2.1.b) Electrocopolymérisation du méthyle-2 furanne + pyrrole (10^{-2}M)

La figure 18 montre l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) ou les deux monomères sont présents à des concentrations équimolaires MF (10^{-2} M) + Py (10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Lors du balayage de potentiel positif on observe un pic anodique situé à 1,5 V/ECS attribuée à l'oxydation du copolymère, au balayage retour deux pics cathodiques qui sont caractéristique de la réduction du copolymère, le potentiel d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus positives et le potentiel de la réduction se déplace vers des valeurs plus négatives. Aussi, on remarque une augmentation de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction. Ceci est un signe qu'un dépôt de polymère est entrain de se déposer sur la surface de l'électrode.

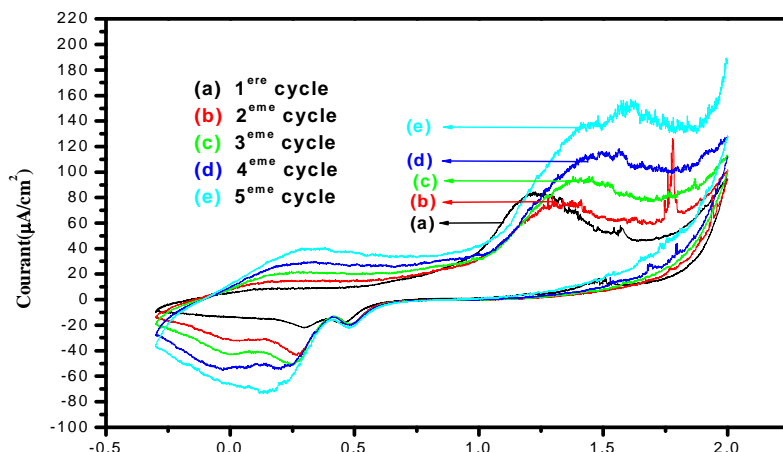


Figure 18: Voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de (méthyle-2 furanne (10^{-2}M) + pyrrole (10^{-2}M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M), obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS à $v = 50$ mV/s

La figure 19 représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film copolymère issu de MF (10^{-2}M) + Py (10^{-2}M), dans une solution du $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) en absence du pyrrole, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre -0,3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Le voltampérogramme cyclique montre deux vagues anodiques à l'aller l'une à 0,3 V/ECS et l'autre à 1,5 V/ECS correspond respectivement à l'oxydation du polypyrrole et le polyméthyle-2 furanne. Au retour on observe deux pics cathodiques à 0,6 V/ECS et 0,25 V/ECS caractéristique de la réduction du copolymère formé.

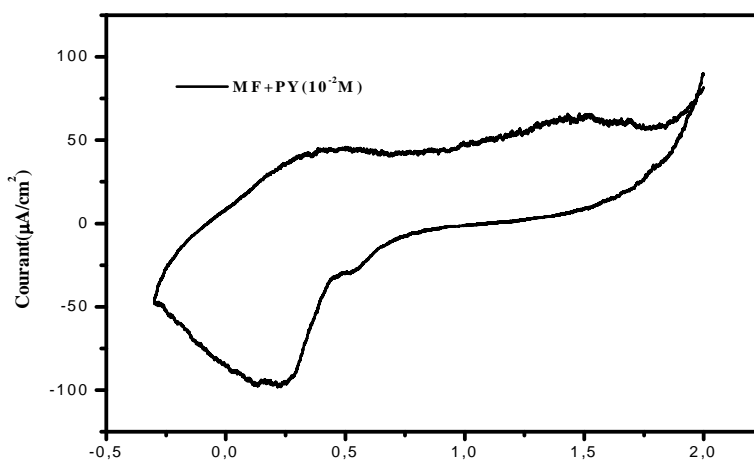


Figure 19: Voltampérogramme cyclique, relatif à: l'analyse du film de copolymère dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M), enregistré entre - 0,3 et 2 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

2.2.1.c) Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

La figure 20 représente le diagramme de nyquist correspondant au film de copolymère obtenu à partir de solutions de méthyle-2 furanne (10^{-2} M) contenant le pyrrole à différentes concentrations ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}$ M), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

Le diagramme montre un arc de cercle caractéristique d'un transfert de charge de copolymère formé, et ce sur toute la gamme de fréquences.

Le diamètre de demi-cercle du copolymère diminue au fur et à mesure que le pyrrole est ajouté en solution. Ceci suggère une diminution de la résistance, ce qui indique que l'ajout du pyrrole améliore la conductivité du copolymère formé sur l'électrode

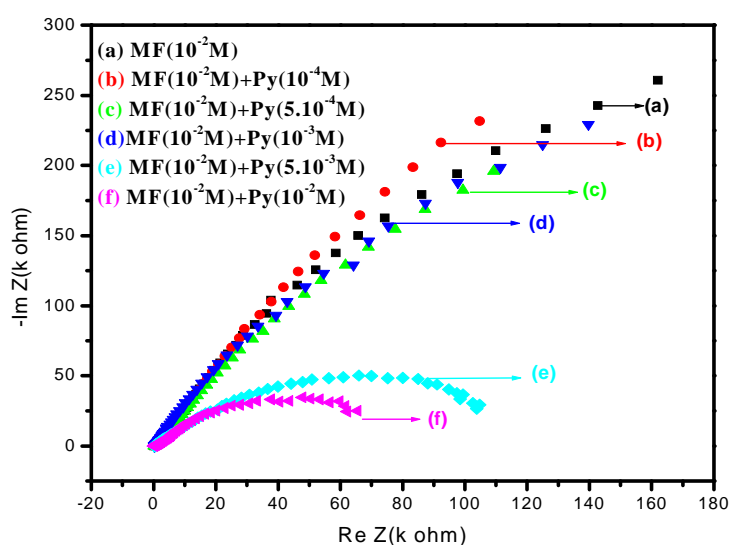


Figure 20: Diagrammes de nyquist correspondant au film de Poly(MF+Py) obtenus à partir de solutions de monomères de MF (10^{-2} M) + Py ($C = 0 ; 10^{-4} ; 5,10^{-4} ; 10^{-3} ; 5,10^{-3} ; 10^{-2}$ M) obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

3) Copolymérisation de bithiophène avec le pyrrole

3.1) Etude du comportement électrochimique du bithiophène - effet d'ajout du pyrrole

3.1.1 Voltampérométrie cyclique des monomères

3.1.1 a) Effet de la concentration de Py sur le comportement électrochimique de 2T

La figure 21 représente les voltampérogramme cycliques correspondant à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant le bithiophène à une concentration de (10^{-2}M), obtenus pour différentes concentrations ($C = 10^{-4}$; 5.10^{-4} ; 10^{-3} ; 5.10^{-3} ; 10^{-2}M) du deuxième monomère (pyrrole). Les courbes ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode de travail (Pt) a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution

On observe une variation irrégulière de la hauteur des vagues et pics observés à l'aller (0,25 et 0,96, 1,50 V/ECS) et au retour (0,7 V/ECS) du voltampérogramme ; l'intensité du courant augmente lors des premiers ajouts (voir 1ers cycles) puis diminue et se met à croître à nouveau à partir du quatrième ajout. Contrairement à ce qui a été observé avec l'ajout du méthyle-2furanne ou nous avons observé une diminution. Dans ce cas les deux monomères montrent généralement une augmentation du courant des pics au cours de leurs électropolymérisation. Cette variation irrégulière peut résulter probablement de l'état de surface initial de l'électrode.

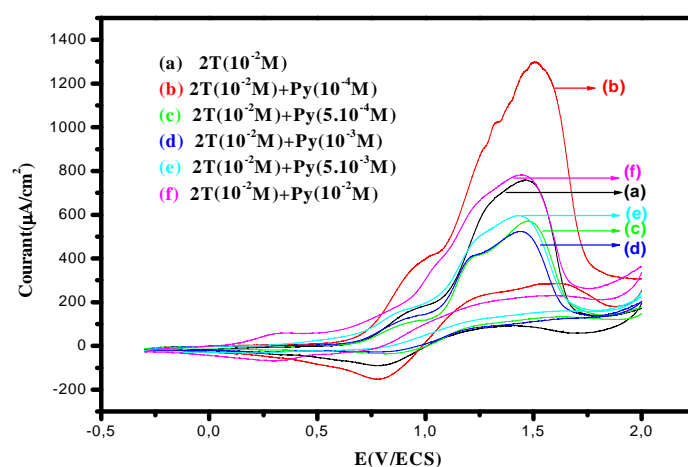


Figure 21 : Effet de l'ajout du Py sur le comportement électrochimique de 2T (10^{-2}M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) (superposition des 1^{ère} cycles) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, $v = 50\text{ mV/s}$.

3.1.1.b) Electrocopolymérisation du bithiophène ($10^{-2}M$) + pyrrole ($10^{-2}M$)

La figure 22 montre l'enregistrement successif de voltampérogramme cyclique correspondant à une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ $10^{-1}M$) où les deux monomères sont présents à des concentrations équimolaires $2T$ ($10^{-2}M$) + Py ($10^{-2}M$), sur un domaine de potentiel compris entre $-0,3$ et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

Le voltampérogramme cycliques du copolymère issu des deux monomères (bithiophène + pyrrole) sur une électrode de platine montre un seul pic situé entre les deux pics d'oxydation du bithiophène et du pyrrole, de même après plusieurs cycles on observe bien un film de copolymère sur l'électrode. Ceci confirme les résultats rapportés par O. Inganäs et coll. [101].

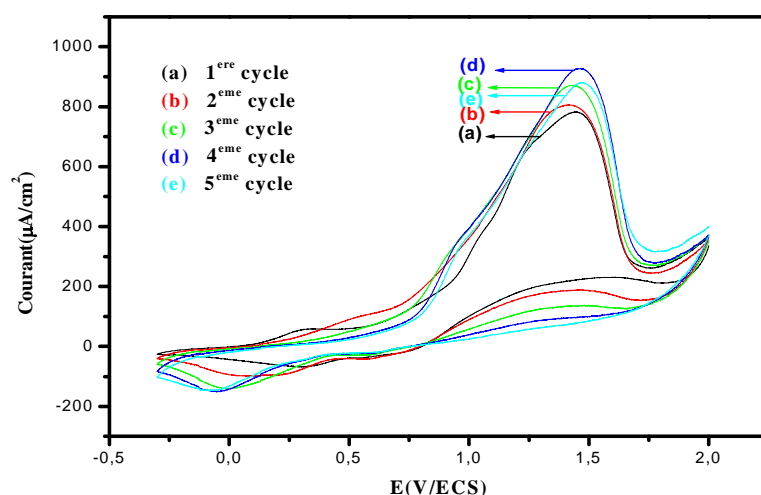


Figure 22: Voltampérogrammes cycliques de bithiophène ($10^{-2}M$) + pyrrole ($10^{-2}M$) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ $10^{-1}M$) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre $-0,3$ et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s

La figure 23 représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film copolymère $2T$ ($10^{-2}M$) + Py ($10^{-2}M$), dans une solution du $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ ($10^{-1}M$) en absence des deux monomères, enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre $-0,3$ et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

La courbe montre un pic large d'oxydation qui est observé aux environs de 1,4 V/ECS caractéristique de l'oxydation du film copolymère, et deux pics cathodiques à 0,6 et 0,2 V/ECS au balayage retour correspond à la réduction du copolymère.

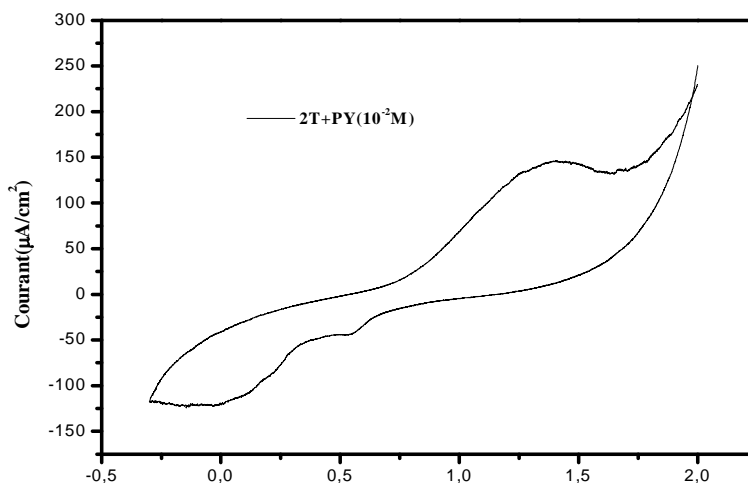


Figure 23: Voltampérométrie cyclique relative à l'analyse du film de copolymère dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M), entre -0.3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

3.1.1.c) Caractérisation des films par Spectroscopie d'impédance

La figure 24 correspond aux diagrammes de Nyquist correspondant aux films de copolymère obtenus à partir de solutions de bithiophène 2T (10^{-2}M) contenant le pyrrole (Py) à différentes concentrations ($C = 10^{-4}$; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2} M), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

Le diagramme d'impédance montre vers les hautes fréquences deux demi-cercles successifs qui sont caractéristiques de deux processus de transfert de charge. Un tel résultat peut être schématisé par un circuit équivalent composé de circuit (R//C) en série.

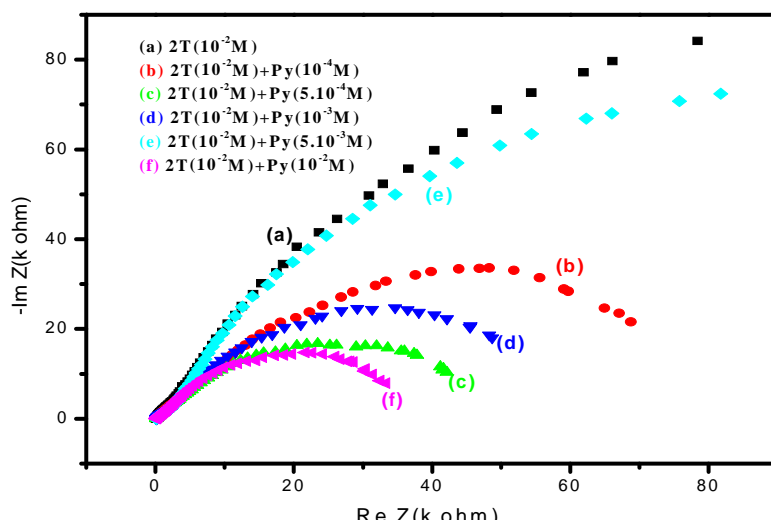


Figure 24: Diagrammes d'impédance correspondant aux films de Poly(2T+Py) obtenus à partir de solution de monomères de 2T (10^{-2} M) + Py ($C = 10^{-4}$; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2} M), obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

3.2) Etude du comportement électrochimique du pyrrole - effet d'ajout du bithiophène

3.2.1) Voltampérométrie cyclique des monomères

3.2.1 a) Effet de la concentration de Py sur le comportement électrochimique de 2T

La figure 25 représente les voltampérogramme cycliques correspondant à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant le pyrrole à une concentration de (10^{-2} M), obtenus pour différentes concentrations ($C = 10^{-4}$; $5,10^{-4}$; 10^{-3} ; $5,10^{-3}$; 10^{-2} M) du deuxième monomère (bithiophène). Les courbes ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode de travail (Pt) a été nettoyée avant chaque enregistrement et une légère agitation.

Comme le montre les voltampérogrammes, on remarque que l'intensité du courant du pic d'oxydation augmente au fur et à mesure que le pyrrole est ajouté en solution, montrant par ce fait que le bithiophène améliore les propriétés cinétiques du film qui se forme sur l'électrode.

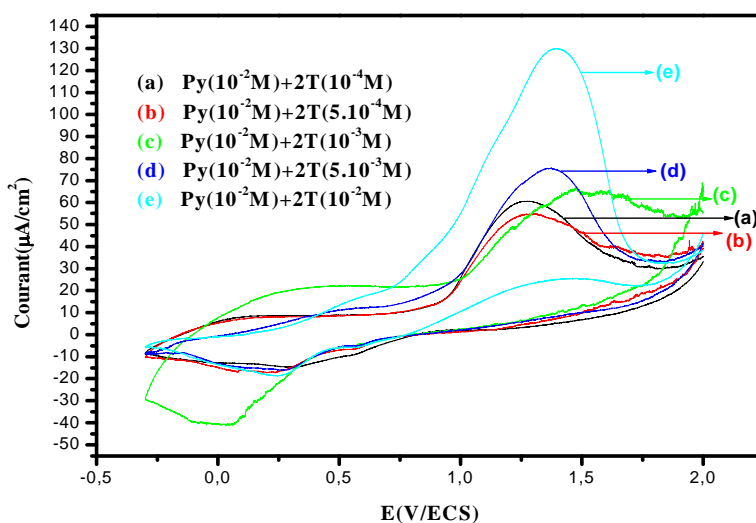


Figure 25 : Effet de la concentration de 2T sur le comportement électrochimique de Py (10^{-2} M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, $v = 50$ mV/s.

3.2.1.b) Electrocopolymérisation du pyrrole (10^{-2} M) + bithiophène (10^{-2} M)

La figure 26 montre l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) où les deux monomères sont présents à des concentrations équimolaires Py (10^{-2} M) + 2T (10^{-2} M), sur un domaine de potentiel compris entre -0,3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

On remarque que l'intensité de courant du pic d'oxydation et de réduction diminue au cours de cyclage. Aussi, lors du balayage de potentiel positif (aller) un pic anodique qui est observé au potentiel 1,45 V/ECS ; potentiel intermédiaire entre le potentiel d'oxydation de pyrrole et celui du bithiophène, et lors du balayage de potentiel négatif, on remarque qu'il y a deux pics cathodiques qui apparaissent l'un à 0,5 V/ECS et l'autre à -0,1 V/ECS qui correspondent aux différents états d'oxydation et de réduction du copolymère.

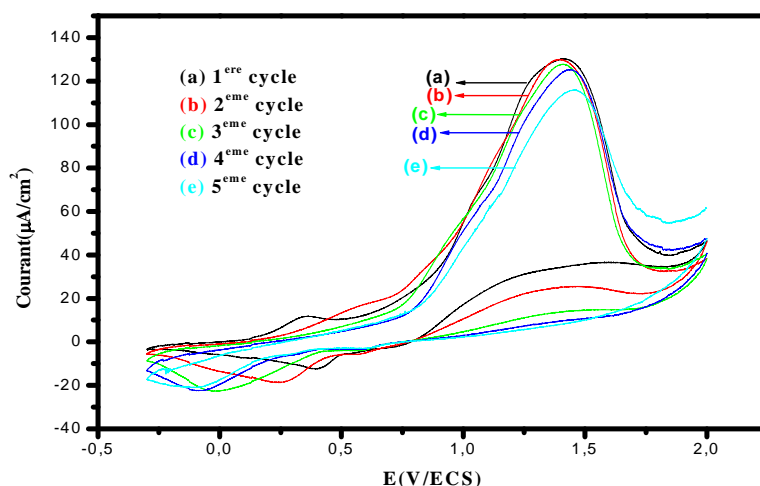


Figure 26: Voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de pyrrole (10^{-2}M) + bithiophène (10^{-2}M) dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M).

La figure 27 représente le voltampérogramme cyclique correspondant à l'analyse du film de copolymères Py (10^{-2}M) + 2T (10^{-2}M), dans une solution du $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) en absence des monomères, enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -0,3 et 2 V/ECS, à $v = 50$ mV/s.

L'analyse du dépôt obtenu montre lors du balayage de potentiel positif une vague anodique à 1,25 V/ECS correspond à l'oxydation du polybithiophène, et lors du balayage du potentiel négatif deux pics cathodiques ; l'un à 0,6 et l'autre à -0,1 V/ECS qui sont caractéristiques de la réduction des polybithiophène et polypyrrole.

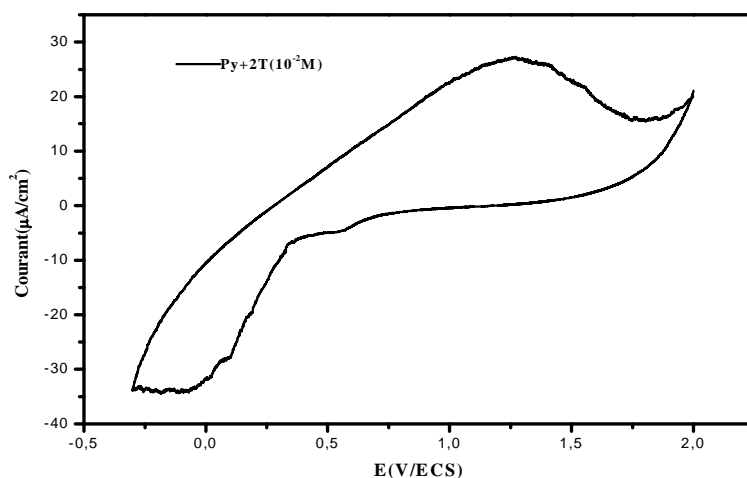


Figure 27: Voltampérogramme cyclique relatif à l'analyse du film de copolymère poly (2T+ Py) dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M), entre - 0,3 et 2 V/ECS à $v = 50$ mV/s.

3.1.1.c) Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

La figure 28 représente les diagrammes de nyquist correspondant au film de copolymère (Py+2T) obtenus à partir de solutions de pyrrole (10^{-2} M) contenant le bithiophène à différentes concentrations ($C = 10^{-4}$; 5.10^{-4} ; 10^{-3} ; 5.10^{-3} ; 10^{-2} M), sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

Le diagramme d'impédance montre vers les hautes fréquences un arc de cercle caractéristique d'un transfert de charge. Le diamètre de celui-ci est plus petit avec les fortes concentrations de bithiophène, attestant que ce dernier améliore la conductivité de copolymère formé.

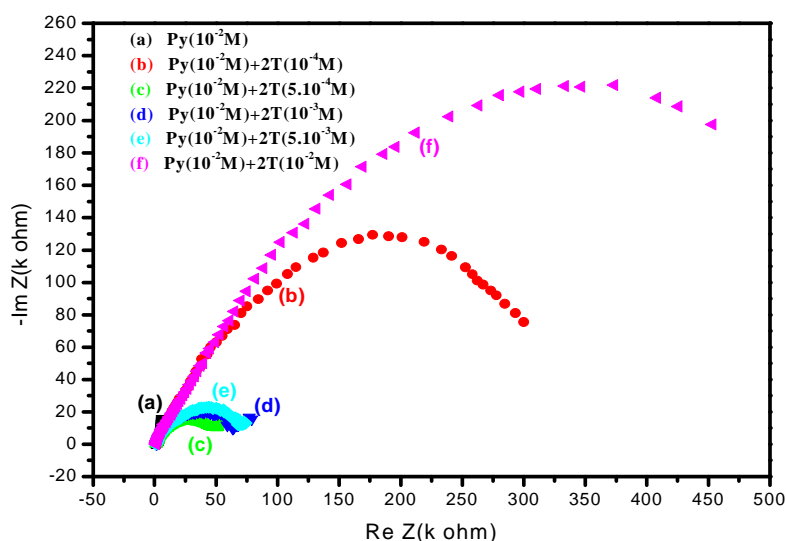


Figure 28: Diagrammes d'impédance correspondant aux films de copolymères obtenus à partir de solutions de monomères de Py (10^{-2} M) + 2T ($C = 10^{-4}$; 5.10^{-4} ; 10^{-3} ; 5.10^{-3} ; 10^{-2} M), obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz.

Conclusion

Nous avons étudiée le comportement électrochimique de trois composés, le pyrrole, le bithiophène et le méthyle-2 furanne, séparément et lorsque deux des trois monomères sont présents en même temps en solution. Les films de polymères ou copolymères ainsi obtenus issu de l'un ou des deux hétérocycles pentagonaux ont été analysé en milieu solvant électrolyte support en vue d'avoir des informations sur l'effet de l'ajout du second monomère sur la nature et les propriétés du film formé sur l'électrode.

L'électrocopolymérisation de monomères (bithiophène + méthyle-2 furanne), (bithiophène + pyrrole) et (pyrrole + méthyle-2 furanne) conduit à la formation d'un copolymère sur la surface d'électrode de platine. L'analyse du film obtenu par voltampérométrie cyclique montre des pics anodiques et cathodiques caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du copolymère formé. Les diagrammes d'impédance correspondant montrent vers les hautes fréquences un arc de cercle et vers les faibles fréquences une droite qui sont respectivement caractéristiques d'un transfert de charge et de diffusion.

L'analyse des propriétés électrochimiques contenant les monomères montre lors de la copolymérisation une augmentation des courants des pics d'oxydation et de réduction lorsque la solution contient l'un ou les deux monomères (bithiophène ou pyrrole) sont présents en solution. Cependant, dans le cas du méthyle-2 furanne seul ou en présence de l'un des deux autres monomères, il a été remarqué une diminution des courants des pics d'oxydation et de réduction. Ceci a été attribué à la formation d'un film moins conducteur sur la surface de l'électrode en raison de la présence du méthyle-2furanne qui lui conduit à des produits d'ouverture du cycle fortement adsorbé sur l'électrode. L'étude montre aussi un changement de l'allure du voltampérogramme cyclique lors de l'ajout d'un deuxième monomère à une solution contenant déjà le premier monomère. Ceci dépend de la nature du monomère déjà présent et de celui qui est ajouté et de l'état de surface de l'électrode. Il semble que la nature de la première monocouche du polymère formée constitue une étape déterminante de ce qui se développe sur l'électrode par la suite. Comme c'est elle qui impose l'orientation et la nature de ce qui se forme par la suite. Les propriétés optiques révèlent que la copolymérisation conduit à un déplacement bathochrome du maximum d'absorption, avec une diminution importante du gap.

Références bibliographies

- [1] Zhung Li, Wenbin Zhang and Shaojun Dong, *J. Electroanal. Chem*; 317 (1991) 109-116.
- [2] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 4543-4551.
- [3] LinNiu, Qi uhong Li, Fenghua Wei, Suxiang Wu, Penpeng liu, Xiaoli Cao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 578 (2005) 331-337.
- [4] L. Li, W. Chen, N. Xu, Z.G. Xaio, G. Xue, *J. Mater; Sci*. 39 (2004) 2395.
- [5] G.Zotti, G. Schiavon, N. Commisso, *Synth. Metals*; 36 (1990) 337-351.
- [6] B. Nessark, Z. Kotkowska-Machnik, F. Tedjar, *J. Electroanal. Chem*; 269 (1990) 263.
- [7] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*; 39 (1977) 1098.
- [8] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed*; 40 (2001) 2591.
- [9] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed*; 40 (2001) 2581.
- [10] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed*; 40 (2001) 2574.
- [11] J. R. Reynolds and A. J. Epstein, *Adv. Mater*; 12 (2000) 1565.
- [12] N. Hall, *J. Chem, Soc. Chem. Commun*; 7 (2003) 803.
- [13] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, *Synth. Met*; 96 (1998) 177.
- [14] A. J. Heeger, *Synth. Met*; 125 (2002) 23.
- [15] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed M. Debber; (1998) 29.
- [16] P. Arnaud, *chimie organique*, (ed) Bordas, Paris; 21 (1990) 399-401
- [17] J. D. Roberts, M.C. Caserio, J. M. Conia, *Chimie organique modern*, (ed) inter-Edition, Paris ; 27 (1967) 675.
- [18] R. Koner et M. Diarmid, *Des plastiques conducteurs*, Pour la science ; (1988) 56.
- [19] V. Patapov et Tatarinttchik, *Chimie organique*, ed. Mir, Moscou; (1976).
- [20] M. Dennstedt, J. Zimmermann, *Chem. Ber. Deutsche Chemische Gesellschaft*; 850(1987) 20
- [21] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Compt. Rend*; 267 (1968) 433
- [22] A. F. Diaz, J. Bargon, T.A.Skotheim, *Handbook of conducting polymers*. ed. Marcel Dekker, N-Y; 1 (1985) 81.
- [23] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev*; 29 (2000) 283-293.

- [24] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, J. Electroanal. Chem; 149 (1983) 101-113.
- [25] K. Kaeriyama. Handbook of organic conductive molecules and polymers, Vol. 2, Chapter 7 (H. S. Nalwa, 1997).
- [26] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, and R. Oboodi. Synth. Met; 15 (1986) 169.
- [27] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs. Appl. Phys. Lett; 53 (1988) 195.
- [28] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. Science; 280 (1998) 1741.
- [29] P. Barta, F. Cacialli, R. H. Friend, and M. Zagorska. J. Appl. Phys; 84 (1998) 6279.
- [30] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, Nature ; 401 (1999) 685.
- [31] Yamamoto, T, Sanechika, K, Yamamoto, A. J. Polym. Sci, Part C: Polym. Lett; 18 (1980) 9-12.
- [32] Lin, J. W. P, Dudek, L. P. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem; 18 (1980) 2869-2873.
- [33] Jen, K. Y. Oboodi, R. Elsenbaumer, R. L. In Polym. Mater. Sci. Eng; 53 (1985) 79-83.
- [34] R. L. Elsenbaumer, Jen, K. Y. Oboodi, R. Synth. Met; 15 (1986) 169-174.
- [35] M. A Sato, S. Tanaka, K. J. Kaeriyama, Chem. Soc, Chem. Commun; (1985) 713- 714.
- [36] M. A. Sato, S. Tanaka, K. J. Kaeriyama. Chem. Soc, Chem. Commun; (1986) 873- 874.
- [37] J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. J. Lemaire, Phys. Chem ; 91 (1987) 6706-6714.
- [38] J. Roncali, M. Lemaire, R. Garreau, F. Garnier, Synth. Met; 18 (1987) 139-144.
- [39] R.I. Sugimoto, Gu, H. B. Takeda, K. Yoshino, Chem. Express; 1 (1986) 635-638.
- [40] J.D. Roberts, M. C. Caserio, Chimie Organique, Moderne-I Inter Edition, Paris; (1977)
- [41] A. Gandini et B. Nessark, Furans in Polymers Chemistry. Prog. Polym. Sci; 22 (1997) 1203-1379.
- [42] J.E. Selley, *Furfuryl alcohol resins with low flame-spread low smoke*. Proceedings of the Annual Conference - Reinforced Plastics/Composites Institute, Society of the Plastics Industry; 29 (1974) 23.
- [43] D. H. Blount, *Production of amino-aldehyde-phosphate resins and copolymers, their preparation and use*, U.S. Pat. Appl. Publ. 2002, (USA). Us. p. 9 pp, Cont.-in-part of U.S. 6,423-250.
- [44] A. Gandini et N. Belkacem. Polymer International; 47(3) (1998) 267-276.
- [45] A. Gandini et N. Belkacem. Journal of Polymers and the Environment;

- 10(3) (2002) 105- 114.
- [46] G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch et L. Renard, *J. Appl. Electrochem*; 22 (1992) 756-764.
- [47] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan et W-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem*; 129 (1981) 115-132.
- [48] T. A. Skothein, *Handbook of conducting polymers*, Ed, Marcel Dekker, New York; 12 (1986) 30.
- [49] E. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem*; 149 (1983) 113.
- [50] B. Nessark, Z. Kotkovska, F. Tedjar, *J. Electroanal. Chem*; 296 (1990) 263-268
- [51] X. HU, G. M. Wang, N. Hanwah and T. K. S. Wong *Chem. Lett*; (1999) 1323.
- [52] M. Talu, M. Kabasakalo, G. LU and H. R. Oskoui, *J. Poly. Sci.: Part A. Polym. Chem.* 34 (1996) 2981.
- [53] M. CAN, K. Pekmez, N. Pekmez and A. Yildiz, *Synth. Met*; 104 (1999) 9.
- [54] Sari B, Talu M *Synth Met* 94(1998) 221.
- [55] Akundy GS, Rajagopalan R, Iroh JO *J Appl Polym Sci*; 83 (2002) 1970.
- [56] Rajagopalan R, Iroh JO *Electrochim Acta*; 47 (2002) 1847.
- [57] Rajagopalan R, Iroh JO *Appl Surf Sci*; 218 (2003) 58.
- [58] Cakmak G, Kucukyavuz Z, Kucukyavuz S *Synth Met*; 151 (2005) 10.
- [59] F. Alakhras, R. Holze, *J. Appl. Polym. Sci*, accepted for publication.
- [60] S. Glenis, M. Benz, E. Legoff, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc*; 115 (1993) 12519.
- [61] F. Alakhras, R. Holze, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted for publication.
- [62] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synth. Met*; 96 (1998) 177.
- [63] T. Tani, P.M. Grant, W.D. Gill, G.B. Street, T.C. Clarke, *Solid state Commun*; 33 (1980) 499.
- [64] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia. *J. Appl. Phys*; 79 (1996) 2745.
- [65] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys*; 93 (2003) 6137.
- [66] A. G. Manoj and K. S. Narayan, *Opt. Mater*; 21 (2002) 417.
- [67] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Hal, and R. A. J. Janssen. *Angew. Chem. Int. Ed*; 42 (2003) 3371.
- [68] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, and A. J. Heeger. *Acc. Chem. Res*; 30 (1997) 430.

- [69] M. D. McGehee and A. J. Heeger. *Adv. Mater*; 12 (2000) 1655.
- [70] P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, and O. Haas. *Chem. Rev*; 97 (1997) 207.
- [71] Y. Kudoh, K. Akami, and Y. Matsuya. *Synth. Met*; 102 (1999) 973.
- [72] S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, and M. Angelopoulos. *Synth. Met*; 80 (1996) 111.
- [73] M. P. de Jong, L. J. van Ijzendoorn, and M. J. A. de Voigt. *Appl. Phys. Lett*; 77 (2000) 2255.
- [74] M. Angelopoulos. , *IBM J. Res. and Dev*; 45 (2001) 57.
- [75] W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, and B. Wessling. *Synth. Met*; 71 (1995) 2163.
- [76] J. Joo and A. J. Epstein. , *Appl. Phys. Lett*; 65 (1994) 2278.
- [77] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, and J. R. Reynolds. *Adv. Mater*; 15 (2003) 855.
- [78] E. Pringsheim, D. Zimin, and O. S. Wolfbeis. *Adv. Mater*; 13 (2001) 819.
- [79] D. Aurbach, Y. Mlik, A. Meitay, P. Dan, *J. Electroanal. Chem*; 282 (1990) 73.
- [80] V. R. Koch, *Ibid*, 126 (1979) 181.
- [81] S. Subarao, D. H. Shen, Dawson, F. Deligiannis, Traszekiewicz, G. Halpert, *J. Power Sources*; 22 (1988) 22.
- [82] D. J. Srite, N. F. De Rooij, M. Koudelka, *Hep. Sensors and Actuators*; 13 (1993) 61.
- [83] W. K. Lu, S, R. L. Elsenbaumer, M. Angelopoulos, *Handbook of conducting polymers*, T. A. Skotheim (ed), M. Dekker, Inc, New York; (1998) 881-930.
- [84] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al., *Advanced Materials*; 15 (2003) 917.
- [85] A. Babel and S. A. Jenekhe, *Journal of Physical Chemistry B*; 107 (2003) 1749.
- [86] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaró, *IBM Journal of Research and Development* ; 45 (2001) 1.
- [87] T. Taka, *Synthetic Metals*; 41-43 (1991) 1177.
- [88] J. Joo and A. J. Epstein, *Applied Physics Letters*; 65 (1994) 2278.
- [89] F. Larmat, J. R. Reynolds and Qiu-Yongjian, *Synthetic Metals*; 79 (1996) 229.
- [90] Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya, *Synthetic Metals*; 102 (1999)973.
- [91] F. Le Floch, A. Thuaire, G. Bidan, J-P. Simonato; 14 (2009) 145705.
- [92] E. M.Genies, G. Bidan, A. F. Diaz *J. Electroanal. Chem*; 1491-2 (1983) 101-113.
- [93] D. Devilliers et É. Mahé, *Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et Cinétiques*; (2003).
- [94] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John

- Wiely and Sons, Chichester, England; (1985) p.251-283.
- [95] Princeton Applied Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)
Note AC-1, p.1-13.
- [96] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters dans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry,
Marcel Dekker, New York; 15 (1989).
- [97] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry; 91(1987) 6663.
- [98] C. Ehrenbeck, K. Juttner, Electrochim. Acta; 41 (1996) 511.
- [99] Grundberg, technique de l'ingénieur M8 (1989) 1908-2290-9.
- [100] H. Tanaka, Y. Kobayasi, et S. Torii, O. Org. Chem ; 41, N^o 21(1976) 3482-3484.
- [101] O. Inganas, B. Liedberg, W. Chang-RU and H. Wyanberg, Synth. Met; 11 (1985) 239.

Résumé

Cette étude porte sur la caractérisation électrochimique et spectroscopique des films de polymères organiques conducteurs conjugués obtenus à partir de l'électrocopolymérisation de deux hétérocycles pentagonaux, dissous dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$. L'électrocopolymérisation de monomères (bithiophène + méthyle-2 furanne), (bithiophène + pyrrole) et (pyrrole + méthyle-2 furanne) conduit à la formation d'un copolymère sur la surface d'électrode de platine. L'analyse du film obtenu par voltampérométrie cyclique montre des pics anodiques et cathodiques caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du copolymère formé. L'étude par spectroscopie d'impédance montre vers les hautes fréquences un arc de cercle et vers les basses fréquences une droite qui sont caractéristiques respectivement d'un phénomène de transfert de charge et de diffusion. Les propriétés optiques révèlent que la copolymérisation conduit à un déplacement bathochrome du maximum d'absorption, avec une diminution importante du gap.

Mots clés: Hétérocycles pentagonaux, électrocopolymérisation, voltampérométrie cyclique, méthode d'impédance, spectroscopie UV-visible.

Abstract

This study focuses on electrochemical and spectroscopic characterization of organic conducting polymer films obtained from the combination of two electrocopolymerization pentagonal heterocyclic, dissolved in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$. The electrocopolymerization monomer (methyl-2 furan + bithiophene), (pyrrol+ bithiophene) and (methyl-2 furan+ pyrrol) leads to the formation of a copolymer on the electrode surface of platinum. The analysis of the film obtained by cyclic voltamperometry shows anodic and cathodic peaks characteristic of the oxidation and reduction of the copolymer formed. The study by impedance spectroscopy shows to high and toward lower frequencies an arc and straight line features that are corresponding respectively to a charge transfer and diffusion phenomenon. The optical properties show that the copolymerization leads to a bathochromic shift of maximum absorption, with a significant decrease in the gap.

Key words: Pentagonal heterocyclic, electrocopolymerization, cyclic voltamperometry, impedance method, UV-visible spectroscopy.

ملخص

تركز هذه الدراسة على الكهروكيميائية والطيفية توصيف العضوية أفلام البوليمر إجراء الحصول عليها من الجمع بين اثنين الكترولبلمرة خماسية غير متجانسة ، الذائبة في $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$. ومونومر الكترولبلمرة (ميثيل-2 الفيوران +ثنائي الثيوفين)، (بيرول+ ثنائي الثيوفين) و(ميثيل-2 الفيوران+ بيرول) يؤدي إلى تشكيل كوبوليمر على سطح القطب من البلاتين. تحليل الفيلم حصل عليها منالفولتمترية الحلقية يظهر القمم الانوديكية الكتودية المميزة للأكسدة و إرجاع الكوبوليمر المتشكلة أما الدراسة التي تظهر مقاومة التحليل الطيفي للممانعة تبين نحو الترددات العالية قوس و نحو ترددات منخفضة نسبيا ملامح خط مستقيم على التوالي توضح لنا طريق للتحويل متنوع بأخر للانتشار. الخصائص البصرية الأفييزيل تبين أن البلمرة يؤدي إلى التحول من أقصى bathochromic الامتصاص ، مع انخفاض ملحوظ في هذه الفجوة.

كلمات دالة: خماسية غير متجانسة، الكترولبلمرة، الفولتمترية الحلقية، طريقة الممانعة، طريقة الأفييزيل.