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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

Présenté par :

Mr. Salim MADANI

En vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Option : **GENIE DES POLYMERES**

Thème :

Etude comparative de polymères conducteurs synthétisés par voie chimique et électrochimique

Devant le jury compose de **:**

Pr. N. HADDAOUI.	Professeur	Université de Sétif	Président
Dr. A/H. MERZOUKI	M.C	Université de Sétif	Rapporteur
Pr. M. T. BENANIBA	Professeur	Université de Sétif	Examinateur
Pr. H. DJIDJELI	Professeur	Université de Bejaia	Examinateur

Remerciements :

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de physico-chimie des hauts polymères (LPCHP) ; Département de génie des procédés ; Faculté des sciences de l'ingénieur ; Université Ferhat ABBAS de Sétif sous la direction de Mr. A/H. MERZOUKI.

Je remercie Mr. A/H. MERZOUKI pour m'avoir encadré au cours de ces deux années et pour ces conseils judicieux durant la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes sincères reconnaissances à Mr. le président de jury : Pr. N. HADDAOUI de nous avoir accueillir dans son laboratoire, et Je le remercie vivement d'accepter d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Les membres de jury ;
Pr. M. T. BENANIBA et Pr. H. DJIDJELI d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

En fin je remercie mes amis pour m'avoir soutenu.

Dédicaces

A ma chère mère,

A mon cher père,

A mes frères et sœurs,

A toute la famille,

A tout les amis,

Je dédie ce travail.

Salim.

Résumé :

Dans ce travail nous avons réalisé la synthèse par voie chimique et électrochimique de deux polymères conducteurs sous diverses conditions (le polpyrrole et la polyaniline) après leurs caractérisations nous avons fait une étude comparative entre les deux modes de synthèse et les propriétés des deux polymères.

La polyaniline a été synthétisée par voie électrochimique sous différentes conditions: (temps, densité de courant, agent dopant, agent oxydant, vitesse d'agitation, concentration du monomère et la température), la mesure de la conductivité électrique et du rendement nous a permit de choisir les conditions opératoires de la synthèse soit chimique ou électrochimique de la polyaniline et du polypyrrole. Les conductivités des polymères synthétisés étaient dans la gamme $(1.7\text{-}6.4)10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ pour la polyaniline et $(1.4\ \text{-}5.2).10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ pour le polypyrrole. Les polyanilines et les polypyrroles synthétisés chimiquement ou électrochimiquement sont caractérisés par conductimétrie électrique; par spectroscopie FTIR pour identifier et confirmer la formation des groupements fonctionnels désirés; par DR-X par DSC par ATG et par balayage voltamétrique pour la caractérisation.

Les résultats ont montrés que la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl présente la meilleure conductivité électrique. La voie électrochimique donne des polymères dotés des meilleures conductivités et des particules plus fines.

Mots Clés: Polyaniline, polypyrrole, dopage, synthèse chimique, synthèse électrochimique, polymère conducteur.

Abstract:

In this work we synthesized by chemical and electrochemical way two conductive polymers under various conditions (polypyrrole and polyaniline). After their characterization, a comparative study is carried out between the two modes of synthesis and properties of both polymers.

The polyaniline was synthesized under different electrochemical conditions: (time, current density, doping agent, oxidizing agent, speed of agitation, monomer concentration and temperature), the measurement of electrical conductivity allows us to choose the operating conditions of the synthesis by chemical or electrochemical way the polyaniline and the polypyrrole. The conductivities of the synthesized polymers were in the range of $(1.7\text{-}6.4)10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ for the polyaniline and $(1.4\ \text{-}5.2).10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ for the polypyrrole.

The polyaniline and polypyrrole synthesized chemically or electrochemically are characterized by electrical conductivity; by FTIR spectroscopy to identify and confirm the formation of the desired functional groups, by DR-X by DSC by ATG and by scanning voltammetry for the characterization.

The results have shown that the polyaniline synthesized by electrochemical way and doped by HCl presents the best electrical conductivity. The electrochemical route gives polymers with the best conductivities and finer particles.

Key words: Polyaniline, polypyrrole, doping, chemical synthesis, electrochemical synthesis, conducting polymer.

ملخص:

في هذا العمل تم التحضير الكيميائي والكهروكيميائي لبوليمران تحت عدة ظروف مخبرية (متعدد الانلين ومتعدد البيرول) و المقارنة بين الطريقتين و الخصائص. متعدد الانلين حضر تحت مختلف الظروف: (الوقت ،الكثافة الكهربائية ، المنشطات، سرعة الرج، نوع المؤكسد ، ودرجة الحرارة) ، وبعد قياس المردود و الناقلية الكهربائية تمكنا من اختيار أحسن الظروف لتحضير البوليمرات حيث توصلنا إلى ناقلية كهربائية تصل إلى 10^{-2} 1.7-6.4. $S.cm^{-1}$ لمتعدد الانلين و 10^{-4} (1.4-5.2) $S.cm^{-1}$ ومتعدد البيرول.

لقد تمت دراسته بقياس الناقلية الكهربائية و بمحول فوريي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحديد وتأكيد تشكيل المجموعات الوظيفية المرجوة؛ بتقنية انكسار الأشعة (DR-X)، وبالتقنيات الحرارية (DSC, ATG) و المسح الفلتمتري لتشخيص المادة.

اطهرت نتائج المعايرة أن التحضير الكهروكيميائي لمتعدد الانلين ومتعدد البيرول مع حمض الكلور يتميز بأحسن ناقليه كهربائية و طريقة التحضير هذه تعطي المبلمرات ذات الناقلية المرتفعة و ذات الجسيمات الدقيقة.

الكلمات المفتاحية : متعدد الأنلين، متعدد البيرول،التنشيط، التحضير الكيميائي، التحضير الكهروكيميائي، تحضير المبلمرات الناقلة.

SOMMAIRE

Introduction 1

I : LES POLYMERES CONDUCTEURS

I-1. Etude bibliographie 3
I-2. Les systèmes conjugués dans les polymères conducteurs 4
I-3.Dopage des polymères conducteurs 5
I-3-1.Définition 5
I-3-2.Mécanisme de dopage 5
I-3-2-1.Le dopage (p) et (n) 5
I-4. Mécanismes de la conduction dans les polymères 7
I-3-1. Configurations électroniques 7
I-3-2. Porteurs de charge 10
I-5. Synthèse des polymères conducteurs 11
I-6. Les applications des polymères conducteurs 12

II : LE POLYPYRROLE

II-1. Introduction 16
II-2. La synthèse du polypyrrole 16
II-2-1. Synthèse chimique du polypyrrole (PPy) 16
II-2-2. Synthèse électrochimique du polypyrrole 17
II-3. Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole 17
II-4. Dopage du polypyrrole 19
II -4-1. Dopage chimique du polypyrrole 20
II-4-2. Dopage électrochimique du polypyrrole 20
II-5. Les propriétés du polypyrrole 20
II-5-1.La stabilité 20
II-5-2.Propriétés optiques 20
II-5-3.Propriétés électriques 20
II-6. L'utilisation du polypyrrole 21

III : LA POLYANILINE

III-1.Historique 22
III-2. La synthèse de la polyaniline 23

III-2-1 La synthèse chimique 24
III-2-2 La synthèse électrochimique..... 24
III-3- Dopage de la polyaniline 25
III-3- 1- Dopage par oxydation de la polyaniline..... 25
III-3- 2- Dopage par protonation de la polyaniline 26
III-4. Propriétés de la PANi..... 26
III-5. Les applications de la PANi..... 27

PARTIE EXPÉRIMENTALE

IV : SYNTHESE CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DE LA POLYANILINE ET DU POLPYRROLE

Introduction 28
IV-1.Matériel requis 29
a) Matériel pour la synthèse électrochimique et chimique..... 29
b) Caractéristiques des produits utilisés 29
IV-2. Protocole expérimental : 31
IV-3. Synthèse des polymères conducteurs..... 32
IV-3-1. Synthèse électrochimique..... 32
IV-3-1-1. Mode opératoire pour la synthèse électrochimique 32
IV-3-1-2-Recherche des conditions optimales de synthèse 33
IV-3-1-3 Analyse des résultats 36
IV-3-1-3-1 Dispositif pour la caractérisation des poudres de polymères synthétisés..... 36
a) Influence de densité de courant électrique 37
b) Influence du temps de polymérisation 37
c) Influence de la concentration de l'agent dopant 37
d) Influence de la concentration de l'agent oxydant..... 41
e) Influence de la concentration du monomère 41
f) Influence de la vitesse d'agitation 41
g) Influence de la température 41
IV-3-1-3-2 Exploitation des résultats de recherches des conditions optimales de synthèse…….....46
IV-3-2. Synthèse par voie chimique..... 47

IV-3-2-1. Mode opératoire pour la synthèse chimique 47

V : CARACTERISATION DES POLYMERES SYNTHETISES

V-1. Techniques utilisés 49
V-1-1 Caractérisation électrique (La conductivité électrique): 49
V-1-2. Caractérisation structurale 49
V-1-2-1 Spectroscopie infrarouge (FTIR) 49
V-1-2-2 Analyse par diffraction des rayons X (DR-X) 49
V-1-3. Caractérisation thermique 50
V-1-3-1. Analyse thermogravimétrique (ATG) 50
V-1-3-2. Calorimétrie différentielle (DSC) 50
V-1-4. Caractérisation électrochimique (voltamétrie cyclique) 50
V-1-4-1. Voltamétrie cyclique 50
V-1-4-2. Allure générale de la courbe voltampérométrie 51
V-1-4-3. La microéléctrode à cavité 52
V-2. Equipements pour la caractérisation 54
V-3. Résultats et discussions 56
V-3-1 Caractérisation électrique (Conductivité): 56
V-3-2. Caractérisation structurale 57
V-3-2-1 Spectroscopie infrarouge (FTIR) 57
V-3-2-2 Analyse par diffraction des rayons X (DR-X) 63
a) Calcule de la cristallinité 67
b) Calcule de la taille des grains 67
V-3-3. Caractérisation thermique 69
V-3-3-1. Analyse thermogravimétrique (ATG) 69
V-3-3-2. Calorimétrie différentielle (DSC) 74
V-3-4. Caractérisation électrochimique (voltamétrie cyclique) 80
V-3-4-1. Effet de vitesse de balayage sur les propriétés électrochimique 81
V-3-4-2. Effet des voies de synthèse sur les propriétés électrochimique 84
V -3-4-3. Exploitation des voltammogrammes 87
Conclusion & Recommandations ..... …90
Références bibliographiques ..... ….92
Annexes.

Liste des figures

Figure I. 1 : Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système **π** conjugué. 4
Figure I. 2 : Porteurs de charge dans le polypyrrole: (a) polaron, (b) bipolaron. 5
Figure I. 3 : Représentation schématique du type de dopage (p) et (n). 6
Figure I. 4 : Les orbitales **σ** et **π** d'une molécule d'éthylène. 7
Figure I. 5 : Transition métal-isolant dans le polyacétylène. 8
Figure I. 6 : Structure des bandes. 9
Figure I. 7 : Porteurs de charge dans le polyacétylène **:** solitons neutres, négatifs ou positifs... 10
Figure I. 8 : Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères. 13
Figure II-1: Mécanisme de la polymérisation chimique du polypyrrole (PPy) 17
Figure II-2 : Mécanisme de d'électropolymérisation du pyrrole**.** 19
Figure II-3 : Polypyrrole dopé 19
Figure III-1 : Les différentes structures de la polyaniline (PANi) 23
Figure III-2 : Mécanisme de polymérisation oxydative de l'aniline 25
Figure III.3: Dopage protonique de la polyaniline (Eméraldine base). 26
Figure IV-1: Montage réactionnel pour la synthèse électrochimique 32
Figure IV-2: Cellule de Préparation des pastilles par compression 36
Figure IV-3 : Variation de la conductivité en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par H_2SO_4. 38
Figure IV-4 : Variation du rendement en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par H_2SO_4 38
Figure IV-5: Variation de la conductivité en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par HCl 38
Figure IV-6: Variation du rendement en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par HCl 38
Figure IV-7: Variation de la conductivité en fonction du temps de la polyaniline dopée par H_2SO_4 39
Figure IV-8: Variation du rendement en fonction du temps de la polyaniline dopée par H_2SO_4 39

Figure IV-9: Variation de la conductivité en fonction du taux d'agent dopant de la polyaniline dopée par H_2SO_4 40
Figure IV-10: Variation du rendement en fonction du taux d'agent dopant de la polyaniline dopée par H_2SO_4 40
Figure IV-11: Variation de la conductivité en fonction du taux d'agent dopant de la polyaniline dopée par HCl 40
Figure IV-12: Variation du rendement en fonction du taux d'agent dopant de la polyaniline dopée par HCl 40
Figure IV-13: Variation de la conductivité en fonction de la quantité d'agent oxydant de la polyaniline dopée par H_2SO_4 42
Figure IV-14: Variation du rendement en fonction de la quantité d'agent oxydant de la polyaniline dopée par H_2SO_4 42
Figure IV-15: Variation de la conductivité en fonction de la quantité d'agent oxydant de la polyaniline dopée par HCl 42
Figure IV-16: Variation du rendement en fonction de la quantité d'agent oxydant de la polyaniline dopée par HCl 42
Figure IV-17: Variation de la conductivité en fonction du taux de monomère de la polyaniline dopée par H_2SO_4 43
Figure IV-18: Variation du rendement en fonction du taux de monomère de la polyaniline dopée par H_2SO_4 43
Figure IV-19: Variation de la conductivité en fonction du taux de monomère de la polyaniline dopée par HCl 43
Figure IV-20: Variation du rendement en fonction du taux de monomère de la polyaniline dopée par HCl 43
Figure IV-21: Variation de la conductivité en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par H_2SO_4 44
Figure IV-22: Variation du rendement en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par H_2SO_4 44
Figure IV-23: Variation de la conductivité en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par HCl 44

Figure IV-24: Variation du rendement en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par HCl 44
Figure IV-25: Variation de la conductivité en fonction de la température de la polyaniline dopée par H_2SO_4..... 45
Figure IV-26: Variation du rendement en fonction de la température de la polyaniline dopée par H_2SO_4 45
Figure IV-27: Variation de la conductivité en fonction de la température de la polyaniline dopée par HCl..... 45
Figure IV-28: Variation du rendement en fonction de la température de la polyaniline dopée par HCl..... 45
Figure IV-29 : Montage réactionnel pour la synthèse chimique..... 47
Figure V-1: L'allure générale d'un voltamogramme cyclique et ces grandeurs caractéristiques52
Figure V-2: Microélectrode à cavité 53
Figure V-3: Dispositif expérimental de la voltamétrie cyclique. 53
Figure V-4: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4... 57
Figure V-5: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4 57
Figure V-6: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par HCl..... .58
Figure V-7: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl. 58
Figure V-8: Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4 ..... 60.
Figure V-9: Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé par H_2SO_4. 60
Figure V-10: Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par HCl ..... 61.
Figure V-11: Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl 61
Figure V-12: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4 ..... 63.
Figure V-13: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4 63

Figure V-14: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par HCl..... 64
Figure V-15: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl..... 64
Figure V-16: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4. 65
Figure V-17: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé parH_2SO_4 65
Figure V-18: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par HCl ...66
Figure V-19: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl 66
Figure V-20: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4..... 70
Figure V-21: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4. 70
Figure V-22: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par HCl..... 71
Figure V-23: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl..... 71
Figure V-24: Thermogrammes TG/DTG de la PPy synthétisé par voie chimique dopé par HCl 73
Figure V-25: Thermogrammes TG/DTG de la PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl 73
Figure V-26 : Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4 75
Figure V-27: Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4 …….75
Figure V-28 : Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par HCl 76
Figure V-29: Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl 76
Figure V-30: Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4.. 78

Figure V-31: Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par H_2SO_4 78
Figure V-32 : Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie chimique dopé par HCl 79
Figure V-33 : Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl 79
Figure V-34: Comportement Rédox de la polyaniline 80
Figure V-35: Comportement Rédox du polypyrrole. 80
Figure V-36: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage 81
Figure V-37: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage 81
Figure V-38: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par HCl à différentes vitesses de balayage 81
Figure V-39: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl à différentes vitesses de balayage 81
Figure V-40: Voltamogramme du PPy synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage 82
Figure V-41: Voltamogramme du PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage 82
Figure V-42: Voltamogramme du PPy synthétisé par voie chimique dopé par HCl à différentes vitesses de balayage 82
Figure V-43 : Voltamogrammes comparative de la PANi synthétisée par voie chimique et électrochimique dopée par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage 84
Figure V-44 : Voltamogrammes comparative de la PANi synthétisée par voie chimique et électrochimique dopée par HCl à différentes vitesses de balayage 85
Figure V-45: Voltamogrammes comparative du PPy synthétisé par voie chimique et électrochimique dopé par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage. 86
Figure V-46: Evolution de l'intensité de pic (I_{pic}) en fonction de ($V^{1/2}$) de la PANi dopée par H_2SO_4. 87

Figure V-47: Evolution de l'intensité de pic (I_{pic}) en fonction de ($V^{1/2}$) du PANi dopée par HCl 87
Figure V-48: Evolution de l'intensité de pic (I_{pic}) en fonction de ($V^{1/2}$) du PPy dopé par H_2SO_4 87
Figure V-49: Evolution du potentiel de pic (E_{pic}) en fonction de (log V) de la PANi dopée par H_2SO_4 88
Figure V-50: Evolution du potentiel de pic (E_{pic}) en fonction de (log V) de la PANi dopée par HCl 88
Figure V-51: Evolution potentiel de pic (E_{pic}) en fonction de (log V) du PPy dopé par H_2SO_4 88

Liste des tableaux

Tableau IV-1: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la densité de courant (*i*) 33
Tableau IV-2: Paramètre variable : densité de courant (*i*) 33
Tableau IV-3: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence du temps 33
Tableau IV-4: Paramètre variable : le temps de polymérisation 33
Tableau IV-5: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la concentration d'agent dopant 34
Tableau IV-6: Paramètre variable : la concentration de l'agent dopant 34
Tableau IV-7: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la concentration de l'agent oxydant 34
Tableau IV-8: Paramètre variable : la concentration de l'agent oxydant 34
Tableau IV-9: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la concentration du monomère 34
Tableau IV-10: Paramètre variable : la concentration du monomère 35
Tableau IV-11: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de l'agitation 35
Tableau IV-12: Paramètre variable : la vitesse d'agitation 35
Tableau IV-13: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la température 35
Tableau IV-14: Paramètre variable : la température 35
Tableau V-16 : Conditions optimales pour la synthèse électrochimique 46
Tableau V-1 : La conductivité électrique de la PANi et du PPy 55
Tableau V-2 : Taux de cristallinité des polyanilines et des polypyrroles 67
Tableau V-3 : Taille des grains des polyanilines et des polypyrroles synthétisés 68
Tableau A1 : Valeurs de la conductivité et du rendement de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par l'HCl
Tableau A1 : Valeurs de la conductivité et du rendement de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par l'H_2SO_4
Tableau B-1 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse chimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage
Tableau B-2 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse électrochimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage.

Tableau B-3 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse chimique dopage par HCl en fonction des vitesses de balayage.

Tableau B-4 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse électrochimique dopage par HCl en fonction des vitesses de balayage.

Tableau B-5 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes du PPy: synthèse chimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage.

Tableau B-6: Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes du PPy: synthèse électrochimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage.

Tableau B-7 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes du PPy: synthèse chimique dopage par HCl en fonction des vitesses de balayage.

Abréviations

PANi : Polyaniline

PPy : Polypyrrole

PCEx : Polymères conducteurs extrinsèques

PCI : Polymères conducteurs ioniques

PCEI : Polymères conducteurs électroniques intrinsèques

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

E_g : Energie du gap

HOMO: Bande de valence

LUMO: Bande de conduction

p : Positif

n : Négatif

LEB : Leucoémeraldine base

PB : Pernigraniline base

EB : Emeraldine base

ES : Emeraldine sel

PNB : Pernigraniline base

PSA : Persulfate d'ammonium

ρ : Résistivité transversale

σ: Conductivité électrique

INTRODUCTION :

Les polymères sont d'excellents isolants. Cependant depuis quelques décennies où dizaines d'années. Une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs a été développée dans plusieurs laboratoires. Ces polymères ont une structure chimique particulière (succession de simples et doubles liaisons conjuguées) qui permettent par dopage d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés physico-chimiques intéressantes. Les travaux sont axés surtout sur la synthèse de nouveaux polymères conducteurs et les études de relation structure-propriétés en vue de l'amélioration de leur conductivité, leur stabilité et la mise au point de nouvelles méthodes d'applications industrielles **[1]**.

Notre travail consiste en l'étude comparative de polymères conducteurs synthétisés par voie chimique et électrochimique.

Nous avons fait la synthèse et la caractérisation de deux polymères conducteurs: la polyaniline et le polypyrrole.

La polyaniline et le polypyrrole ont été synthétisé par voie chimiques selon des conditions optimales établit dans des travaux antécédents au niveau de notre laboratoire **[2].**

Dans la synthèse par voie électrochimique un travail préliminaire sur la PANi pour dégager les conditions optimales de synthèse de ce type de polymères en vue d'avoir la meilleure conductivité possible a été réalisé. Pour cela L'effet des paramètres tel que le temps de réaction, la densité de courant, la vitesse d'agitation, la température, la concentration de l'agent oxydant, la concentration et la nature de l'agent dopant du monomère sur la conductivité de la PANi ont été étudiés.

Les meilleures conditions opératoires ont été retenues pour la synthèse du polpyrrole par voie électrochimique.

Pour établir des relations entre conditions opératoires et caractéristiques des matériaux élaborés, plusieurs techniques ont été utilisées sur une partie des échantillons: analyse électrique (conductivité électrique), analyse structural (IR, RX), thermique (DSC, ATG) et électrochimique (voltamétrie cyclique).

Les résultats ont montré que les matériaux synthétisés par voie électrochimique sont caractérisés par une meilleure conductivité que ceux préparés par voie électrochimique et que certains paramètres, tels que le taux de cristallinité, est plus développé dans les polymères synthétisé par voie électrochimique. La taille des particules de tous les polymères synthétisés est de l'ordre du nanométrique.

Le mémoire comporte cinq chapitres; Le premier chapitre est une revue bibliographique, consacré aux polymères conducteurs, notamment sur leurs propriétés et structures caractéristiques ainsi que leurs modes de dopage et leurs principales applications.

Le deuxième chapitre est centré sur la description du polypyrrole, sa synthèse chimique et électrochimique ainsi que ces propriétés.

Le troisième chapitre décrit les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline, ces propriétés et ces domaines d'applications.

Le quatrième chapitre relate la recherche expérimentale des conditions optimales pour la synthèse électrochimique, la description des techniques utilisées et la synthèse chimique.

Le cinquième chapitre est consacré à la caractérisation de nos échantillons et l'exploitation des résultats avec discussion appropriés pour chaque partie.

Finalement une conclusion est présentée.

I-1.Etude bibliographie :

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques, à côté de ces polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue mais tout aussi prometteuse: les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons par exemple le polyacétylène et en noyaux aromatiques la polyaniline Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux **[3]**.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte que le polynitrure de soufre [(-S=N-)$_n$] présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal (~10^3 S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur **[4]**.

En 1979 Diaz et al ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité (100 S.cm^{-1}). Le réactif se polymérise sur l'électrode de platine lors de l'oxydation anodique dans l'acétonitrile **[5]**.

En 1982 Toutillon et Garnier ont montré que l'oxydation anodique des hétérocycles pentagonaux conduit à la formation de films de polythiophène (PTh), de polyfuranne (PFu), ou de polypyrrole (PPy) **[3]**.

Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les résultats prometteurs qui ont été trouvés, Ont régénéré de grands efforts en vue de temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celles de la polyaniline (PANi) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTh) **[3.4]**.

Trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués ont été développés**:**

- **les polymères conducteurs électroniques intrinsèques.**
- **les polymères conducteurs ioniques.**
- **les polymères conducteurs extrinsèques (polymères conducteurs composites) [5]**.

I-2. Les systèmes conjugués dans les polymères conducteurs :

Dans les polymères isolants, que l'on appelle polymères saturés (par exemple le polyéthylène $(C_2H_4)n$), chaque atome de carbone de la chaîne macromoléculaire est liée par une liaison simple (de type σ) à quatre atomes voisins (hybridation sp^3). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne, le matériau est alors un isolant électrique **[6]**.

Dans les polymères conducteurs, la structure est différente : chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales p_z, forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons π. Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors des polymères conducteurs qu'ils sont des polymères conjugués, c'est à dire qu'ils présentent une alternance de simples et doubles liaisons. Les liaisons simples, de type σ, qui correspondent à la mise en commun de deux électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison π) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité **[6.5]**.

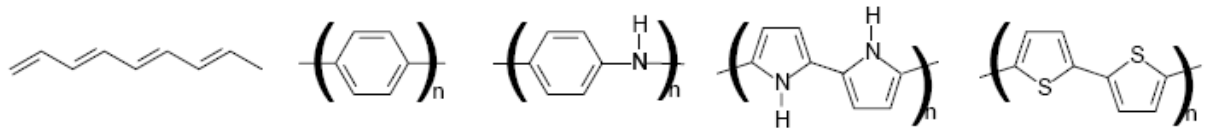


Figure I-1 : Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué [7].

I-3.Dopage des polymères conducteurs :

I-3-1.Définition :

Le dopage dans les polymères conjugués, en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (oxydation) ou donneuses d'électrons (réduction) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux **[8]**.

I-3-2.Mécanismes de dopage :

I-3-2-1.Le dopage (p) et (n) :

Les propriétés conductrices des matériaux conventionnels dépendent essentiellement de la structure électronique et de la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdit. Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieure à 5 eV. Les polymères conducteurs ont la particularité d'avoir une bande soit partiellement vide, soit partiellement remplie avec des gaps compris entre 1,7 et 2.4 eV. Cette caractéristique importante permet l'oxydation des polymères conducteurs avec formation d'un radical cation en faisant passer des électrons de la bande de valence à celle de conduction. Le radical cation ainsi Formé est partiellement délocalisé sur plusieurs unités de monomères et est appelé polaron. Un bipolaron est la délocalisation de deux charges sur un segment de polymère comme le montre la figure I. 2 **[9]**.

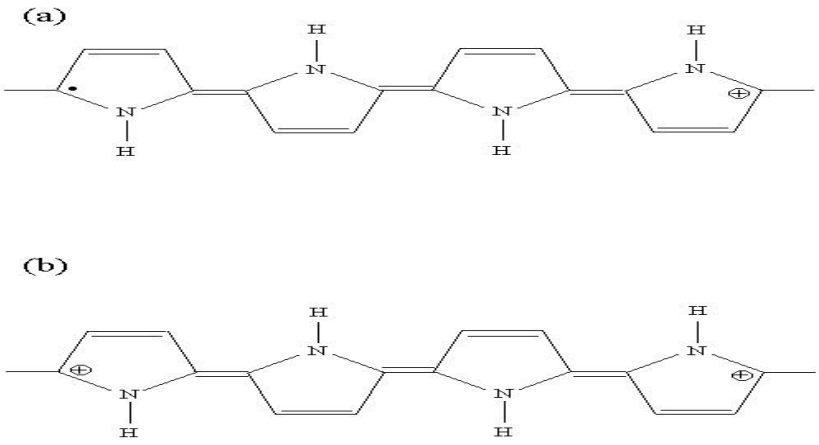


Figure I-2: Porteurs de charge dans le polypyrrole: (a) polaron, (b) bipolaron [10].

Les charges sont délocalisées sur le polymère et la compensation de celles-ci se fera par l'insertion d'anions (dopage **(p)**)

De même, la bande de conduction étant vide, il sera possible de lui fournir des électrons. La charge négative sera elle aussi délocalisée sur plusieurs segments de monomères. Dans ce cas, la compensation se fera par insertion de cations (dopage **(n)**). Les deux processus sont réversibles comme l'indique la figure I. 3 **[9.10]**.

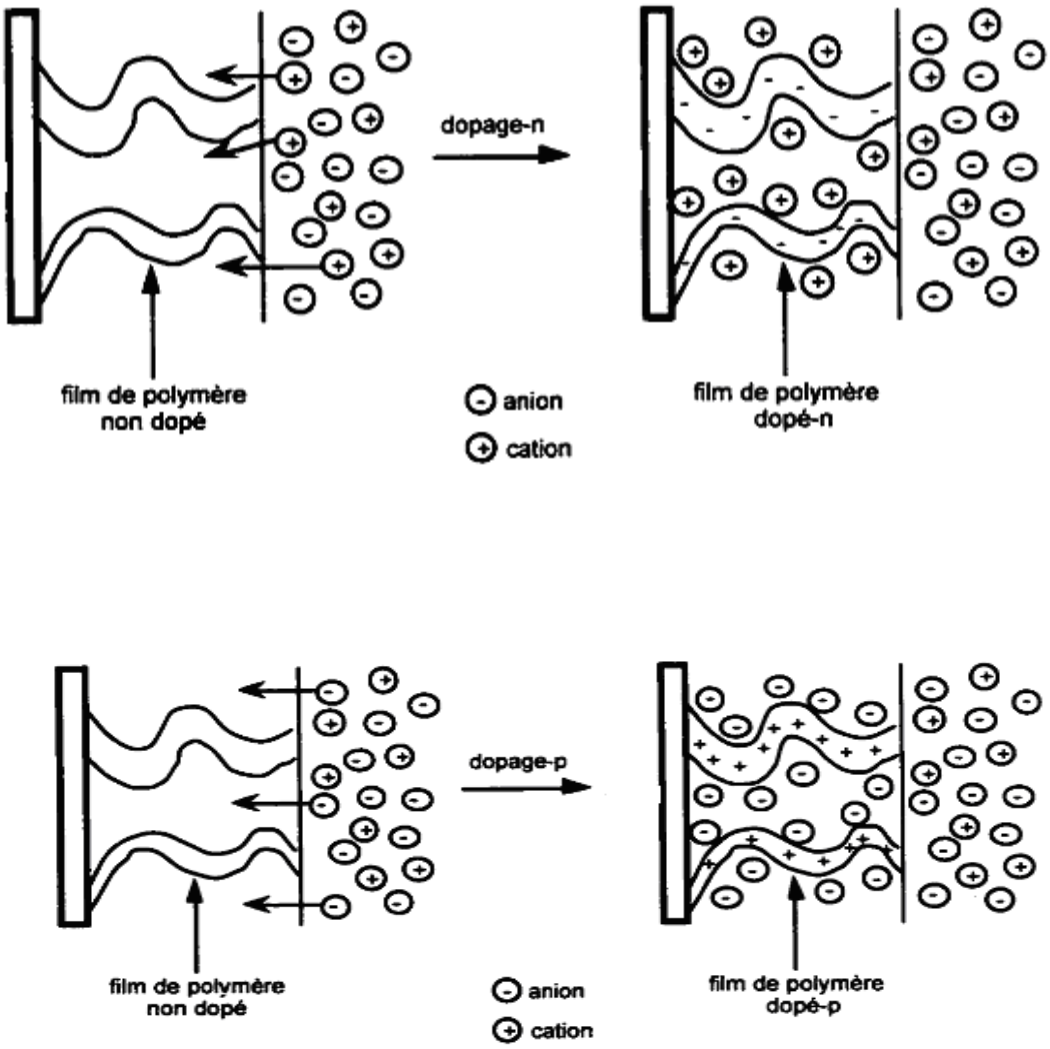


Figure 1. 3 : Représentation schématique du type de dopage (p) et (n) [11].

I-4. Mécanismes de la conduction dans les polymères :

I-4.1 Configurations électroniques :

Le caractère conducteur d'un polymère conjugué est dû à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales atomiques 2p. Une liaison simple entre deux atomes de carbone résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides sp^3 de chaque atome de carbone **[12]**.

Ces liaisons **σ** assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. Par conséquent, les électrons ne peuvent passe déplacer et un matériau possédant ce type de liaison est généralement isolant. Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone est dit "d'hybridation sp^2". Il possède 4 électrons de valence mais n'a que 3 voisins. Ainsi, l'un des électrons de valence de l'atome de carbone (électron **π**) se situe sur une orbitale p_z qui pointe perpendiculairement au squelette de la chaîne. Le recouvrement de deux orbitales p_z de deux atomes voisins de carbone doublement liés forme une orbitale moléculaire **π [10.12]**.

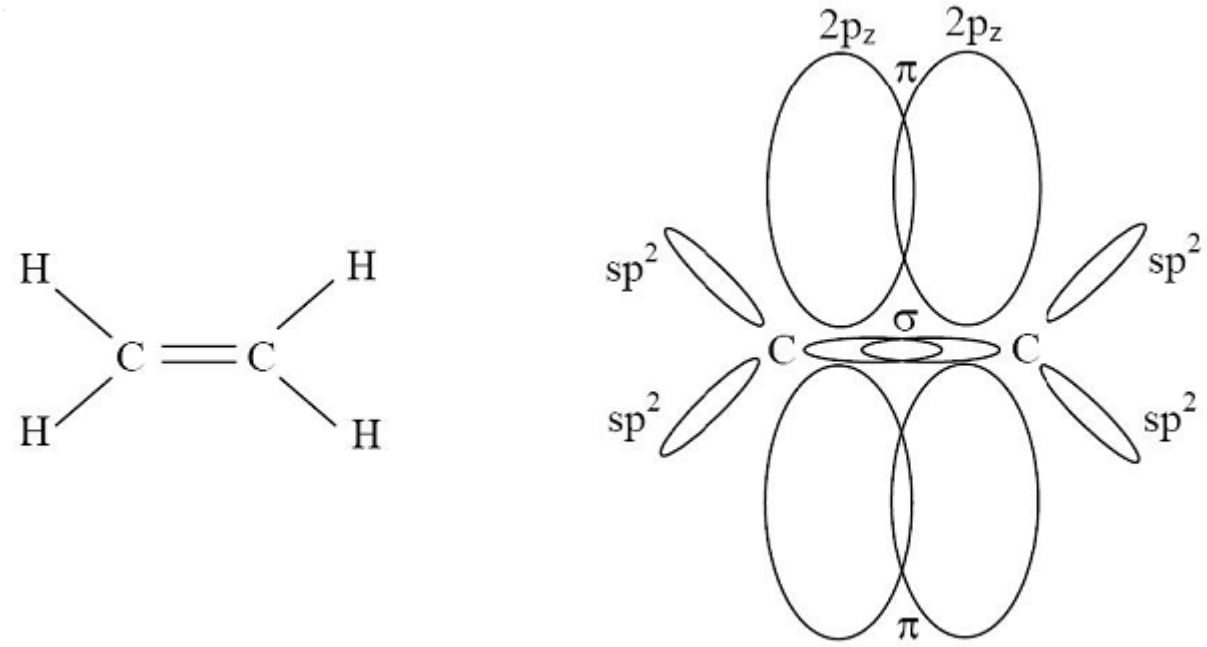


Figure 1. 4 les orbitales σ et π d'une molécule d'éthylène [13].

Ainsi, l'électron peut passer librement d'un atome de carbone à l'autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z, un système d'orbital π délocalisé se crée le long de la chaîne. Le recouvrement de ces orbitaux **π** est énergétiquement favorable **[14]**.

Cependant, la délocalisation des électrons **π** le long de la chaîne n'est généralement pas homogène. En effet, si l'on prend par exemple une chaîne de polyacétylène, on se rend compte assez facilement que les liaisons entre les atomes de carbone de la chaîne n'ont pas toutes la même longueur. Les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples étant donné qu'elles sont plus fortes. Si une liaison double est "affaiblie", le réseau subira une distorsion, appelée distorsion de ***Peierls***. Cette idée, comme l'indique son nom, est venue de ***Peierls***, qui a montré qu'une chaîne hypothétique d'atomes de sodium équidistants était instable et subirait une transition métal-isolant à basse température en changeant l'espacement entre les différents atomes **[15].** Il est possible de montrer que la distorsion structurale diminue l'énergie électronique en créant un gap. Dans le cas du polyacétylène, la distorsion sera suffisante pour augmenter le gap énergétique entre la bande de valence et celle de conduction et rendre ce polymère isolant à l'état pur **[14.15]**.

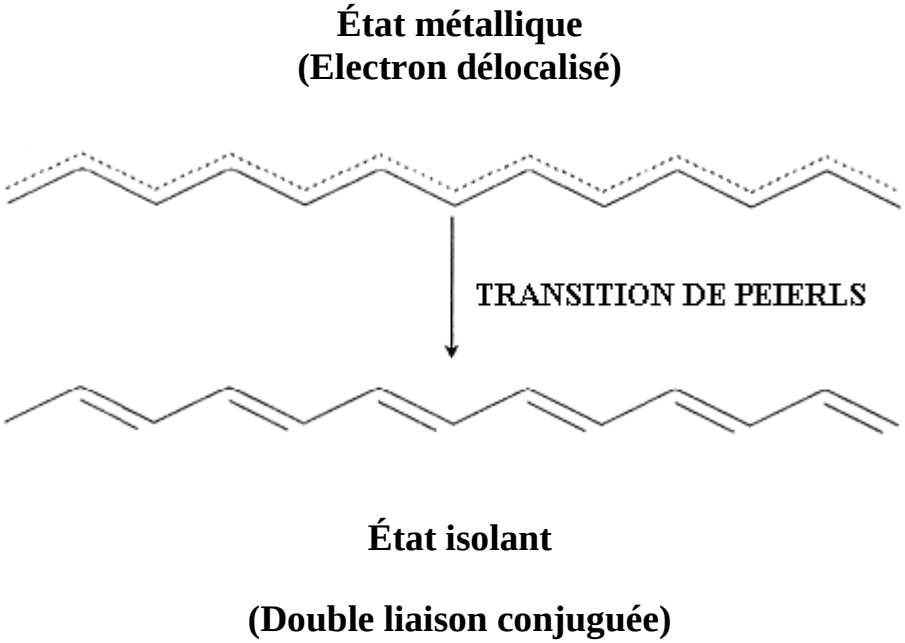


Figure I. 5 : Transition métal-isolant dans le polyacétylène [16].

Mais que signifient les notions de gap, bandes de valence et de conduction dans le cas d'un polymère conjugué **? [17]**.

Les polymères peuvent être décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques. En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. La bande d'énergie remplie la plus élevée en énergie est appelée bande de valence ou HOMO **(**Highest Occupied Molecular Orbital**)**. La première bande permise au delà de la bande interdite est appelée bande de conduction ou LUMO **(**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**)**. L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande HOMO vers le bas de la bande LUMO est appelée **gap** du polymère **[17]**.

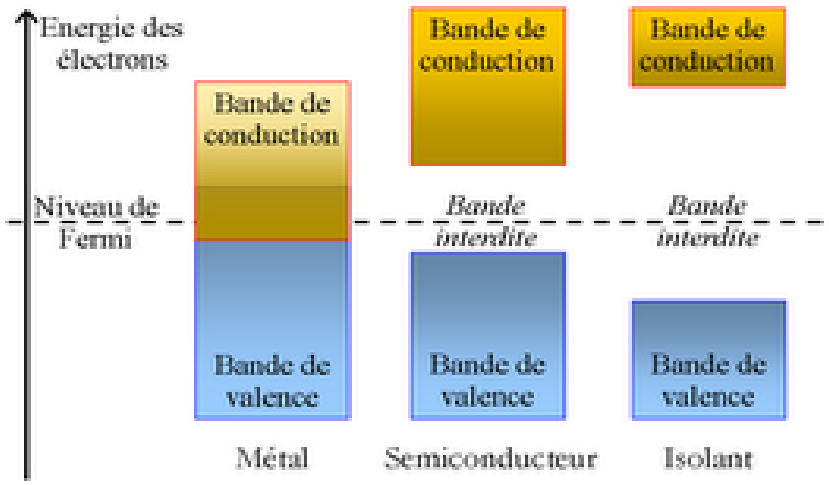


Figure 1. 6 : Structure des bandes [18].

Le gap d'un polymère conducteur est typiquement compris entre 1,5 et 3 eV. Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) la lumière dans le domaine du visible **[18, 14]**.

I-4-2. Porteurs de charge :

Des défauts peuvent apparaître dans la structure conjuguée des polymères conducteurs, laissant un électron ou un trou non apparenté, qui devient un porteur de charge potentiel. La nature de ces défauts varie d'un polymère à l'autre. Certains polymères conjugués ont un état fondamental dégénéré et d'autres ont un état fondamental non dégénéré **[19]**.

Pour un polymère dont l'état fondamental est dégénéré, les défauts dans la structure conjuguée donnent naissance à des solitons, illustrés dans la figure I.7.

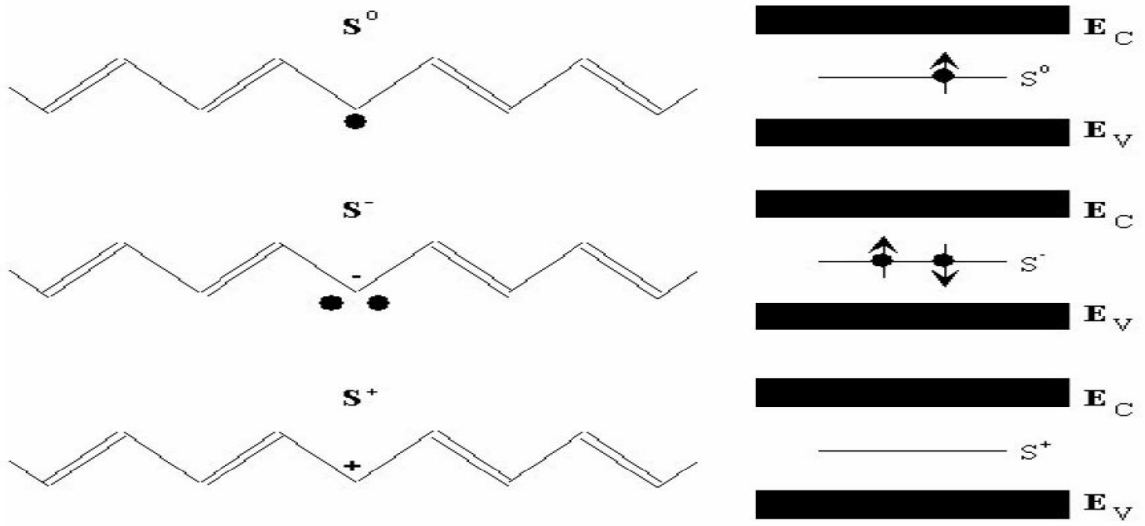


Figure 1. 7 : Porteurs de charge dans le polyacétylène : solitons neutres, négatifs ou positifs [19].

Comme l'énergie est la même des deux cotés du défaut, un soliton peut se propager librement le long de la chaîne du polymère. Cependant, la plupart des polymères conjugués ont un état fondamental non dégénéré. Dans ce cas, un défaut dans l'alternance des liaisons modifie l'énergie de la chaîne de polymère.

Dès lors, un tel défaut est accompagné d'un autre défaut permettant de garder une énergie minimale de part et d'autre du "couple" de défauts, sur la chaîne. Ces défauts sont donc localisés et peuvent être décrits comme une paire de solitons en interaction. Dans la structure de bandes, ils correspondent à des états localisés qui apparaissent à l'intérieur du gap. On les appelle polarons. Si davantage de charges sont introduites sur la chaîne conjuguée, elles peuvent donner naissance à d'autres polarons sur d'autres segments, ou se placer sur les défauts déjà existants et former ainsi des bipolarons. Ces deux types de quasi-particules, en l'occurrence les solitons et les polarons, peuvent être créées de façon permanente par dopage chimique ou électrochimique dans les polymères conjugués **[20]**.

I-5. Synthèse des polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés de deux manières différentes : par synthèse organique classique ou bien par électrochimie (électropolymérisation).

La première met souvent en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnalisés ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés. La méthode électrochimique est plus facile à mettre en oeuvre pour réaliser des films homogènes et de faible épaisseur sur substrats conducteurs. Mais, l'électropolymérisation permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères et donc de contrôler la structure et la morphologie des matériaux synthétisés. Ces réactions d'addition, qu'elles soient réalisées de manière électrochimique ou de manière chimique oxydante, se produisent toujours sur le même modèle, à savoir une étape d'initialisation (production d'un radical), puis une étape de croissance (polymérisation), et enfin une étape de terminaison **[21]**.

Les synthèses électrochimiques peuvent être réalisées en milieu aqueux ou organique, en fonction du monomère utilisé, et en particulier de sa solubilité. Le polymère conducteur, insoluble, est alors déposé sur l'électrode. Un électrolyte en concentration nettement supérieure au monomère sert à la fois de dopant et permet la conduction de la solution en limitant ainsi le nombre de transport du monomère. La polymérisation a lieu quand un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué **[22]**.

L'électropolymérisation se décompose en trois étapes : une étape d'initialisation qui consiste à oxyder les monomères et à créer des radicaux réactifs, une seconde étape de propagation qui est la réaction des radicaux entre eux pour donner naissance aux chaînes polymères, et enfin la terminaison qui consiste à stopper la croissance des chaînes par réaction des radicaux avec des espèces contenues en solution (impuretés, solvant...). Il faut remarquer

que dans la polymérisation électrochimique, les chaînes croissent par réactions entre radicaux, puisqu'au voisinage de l'électrode, leur concentration est bien supérieure à celle en monomère. La réaction de polymérisation peut s'interpréter comme une réaction EC, où E désigne une réaction redox et C une réaction chimique. Le potentiel d'oxydation des oligomères et des chaînes est inférieur à celui des monomères, et par conséquent ils sont plus faciles à oxyder**.**

Lors des réactions entre radicaux, des protons sont produits. Le fait d'avoir une base en solution peut alors permettre de faciliter la réaction de polymérisation et ainsi d'obtenir des chaînes plus longues **[21]**.

Parmi les avantages de la polymérisation électrochimique par rapport à la polymérisation chimique, ont peut citer:

- Contrôle de l'épaisseur du film selon le potentiel ou le courant appliqué.
- Production directe de films homogènes.
- Les films sont amorphes et constitués de fibrilles aléatoirement orientées, dont le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres (25 à 80 nm).
- La stabilité thermique des poudres de polymère conducteur est faible.
- La stabilité des films de polymères conducteurs dépend également de la nature de l'anion. Les meilleurs résultats tant en conductivité qu'en stabilité thermique sont obtenus avec des anions paratoluènesulfonate ou perfluoroalkylsulfonate, sans que l'origine de ces effets soit bien comprise **[21,22]**.

Les limites d'utilisations de méthode électrochimique reste le faible rendement et le prix de revient trop élevé par rapport à la méthode chimique.

I-6. Les applications des polymères conducteurs :

Le champ d'application des polymères conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété des caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes **[23]**.

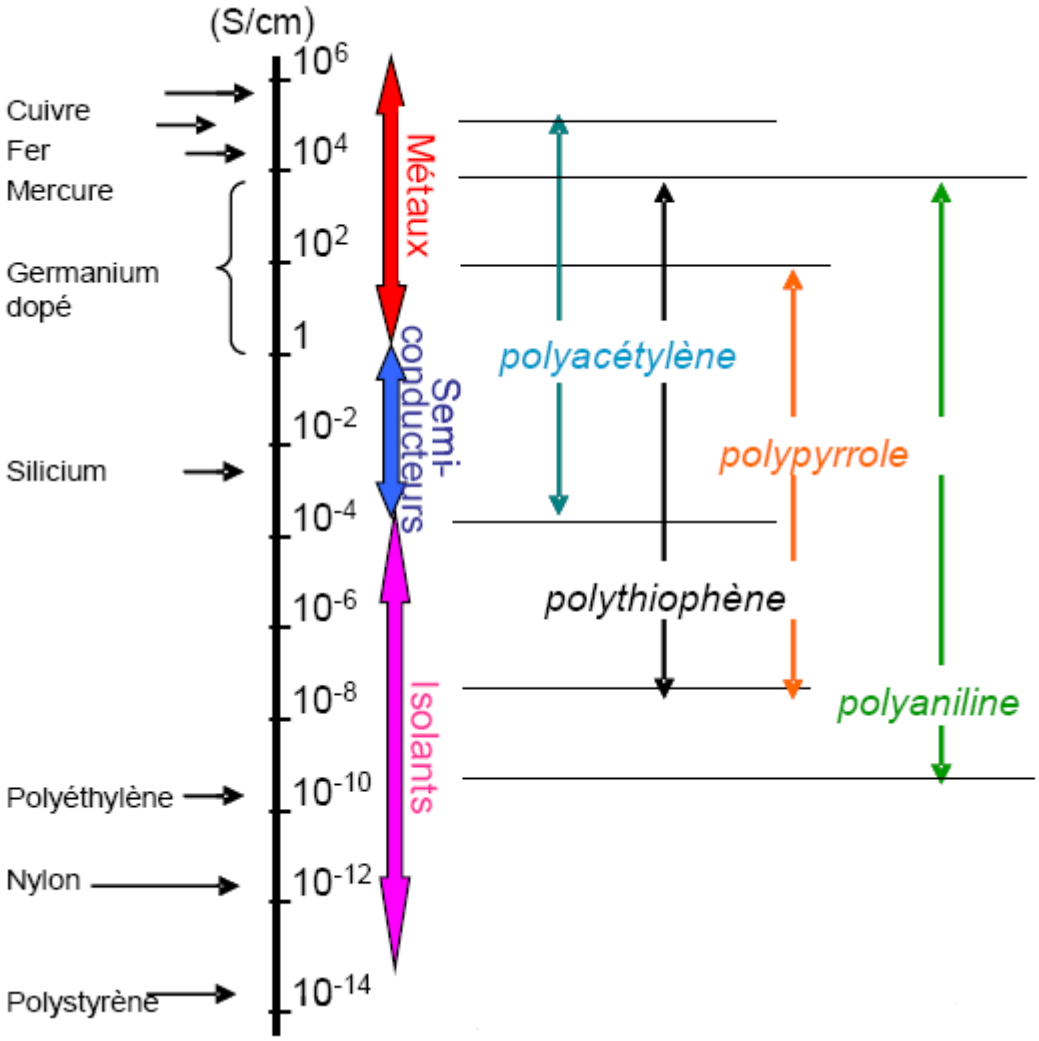


Figure I-8: Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères [24].

I-6-1.Stockage de l'énergie (batteries, piles rechargeables) :

Le polymère est déposé sous forme de couche mince sur Pt, Au, ou ITO, dédopé est immergé dans un milieu électrolytique. L'application entre les deux électrodes d'une tension supérieure à 3,9V ou 2,1V conduit à charger la batterie. Le polythiophène a une capacité de 70Ah.Kg^{-1} et une densité d'énergie de 40 à 60 Wh.Kg^{-1} (même gamme que celle de la batterie acide en plomb) **[25]**.

I-6-2.Lutte anti-corrosion :

Les techniques de fabrication des composites permisent d'utiliser les polymères dans la protection des métaux contre la corrosion. Wessling et col ont montré que le dépôt d'un film composite contenant une fraction de PANi sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion **[24]**.

Ainsi Bayer AG commercialise des films transparents à base de polythiophène substitué pour la protection anti-statique des pellicules photographiques et fabrique des boîtiers contenant de la PANi pour la protection des composants électriques, combinés au téléphone mobile, modems, boîtiers de connecteurs, appareils de mesure, éléments d'ordinateurs ou appareils vidéo **[24.26]**.

I-6-3.Matériaux absorbant les microondes :

Certains polymères conducteurs, en particulier le polyacétylène dopé, se montrent très efficaces pour absorber avec une réflexion très faible les ondes électromagnétiques dans le domaine des hyperfréquences. Cette propriété, qui demande un conditionnement adéquat du système, peut être mise à profit pour concevoir des blindages électromagnétiques ainsi que des masques capables d'atténuer le phénomène d'écho-radar **[26]**.

I-6-4.Transport électrique :

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux conducteurs classiques pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion, satellite) **[24]**.

I-6-5.Electrochromisme :

La plupart des polymères conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. Cela est particulièrement spectaculaire pour le polypyrrole et la polyaniline. Dans ce dernier cas, une simple variation de potentiel électrique fait passer un film mince de la couleur verte à la couleur rouge. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour les postes de télé. **[24,25]**.

I-6-6. Capteurs chimiques et biomédicaux :

L'absorption spécifique d'espèces chimiques donnant lieu à des interactions redox avec les polymères résultant en une modification mesurable de la conductivité permettant le dosage. Si la polymérisation s'effectue en présence d'enzymes spécifiques, le capteur permet

le dopage de substances particulières, permettant par exemple le dosage en continu du glucose chez les prématurés **[25]**.

I-6-7.Détecteurs d'explosifs ultrasensibles :

Les scientifiques du Massachusetts Institut de Technologie (MIT) ont mis au point une nouvelle technique qui permet d'augmenter considérablement la sensibilité des systèmes de détection chimique pour les explosifs. Les chercheurs ont développé un nouveau polymère organique semi-conducteur (SOP) capable de détecter les traces de vapeurs de TNT (trinitrotoluène) et de DNT (dinitrotoluène) lorsqu'il est irradié par un faisceau ultraviolet (UV) **[25.26]**.

II- Le polypyrrole :

II-1. Introduction :

La découverte à la fin des années 1970 d'une conductivité presque équivalente à celle des métaux pour du polyacétylène oxydé **[27]** a suscité un fort intérêt dans le monde entier et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués. Le polyacétylène (PAc) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PANi) et le polypyrrole (PPy).

Le polypyrrole a été particulièrement étudié pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques et électrochimiques. Ce polymère possède en outre deux états conducteurs : oxydé (dopé positivement) et réduit (dopé négativement).

Le polypyrrole s'obtient grâce à l'action des acides ou des oxydants (chimiques ou électrochimiques) ou par traitements thermiques sur le monomère pyrrole. Les produits obtenus par oxydation du pyrrole sont connus depuis plus d'un siècle **[28],** Les premiers 'noirs de pyrrole' ont été présentés en 1968 par ***Dall'Olio*** et col **[29].** 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 **[28.29]**.

II-2. La synthèse du polypyrrole :

Les principales études ont d'abord porté sur la polymérisation par voie électrochimique, permettant d'obtenir des films minces. La voie chimique, simple à mettre en oeuvre, est maintenant généralement préférée. Elle conduit à un polymère sous forme de poudres **[30].**

II-2-1. Synthèse chimique du polypyrrole (PPy):

La synthèse chimique le plus souvent utilisée conduit à l'obtention d'une poudre noire **[29],** ce synthèse consiste à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : acide sulfonique, eau, benzène, éthanol, …) en y ajoutant un agent oxydant (persulfate d'ammonium, Cu^{2+}, Ag^{2+} …..) **[30].**

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position **α** en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion **[31]**.

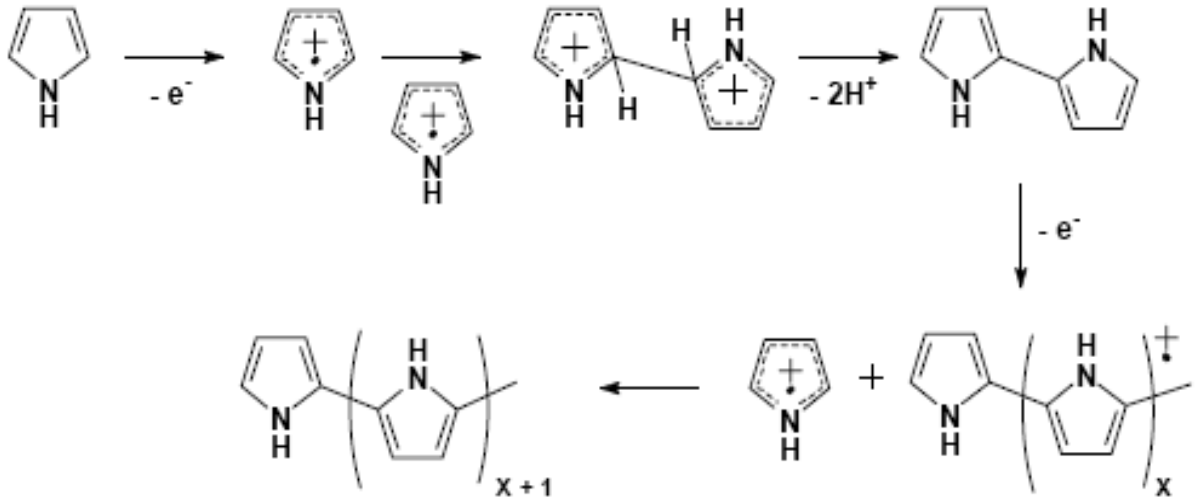


Figure II-1: Mécanisme de la polymérisation chimique du polypyrrole (PPy) [32].

II-2-2. Synthèse électrochimique du polypyrrole :

La première préparation électrochimique du polypyrrole a été réalisée en 1968 par ***BOCCHI*** et col, en solution diluée d'acide sulfurique **[30].**

Parmi les méthodes de synthèse des polymères organiques semi-conducteurs, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince uniforme **[31]**. La solution d'électrolyse contient simplement le monomère et un sel et /ou un acide servant d'électrolyte support. La couche croit à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, (pouvant atteindre plusieurs millimètres) peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique **[32].**

II-3. Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole:

La différence majeure réside dans le fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électropolymérisation. Si celui-ci laisse encore plusieurs questions en suspens concernant le rôle exact des oligomères dans le stade initial de dépôt, les

méthodes électrochimiques ont néanmoins permis de définir les grandes étapes de la polymérisation. Le premier stade électrochimique de l'électrosynthèse consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un électron du doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs **[33.34]** le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère **[33].** La réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation. Cette réaromatisation constitue l'axe principal du stade chimique.

Le dimère, qui s'oxyde électrochimiquement plus facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le potentiel d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes **[35],** l'électropolymérisation se poursuit en passant par des stades successifs électrochimiques et chimiques selon un schéma général de type électrochimique (chimique et électrochimique) "E (CE)", comme le montre la (figureII-2), jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu électrolytique et précipitent à la surface de l'électrode. On obtient alors, sorbée à l'électrode, une couche noire de polymère. **[33-35]**.

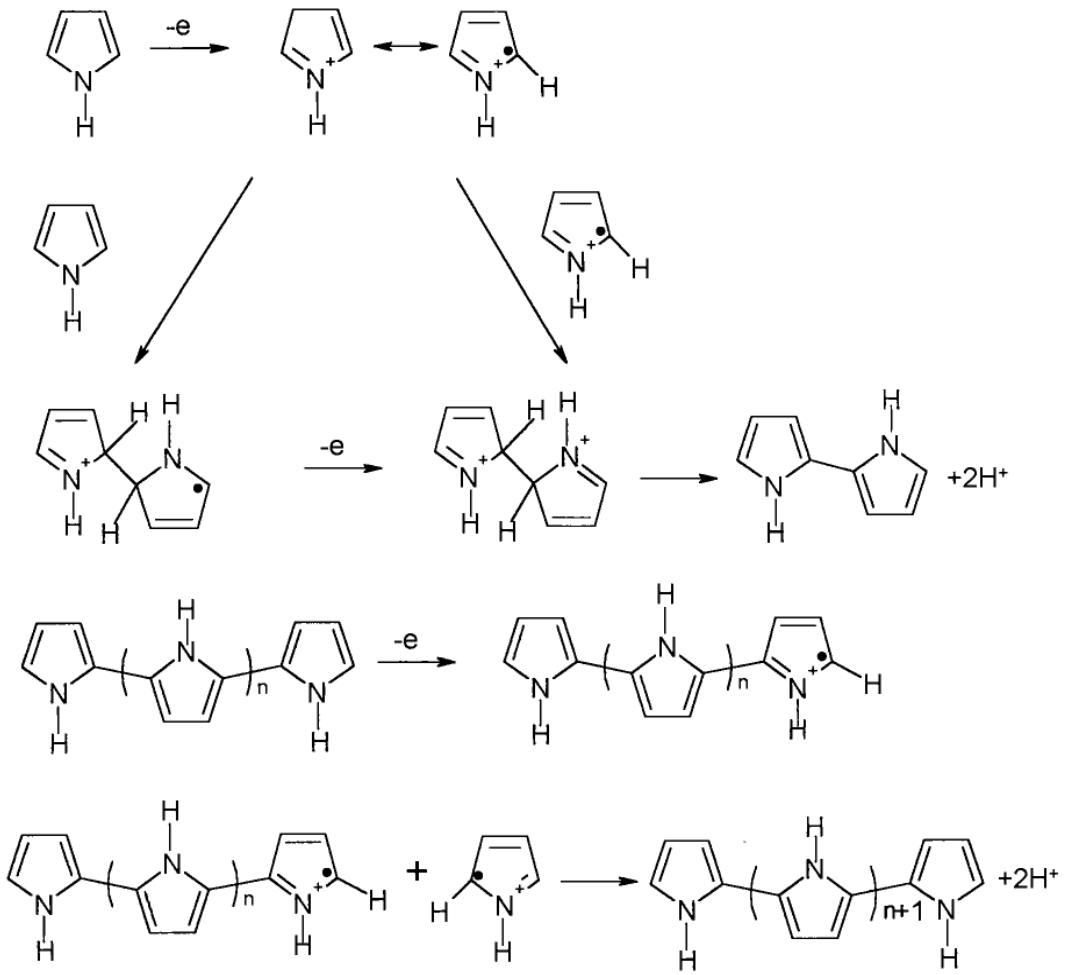


Figure II-2 : Mécanisme de d'électropolymérisation du pyrrole [36].

II-4. Dopage du polypyrrole :

Le polypyrrole est conducteur dans son état oxydé. Il s'agit d'une oxydation partielle des unités monomères, on parle alors de degré d'oxydation moyen fractionnaire x, aussi appelé taux de dopage. Celui-ci est déterminé grâce à la présence des ions dopants. Le taux de dopage est compris entre 0,25 et 0,33, pour le polypyrrole (figure : II-3). Ces valeurs correspondent à une charge positive délocalisée pour trois ou quatre cycles pyrrole **[37]**.

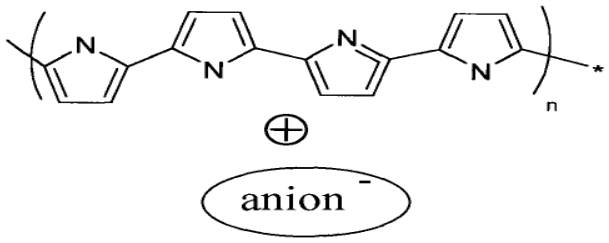


Figure II-3 : Polypyrrole dopé (x = 0,25).

Il existe deux principales méthodes de dopage du polypyrrole, toutes deux se basant sur une oxydo-réduction.

II-4-1. Dopage chimique du polypyrrole :

La première méthode, appelée dopage chimique, expose le polymère à un des acides ou des bases de Lewis comme (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4) ou à des métaux comme ($FeCl_4^-$ ou RSO_3^-) **[38].**

II-4-2. Dopage électrochimique du polypyrrole :

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère **[38].**

II-5. Les propriétés du polypyrrole :

II-5-1.La stabilité :

Dans la plupart des cas, les polymères conducteurs ont une conductivité électrique plus élevée dans un environnement inerte, et une fois exposés à l'air perds leur conductivité et est donc considéré instable, mais le polypyrrole est compté le plus stable malgré a la présence de l'oxygène **[32].**

II-5-2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du polypyrrole sont une conséquence directe à la structure électronique, et se résultent à partir de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction dans la structure conjuguée qui s'appelle l'espace de bande (0.5-3eV).

Les propriétés optiques peuvent être changées pendant le processus redox, menant à une variété d'application. Ces propriétés sont exploitées dans le développement des dispositifs electrochromic et luminescents **[32.35]**.

II-5-3. Propriétés électriques :

Le polypyrrole est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique, on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué, ce polymère atteint une conductivité électrique de l'ordre de 10^2 S/cm **[33.35]**.

II-6. L’utilisation du polypyrrole:

En général, on peut considérer deux catégories d'applications pour le polypyrrole :

Les applications statiques sont basées sur la conductivité électrique intrinsèque des matériaux, combinée avec la facilité de traitement et les propriétés communes aux polymères. On pourra citer comme exemple d'application statique, l’utilisé de manière extensive par ***Baytron P*** du polypyrrole comme revêtement antistatique ou matériel d'emballage pour composants électronique.

Les applications dynamiques utilisent les modifications des propriétés optiques et électriques, lorsqu'un potentiel est appliqué au film de polypyrrole. Les propriétés électrochimiques du polymère sont utilisées pour produire des glaces et miroirs pouvant devenir opaques ou réflectifs lors de l'application d'un courant électrique. Une application généralisée des fenêtres électrochromes pourrait faire économiser des milliards de dollars par an sur les coûts d'air conditionné. On retrouve certains polymères conducteurs au sein même du corps de certains mammifères, où ils permettent la transduction de la lumière ou du son en signal électrique, par exemple dans la peau, les yeux, l'oreille ou le cerveau. Leur conductivité semble permettre l'absorption de la lumière par la peau **[32.33.35].**

III. La polyaniline

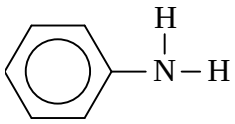
III-1. Historique :

La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline **[39].**

La synthèse de la polyaniline (PANi) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode **[40]**. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi. Néanmoins, c'est en 1986 que MacDiarmid décrivit la PANi comme un nouveau polymère conducteur. Le prix Nobel de Chimie 2000 a été décerné à MacDiarmid et col, pour leurs travaux sur ces matériaux **[41].**

- **Formule chimique du monomère**

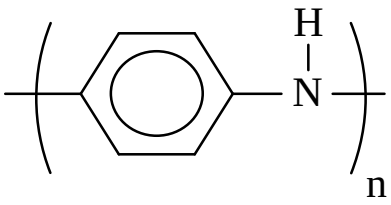
La formule du monomère aniline est C_6H_7N.



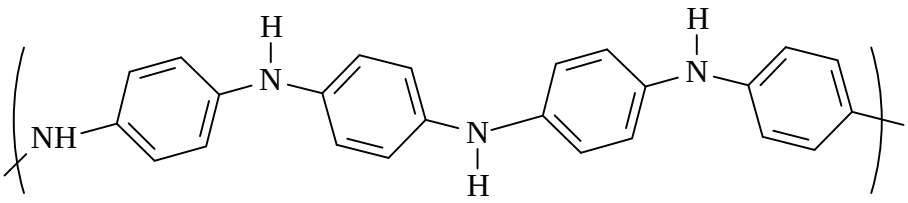
- **Structure de la polyaniline :**

Pour la polyaniline, on écrit $-(C_6H_5N)_n-$, si l'on a ***n*** motifs monomères

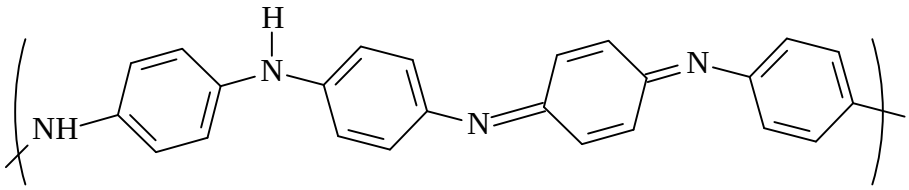
La structure simplifiée de la PANi est la suivante :



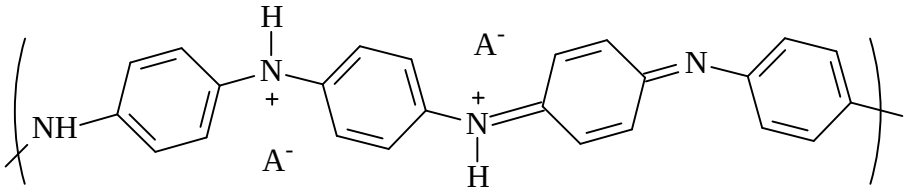
Ceci dit, cette structure n'est pas figée. Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes leucoemeraldine **(a),** emeraldine base **(b),** emeraldine sel (conducteur électronique), **(c)** et pernigraniline **(d) [42].** Ces structures sont présentées dans la figure III-1.



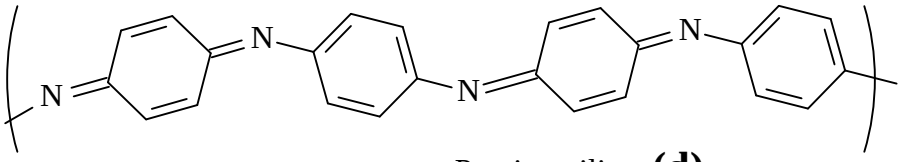
Leucoemeraldine **(a)**



Eméraldine base **(b)**



Eméraldine sel (conducteur électronique) **(c)**



Pernigraniline **(d)**

Figure III-1 : Les différentes structures de la polyaniline (PANi) [42]

III-2. La synthèse de la polyaniline :

Il existe différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour la polyaniline, ils ont été étudiées et optimisées depuis une trentaine d'années **[43].**

III-2-1 La synthèse chimique :

La polyaniline peut être synthétisée par une polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline. Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule et même phase **[44].**

La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide H_2SO_4, pour un pH entre 1 et 3. A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte) **[43.44].**

III-2-2 La synthèse électrochimique :

La synthèse par voie électrochimique permet un contrôle fin des étapes d'initiation et terminaison et procède stoechiométriquement du point de vue électrochimique **[45].** En plus ; les réactions électrochimiques sont souvent plus propres que les procédés chimiques, les méthodes généralement utilisées pour ce mode de synthèse sont de plusieurs types :

- Intensiostatique (ou à courant constant) : classiquement une valeur de densité de courant adéquate sur une électrode de platine.
- Potentiostatique (ou à potentiel constant) : ceci conduit généralement à des dépôts poudreux, peu adhérents à l'électrode.
- Balayages en potentiel (cycles) : cette technique donne un polymère fortement adhérent à la surface de l'électrode. Des films épais et pelables peuvent être fabriqués. Ils sont conducteurs électriques **[46].**

Ces films à l'état oxydé sont des cations polyaniline. La charge est équilibrée par incorporation de contre-anions provenant de l'électrolyte présent dans la solution **[45].**

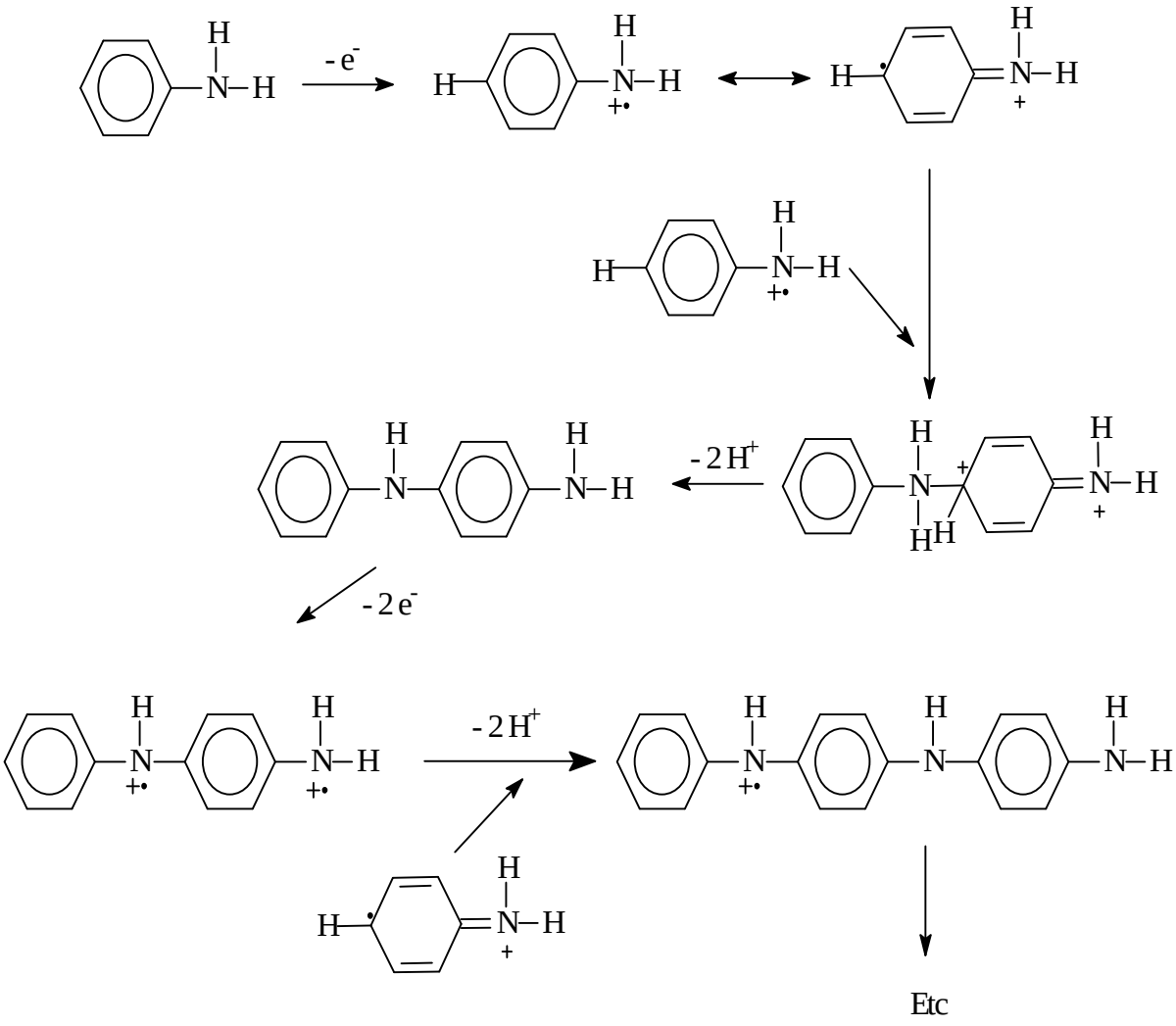


Figure III-2 : Mécanisme de polymérisation oxydative de l'aniline [44].

III-3- Dopage de la polyaniline :

III-3- 1-Dopage par oxydation de la polyaniline :

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANi peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π. Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANi subit un dopage de type p **[47].**

III-3- 2-Dopage par protonation de la polyaniline :

Le dopage de la PANi peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système **π [44],** grâce au dopage protonique du polymère où seul le nombre des électrons des orbitales p impliqués dans la conjugaison diminue. Ce phénomène a longtemps constitué l'une des originalités de la PANi dans la classe des PCEI. Alors que La majeure partie des auteurs s'accordaient sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines (-N=) **[47].** Le mécanisme de dopage protonique de PANi est montré en Figure III.3.

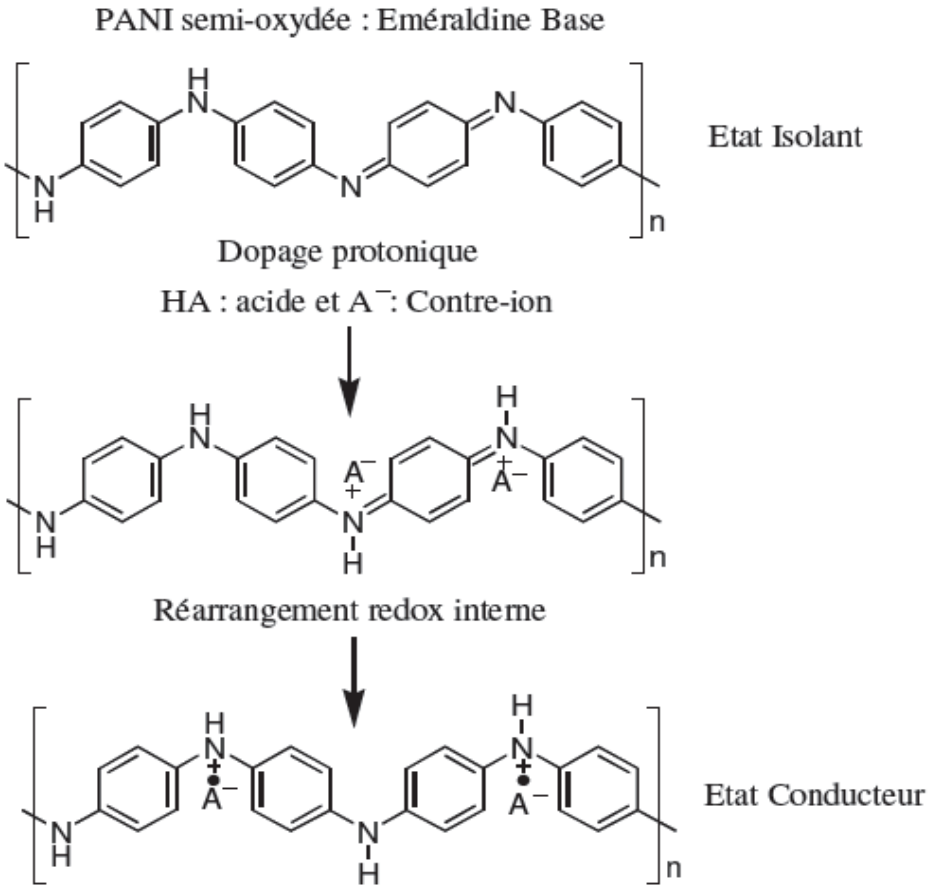


Figure III.3: Dopage protonique de la polyaniline (Eméraldine base) [47].

III-4. Propriétés de la PANi :

Comme cela a déjà été dit, la polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons π sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue

une "mer" d'électrons, comme pour un métal. Il s'agit cependant d'une approximation grossière. Sachant cela, il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué, ceci est à l'origine des propriétés électroniques et optiques de la PANi **[42].**

III-5. Les applications de la PANi :

La polyaniline reste encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes, mais commencent à percer en ce début de millénaire. On peut citer :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- Afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- Optique non linéaire ; transistors organiques
- Protection contre la corrosion (remplaçant des phosphates ou chromates) **[42-39].**

Introduction :

L'ensemble du travail a été réalisé dans le Laboratoire de Physico-Chimie des Haut Polymères "LPCHP". Il a été mené en deux étapes distinctes:

1- Synthèse électrochimique et chimique de la polyaniline et du polypyrrole.

2- Caractérisation.

Dans la synthèse nous avons fait varier les conditions opératoires, comme la densité de courant, le temps de polymérisation, la température du milieu réactionnel, la concentration de l'agent dopant, de l'agent oxydant et du monomère.

Les polyanilines et les polypyrroles synthétisés sous diverses conditions ont été caractérisés par conductimètrie, par spectroscopie infrarouge, par la diffraction des rayons X par analyse thermogravimétrique, par la calorimétrie différentielle à balayage et par la voltamétrie cyclique.

IV-1 Matériel requis:

a) Matériel pour la synthèse électrochimique et chimique:

- Générateur électrique.
- Agitateur magnétique.
- Thermomètre.
- Electrodes.
- Becher.
- Ballon.
- Réfrigérant.
- Bain-Marie.
- Ampoule à brome.
- Metrix (multimètre).

b) Caractéristiques des produits utilisés:

1- Aniline:

- Formule générale : $C_6H_5NH_2$;
- Masse molaire : M = 93.13 g/mole ;
- Pureté : 100 % ;
- Densité : d = 1.022 ;
- Marque : Panreac

2- Persulfate d'ammonium:

- Formule générale : $(NH_4)_2S_2O_8$;
- Masse molaire : M = 228.2 g/mole ;
- Pureté : 100 % ;
- Marque : Riedel-de haen

3- Acide Chlorhydrique:

- Formule générale: HCl ;

- Masse molaire : M = 36.46 g/mole ;
- Pureté : 36 % ;
- Densité : d = 1.18 ;
- Marque : Organics ;

4- Acide Sulfurique:

- Formule générale : H_2SO_4 ;
- Masse molaire : M = 98.07 g/mole ;
- Pureté : 96-98 % ;
- Densité : d = 1.835 ;
- Marque : Biochem ;

5- Pyrrole:

- Formule générale : C_4H_5N ;
- Masse molaire : M = 67.09 g/mole ;
- Pureté : 99 % ;
- Marque : Alfa Aesar ;

IV-2 Protocole expérimental :



IV-3 Synthèse des polymères conducteurs :

IV-3-1 Synthèse électrochimique:

-Montage:

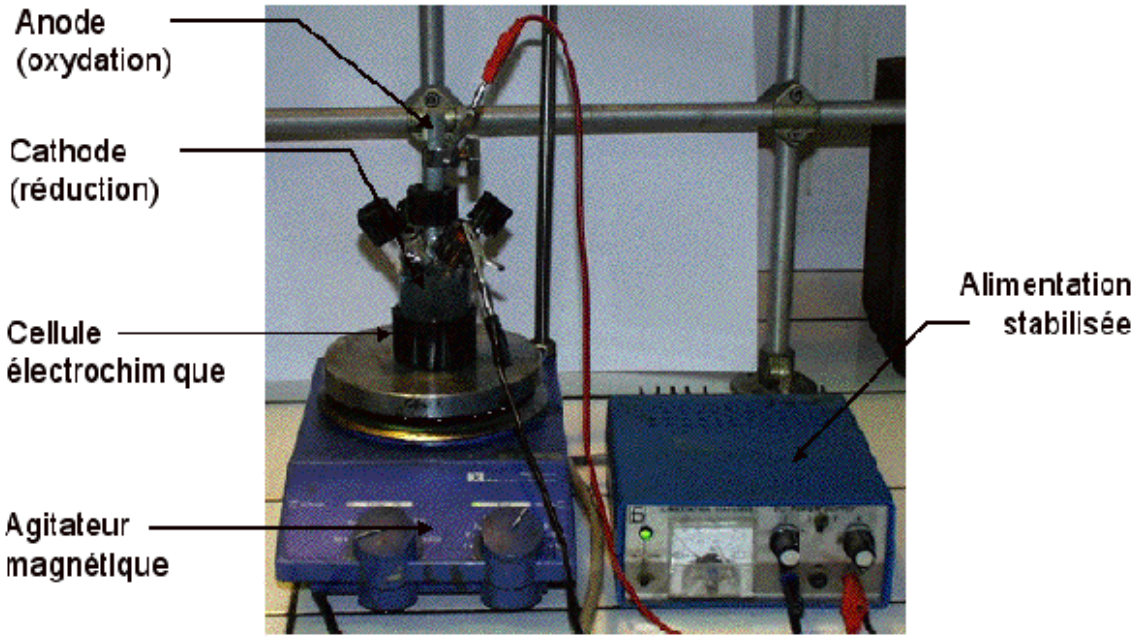


Figure IV-1: Montage réactionnel pour la synthèse électrochimique de la PANi et du PPy.

IV-3-1-1 Mode opératoire pour la synthèse électrochimique:

On plonge deux électrodes de même nature (le charbon pour son inertie électrochimique), dans un bécher rempli d'électrolyte posé sur un agitateur magnétique.

Ensuite on branche les deux électrodes au générateur électrique

L'électrolyte est préparé sous différente concentration de (monomère, agent dopant, agent oxydant)

-le pole positif est directement relié à la 1ère électrode qui se charge positivement durant l'électrolyse, elle est appelée alors cathode.

-le pole négatif passe par un métrix en série pour mesurer l'intensité du courant puis relier à la 2ème électrode qui se charge négativement, elle est appelée anode.

Le montage de la figure IV-1 a été utilisé pour l'étude de l'influence des différents paramètres cités. Lorsqu'on fait varier un paramètre on maintient les autres constants. En fin de chaque expérience on lave la masse de dépôt récupérée et on la lave abondamment avec de l'eau distillée, on la laisse sécher pendant deux jours avant de la peser. La pesé est refaite après quelques heure, jusqu'à poids constant.

IV-3-1-2 Recherche des conditions optimales de synthèse :

Dans les différentes études menées dans cette partie à chaque fois on fait varier un paramètre et on maintient les autres fixes jusqu'à trouver les meilleures conditions de synthèse.

Influence de la densité de courant électrique:

Tableau IV-1: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la densité de courant (*i*)

Paramètres fixes	Temps de polymérisation (h)	[Monomère] (M)	[agent dopant] (M)	[agent oxydant] (M)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température (°C)
	2	0.5	2	0	300	27

Tableau IV-2: Paramètre variable : densité de courant (*i*)

N°	1	2	3	4
i (mA/cm^2)	10	20	30	40

Influence du temps de polymérisation :

Tableau IV-3: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence du temps

Paramètres fixes	La densité de courant (mA/cm^2)	[Monomère] (M)	[agent dopant] (M)	[agent oxydant] (M)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température (°C)
	20	0.5	2	0	300	27

Tableau IV-4: Paramètre variable : le temps de polymérisation

N°	1	2	3	4	6	7	8	9
Le temps(h)	1	2	3	4	5	6	7	8

Influence de la concentration de l'agent dopant (HCl /H_2SO_4):

Tableau IV-5: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la concentration d'agent dopant

Paramètres fixes	Temps de polymérisation (h)	La densité de courant (mA/cm^2)	[Monomère] (M)	[agent oxydant] (M)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température (°C)
	6	20	0.5	0	300	27

Tableau IV-6: Paramètre variable : la concentration de l'agent dopant.

N°	1	2	3	4
[HCl /H_2SO_4] (M)	1	2	3	4

Influence de la concentration de l'agent oxydant ($(NH_4)_2S_2O_8$):

Tableau IV-7: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la concentration de l'agent oxydant.

Paramètres fixes	Temps de polymérisation (h)	La densité de courant (mA/cm^2)	[Monomère] (M)	[agent dopant] (M)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température (°C)
	6	20	0.5	2	300	27

Tableau IV-8: Paramètre variable : la concentration de l'agent oxydant.

N°	1	2	3	4
[$(NH_4)_2S_2O_8$)] (M)	0.05	0.10	0.20	0.30

Influence de la concentration du monomère :

Tableau IV-9: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la concentration du monomère.

Paramètres fixes	Temps de polymérisation (h)	La densité de courant (mA/cm^2)	[agent dopant] (M)	[agent oxydant] (M)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température (°C)
	6	20	2	0	300	27

Tableau IV-10: Paramètre variable : la concentration du monomère.

N°	1	2	3	4
[Aniline] (M)	0.25	0.50	0.75	1.00

Influence de la vitesse d'agitation :

Tableau IV-11: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de l'agitation

Paramètres fixes	Temps de polymérisation (h)	La densité de courant (mA/cm^2)	[Monomère] (M)	[agent dopant] (M)	[agent oxydant] (M)	Température (°C)
	6	20	0.5	2	0	27

Tableau IV-12: Paramètre variable : la vitesse d'agitation.

N°	1	2	3	4
v (tr/min)	0	300	600	900

Influence de la température :

Tableau IV-13: Paramètres fixes dans l'étude de l'influence de la température.

Paramètres fixes	Temps de polymérisation (h)	La densité de courant (mA/cm^2)	[Monomère] (M)	[agent dopant] (M)	[agent oxydant] (M)	Vitesse d'agitation (tr/min)
	6	20	0.5	2	0	300

Tableau IV-14: Paramètre variable : la température.

N°	1	2	3	4
La température (°C)	5	15	25	35

IV-3-1-3 Analyse des résultats :

IV-3-1-3-1 Dispositif pour la caractérisation des poudres de polymères synthétisés :

On mesure la conductivité électrique après la préparation des pastilles sous forme cylindrique de 13 mm de diamètre préparée par compression dans une cellule (figure IV-2) :

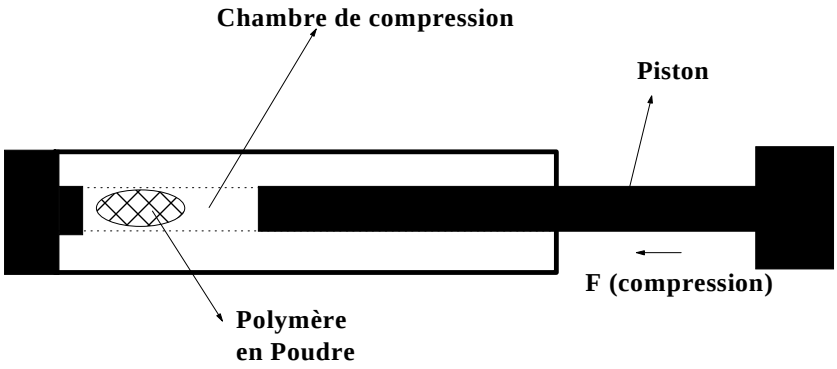


Figure IV-2: Cellule de Préparation des pastilles par compression

La pastille obtenue par compression dans la cellule (figure IV-2) est placée entre deux électrodes reliées à un conductimètre ou on exerce une pression fixe sur les électrodes pour améliorer le contact électrodes/surface avec les pastilles et on lit sur le métrix la valeur de la résistance transversale de l'échantillon.

La résistance transversale mesurée est convertie en résistivité volumique à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = (R \cdot \pi \cdot r^2) / e \quad \text{……..(1)}$$

Où:

- **R :** Résistance transversale (**Ω**).
- **r :** rayon de l'échantillon (**cm**).
- **e :** Epaisseur de l'éprouvette (**cm**).

➢ La conductivité électrique (**σ**) est égale à l'inverse de la résistivité**. [48]**

$$\sigma = 1 / \rho \quad \text{……...(2)}$$

a) Influence de la densité de courant électrique:

L'effet de la densité de courant sur la conductivité et sur le rendement de la réaction de synthèse de la PANi dopées par HCl ou H_2SO_4 est montré dans les figures : (IV-3 à IV-6). Avec les deux type de dopant on observe qu'a faible densité de courant la conductivité électrique est meilleure, malheureusement la quantité de produit (≈ 0.26 gr) est le rendement de la réaction est faibles (≈ 6 %).

La conductivité du polymère diminue progressivement avec l'augmentation de la densité du courant avec les deux types de dopants (figures : IV-3 et IV-5), alors que le rendement de la réaction augmente (figures : IV-4 et IV-6)

On peut dire donc que la conjugaison de la polyaniline a un effet sur la conductivité électrique. A faible densité de courant il y a une stabilité du système conjugué, mais à des densités de courant élevées le système conjugué peut être altéré et on observe une diminution de la conductivité du matériau obtenu.

b) Influence du temps de polymérisation :

L'effet du temps de réaction, sur la conductivité du polymère et sur le rendement de la réaction est de la durée de polymérisation est montré dans les figures : (IV-7 et IV-8). Nous observons une augmentation progressive de la conductivité électrique avec du temps jusqu'à 6 heure partir des quelles on observe un changement dans la pente des courbe d'évolution de la conductivité et le rendement avec le temps. Le temps favorise l'augmentation de la chaîne polymérique donc la conductivité électrique, jusqu'à une certaine limite.

c) Influence de la concentration d'agent dopant:

Nous observons sur les figures :(IV-9 à IV-12) que la conductivité électrique de la PANi augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration d'agent dopant HCl ou H_2SO_4 jusqu'à 3 mol/l, au delà de cette concentration il n'y a plus d'amélioration de la conductivité qui peut se justifier par une destruction du système conjugué à taux élevé en agents dopant. L' HCl est meilleur dopant que l'H_2SO_4, la conductivité des matériaux, dopés par HCl, sont plus conducteurs.

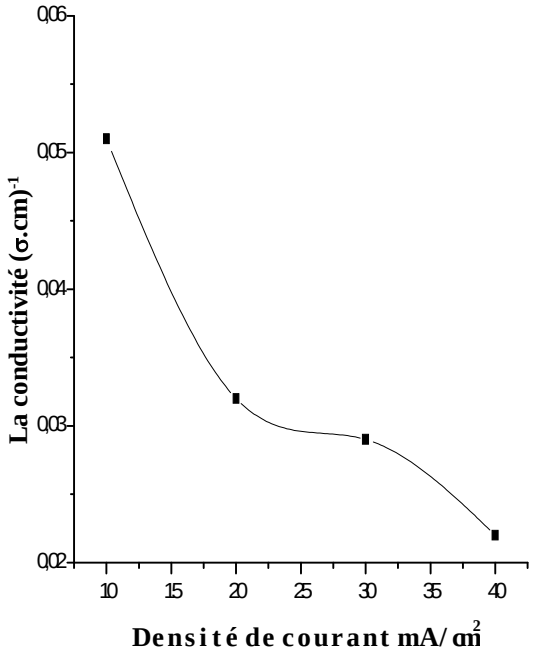


Figure IV-3 : Variation de la conductivité en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

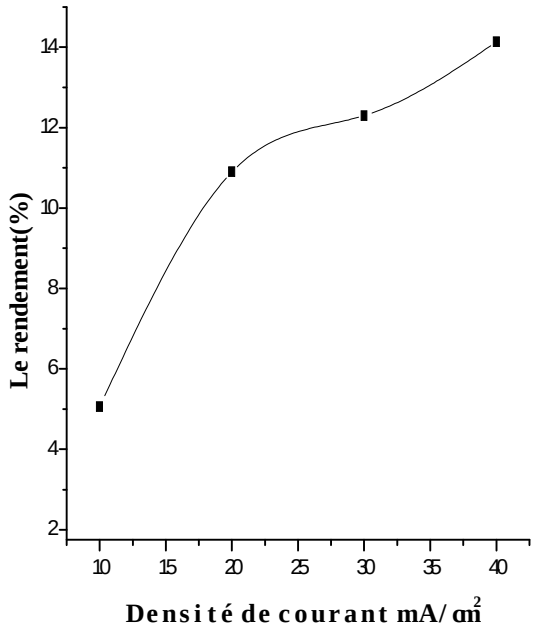


Figure IV-4 : Variation du rendement en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

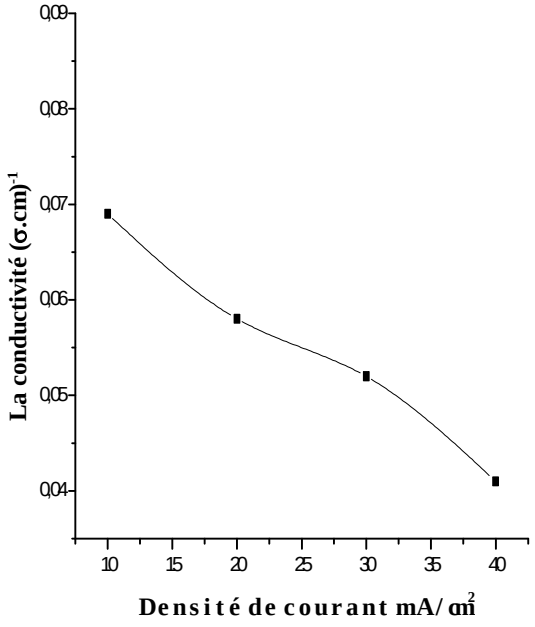


Figure IV-5: Variation de la conductivité en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par HCl.

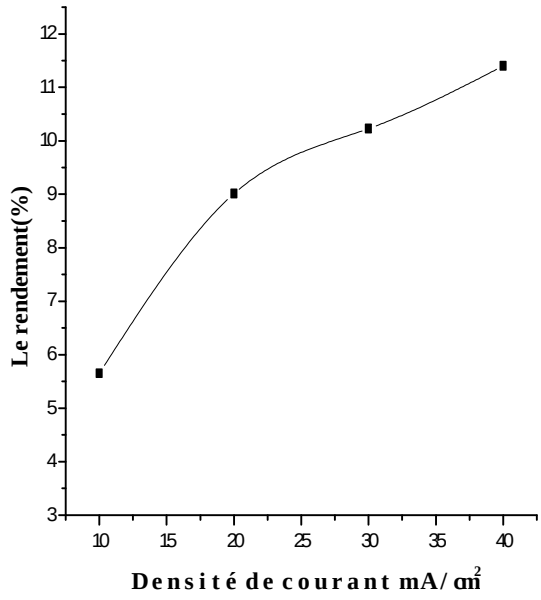


Figure IV-6: Variation du rendement en fonction de la densité de courant de la polyaniline dopée par HCl.

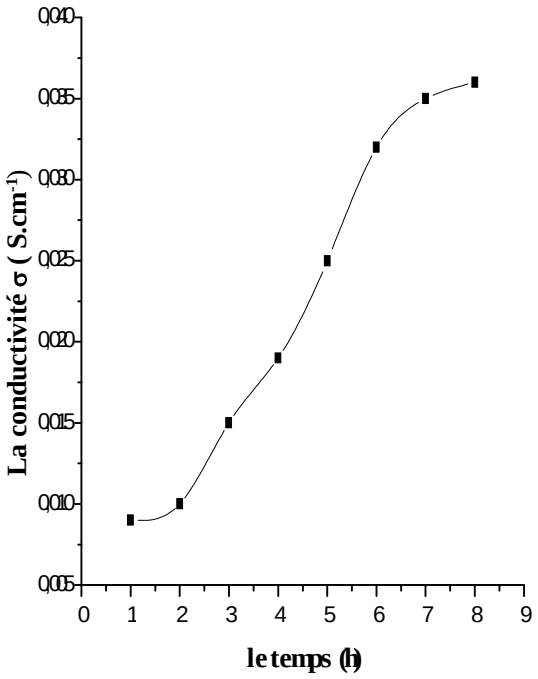


Figure IV-7: Variation de la conductivité en fonction du temps de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

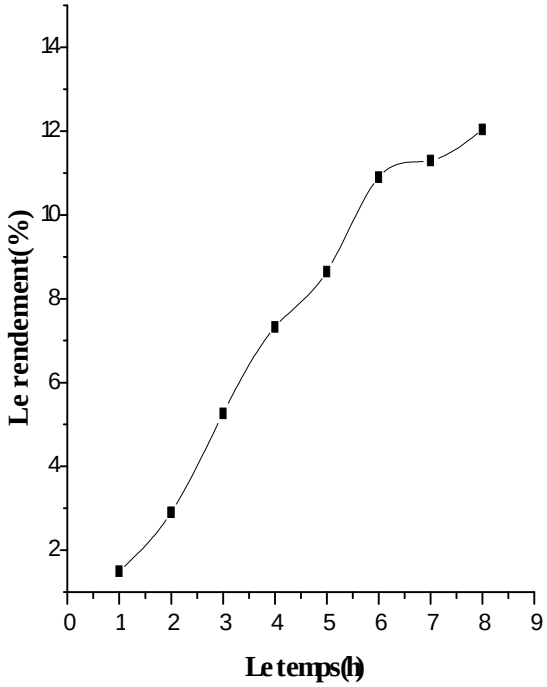


Figure IV-8: Variation du rendement en fonction du temps de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

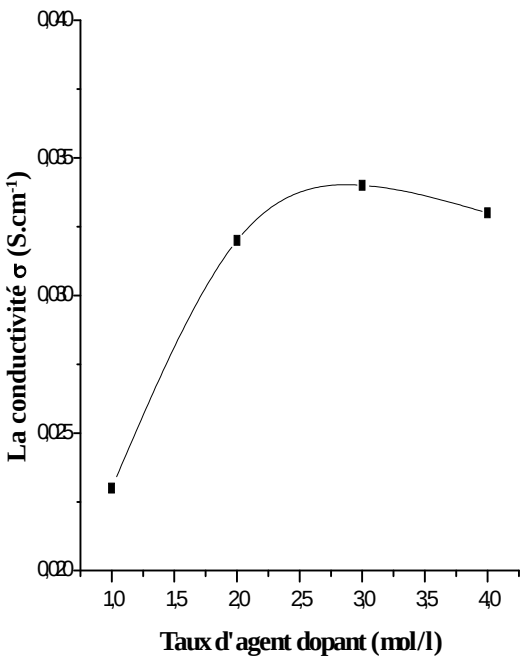


Figure IV-9: Variation de la conductivité en fonction du taux d'agent dopant de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

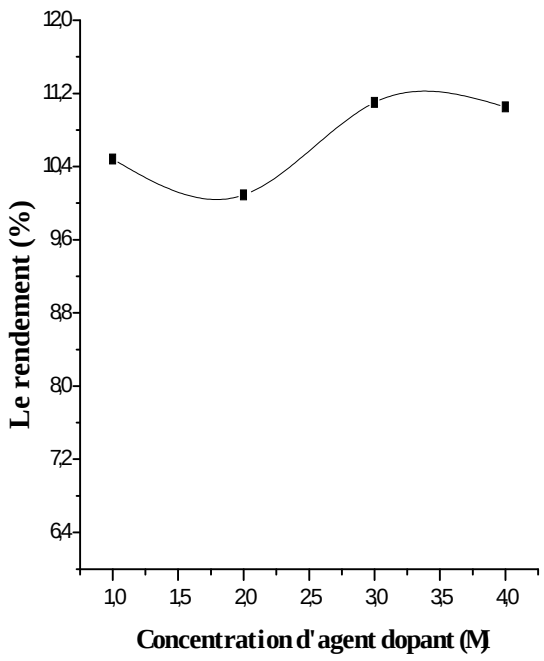


Figure IV-10: Variation du rendement en fonction du taux d'agent dopant de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

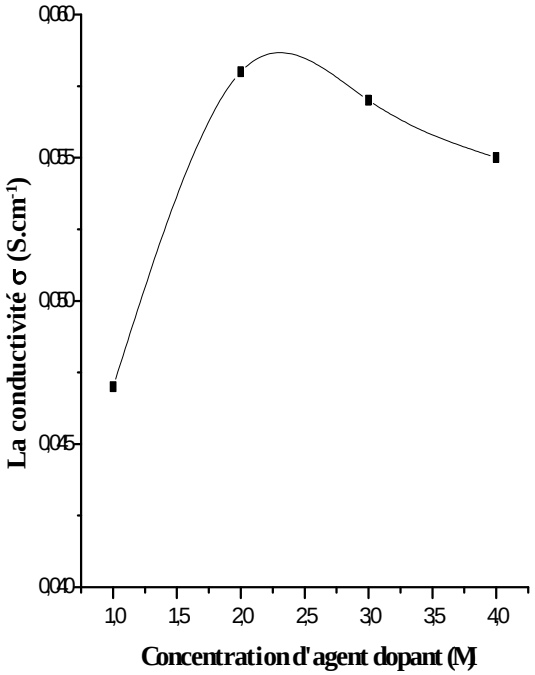


Figure IV-11: Variation de la conductivité en fonction de la concentration d'agent dopant de la polyaniline dopée par HCl.

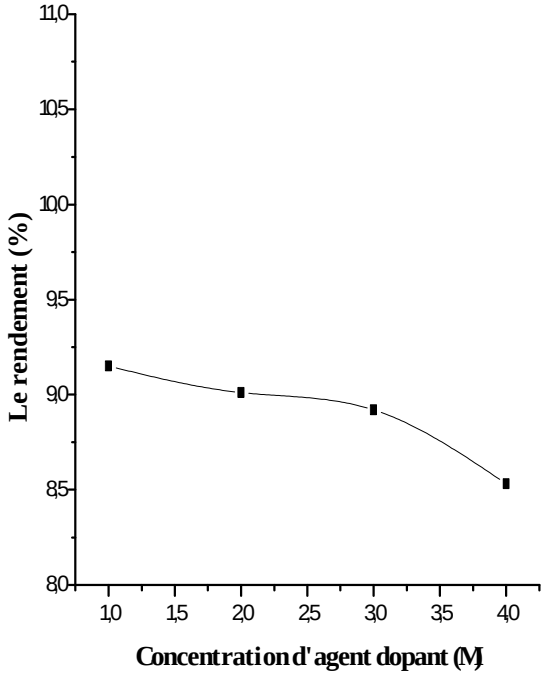


Figure IV-12: Variation du rendement en fonction de la concentration d'agent dopant de la polyaniline dopée par HCl.

d) Influence de la quantité d'agent oxydant :

L'agent oxydant comme dopant supplémentaire avec le courant augmente le rendement et la conductivité de la PANi synthétisé jusqu'à ≈ 0.15 M pour HCl et 0.2 M pour H_2SO_4, (figures : IV-13 à IV-16). Au delà de ces concentrations l'effet de l'agent oxydant s'atténue par contre les rendements continuent à s'améliorer.

e) Influence de la concentration du monomère :

Les résultats illustrés sur les figures : (IV-17 à IV-20) montrent que le rendement de polymérisation augmente en fonction de la concentration du monomère, et nous remarquons que la conductivité atteint un seuil au-delà de 0.5 M pour HCl et H_2SO_4, la quantité de dopant n'est plus suffisant pour doper le surplus en monomère. A noter que d'une manière générale $\sigma_{PANi}(HCl) > \sigma_{PANi}(H_2SO_4)$.

f) Influence de la vitesse d'agitation :

L'effet de la vitesse est fort intéressant (figues IV-21 à IV-24) on effet on remarque qu'il faut une vitesse optimale (300 tr/mn) pour avoir des polymères dotés de la meilleure conductivité avec le meilleure rendement possible. Une vitesse élèves éloigne les particules de monomères du centre d'oxydation, une vitesse d'agitation nulle diminue les probabilités de contactes monomères-électrode et PANi-agent dopant.

g) Influence de la température :

A partir des figures : (IV-25 à IV-28) on peut remarquer que la conductivité électrique de la PANi synthétisée à 5 °C est meilleure (0.065 S/cm^{-1}) et qu'elle chute à des valeurs de l'ordre 0.042 S/cm^{-1} pour la PANi synthétisé à 35 °C, et sa qui permet d'avoir une meilleur organisation du système conjugué des chaînes de polyaniline. Par contre le rendement augmente avec l'augmentation de la température à cause de l'amélioration de la mobilité des espèces chimiques présentes dans la solution.

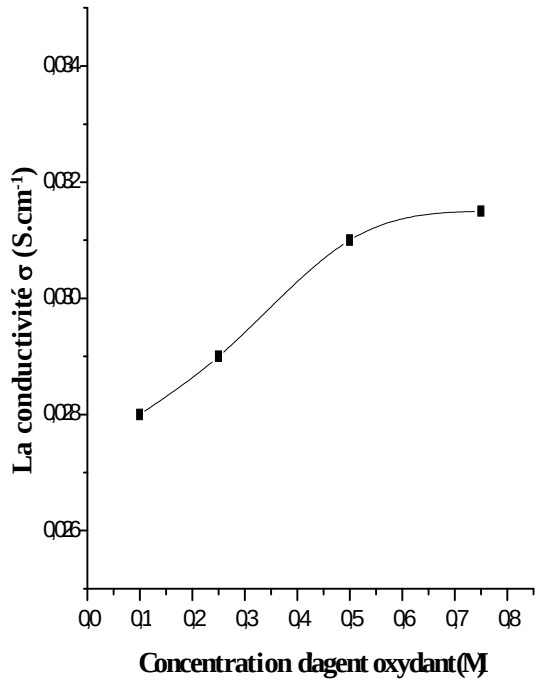


Figure IV-13: Variation de la conductivité en fonction de la concentration d'agent oxydant de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

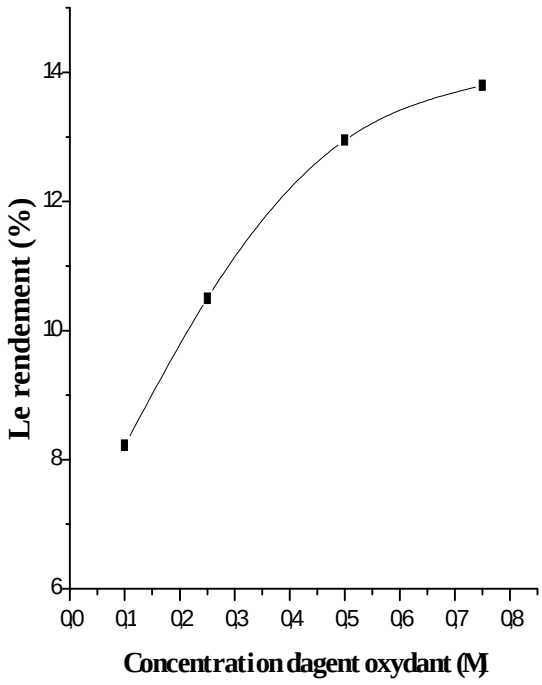


Figure IV-14: Variation du rendement en fonction de la concentration d'agent oxydant de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

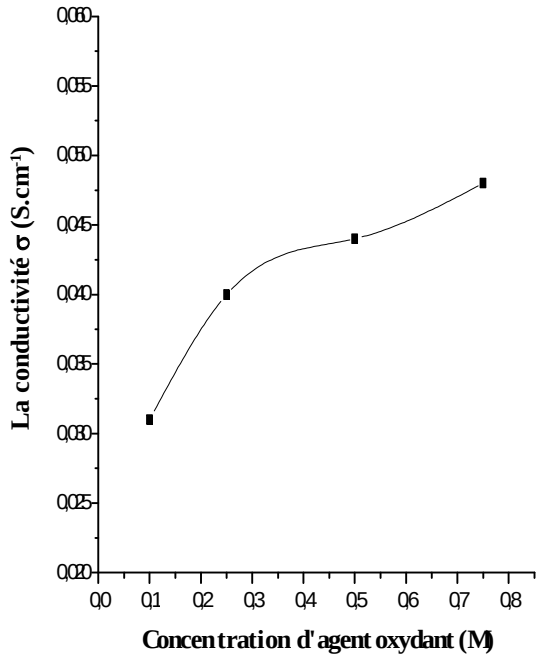


Figure IV-15: Variation de la conductivité en fonction de la concentration d'agent oxydant de la polyaniline dopée par HCl.

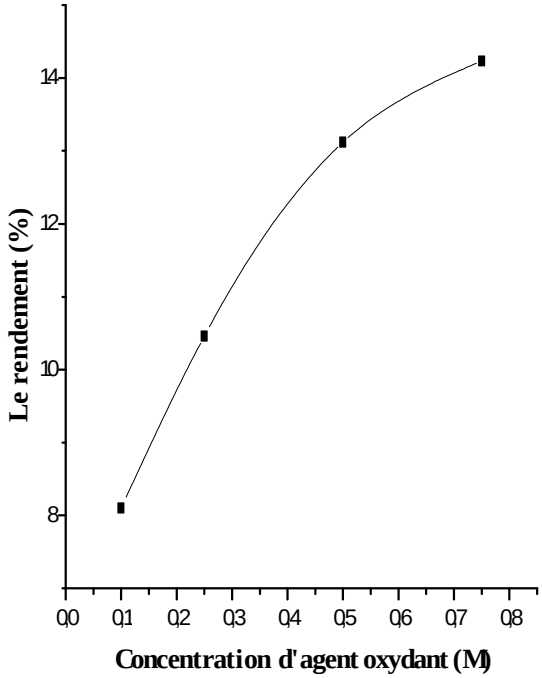


Figure IV-16: Variation du rendement en fonction de la concentration d'agent oxydant de la polyaniline dopée par HCl.

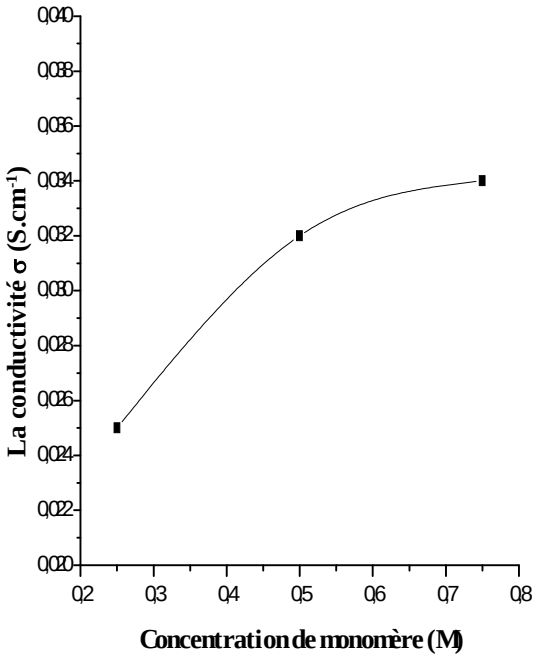


Figure IV-17: Variation de la conductivité en fonction de la concentration du monomère de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

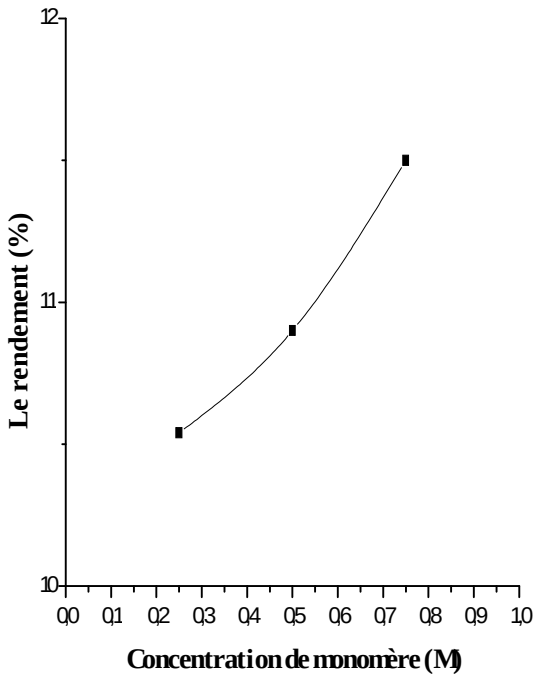


Figure IV-18: Variation du rendement en fonction de la concentration du monomère de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

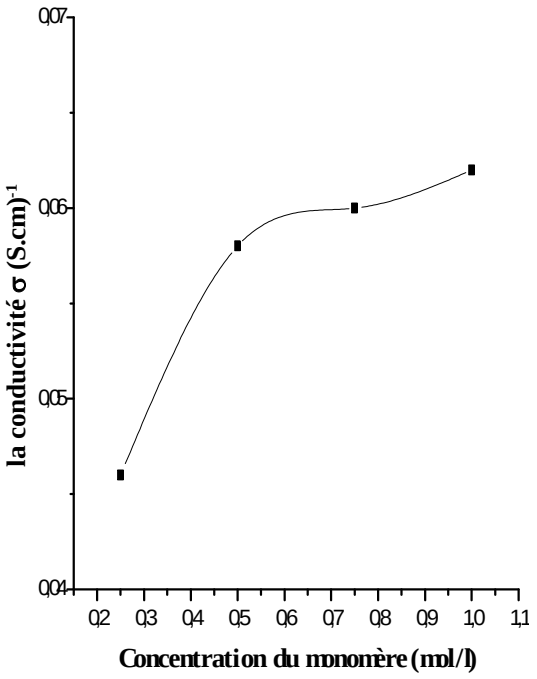


Figure IV-19: Variation de la conductivité en fonction du taux de monomère de la polyaniline dopée par HCl.

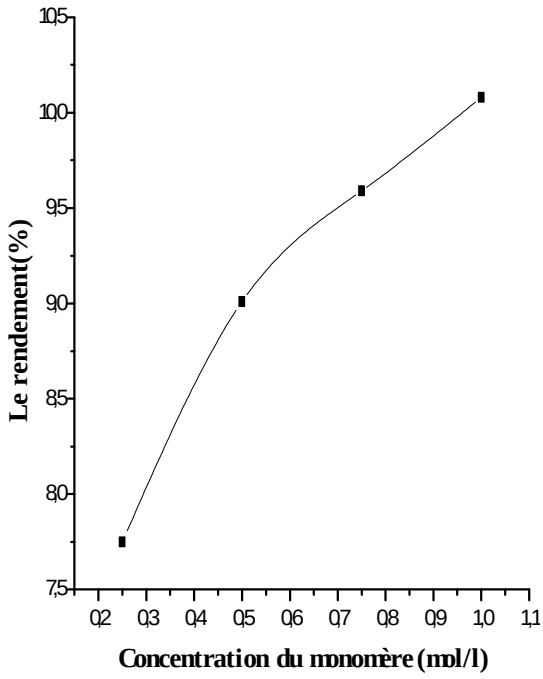


Figure IV-20: Variation du rendement en fonction du taux de monomère de la polyaniline dopée par HCl.

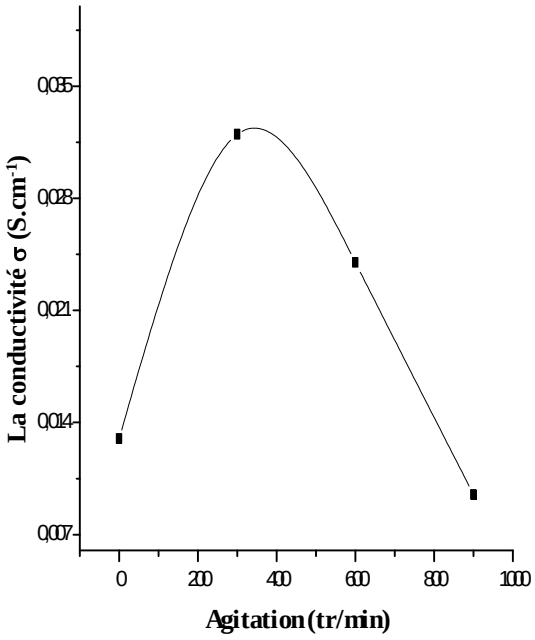


Figure IV-21: Variation de la conductivité en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

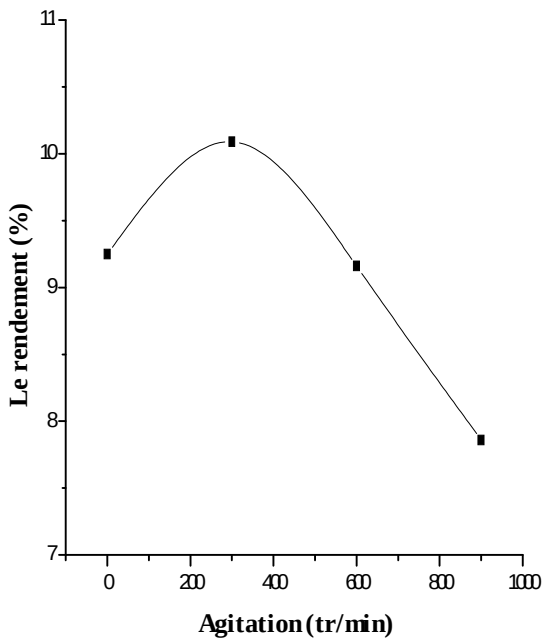


Figure IV-22: Variation du rendement en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

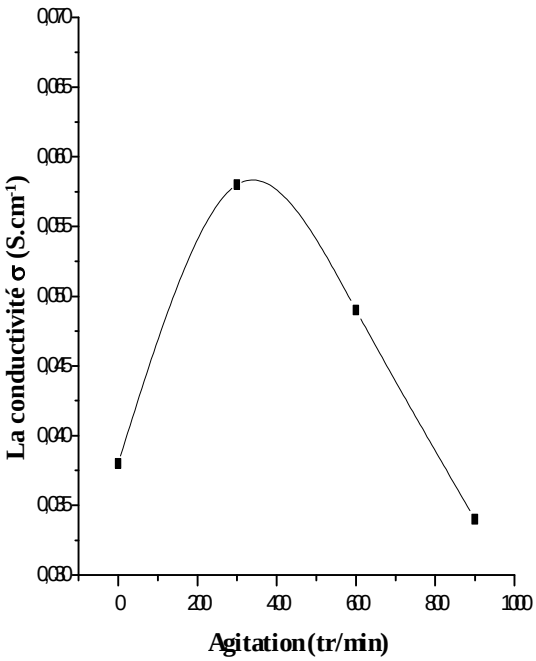


Figure IV-23: Variation de la conductivité en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par HCl.

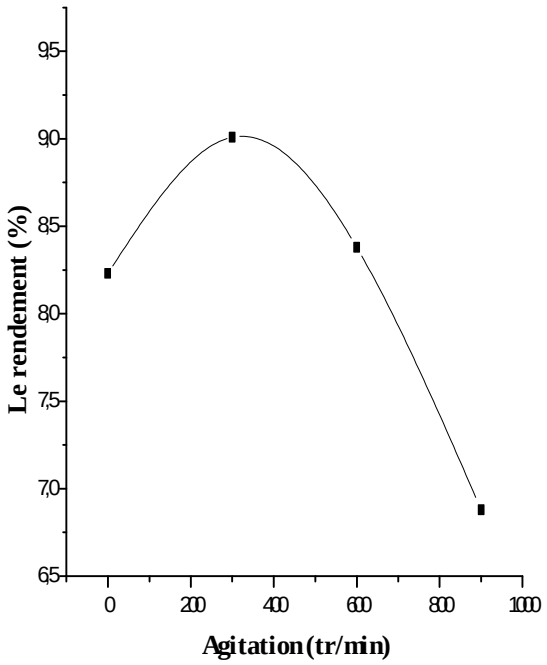


Figure IV-24: Variation du rendement en fonction de l'agitation de la polyaniline dopée par HCl.

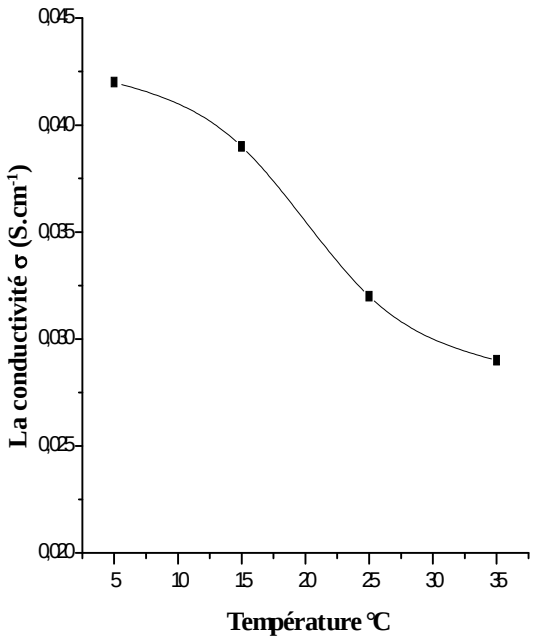


Figure IV-25: Variation de la conductivité en fonction de la température de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

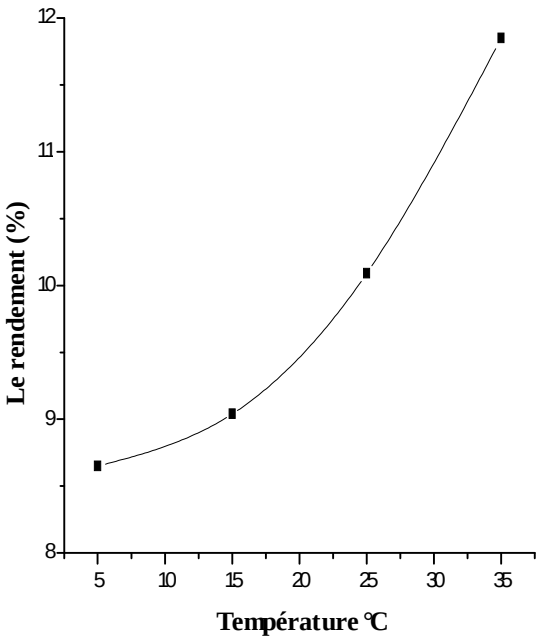


Figure IV-26: Variation du rendement en fonction de la température de la polyaniline dopée par H_2SO_4.

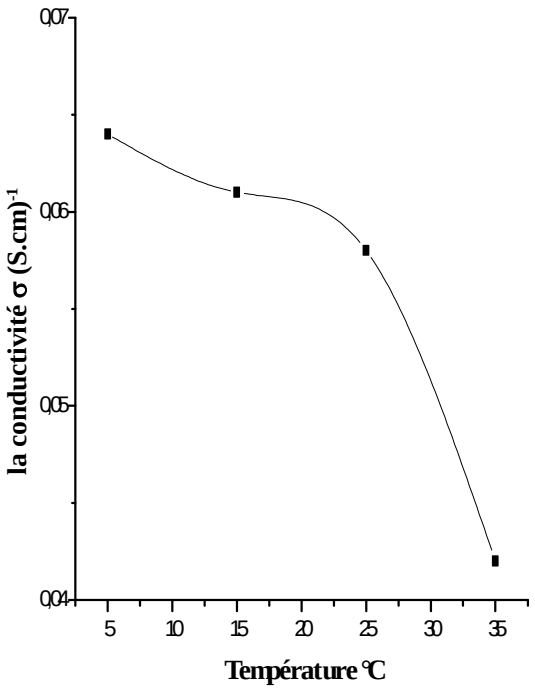


Figure IV-27: Variation de la conductivité en fonction de la température de la polyaniline dopée par HCl.

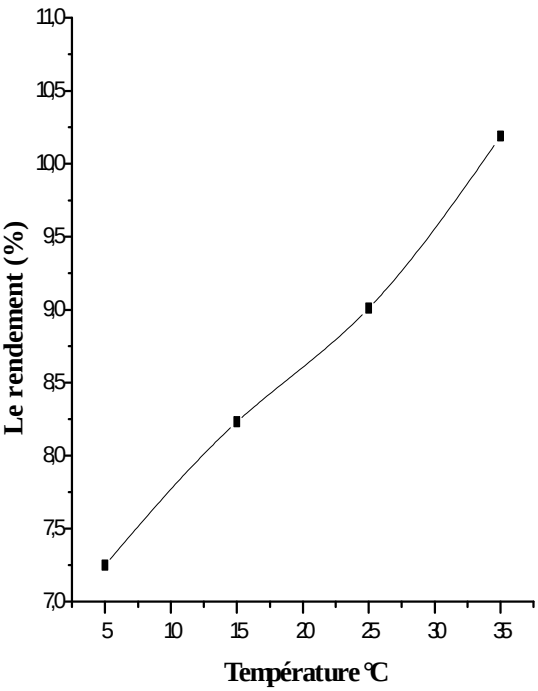


Figure IV-28: Variation du rendement en fonction de la température de la polyaniline dopée par HCl.

IV-3-1-3-1 Exploitation des résultats de recherches des conditions optimales de synthèse:

A partir des résultats ci-dessus dans la recherche des conditions opératoires pour la synthèse électrochimique de la polyaniline dopée par H_2SO_4 ou bien par HCl, nous avons retenu les valeurs optimales des ces paramètres pour la synthèse électrochimique du polypyrrole (Tableau V-16).

Tableau V-16 : conditions optimales pour la synthèse électrochimique.

Les paramètres	Les valeurs
La densité de courant (mA/cm^2)	20
Le temps (h)	6
[agent dopant] (M)	2
[monomère] (M)	0.5
Agitation (tr/min)	300
La température (°C)	5

IV-3-2 Synthèse par voies chimiques :

- Montage:

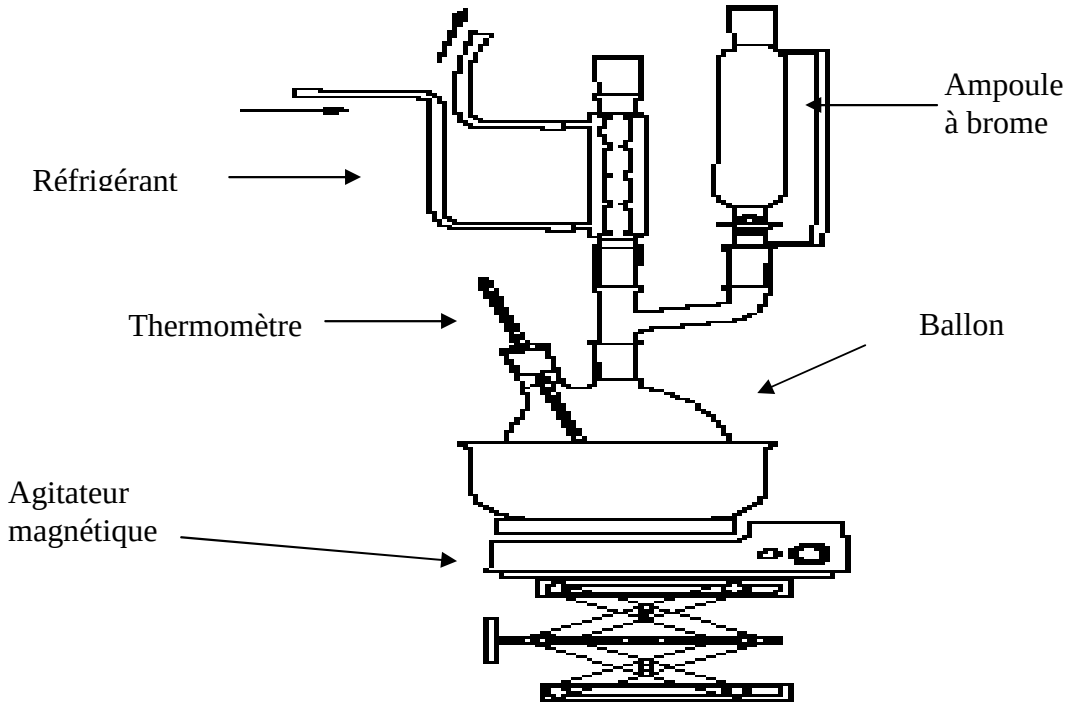


Figure IV-29: Montage réactionnel pour la synthèse chimique de la PANi et du PPy.

IV-3-2-1 Mode opératoire pour la synthèse chimique :

Pour la synthèse chimique de le PANi et du PPy nous avons choisi les conditions opératoires trouvées par mon collègue Mr BENSEDIRA dans sa thèse de magister **[2]**.

Dans une fiole de 100 ml, on prépare une solution (0.25 M) de persulfate d'ammonium [$(NH_4)_2S_2O_8$] dans une solution d'acide HCl (H_2SO_4).

Pendant ce temps, on réalise le montage réactionnel schématisé sur la figure IV-29, on verse le contenu de la fiole précédente dans l'ampoule à brome.

Dans un ballon, on prépare une solution de 0.5 M d'aniline (pyrrole) dans 100 ml d'HCl (H_2SO_4) de concentration 1M, puis, on refroidi le ballon avec de la glace jusqu'à atteindre la température de synthèse (5°C). Une fois cette température atteinte, on ajoute

goutte à goutte la solution oxydante avec l'ampoule à addition tout en maintenant la température constante par ajout de glace.

Lorsque tout le contenu de l'ampoule est déversé, on laisse le tout sous agitation de 300 tr/min pendant 1h, le mélange doit se colorer après 3 à 5 minutes pour passer de l'incolore à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé. Celui-ci est ensuite lavé à l'eau distillée, après avec solution d'HCl (H_2SO_4) de concentration de 0.05M, filtré sous vide, puis séché dans une étuve à 40°C pendant 48h.

V- Caractérisations:

V-1 Techniques utilisés

V-1-1 Caractérisation électrique (Conductivité):

"On a utilisé le même diapositive que celui décrit sur le schéma de la figure IV-2."

V-1-2 Caractérisation structurale :

V-1-2-1 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge de fréquence (nombre d'onde) comprise entre 4000 - 400 cm^{-1} par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau **[49].**

V-1-2-2 Analyse par diffraction des rayons X (DR-X) :

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis en fonction de l'angle **θ**. La diffraction des rayons X permet de déterminer le taux de cristallinité et la conformation cristalline des chaînes.

On peut déterminer le taux de cristallinité à partir de la relation (3)

$$X_C = \frac{P - P_A}{P_C + P_A} \qquad \text{..... (3)}$$

Avec, X_C : le taux cristallinité ;

P : poids spécifique ;

P_A, P_C : le poids spécifique de la partie amorphe, cristalline respectivement.

Et pour déterminer la taille des grains, on utilise la formule de Scherrer (4) qui relie la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction à la taille de l'objet diffractant

$$L = \frac{\mathbf{0.9}\ \lambda}{\Delta\ (\mathbf{2}\theta_{\mathbf{0}})\ \mathbf{cos}\ \theta_{\mathbf{0}}} \text{ ..... (4)}$$

Avec, **L :** Dimension de l'objet diffractant ;

λ **:** Longueur d'onde du rayonnement ;

θ_0 **:** Angle du pic principal de diffraction ;

$\Delta(2\theta_0)$ **:** Largeur du pic à mi-hauteur **[50]**.

V-1-3 Caractérisation thermique

V-1-3-1 Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermique permet de suivre l'évolution d'un matériau en fonction de la variation en température, l'analyse thermogravimétrique mesure les variations de masse de l'échantillon par rapport à la référence avec l'élévation de température. Elle permet de déterminer précisément à quelle température la perte de masse se produit **[51].**

V-1-3-2 Calorimétrie différentielle (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage ou la DSC est une technique de caractérisation thermique des matériaux. C'est une technique qui permet de mesurer les variations d'enthalpie qui résultent de changements d'état d'un corps soumis à une variation de température. Ces changements sont mis en évidence à l'aide de différences de températures qui apparaissent entre le récipient contenant l'échantillon à étudier et le récipient vide (référence), au cours du refroidissement et au cours du réchauffement **[52]**.

V-1-4 Caractérisation électrochimique :

V-1-4-1 Voltamétrie cyclique :

La voltamétrie cyclique est technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques.

C'est une méthode potentiodynamique, qui apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox fixé à la surface de l'électrode. Elle est employée en électrochimie sous diverses formes pour l'étude de réactions ou la détermination du domaine de stabilité électrochimique d'un électrolyte. Le principe de cette méthode, consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction

du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial $\mathbf{E_i}$ jusqu'à la valeur de potentiel final $\mathbf{E_f}$ selon l'équation suivante **:**

$$\mathbf{E_f = E_i + vt}$$

Où :

v : La vitesse de balayage en potentiel exprimée en Volts/s.

t : Temps en seconde.

La voltamétrie cyclique est la méthode électrochimique d'analyse la plus utilisée pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique. La courbe I = f (E) obtenue est un voltampérogramme cyclique qui est caractéristique des réactions d'oxydo-réduction se produisant sur l'électrode (Ox + ne^- --> Red) lors d'un balayage de potentiel positif (aller) et négatif (retour).pour un mécanisme réversible par exemple, le voltampérogramme peut présenter un pic anodique et un pic cathodique pour un cycle complet. Les caractéristiques voltampérogrammes dépendent du mécanisme global de la réaction électrochimique. Dans le cas d'un système Ox/Red simple, ce mécanisme peut être réversible ou irréversible.

On peut citer les avantages de la voltamétrie comme suit **:**

- la rapidité des mesures.
- La possibilité de limiter le nombre de réactions ou de stopper une suite de réactions en jouant sur l'entendue du potentiel balayé.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.
- L'étude de la réoxydation des produits déposés sur la surface de l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimique **[53].**

V-1-4-2 Allure générale de la courbe voltampérométrique I = f (E) :

L'allure générale de la courbe voltampérométrique I = f (E) est représentée en figureV-1. Elle est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électroactive.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont **:**

- I_{pa}, I_{pc} **:** courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa}, E_{pc} **:** potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$ **:** sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.
- ΔE_p **:** différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} **[54].**

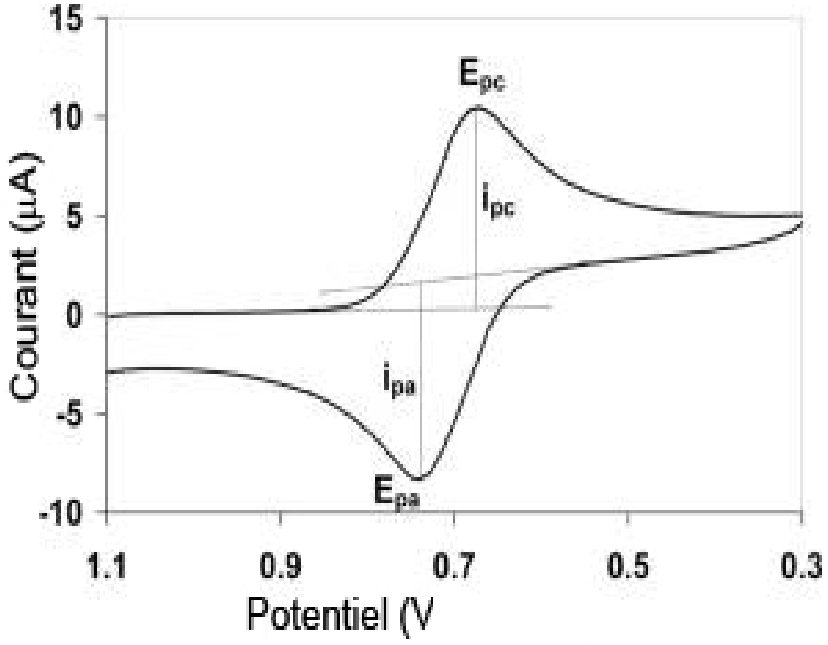


Figure V-1 : l'allure générale d'un voltamogramme cyclique et ces grandeurs caractéristiques [55].

V-1-4-3 La microélectrode à cavité (M-E-C):

a) Description de la MEC :

La microélectrode à cavité (Figure V-2) est apparue ces dernières années. Elle permet l'étude électrochimique des matériaux en poudre pour des quantités de matière très petites de l'ordre de quelques 10^{-8} grammes.

Le corps de l'électrode est un tube de verre, de 8 mm de diamètre et de 10 à 15 cm de long, la tête étant constituée par une masse de verre cylindrique fondue enrobant un fil de platine de 25 à 60 µm de diamètre. L'extrémité de ce fil débouche au fond d'une microcavité cylindrique de même diamètre et de 20 µm de profondeur environ **[56]**.

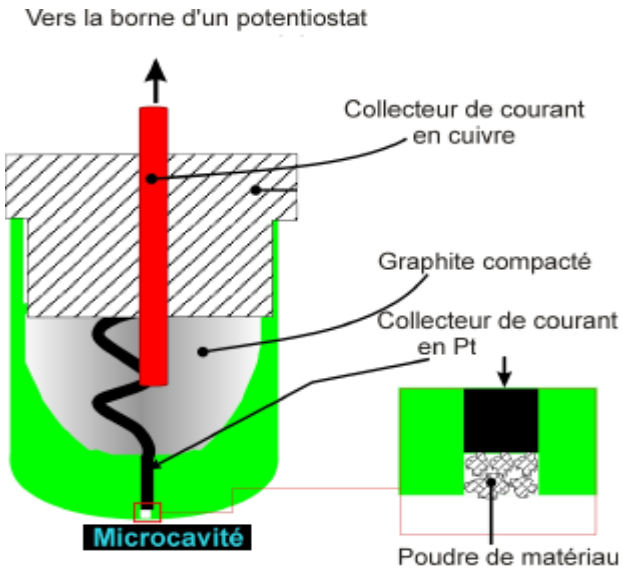


Figure V-2: Microélectrode à cavité [56].

b) Montage électrochimique de la voltamétrie cyclique :

Le montage électrique de la voltamétrie cyclique (figure V-3) utilisé est constitué d'un voltalab PGZ 301 relié à un microordinateur et d'une cellule électrochimique qui se compose de :

- L'électrode de travail (microélectrode).
- L'électrode de référence est une électrode de mercure Hg/Hg_2SO_4
- La contre électrode est un fil en platine.

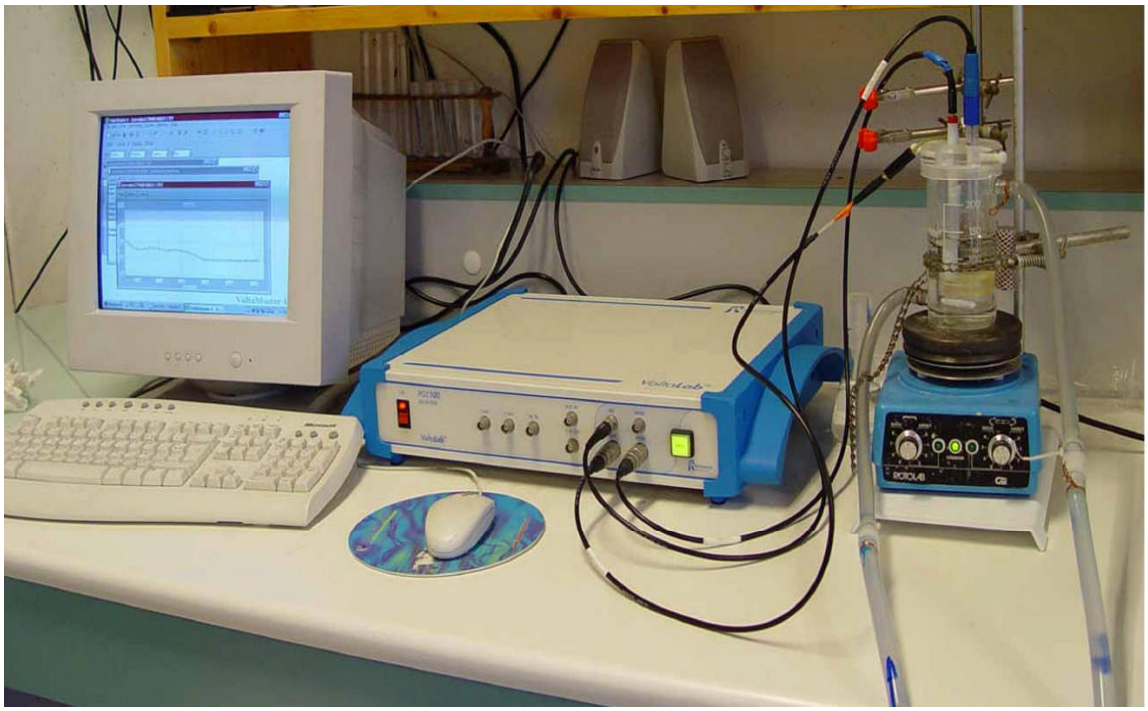


Figure V-3: Dispositif expérimental de la voltamétrie cyclique.

Pour remplir la microcavité, l'électrode est utilisée comme un pilon, après avoir étalé le matériau sur un support plan et dur. Elle est réutilisable après expulsion du matériau de la microcavité par un appareil à ultra-son à la fin de l'essai.

V-2 Equipements pour la caractérisation :

V-2-1 Ohmètre (métrix):

- Type : Digital Multimètre
- Tension : 200 μA - 20 A
- Potentiel Max : 200 μV - 1000V
- Résistance : 0 - 20 MΩ

V-2-2 IRTF:

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil "FTIR spectrophotométrie FTIR-8400S" de marque "SHIMADZU".

V-2-3 DR-X:

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil XPERT de l'université de Bejaia.

Le domaine d'angle (2θ) varie de 10° à 50°, le métal utilisé est le cuivre dont la longueur d'onde du faisceau incident est de $\lambda = 1{,}54056A°$

V-2-4 ATG:

Les mesures de la stabilité thermique et les vitesses de décomposition des différents échantillons sont effectuées à l'aide d'un appareil thermogravimétrie de type SETERAM TGT-DTA piloté par un micro-ordinateur (à l'université de Bejaia).

Pour étudier la stabilité thermique du matériau, on a utilisé la TG qui consiste à suivre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température, les vitesses de perte de masse sont mesurées à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère inerte jusqu'à 700°C.

V-2-5 DSC:

Les essais sont effectués sur un diffractomètre des R-X à goniomètre verticale marque PHILIPS modèle PW/050/01 piloté par un micro-ordinateur, est utilisé pour la caractérisation calorimétrique de la polyaniline et du polypyrrole de l'entreprise privé K-Plast a Sétif.

V-2-6 Voltamétrie cyclique :

Dans notre travail, nous avons réalisé cette technique à l'aide d'un voltampéromètre PGZ 301 de type Voltalab commandé par ordinateur. Nous avons étudié le comportement de nos PANi's dans un intervalle de potentiel entre – 0.2 et + 0.6 V, et les PPy's dans un intervalle de potentiel entre – 0.5 et + 1 V.

V-3. Résultats et discussion :

V-3-1 Caractérisation électrique (Conductivité):

Les valeurs de la conductivité électrique sont mesurées par Metrixe Digital et les résultats sont représentés au tableau V-1.

Tableau V-1 : la conductivité électrique de la PANi et du PPy.

Produits synthétisés	Conductivité σ 10^2(S.cm^{-1})
PANi- H_2SO_4 Synthèse chimique	1.07
PANi- H_2SO_4 Synthèse électrochimique	4.20
PANi- HCl Synthèse chimique	5.46
PANi- HCl Synthèse électrochimique	6.40
PPy -H_2SO_4 Synthèse chimique	0.014
PPy - H_2SO_4 Synthèse électrochimique	0.029
PPy –HCl Synthèse chimique	0.036
PPy – HCl Synthèse électrochimique	0.052

On peut noter que les polymères dopés par HCl, synthétisés par voie chimique ou électrochimique, sont meilleurs conducteurs. La synthèse par voie électrochimique donne un rendement faible en polymère synthétisé qui est caractérisés par une meilleure conductivité que ceux synthétisés par voie chimique.

V-3-2 Caractérisation structurale

V-3-2-1 Spectroscopique infrarouge:

a) La polyaniline

Les spectres IR obtenus avec la polyaniline dopée par (HCl, H_2SO_4) synthétisée par voie chimique, ou électrochimique sont représentés sur les figures V-4 à V-7. A partir des spectres obtenus nous avons noté l'apparition de bandes caractéristiques (ci-dessous) que nous avons attribuées comme suit:

- Une large bande à 3433.05 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons N-H.
- Le pic à 2925.81 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du C-H du cycle aromatique.
- Le pic d'absorption apparu à 1730.02 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C=N.
- La bande à 1577.02 cm^{-1} due à la vibration de la double liaison C=C.
- Pic d'élongation de la liaison C-N d'amine aromatique : 1296.07 cm^{-1}
- la bande à 811.97 cm^{-1} due au C-H aromatique hors le plan.
- La bande entre 1060-1040 cm^{-1} de faible intensité due à la vibration de déformation S=O.
- La bande entre 800-600 cm^{-1} de faible intensité due à la vibration de déformation C-Cl.

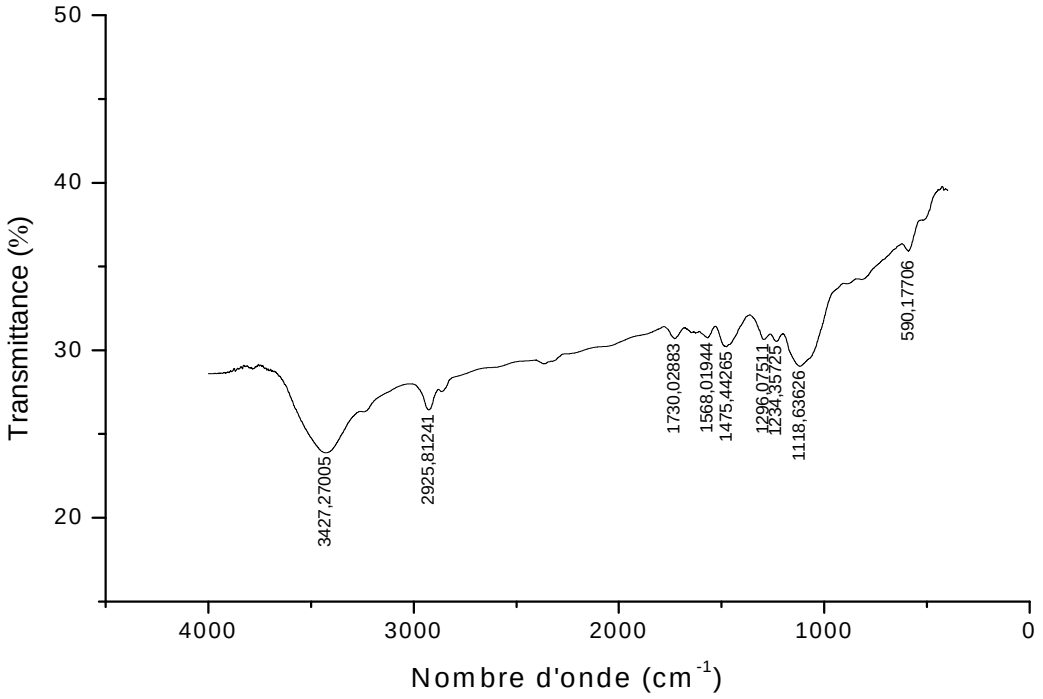


Figure V-4: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4.

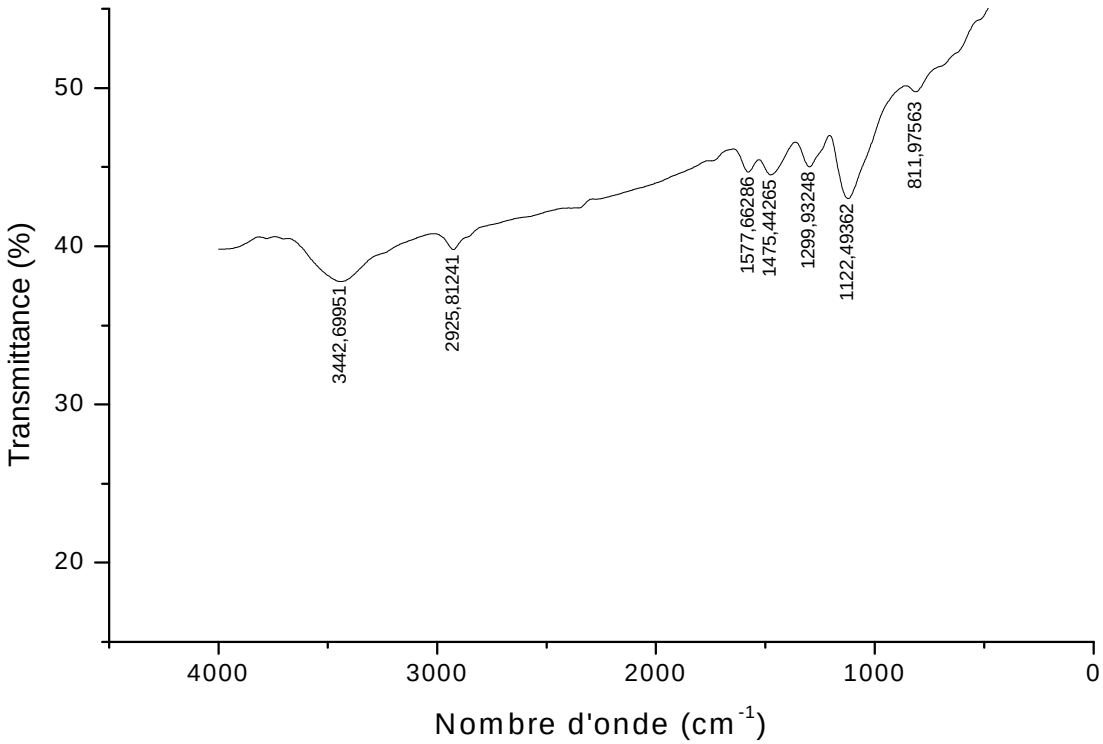


Figure V-5: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4.

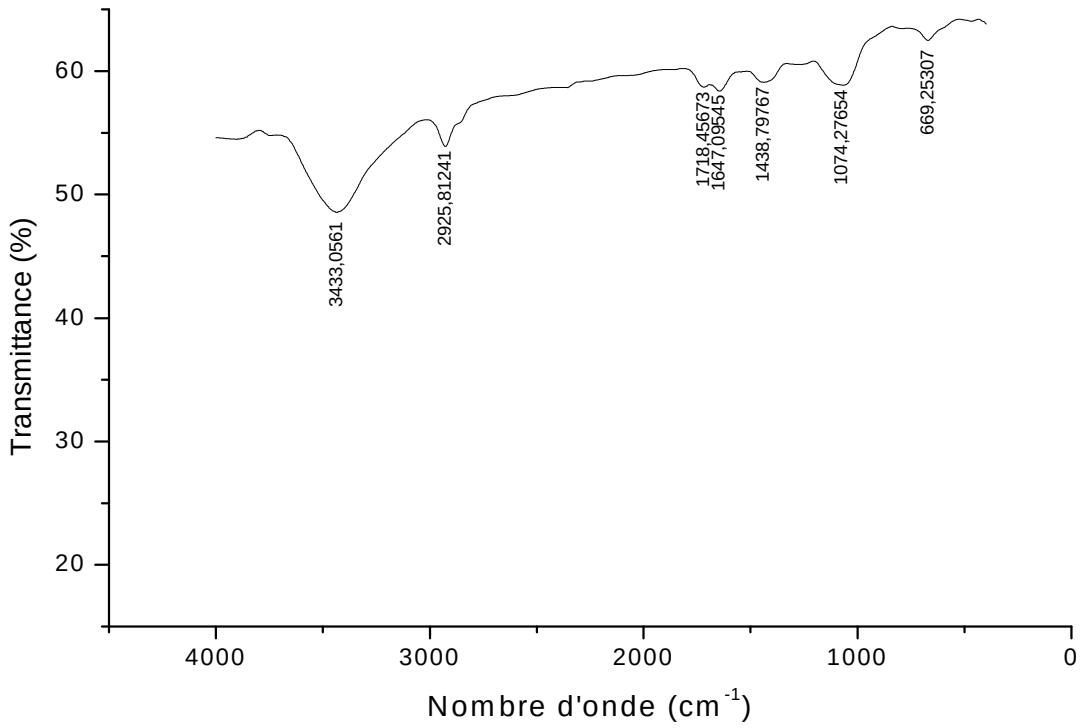


Figure V-6: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par HCl.

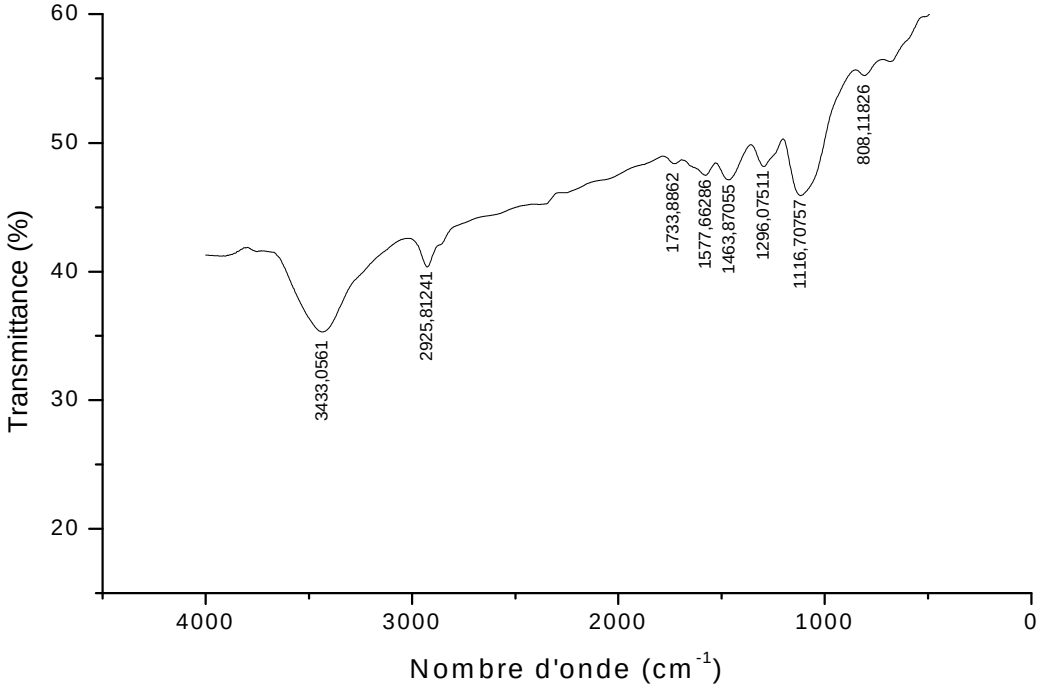


Figure V-7: Spectre FTIR de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl.

b) Le polypyrrole :

Les spectres IR obtenus avec du polypyrrole synthétisé par voie chimique (dopé par HCl, H_2SO_4), ou électrochimique (dopé par HCl, H_2SO_4) sont représentés sur les figures :

(V-8 à V-11), on observe l'apparition des bandes caractéristiques du polypyrrole dopé puisque les pics caractéristiques des agents dopants utilisés ont été détectés aussi :

- Pic de vibration d'élongation de la liaison N-H : 3433.15 cm^{-1} ;

- Le pic à 2929.66 cm^{-1} a pu être dû à la vibration d'élongation du CH du cycle aromatique.

- La bande à 1639.38 cm^{-1} correspond à la vibration de la double liaison C=C du cycle pyrrole.

- La bande à 1392.5 cm^{-1} a pu être due à la vibration de déformation du C – N.

- Pic de vibration d'élongation de la liaison C-C : 1197.70 cm^{-1}.

- La bande à 889.7 cm^{-1} due au C-H aromatique hors le plan.

- Pic de faible intensité, d'élongation de la double liaison S=O : 1060 - 1040 cm^{-1} (figures V-8-9).

- Pic faible intensité, d'élongation de la liaison C-Cl : 800 - 600 cm^{-1} (figures V-10-11).

A partir de ces résultats on peut confirmer que l'étape de synthèse et de dopage ont été menés avec succès puisque les groupements et fonctions caractéristiques aux produits de synthèses ont été relevés sur les spectres IR obtenus (Figures V-4 à 5-12).

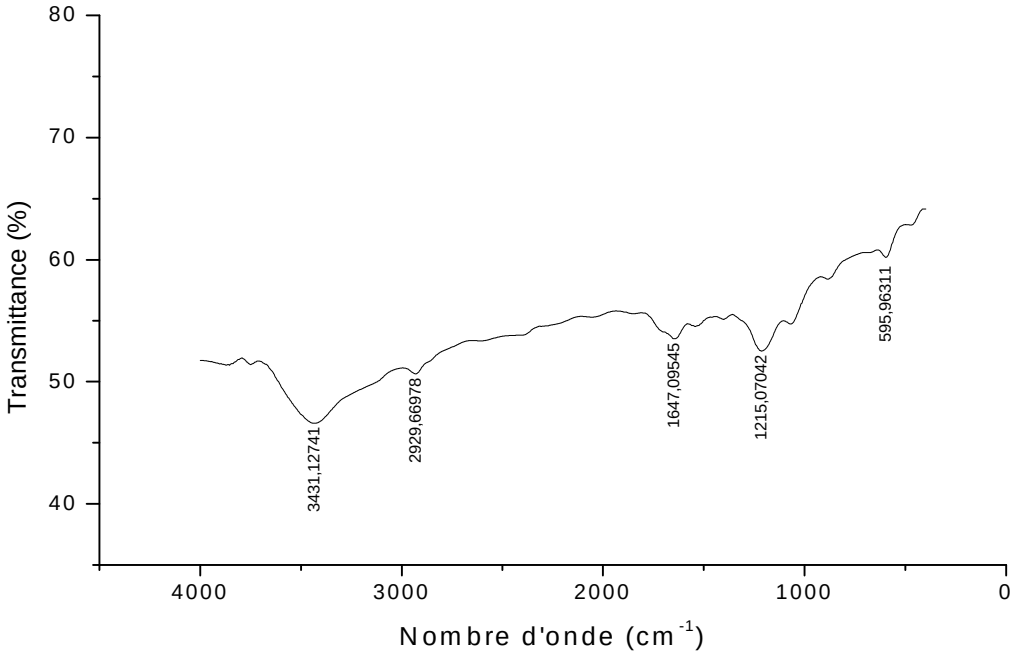


Figure V-8: Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4.

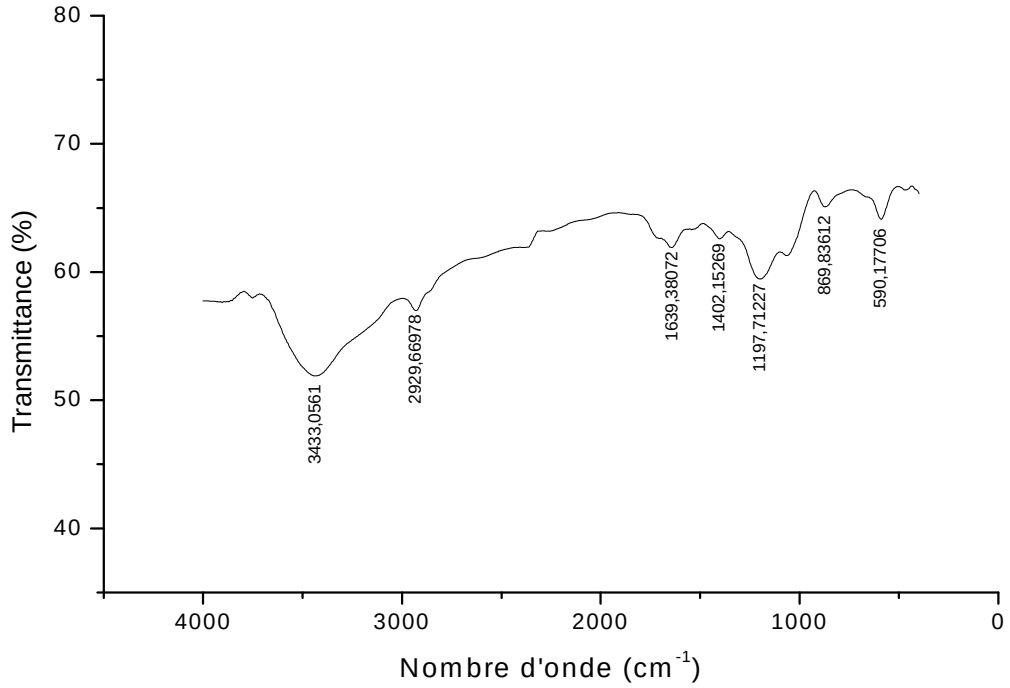


Figure V-9: Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé par H_2SO_4.

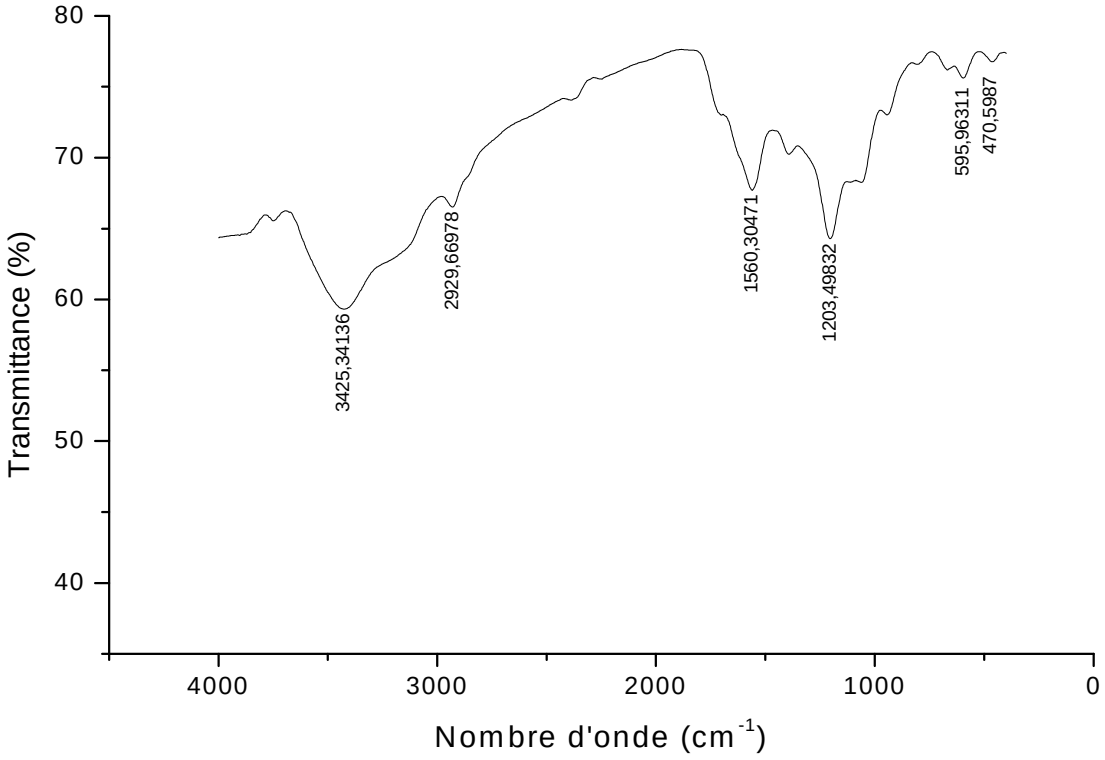


Figure V-10 : Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par HCl.

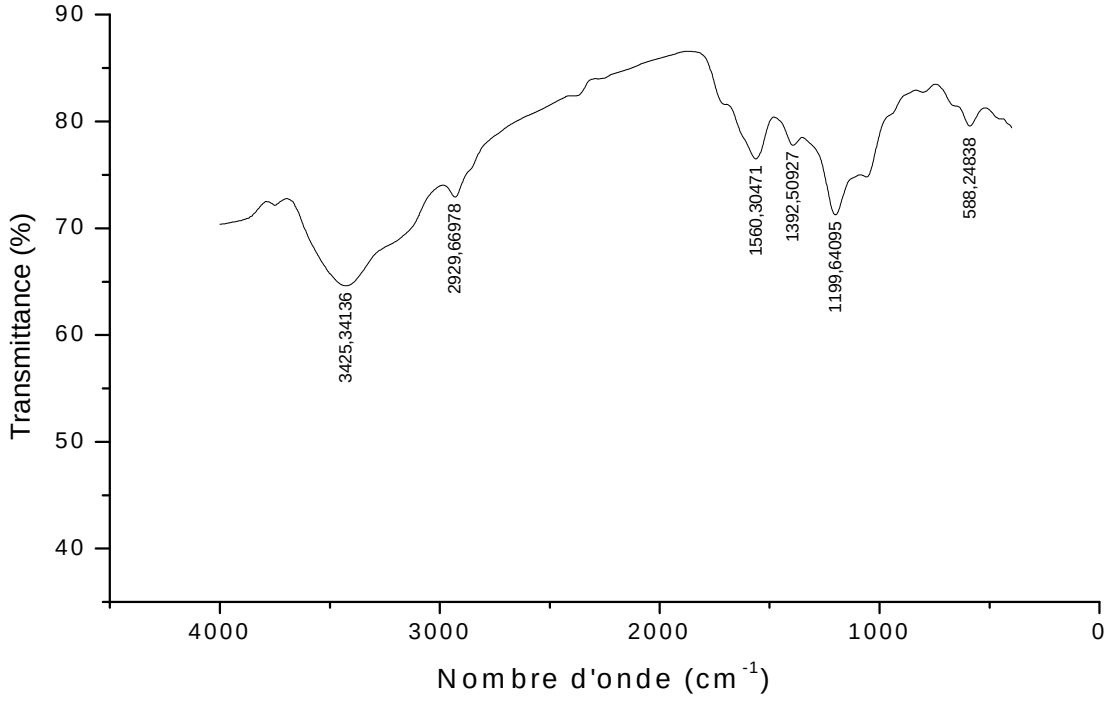


Figure V-11: Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl

V-3-2-2 Diffraction des rayons X (DR-X):

a) Diagrammes de la polyaniline :

Les diffractogrammes représentés sur les figures : (V-12 à V-15) ont été réalisés sur des échantillons de la polyaniline synthétisée par voie chimique et électrochimique dopée par H_2SO_4 et HCl. Nous pouvons constater l'apparition de deux raies principales pour chaque échantillon de la polyaniline ($19 < \theta < 25$) et une troisième ($\theta \approx 14$), qui apparaît clairement avec la PANi dopée par HCl sur la figure V-12.

On remarque une grande similitude entre les diffractogrammes relevés sur la PANi dopées par HCl ou H_2SO_4.

L'intensité des pics relevés sur la PANi synthétisée par voie électrochimique est plus importante que celle des pics relevés sur la PANi synthétisée par voie chimique.

b) Diagrammes du polypyrrole :

Les diffractogrammes représentés sur les figures V-16 à V-19 ont été réalisés sur des échantillons du polypyrrole synthétisés par voie chimique et électrochimique dopés par H_2SO_4 et HCl, le diagramme sont similaire on y observe l'apparition d'une seul raie ($20 < \theta < 30$ °), qui est un indice sur la structure (taux de cristallinité) de nos échantillons.

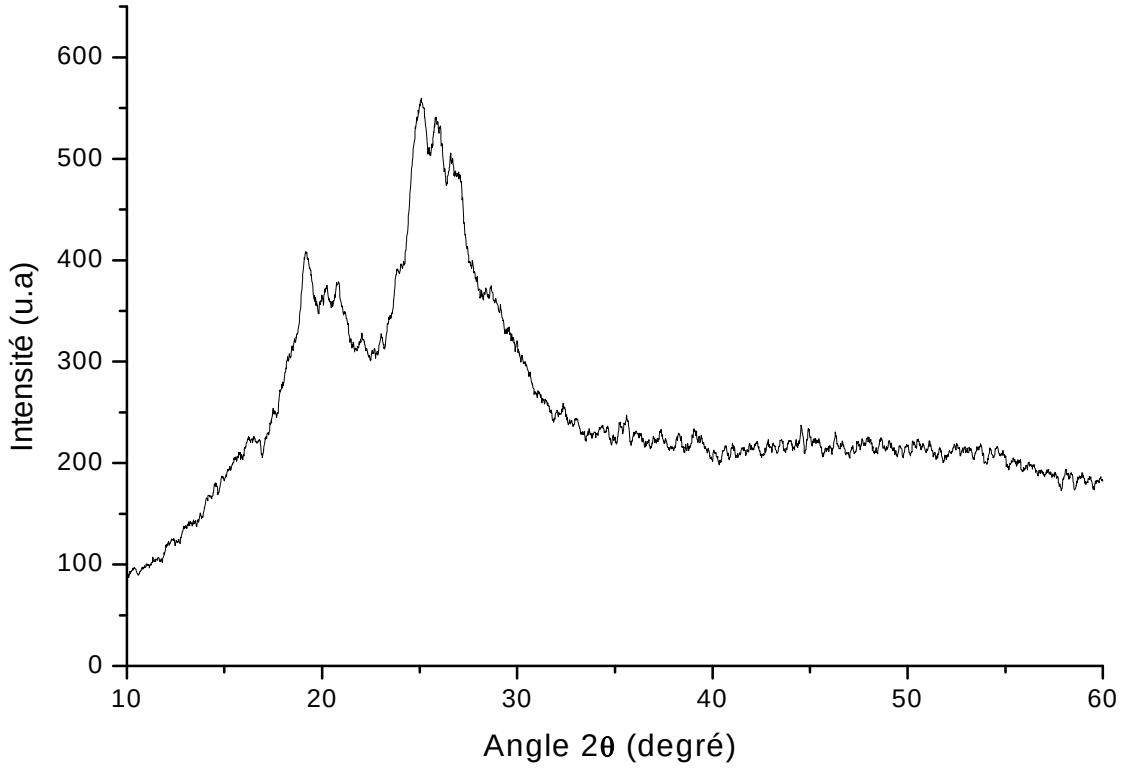


Figure V-12: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4.

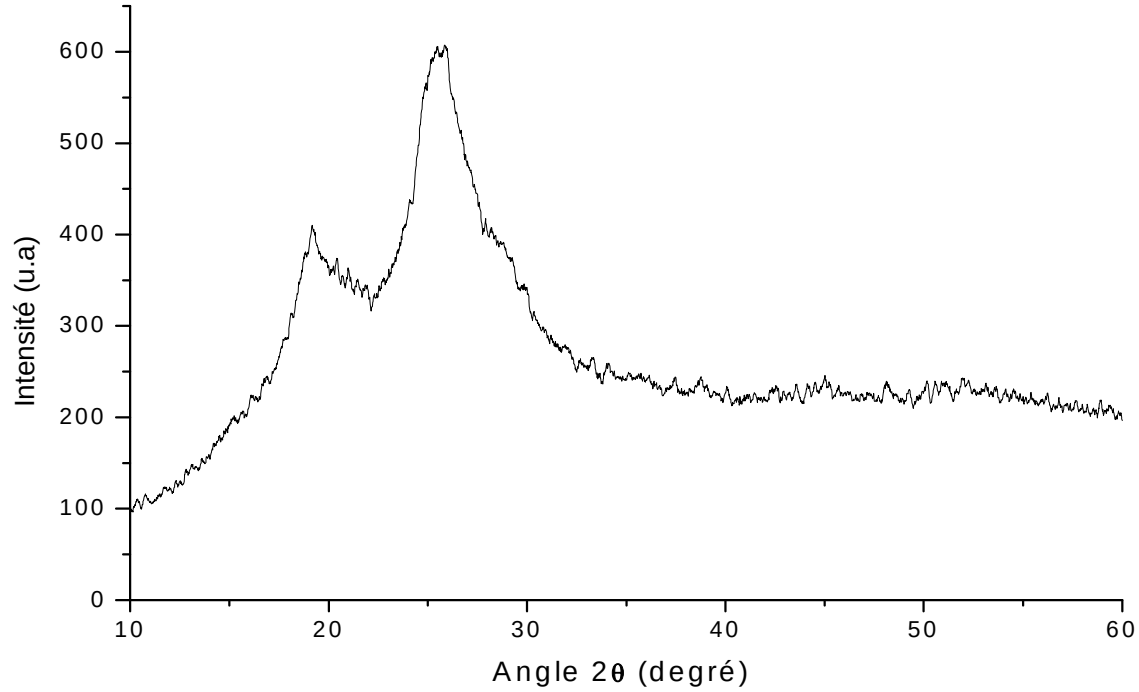


Figure V-13: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4

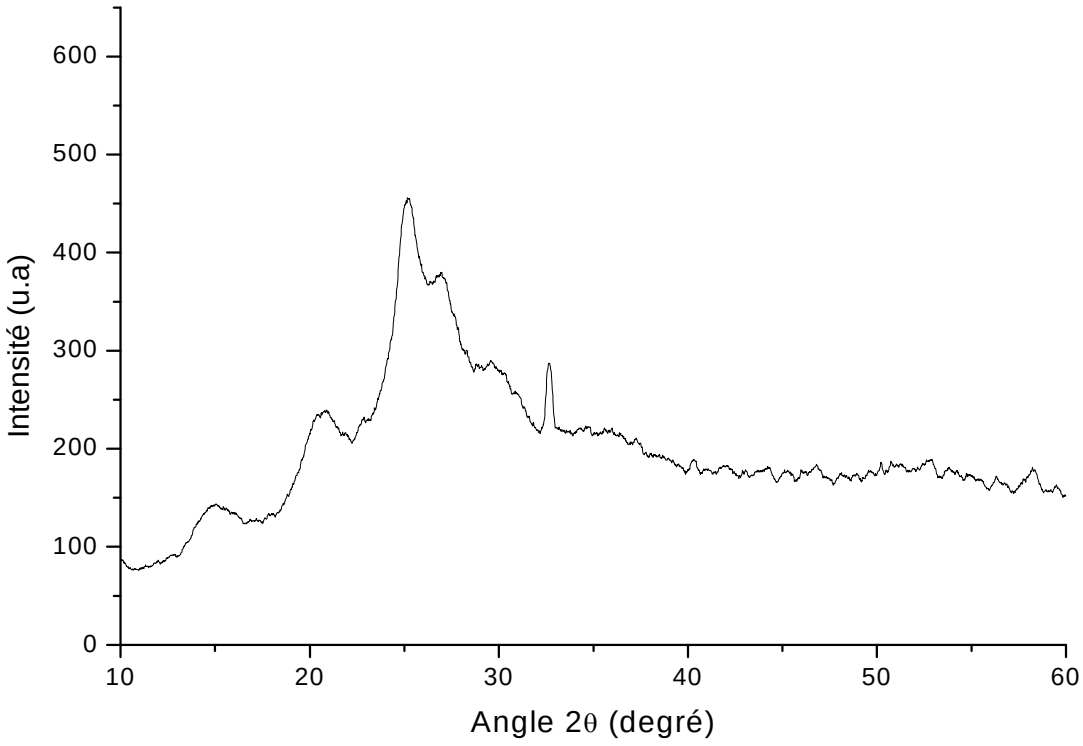


Figure V-14: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie chimique dopée par HCl.

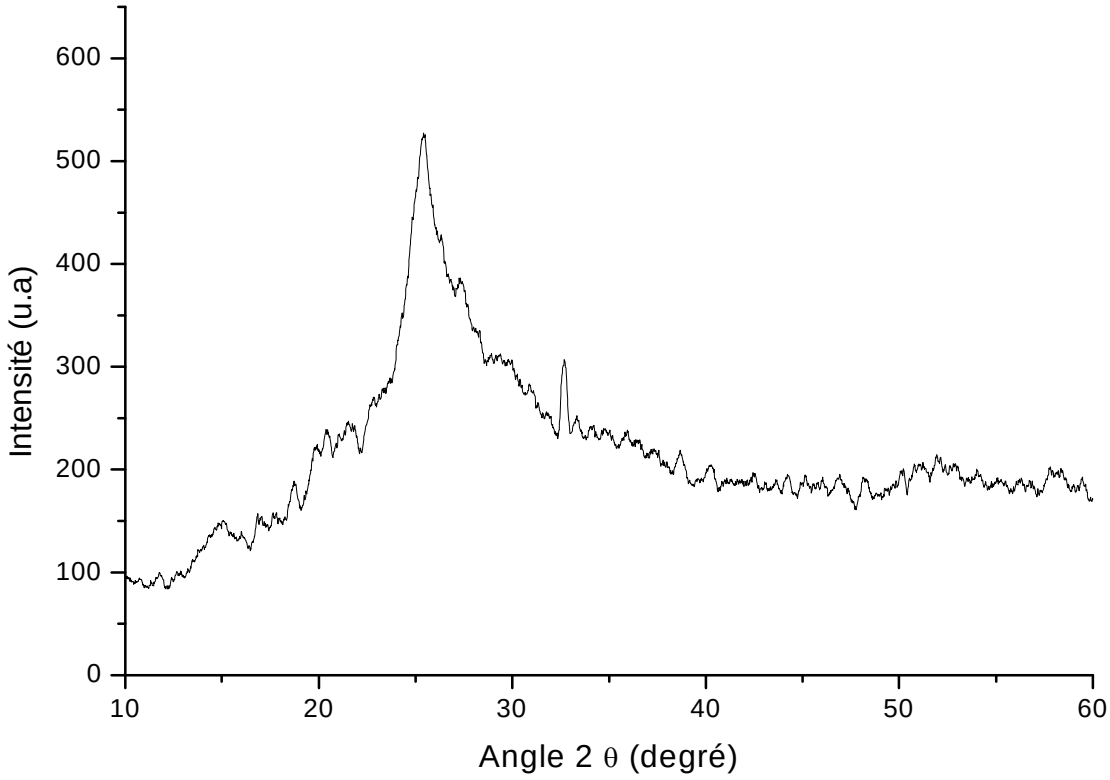


Figure V-15: Diagramme DR-X de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl.

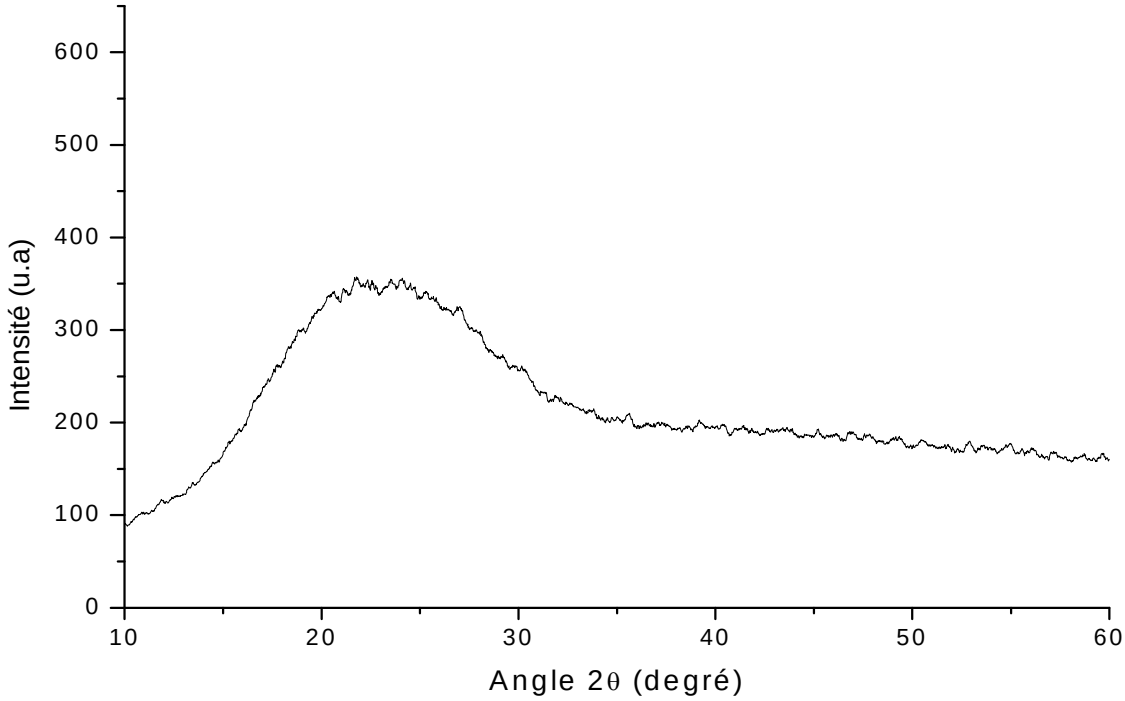


Figure V-16: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4.

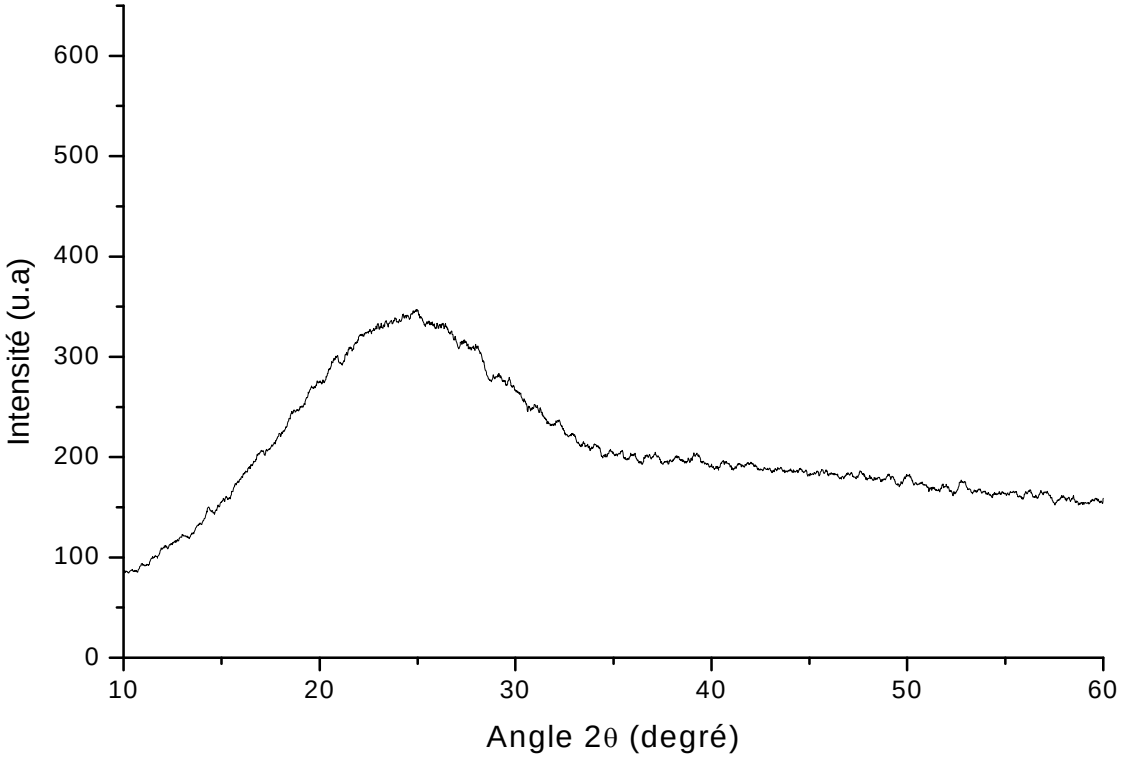


Figure V-17: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé par H_2SO_4

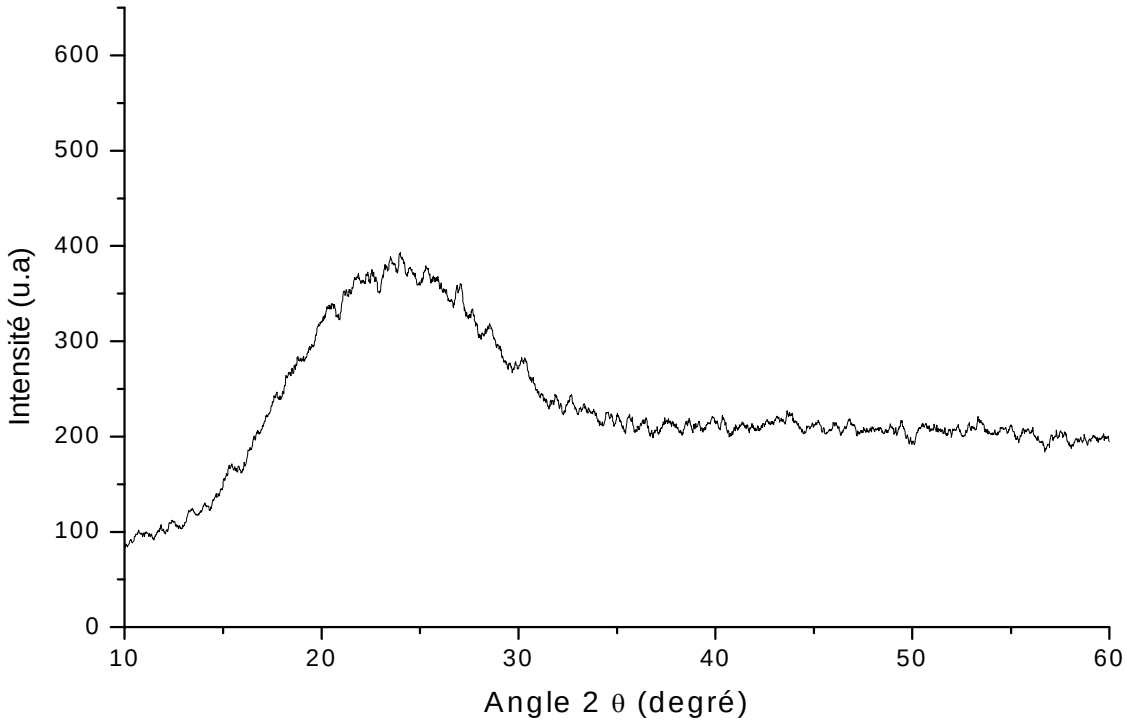


Figure V-18: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie chimique dopé par HCl.

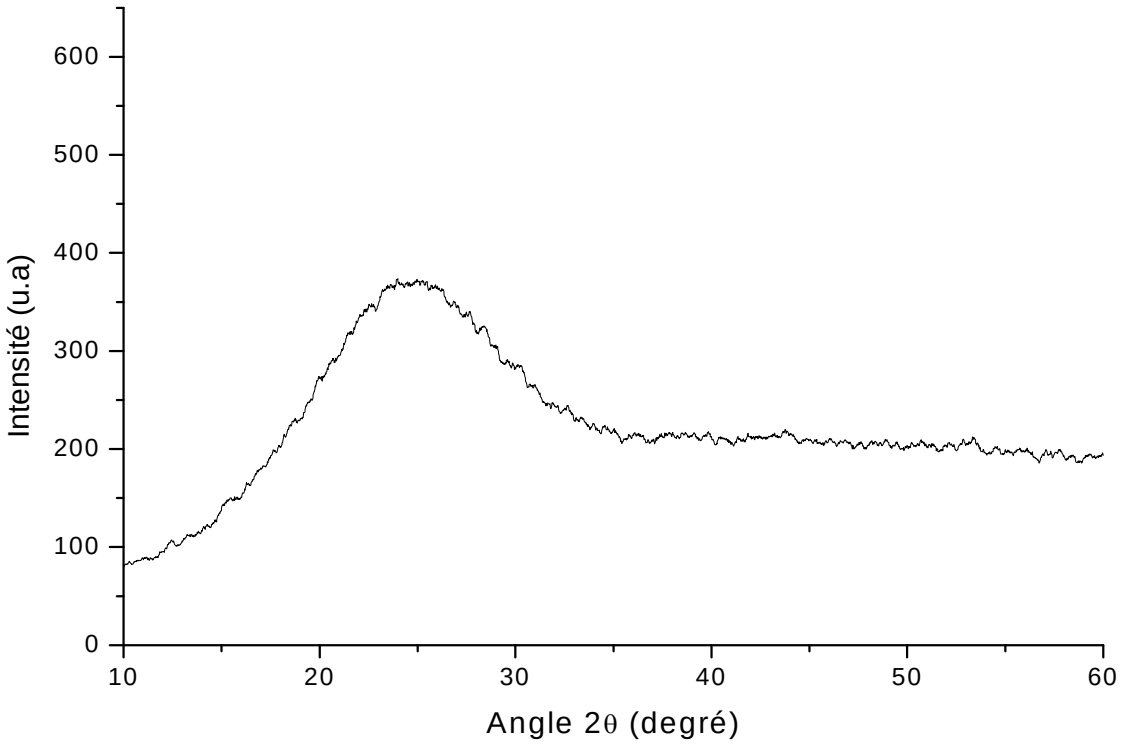


Figure V-19: Diagramme DR-X du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl.

a) Calcule de la cristallinité:

Les taux de cristallinité sont calculés à partir de la relation (3), les résultats sont rapportés sur le tableau V-2.

Tableau V-2 : Taux de cristallinité des polyanilines et des polypyrroles

Matériaux	Pic (2θ)	Taux de Cristallinité
PANi- H_2SO_4 Synthèse chimique	14.97°	34.50 %
	19.23°	
	25.08°	
PANi- H_2SO_4 Synthèse électrochimique	14.98°	37.82 %
	19.53°	
	25.73°	
PANi- HCl Synthèse chimique	14.76°	31.74 %
	20.60°	
	25.15°	
PANi-HCl Synthèse électrochimique	14.88°	36.90 %
	20.81°	
	25.45°	
PPy -H_2SO_4 Synthèse chimique	23.46°	35.26 %
PPy - H_2SO_4 Synthèse électrochimique	24.06°	38.65 %
PPy –HCl Synthèse chimique	21.66°	33.28 %
PPy – HCl Synthèse électrochimique	22.04°	34.75 %

On peut noter que le taux de cristallinité dans les polymères synthétisés par voie électrochimique est plus élevé, de même l'agent dopant H_2SO_4 favorise le développement de la structure cristalline dans les polymères.

b) Calcule de la taille des grains :

La taille des grains est déterminée par la relation de Scherrer (4), les résultats sont résumés dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Taille des grains des polyanilines et des polypyrroles synthétisés

Matériaux	Pic (2θ)	Taille des particules L (°A)
PANi- H_2SO_4 Synthèse chimique	14.97°	36.43
	19.23°	
	25.08°	
PANi- H_2SO_4 Synthèse électrochimique	14.98°	28.40
	19.53°	
	25.73°	
PANi- HCl Synthèse chimique	14.76°	23.09
	20.60°	
	25.15°	
PANi-HCl Synthèse électrochimique	14.88°	22.60
	20.81°	
	25.45°	
PPy -H_2SO_4 Synthèse chimique	23.46°	36.42
PPy - H_2SO_4 Synthèse électrochimique	24.06°	28.50
PPy –HCl Synthèse chimique	21.66°	20.66
PPy – HCl Synthèse électrochimique	22.04°	21.74

À partir de l'ensemble de ces résultats, nous pouvons dire que les tailles des grains sont à l'échelle nanométrique pour la PANi et du PPy synthétisés à différentes conditions donc les particules de PANi ou de PPy sont de même taille ou de tailles inférieures.

V-3-3 Caractérisation thermique

V-3-3-1. L'analyse thermogravimétrique (ATG):

a) Les thermogrammes de la polyaniline :

Les figures : (V-20 à V-23) montrent les thermogrammes (ATG) des échantillons de PANi synthétisée par voie chimique et électrochimique.

La PANi a montré trois intervalles de perte de masse :

- La première chute entre les paliers 25 – 150 °C (≈ 8 % de perte en masse) est attribué à la perte de l'eau absorbée er retenu dans les pores du le polymère.
- La deuxième perte observée dans l'intervalle de température entre 225-350 °C est due l'arrachement des contre ions et la perte des molécules de dopant de la chaîne polymérique. Jusqu'à 30 % pour dopage par H_2SO_4 et 22 % pour dopage par HCl ce qui est justifier par la masse moléculaire de chaque dopants.
- La dernière étape (> 430 °C) correspond à la dégradation de la chaîne du polymère et perte en masse jusqu'à ≈ 45 %.

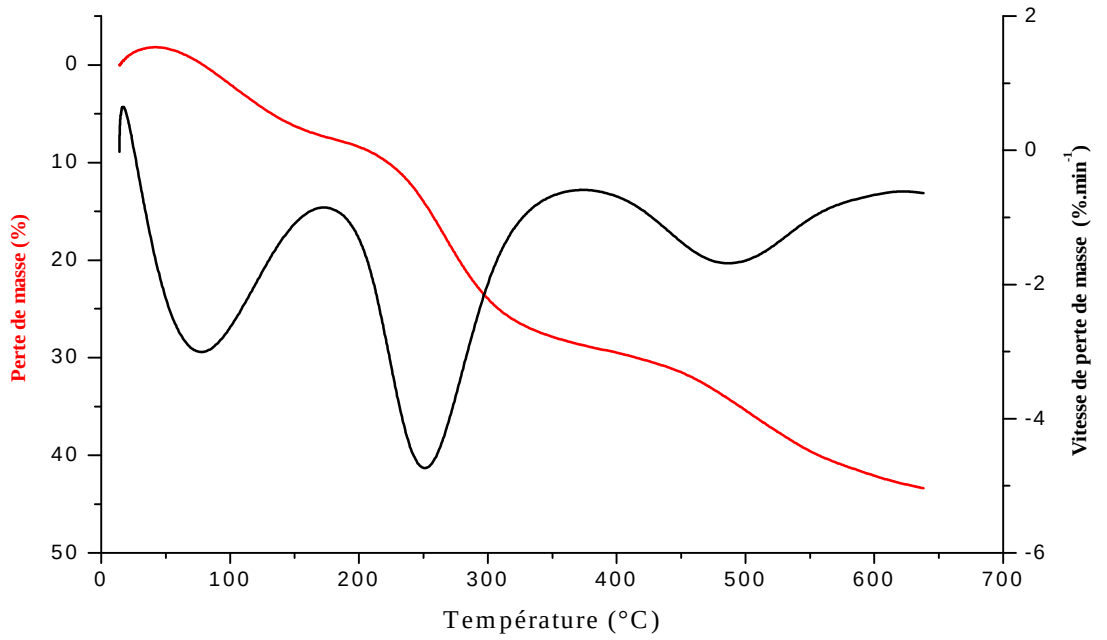


Figure V-20: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4.

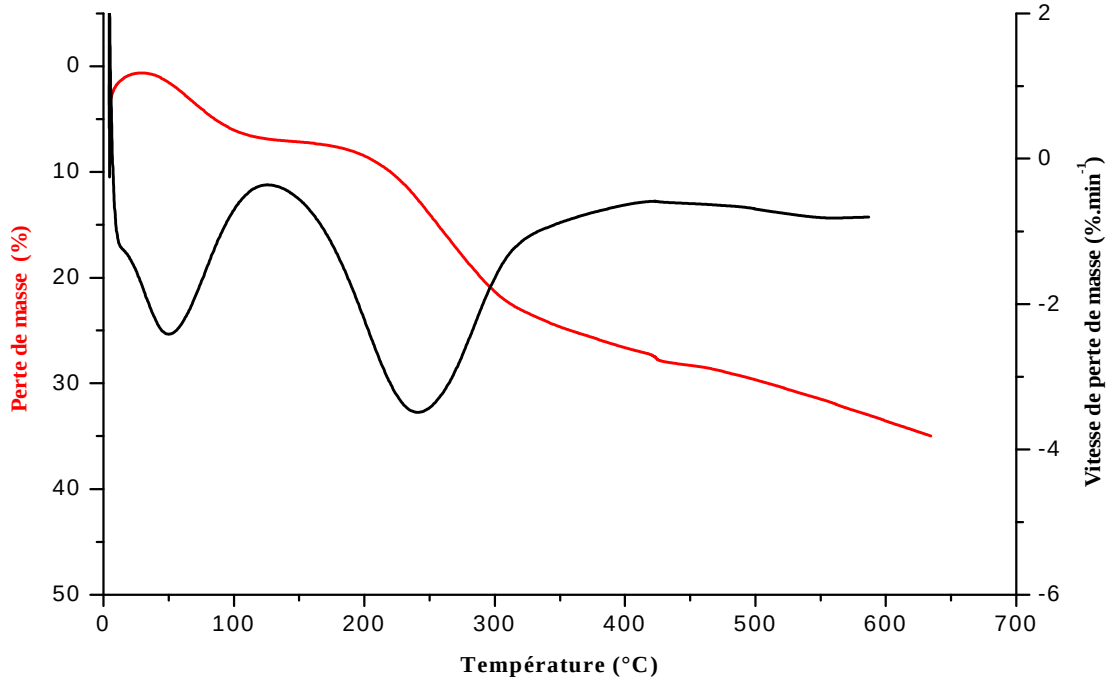


Figure V-21: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4.

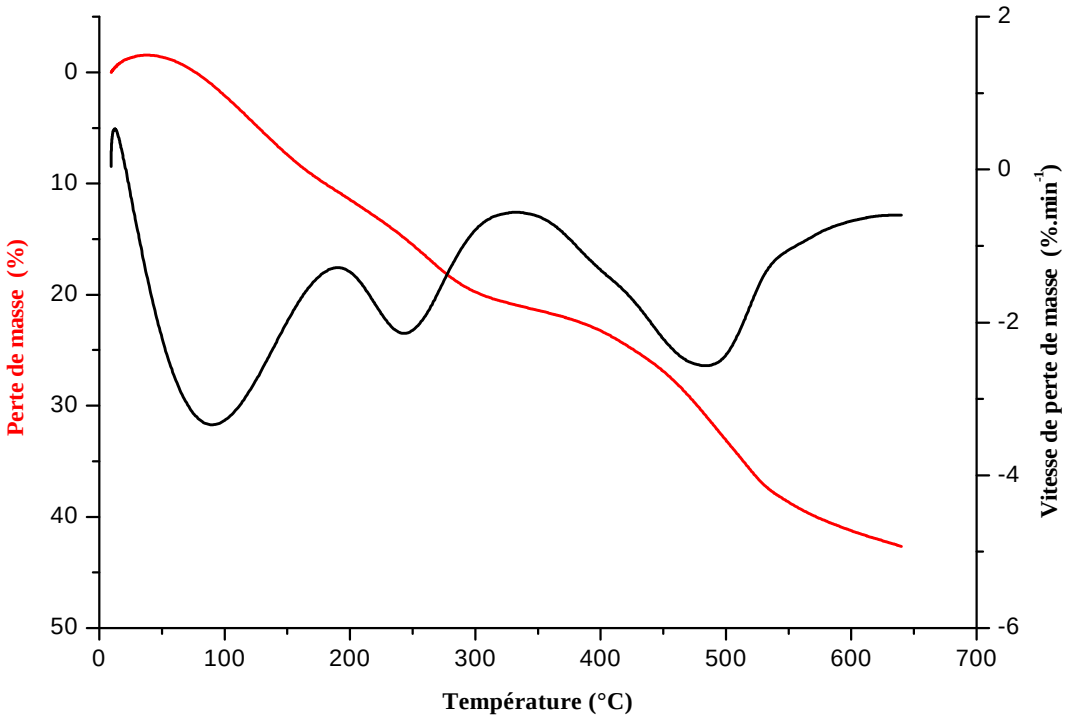


Figure V-22: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par HCl.

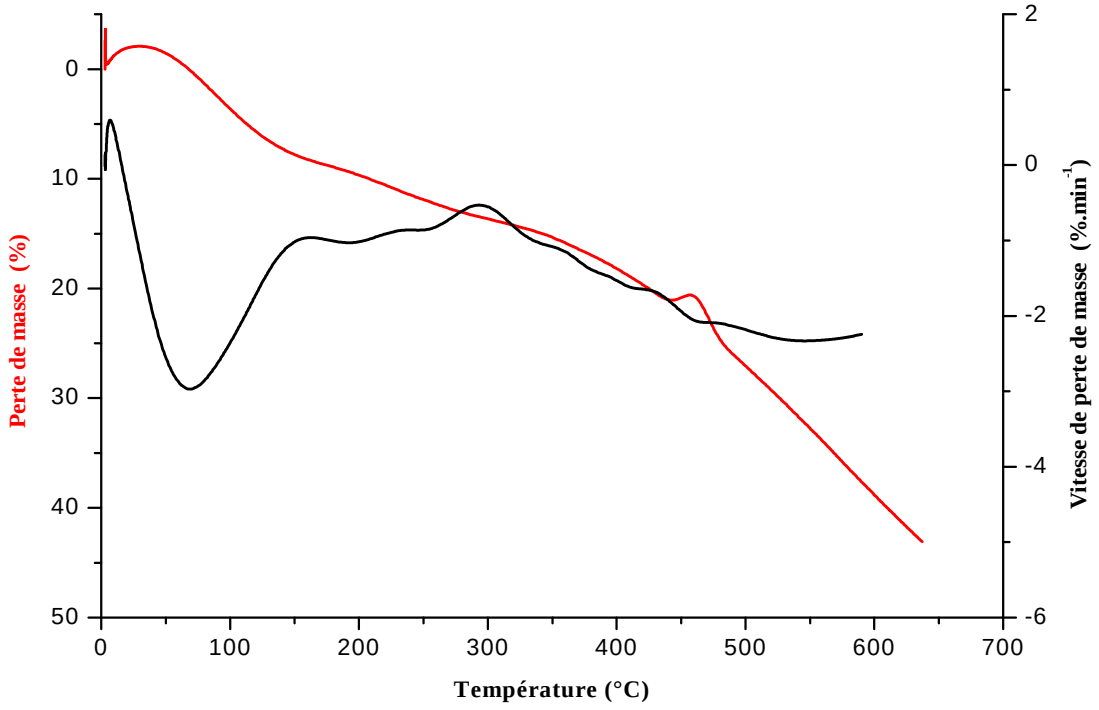


Figure V-23: Thermogrammes TG/DTG de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl

b) Les thermogrammes du polypyrrole :

Les figures : (V-24 et V-25) montrent les thermogrammes (ATG) des échantillons de PPy synthétisé par voie chimique et électrochimique.

Le PPy a montré trois intervalles de perte de masse. Ceci peut être expliqué comme suit:

- Le pourcentage en perte de masse (≈ 4 %) observée dans la zone 25 – 120 °C, est attribué à la perte de l'eau absorbée par le polymère.
- La deuxième perte observée, jusqu'à 30%, dans l'intervalle de température entre 150-250 °C est due à la perte des molécules de dopant de la chaîne polymérique.
- La perte de masse observée > 400 °C, correspond à la dégradation de la chaîne du polymère.
- Les interactions chaines polymériques et molécules d'agents dopant sont plus forte dont la PANi que dans le PPy, sur les thermogrammes de PANi les molécules de dopant sont libérées à 225 °C alors qu'avec le PPy on observe leur perte à partir de 150 °C seulement.

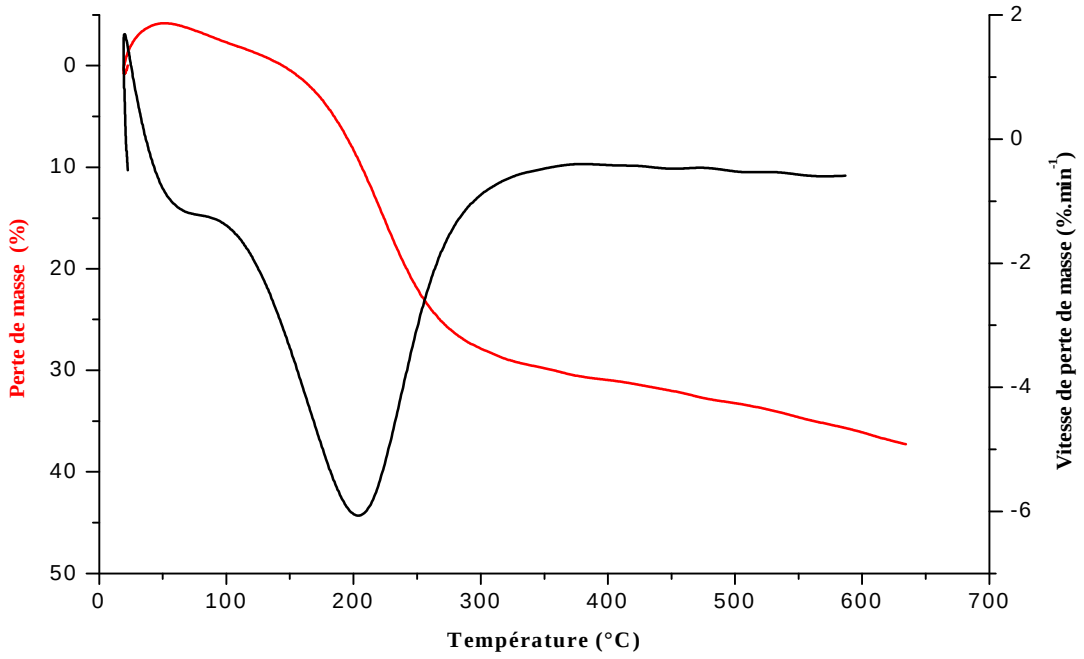


Figure V-24: Thermogrammes TG/DTG de la PPy synthétisé par voie chimique dopé par HCl

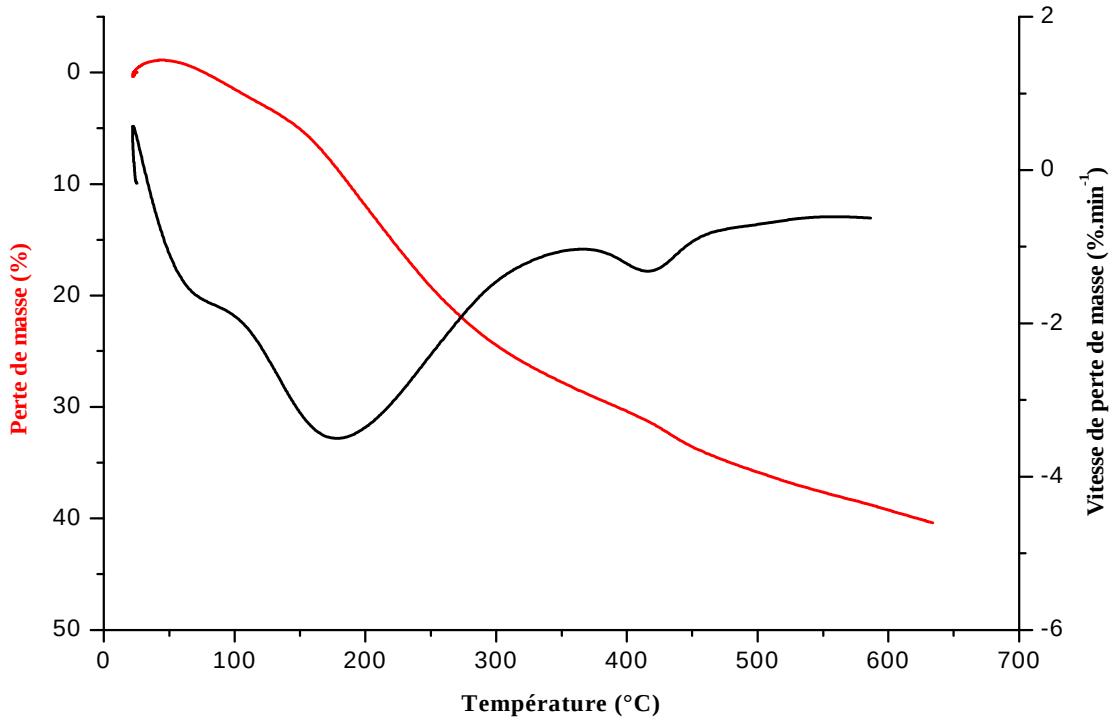


Figure V-25: Thermogrammes TG/DTG de la PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl

V-3-3-2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC):

a) Les thermogrammes de la polyaniline :

La mesure de DSC des PANi synthétisées par voie chimique et électrochimique a montré trois pics (figures : V-26 à V-29) :

- Le premier pic endothermique est observé entre 50 et 130 °C, il est lié au dégagement d'humidité (traces d'eau résiduelles).

- Les transitions entre 200 et 300 °C pour la PANi synthétisée par voie chimique et entre 200 à 250°C pour la PANi synthétisée par voie électrochimique peuvent être attribué à la transition vitreuse de la PANi (T_g= 250°C) **[57,58]**

- Le troisième pic, exothermique (> 380 °C), est lié à la décomposition des molécules de PANi ce qui est en accort avec la détection de cette étape relevée sur les thermogrammes d'ATG.

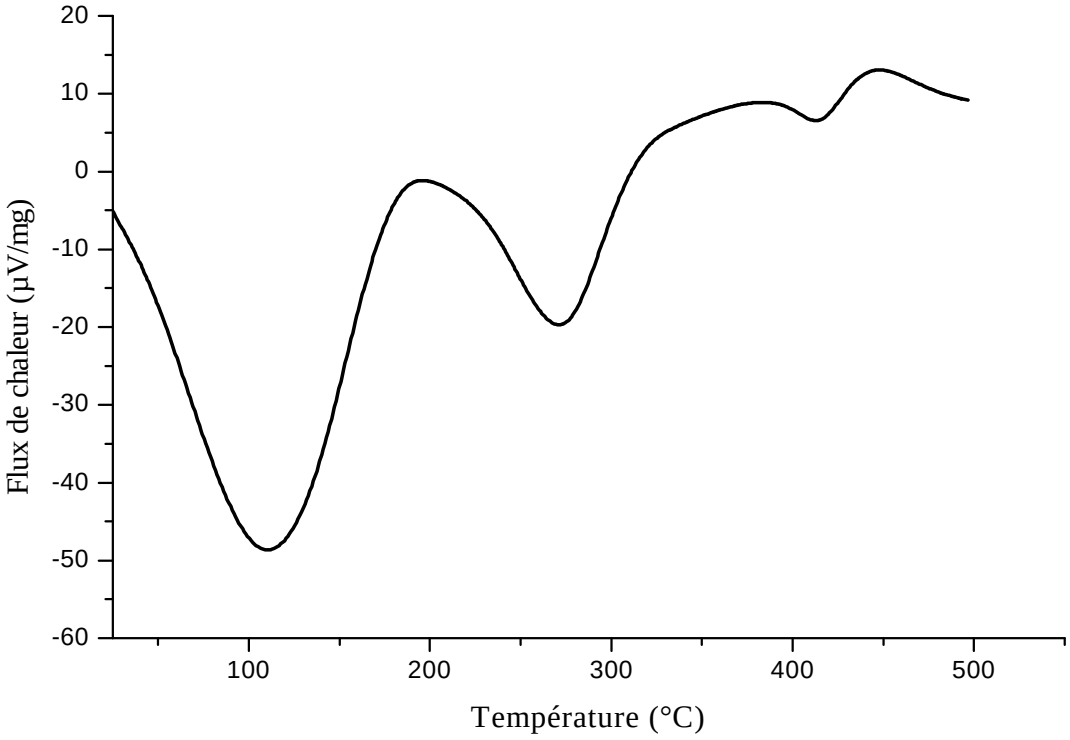


Figure V-26: Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4

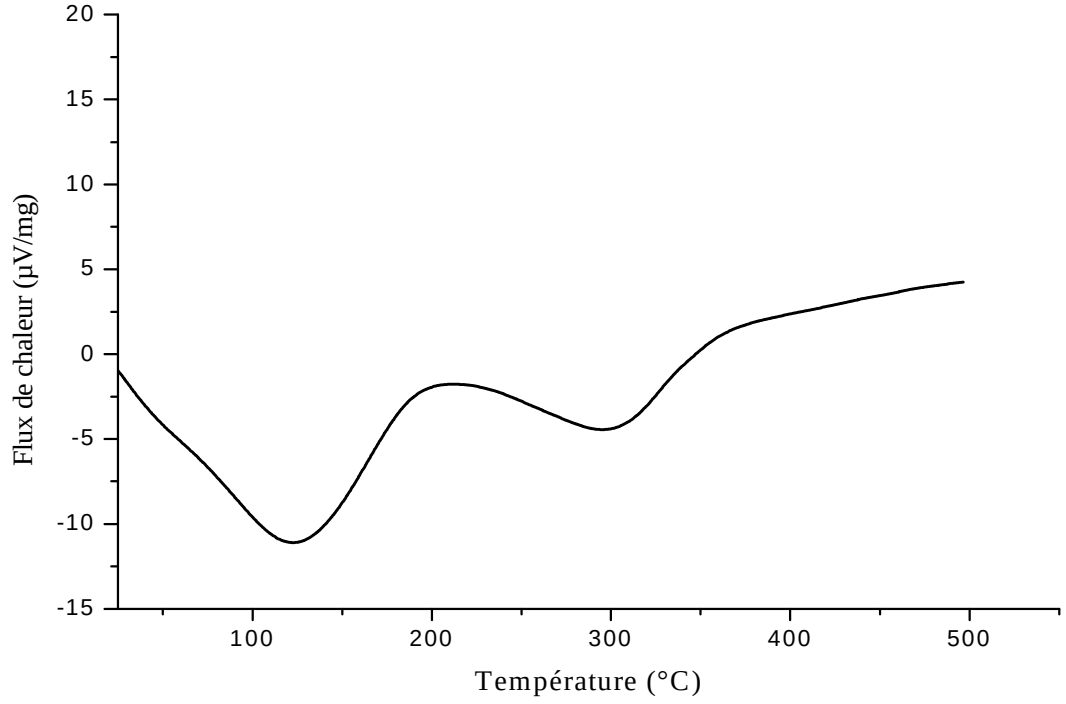


Figure V-27: Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4

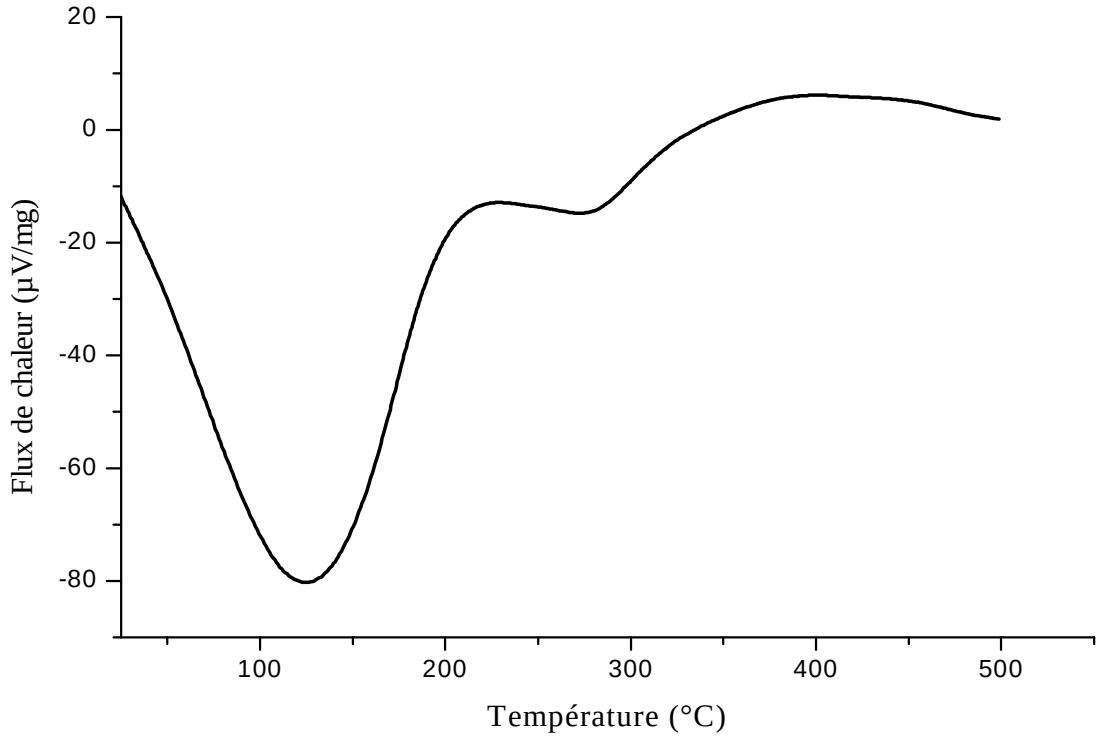


Figure V-28: Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par HCl

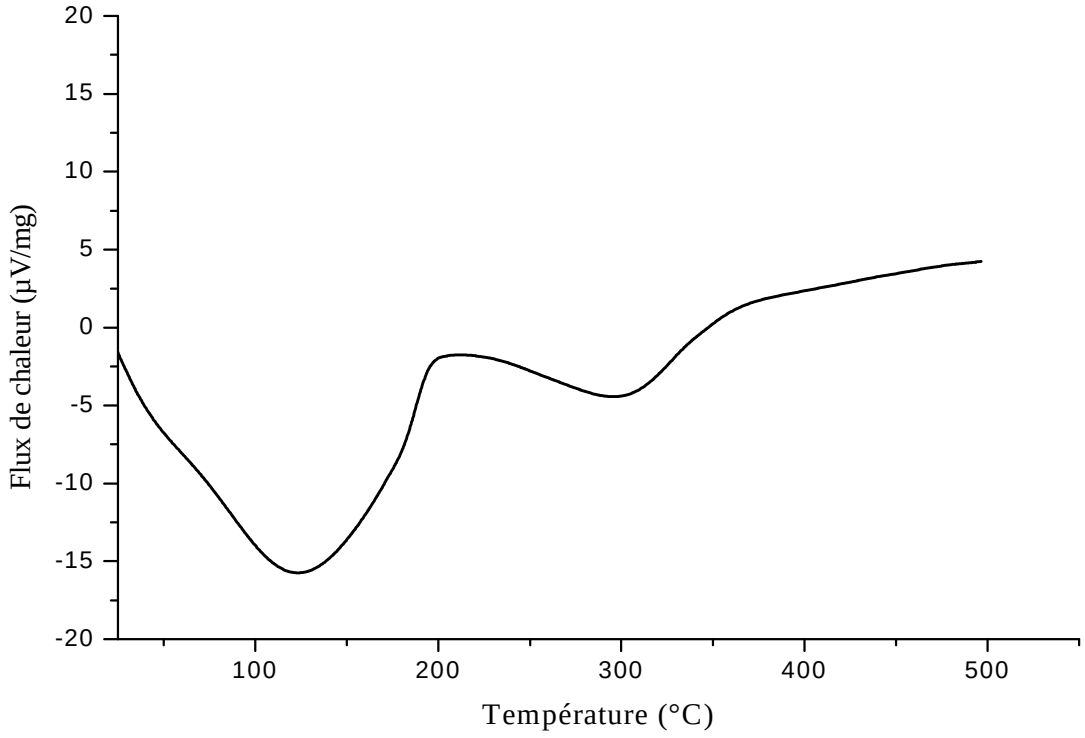


Figure V-29: Thermogramme DSC de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl

b) Les thermogrammes du polypyrrole :

Les thermogrammes de DSC des PPy synthétisés par voie chimique et électrochimique dopés par l'HCl ou H_2SO_4 on montré le même nombre de pics caractéristique :

- Un premier pic endothermique est observé entre ≈ 130 °C, il est lié au dégagement d'humidité.
- Des transitions sont observés entre 200 et 300 °C pour la PPy synthétisé par voie chimique et entre 280 à 330°C, pour la PPy synthétisé par voie électrochimique elles ont été attribué à la transition vitreuse (T_g= 260°C).
-Un troisième pic vers 400°C est lié à la décomposition du polymère.

On a pu observer que le pic caractéristique de dégagement de l'eau c'est déplacé vers ≈ 150 °C ce qui laisse supposer que la retentions ou l'affinité PPy-eau est plus forte que Pani-eau.

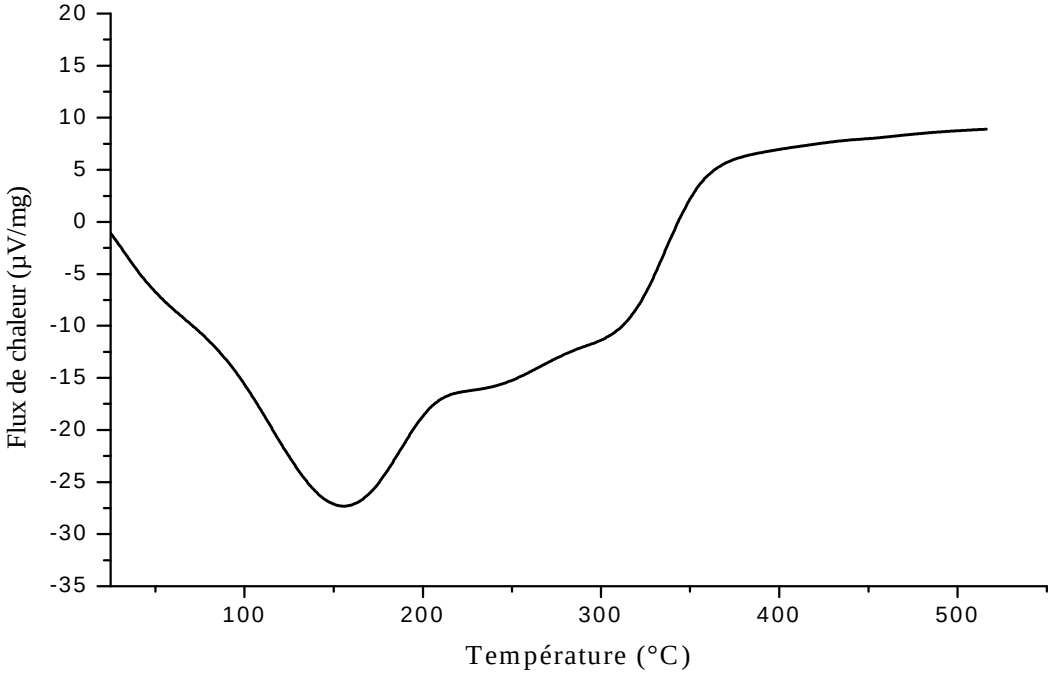


Figure V-30: Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4

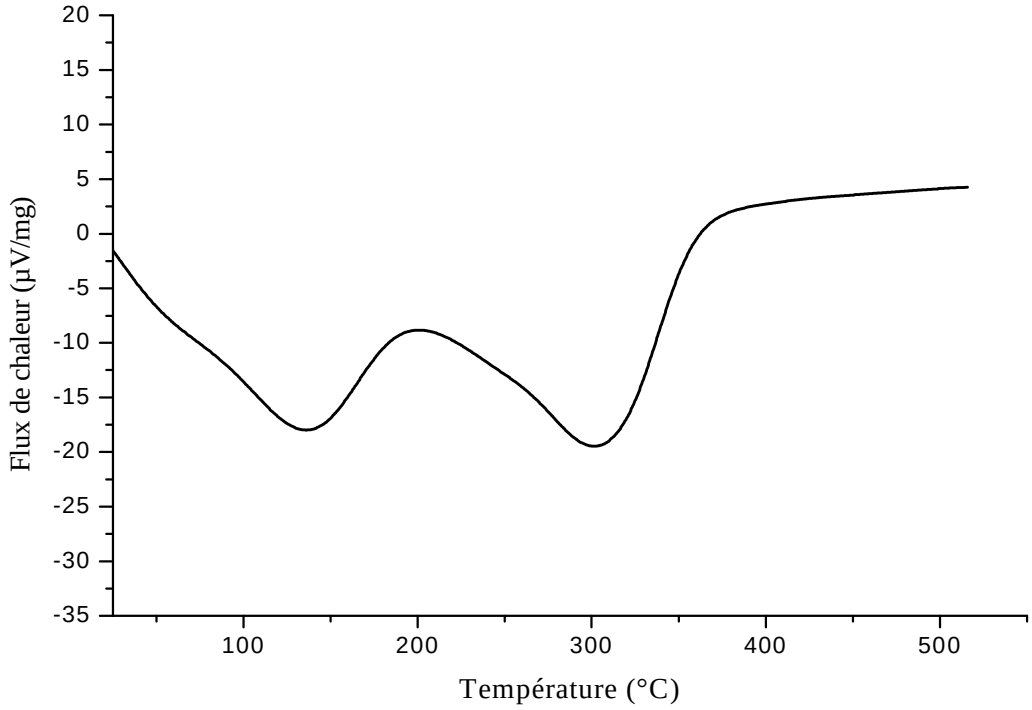


Figure V-31: Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par H_2SO_4

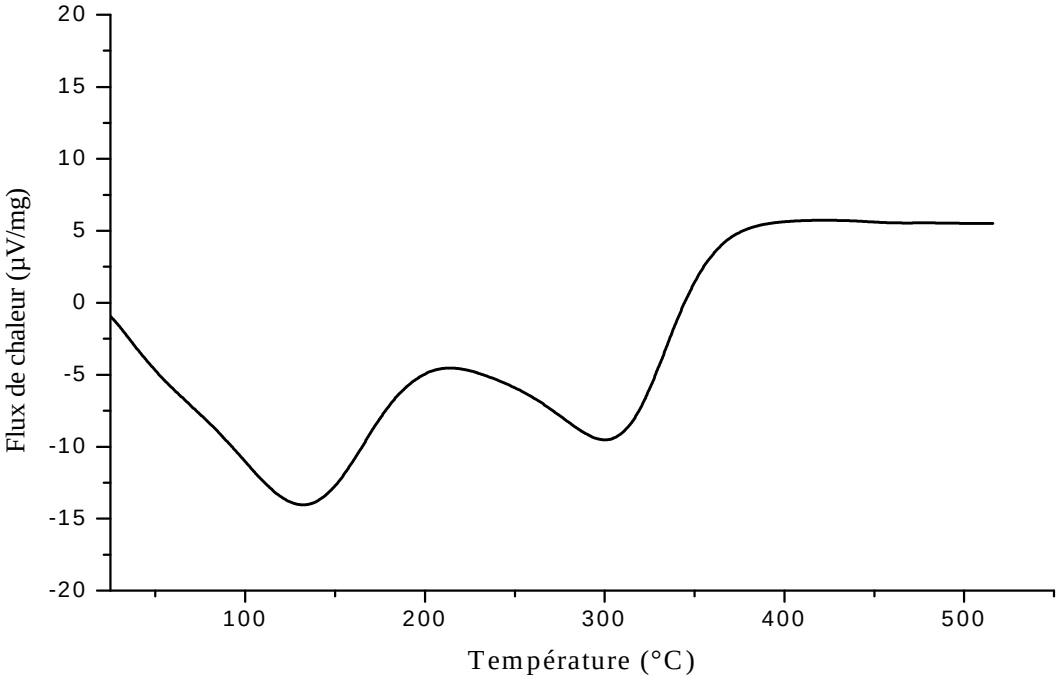


Figure V-32: Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie chimique dopé par HCl

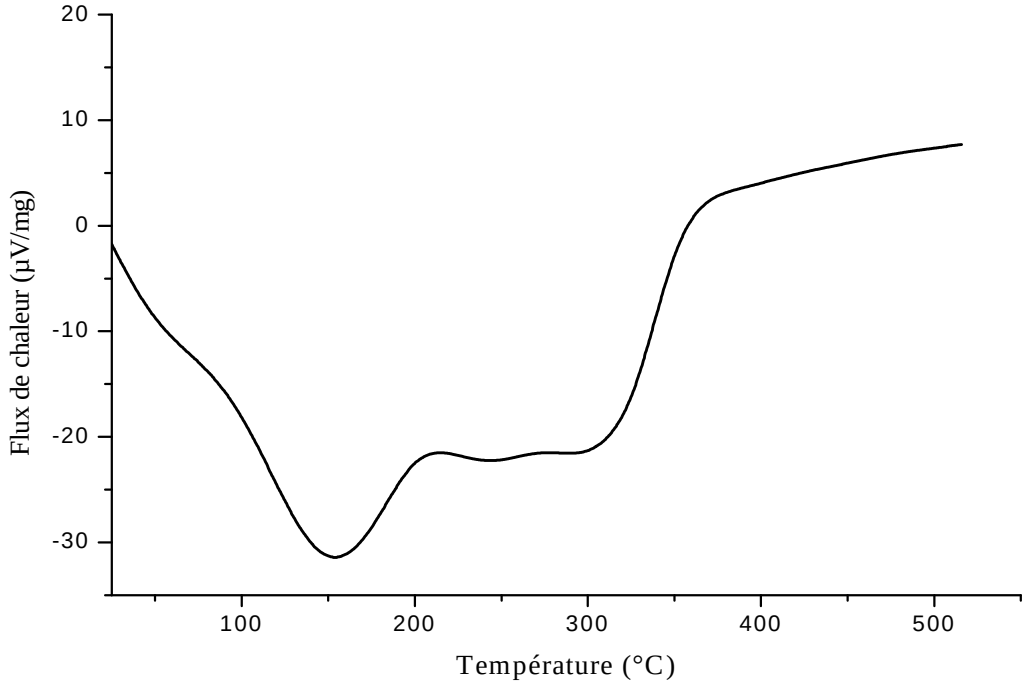


Figure V-33: Thermogramme DSC de la PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par HCl

V-3-4 Caractérisation électrochimique:

a) Polyaniline :

Lors du balayage cathodique, la forme oxydée de la polyaniline (éméraldine) capte deux électrons, et crée un déficit de charges positives au niveau des azotes. Ce déficit est compensé par l'apport de deux protons de la solution

Lors du balayage anodique, la forme réduite de la polyaniline (leucoéméraldine) cède deux électrons, et crée un excès de charges positives au niveau des atomes d'azote. Cet excès est compensé par la libération de deux protons dans la solution (Figure V-34).

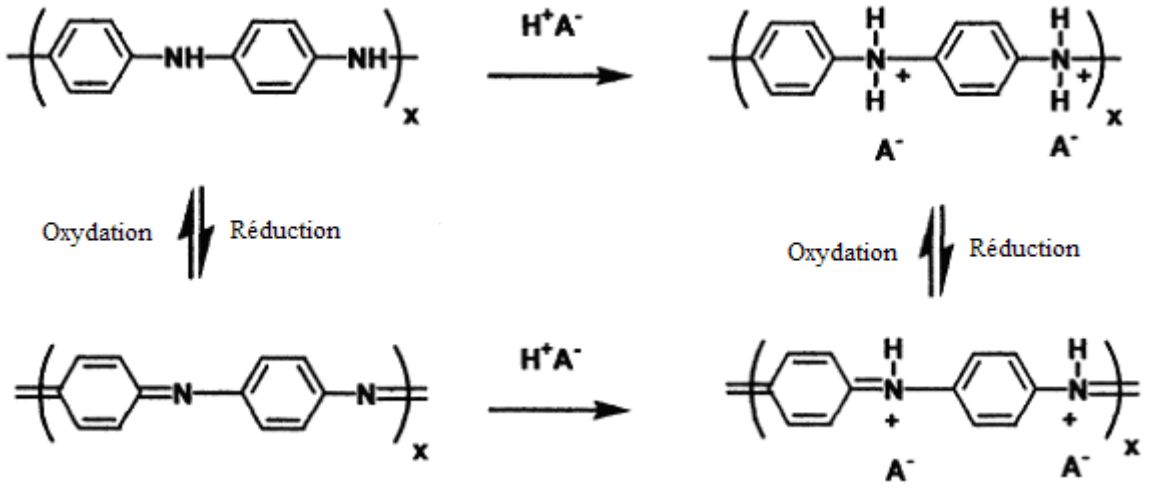


Figure V-34: Comportement Rédox de la polyaniline [55].

b) Polypyrrole :

Lors du balayage cathodique, la forme oxydée du polypyrrole capte un électron, et crée un déficit de charges positives. Ce déficit est compensé par l'apport de proton de la solution

Lors du balayage anodique, la forme réduite du polypyrrole cède un électron, et crée un excès de charges positives. Cet excès est compensé par la libération d'un proton dans la solution (figure V-35).

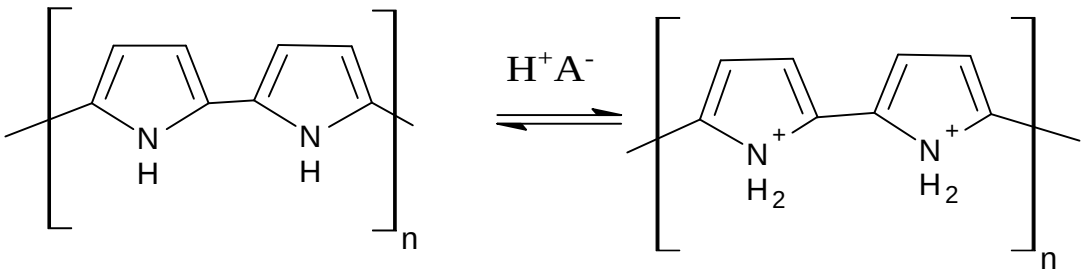


Figure V-35: Comportement Rédox du polypyrrole.

V-3-4-1. Effet de vitesse de balayage sur les propriétés électrochimiques:

a) Polyaniline :

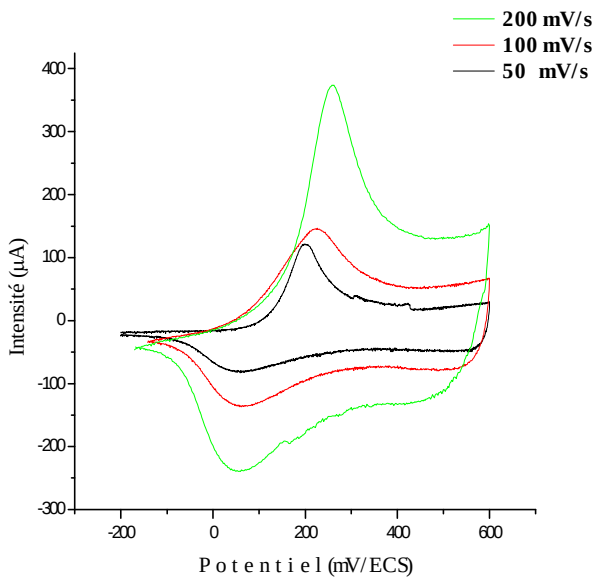


Figure V-36: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage

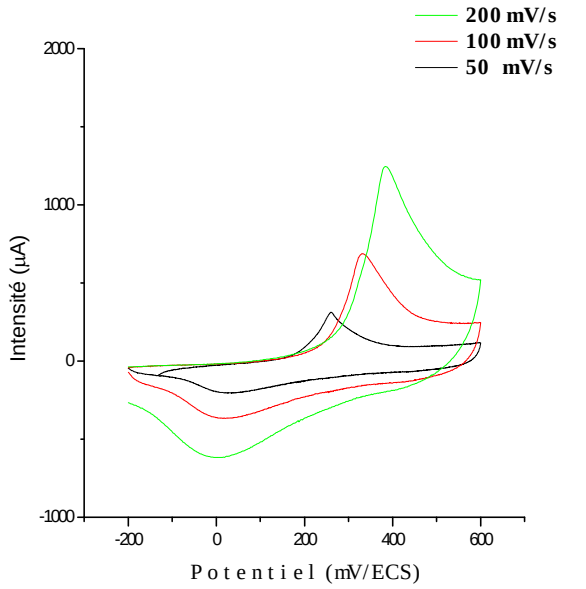


Figure V-37: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage

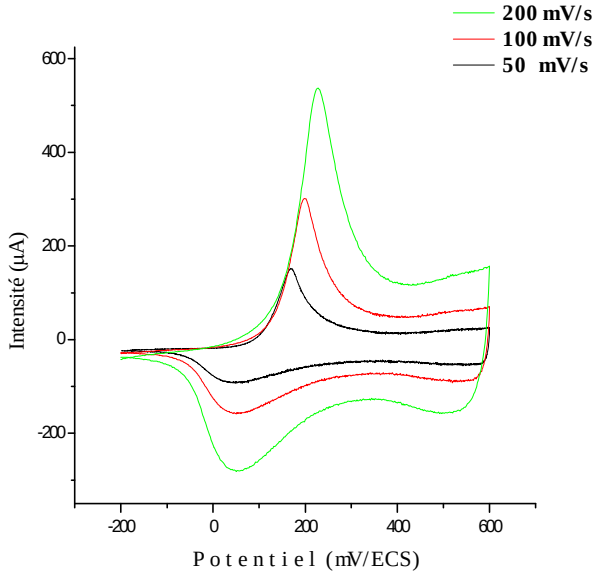


Figure V-38: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie chimique dopée par HCl à différentes vitesses de balayage

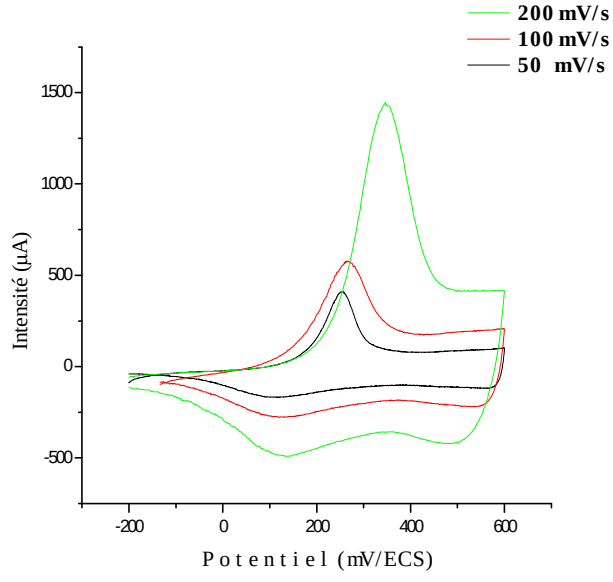


Figure V-39: Voltamogramme de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl à différentes vitesses de balayage

b) Polypyrrole:

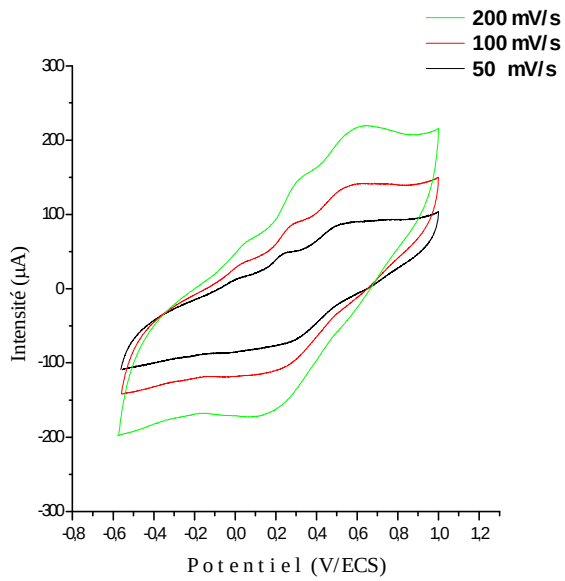


Figure V-40: Voltamogramme du PPy synthétisé par voie chimique dopé par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage

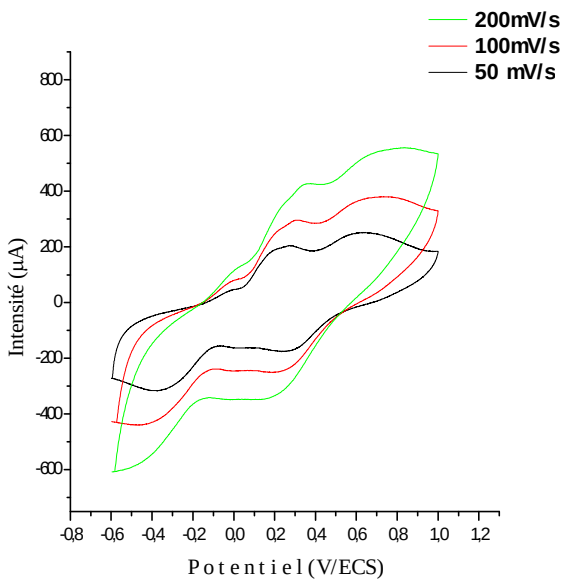


Figure V-41: Voltamogramme du PPy synthétisé par voie électrochimique dopé par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage

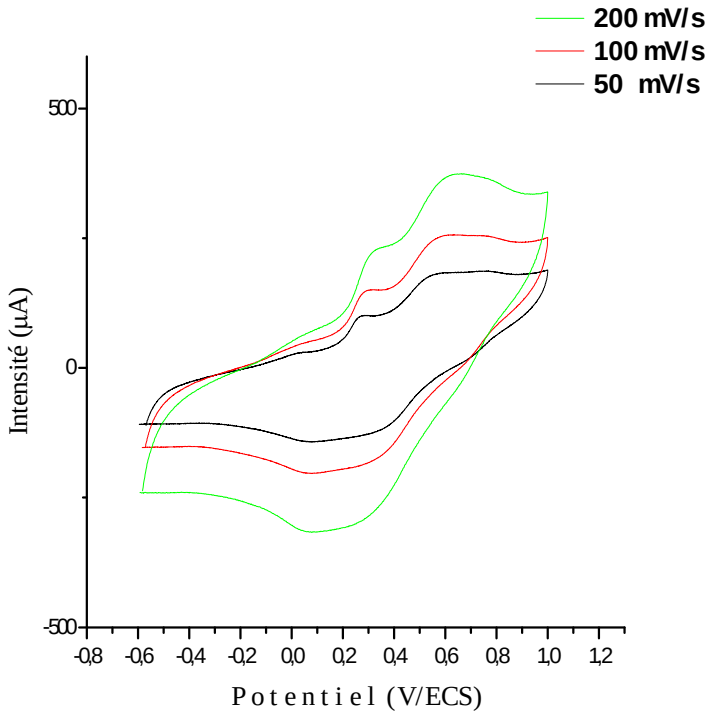


Figure V-42: Voltamogramme du PPy synthétisé par voie chimique dopé par HCl à différentes vitesses de balayage

A partir des figures de V-36 à V-42 qui représentent l'évolution des voltammogrammes relevés à différentes vitesses de balayage (50, 100 et 200 mV/s) sur la PANi et le PPy synthétisés par voie chimique ou électrochimique on remarque que l'augmentation des vitesses de balayage provoque :

- l'augmentation de l'intensité des courants capacitifs.
- Le déplacement des pics cathodiques vers les potentiels positifs et les pics anodiques vers les potentiels négatifs.
- L'Elargissement des voltammogrammes.

Pour montrer l'influence de la méthode de synthèses sur les propriétés électrochimique des polymères conducteurs nous avons portés sur les mêmes figures (à titre comparatives) les voltammogrammes de polymères préparer par voie chimique avec les voltammogrammes des polymères préparer par voie électrochimiques (Les figures V-43 et V-45).

On peut observer que pour une même vitesse de balayage les polymères (PPy ou PANi) préparés par voie électrochimique sont dotés de meilleures propriétés électrochimiques, les pic anodique sont plus intense ce qui laisse supposer que les polymères synthétisés par voie électrochimiques ont un pouvoir d'échange faradique plus importante.

V-3-4-2.Effet des voies de synthèse sur les propriétés électrochimiques:

a) Polyaniline :

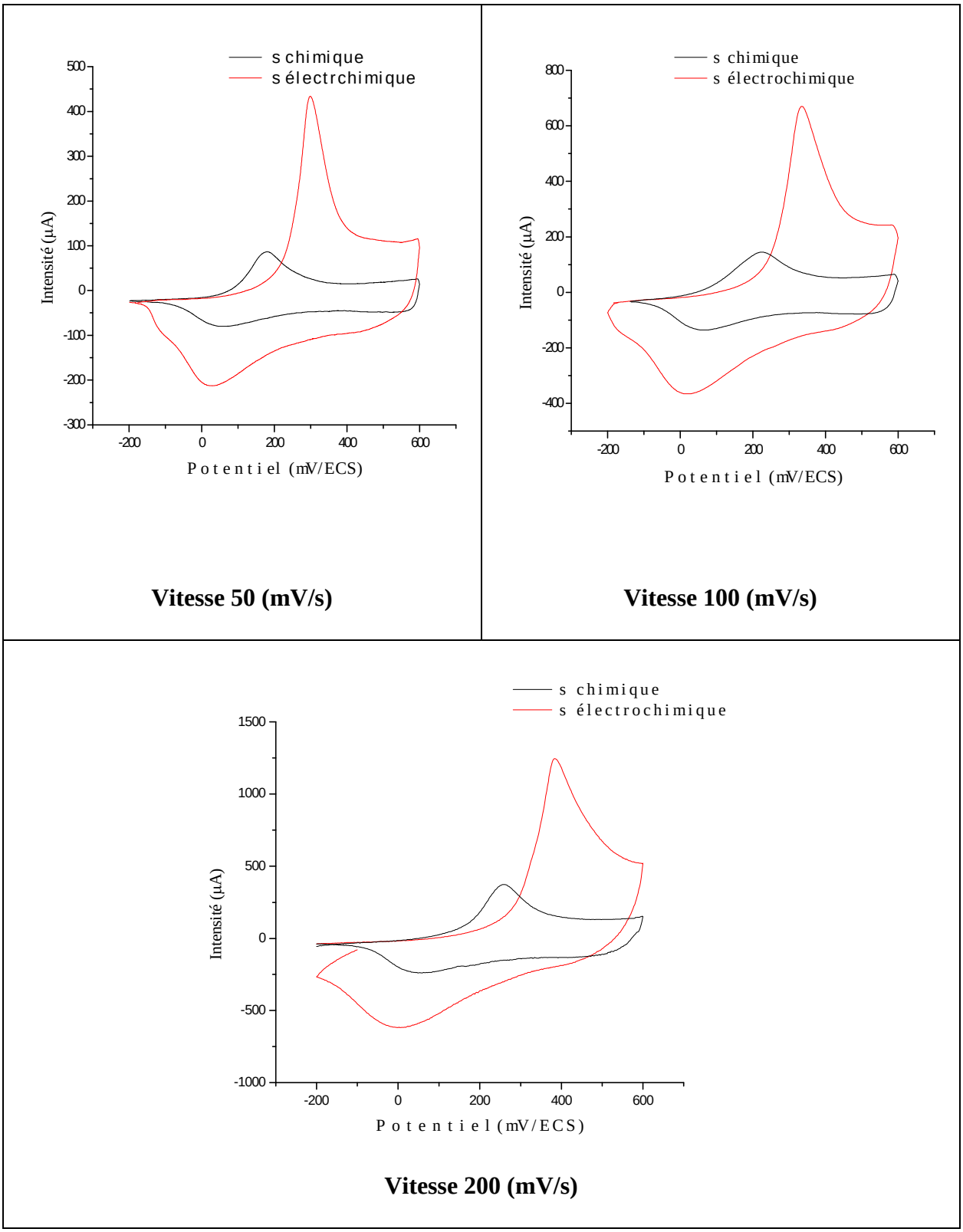
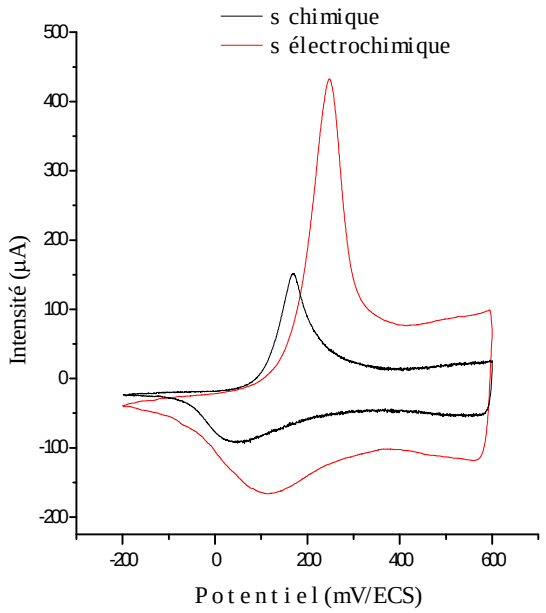
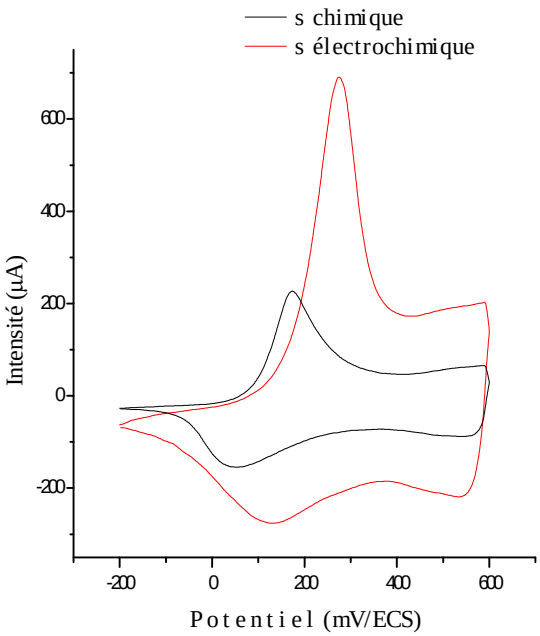


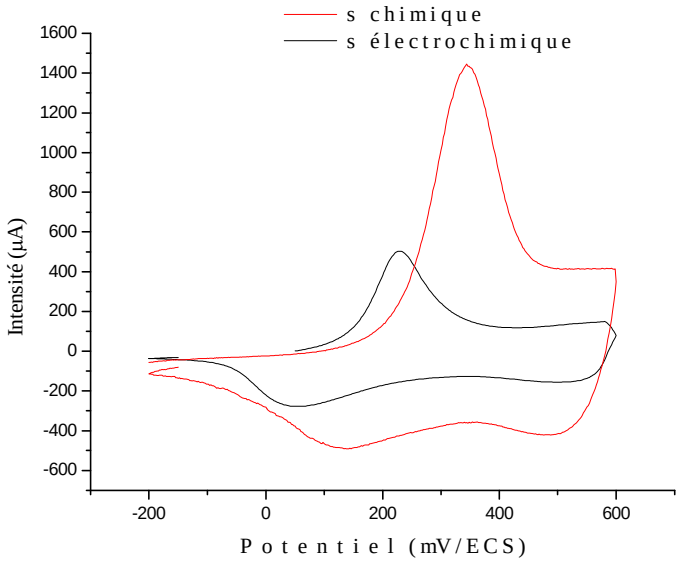
Figure V-43: Voltamogrammes comparative de la PANi synthétisée par voie chimique et électrochimique dopée par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage.



Vitesse 50 (mV/s)



Vitesse 100 (mV/s)



Vitesse 200 (mV/s)

Figure V-44 : Voltamogrammes comparative de la PANi synthétisée par voie chimique et électrochimique dopée par HCl à différentes vitesses de balayage.

b) Polypyrrole:

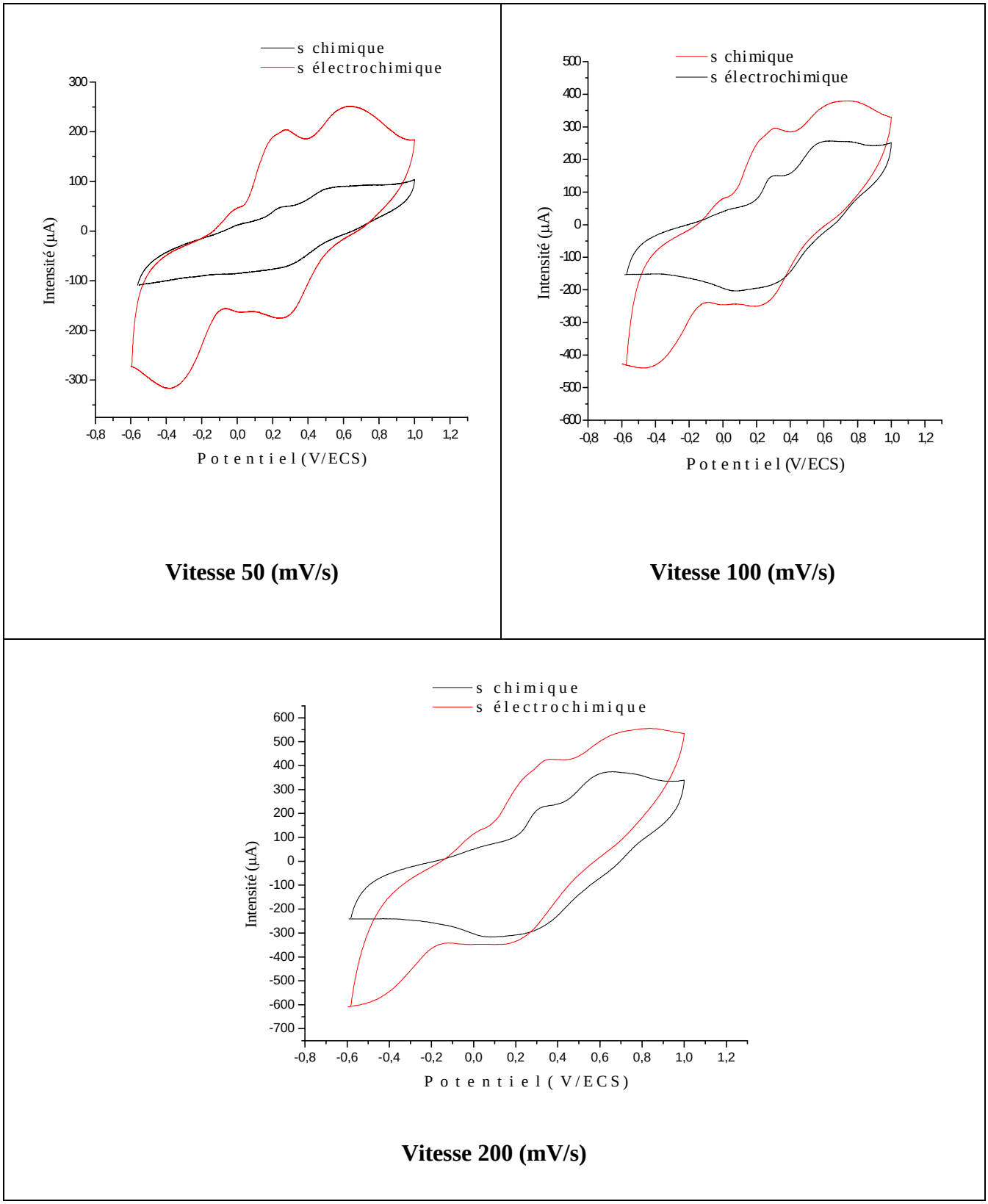


Figure V-45 : Voltamogrammes comparative du PPy synthétisé par voie chimique et électrochimique dopé par H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage.

V-3-4-3.Exploitation des voltammogrammes :

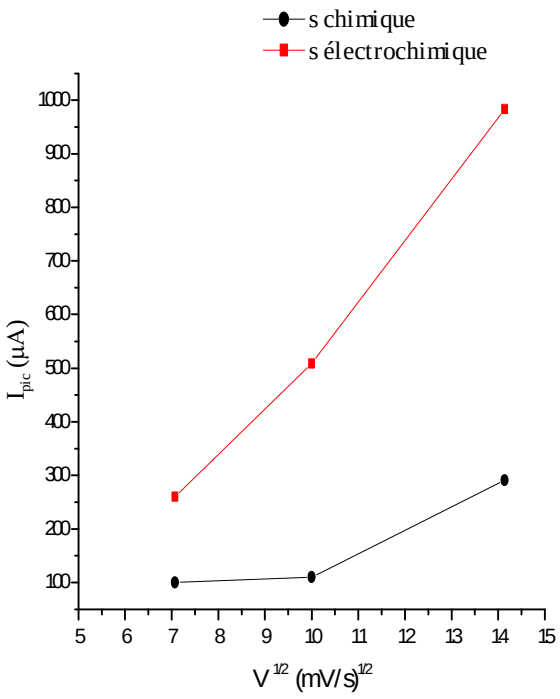


Figure V-46: Evolution de l'intensité de pic (I_{pic}) en fonction de ($V^{1/2}$) de la PANi dopée par H_2SO_4

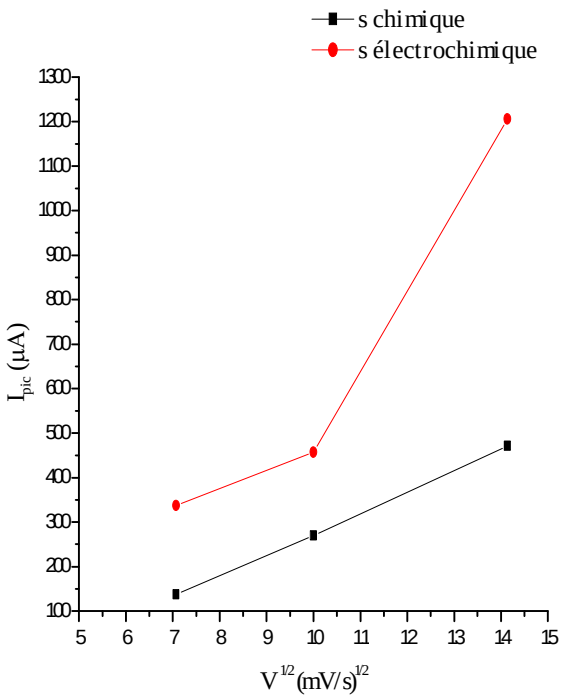


Figure V-47: Evolution de l'intensité de pic (I_{pic}) en fonction de ($V^{1/2}$) de la PANi dopée par HCl

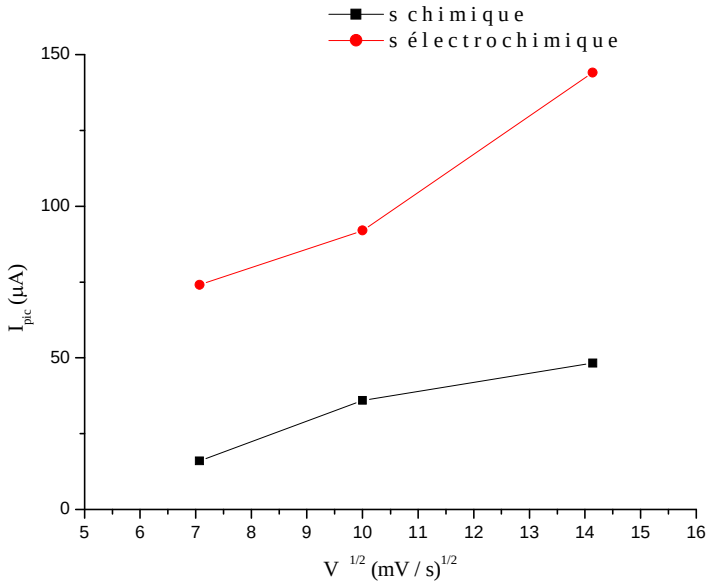


Figure V-48: Evolution de l'intensité de pic (I_{pic}) en fonction de ($V^{1/2}$) de le PPy dopé par H_2SO_4

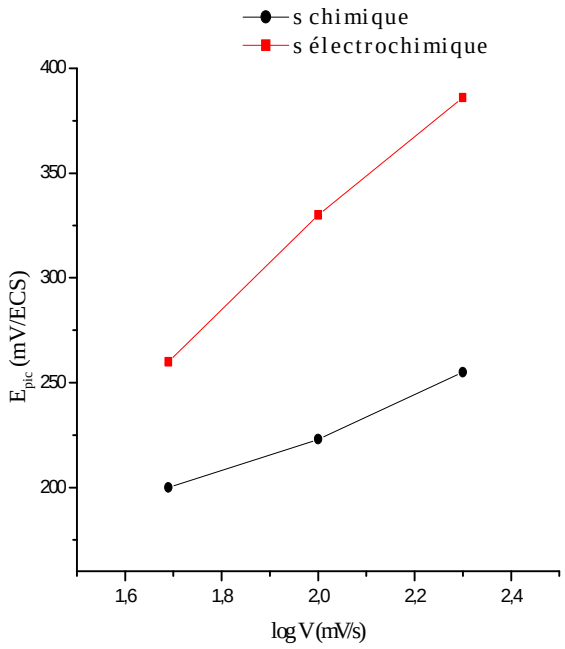


Figure V-49: Evolution du potentiel de pic (E_{pic}) en fonction de (log V) de la PANi dopée par H_2SO_4.

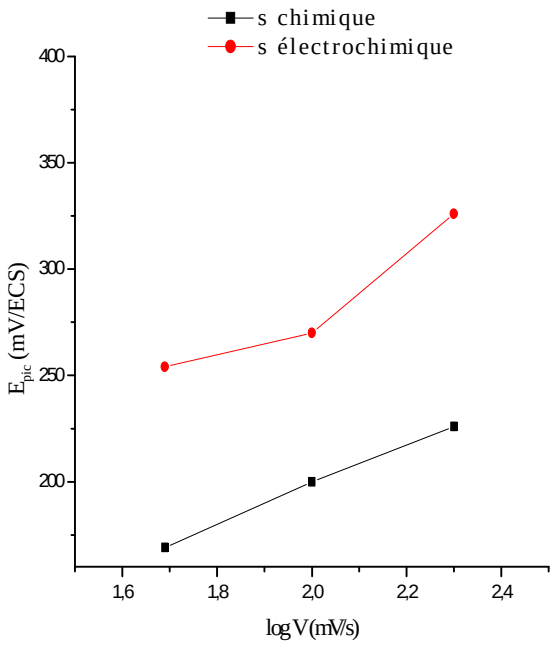


Figure V-50: Evolution du potentiel de pic (E_{pic}) en fonction de (log V) de la PANi dopée par HCl.

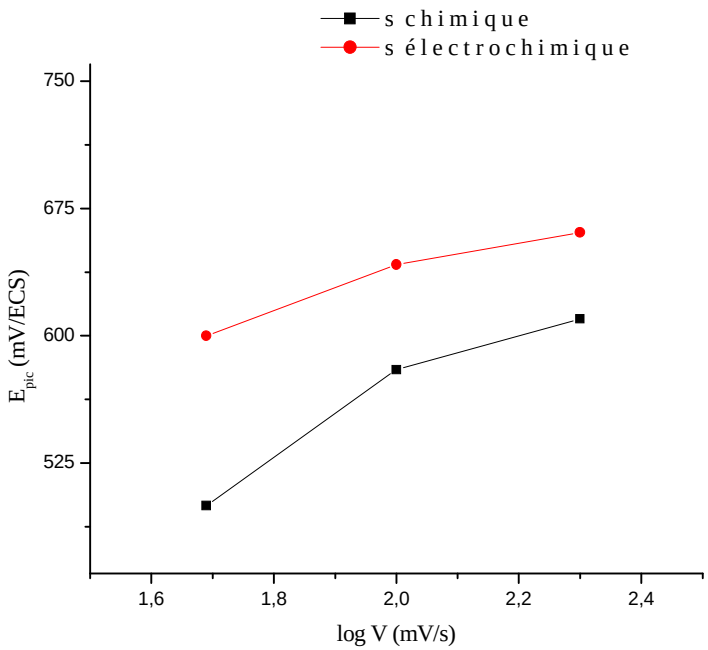


Figure V-51: Evolution du potentiel de pic (E_{pic}) en fonction de (log V) du PPy dopé par H_2SO_4.

D'après les graphes $I_{pic} = (V^{1/2})$ et $E_{pic} = \log V$. On remarque que l'intensité maximale des pics anodiques évolue avec la vitesse de balayage, La PANi et le PPy synthétisés par voie électrochimique présentent une intensité de pic supérieure à celle des polymères synthétisés par voie chimique, pour tout le domaine de vitesse de balayage étudié.

On peut observer que l'évolution de l'intensité et le potentiel suit deux régimes distincts, caractérisés par un changement de pente des courbes avant et après la vitesse de balayage de 100 mV/s, sauf pour la PANi synthétisée par voie électrochimique, dopée par H_2SO_4 ou en observé une linéarité de l'évolution de ces deux paramètres pour tout le domaine de balayage des vitesses

CONCLUSION :

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications, pouvant être très variées. Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés électriques à long terme. A partir de la première partie de notre travail relatif à la synthèse des polymères conducteurs on peut dire que :

- ✓ La conductivité électrique augmente avec la diminution de la densité de courant électrique de synthèse.
- ✓ La conductivité augmente avec le taux de d'agent dopant dans le domaine (1 à 2 M).
- ✓ La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration du monomère.
- ✓ La meilleure conductivité est obtenue avec les polymères préparés à plus basse température (5 °C).
- ✓ La PANi et le PPy synthétisés par voie électrochimique présentent une meilleure conductivité que ceux préparés par voie chimique.
- ✓ Un rendement optimal en produit synthétisé (PANi et PPy), caractérisé par une meilleure conductivité, est obtenu à une vitesse d'agitation de 300 tr/min.
- ✓ La PANi et le PPy dopés par l'acide chlorhydrique présentent la meilleure conductivité par rapport à ceux dopés par l'acide sulfurique.

A partir des caractérisations thermiques et structurales de nos échantillons nous avons pu conclure que:

- ✓ Les spectres FTIR nous a permit de mettre en évidence la présence des groupes caractéristiques de la polyaniline et du polpyrrole.
- ✓ La diffraction des rayons X (DR-X) a montré que la PANi et le PPy synthétisés par voie électrochimique présentent un taux de cristallinité élevé comparés à ceux préparés par voie chimique.
- ✓ les particules de PANi et de PPy synthétisés sont à l'échelle nanométrique.

- ✓ L'ATG a montré le comportement hygroscopique de nos polymères (rétention jusqu'à 8 % en poids d'eau pour le PANi et 4 % pour le PPy
- ✓ La PANi perd plus difficilement ses molécules d'agents dopant que le PPy.
- ✓ Les propriétés électrochimiques caractéristique (pics anodique et cathodique) de la PANi sont meilleures que ceux du PPy (pouvoir d'échange faradique plus importante).
- ✓ Les échantillons de la PANi et du PPy synthétisés par voie électrochimique sont plus performants que ceux synthétisés par voie chimique.

On vue de tous ces déductions on peut dire globalement que les polymères synthétisés par voie électrochimique sont plus performant que les polymères synthétisés par voie chimiques mais si on introduit d'autres paramètres tel que le prix de revient et les moyens nécessaires pour la synthèse électrochimique ; on peut dire que les polymères synthétisés par voie chimique ne sont pas sans intérêts. Dans certaines applications elles sont préférées aux produits de l'électrochimie ; surtout à l'échelle industrielle.

Recommandations :

- ➢ Utiliser d'autres méthodes pour mesure la conductivité électrique (quarts points).
- ➢ La caractérisation des particules de la PANi et du PPy par MEB.
- ➢ Détermination de la stabilité des matériaux en domaine électrochimique par voltamétrie cyclique ($\geq$ 500 cycles)
- ➢ Détermination de la masse moléculaire des polymères synthétisés.

REFERENCES :

[1]: J. C. DUBOIS et P. MICHEL, "Les Polymères Conducteurs", Technique de l'ingénieur, Vol. 6, N° E 1 860, 1993, pp 1-3.

[2]: A. BENSEDIRA, " Recherche les Conditions Opératoires pour la synthèse et la Caractérisation de Nanoparticules de Polyaniline ", Mémoire Magister, Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif, 2008, pp 81.

[3]: D. H. WILLIAMS, I. FLEMING, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", 3ème édition, MacGraw – Hill Book Company, London, 1980, pp 36.

[4]: F. J. DAVIS," Polymer Chemistry ", 1ére édition, Oxford: Oxford New York, 2004, pp 158-171.

[5]: G. HAIIONNNOU, P.F.VAN HUTEN, "Semiconducting Polymers", 2ème édition, Netherlands: Groningen, pp 163-164.

[6]: R. BROWN, "Handbook of Polymer Testing: Physical Methods", 1ère édition, Marcel Dekker Inc., New York - USA, 1999, pp 172-177.

[7]: G. ODIAN "Principles of Polymerization", 4ème édition, wiley – interscience, New York, 2004, pp 165-168.

[8]: M. J. WWOKUR," Structural Studies of Conducting Polymers ", **In**: T.A. SKOTHEIM, R.L. ELSENBAUMER, J.R. REYNOLDS, "Handbook of Conducting Polymers", 2ème édition, New York: Marcel Dekker, 1998, pp 707-726.

[9]: J. A. BRYDSON," Plastics Materials ", 7éme édition, Oxford: Butterworth Heinemann, 1999, pp 110-120.

[10]: R.W.CAHN," The Coming of Materials Science ", 1ére édition, United Kingdom: Pergamon, 2001, pp 332-336.

[11]: M. QUINTIN, "Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules et de Nanocomposites, Etude de Leur Comportement vis-à-vis de l'Insertion Electrochimique du Lithium", Thèse Doctorat, Bordeaux: Université Bordeaux I, 2006, pp 205.

[12]: B. WINTHER-JENSEN, N.B. CLARK B, "Controlled Release of Dyes From Chemically Polymerised Conducting Polymers", Reactive and Functional Polymers, Vol.68, 2008, pp 742–750.

[13]: E. NAUDIN, "Caractérisation Physico-Chimique des Composants d'une Supercapacité Electrochimique a Base de Polymères Conducteurs ", Thèse PhD, Montréal: Université de Montréal, 2001, pp 203.

[14]: M. MARECHAL, "Polyéléctrolytes pour Piles à Combustibles: Outils et Méthodes de Caractérisations", Thèse Doctorat, Grenoble: Institut National Polytechnique, 2004, pp 262.

[15]: H. BOULEHDID, "Elaboration et Caractérisation d'une Membrane Cationique Monosélective par Modification Chimique d'un Film ETFE ", Thèse Doctorat, Bruxelles: Université Libre de Bruxelles, 2007, pp 194.

[16]: J.ROOVERS, "Organic Cyclic Polymer", **In**: J.ASEMLYEN, "Cycle Polymers", 2ème édition, New York, kluwer academic publishers, pp 347-384.

[17]: M. SCHOTT ET M. NEICHTSCHEIN, "Introduction to Conjugated and Conducting Polymers", **In**: J.P. Farges, "Organic Conductors: Fundamentals and Applications", Tome 3, New York: Marcel Dekker, 1994, pp 495-538.

[18]: B.S.BINBIN, "Novel Conducting Polymer Structures for Electrochemical Actuators", Thèse PhD, Wollongong: University of Wollongong, 2005, pp 196.

[19]: G. ADIAN, "Principles of Polymerisation ", 4ème édition, New York, John Wiley and Sons,1998, pp 163-164.

[20]: R.MENON, C. O. YOON, D. MOSES, A. J. HEEGER," Metal-Insulator Transition in Doped Conducting Polymers ", **In**: T.A. SKOTHEIM, R.L. ELSENBAUMER et J.R. REYNOLDS, "Handbook of Conducting Polymers", 2ème edition, New York: Marcel Dekker, 1998, pp 27-84.

[21] : J. CHAUSSARD, " Electrosynthèse Organique ", Technique de l'ingénieur, Vol. 17, N°J 5970, 1991, pp 3-6

[22]: T. HUBER, P. SAVILLE, "Investigations into the Polyaniline and Polypyrrole Families of Conducting Polymers for Application as Radar Absorbing Materials", DRDC Atlantic, Vol 5, 2003, pp 1-34.

[23] : A. LAFORGUE, "Synthèse et Caractérisation de Polymères Conducteurs Application au Stockage de l'Energie ", Thèse Doctorat, Paris: Université Val de Marne, 2001, pp 185.

[24]: H. NAARMANN," Conducting Polymers ", **In:** D.E. HUDGIN, " Handbook of Polymer Synthesis ", 2ème édition, New York: Marcel Dekker, 2005, pp 731-773.

[25] :G. W. EHRENSTEIN et F. MONTAGNE, ″ Matériaux polymères : Structure, Propriétés et Applications ″, Hermès Science Publications, Paris, 2000, pp 365.

[26] : N. MAOUCHE, " Etude des Propriétés Electrochimiques d'une Electrode Modifiée par un Film de Polythiophène Dopé par le TTF ", Mémoire d'Ingéniorat, Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif, 2005, pp 68.

[27]: N.C.T. MARTINS, T. MOURA E SILVA, M.F. MONTEMOR, J.C.S. FERNANDES, M.G.S. FERREIR. “Electrodeposition and Characterization of Polypyrrole Films on Aluminium Alloy 6061T6”, Electrochimica Acta, Vol.9, 2007, pp1701-1739.

[28]: P. A. MABROUK, “Oxidative Electropolymerization of Pyrrole from Neat Monomer Solution”, Synthetic Metals, Vol.105, 2005, pp 101–105.

[29]: S.BERSON, "Synthèse Caractérisation et Nanostructuration de Dérivés du Polythiophène pour des Applications en Cellules Photovoltaïques Organiques", Thèse Doctorat, Grenoble: Université Joseph Fourier, 2007, pp 257.

[30]: J.DUCHET, R.LEGRAS, S. DEMOUSTIER," Chemical Synthesis of Polypyrrole: Structure-Properties Relationship", Synthetic Metals, Vol.98, 1998, pp 113–122.

[31]: Y. LIU, "Fabrication and Characterization of Polypyrrole/Gold Bilayer Microactuators For Bio-Memes Applications ", Thèse PhD, Grenoble: University of Maryland, 2005, pp 204.

[32]: R.M.G. RAJAPAKSE, R.M.M.Y. RAJAPAKSE, H.M.N. BANDARA, B.S.B. KARUNARATHNE, “Electrically Conducting Polypyrrole–Fuller’s Earth Nanocomposites: Their Preparation and Characterisation”, Electrochimica Acta, Vol.5, 2008, pp 2946–2952

[33]: A.D.BRUYNE, "Contribution à l’Etude de la Formation et des Propriétés des Films de Poly-2-vinylpirridine et de Polypyrrole Obtenus par l’Electropolymérisation en Solution Aqueuses.", Thèse Doctorat, Bruxelles: Université Libre de Bruxelles, 1995, pp 111.

[34]: C.MARIET, "Préparation de Sources Minces d'Emetteurs Alpha l'Aide de Films Polypyrrole Fonctionnalisés ", Thèse Doctorat, Paris: Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, 2000, pp 213.

[35]: l. DALTON, “Emulsion Polymerization”, Polymer Science and Technology, Vol. 6, 2003, pp 283–303.

[36]: G. COLIN, P. C. JASON, S.M. ROYALE, “The Effect of the Addition of Sulfonate-Doped-Polypyrroles on the Dielectric Properties of Polypyrrole / Silicone Composites”, DRDC Atlantic Vol.249, 2004, pp 1–27.

[37]: K.DOBLHOFER, K.RAJESHWAR, " Electrochemistry of Conducting Polymers ", **In**: T.A. SKOTHEIM, R.L. ELSENBAUMER, J.R. REYNOLDS, "Handbook of Conducting Polymers", 2ème édition, New York: Marcel Dekker, 1998, pp 531-581.

[38]: L. KAVAN, “Principles of Electrochemistry”, 2ème édition, New York, John Wiley and Sons, 1993, pp 225-232.

[39]: J.ROOVERS, "Organic Cyclic Polymer", **In**: J.ASEMLYEN, "Cycle Polymers", 2ème édition, New York, kluwer academic publishers, 1994, pp 347-384.

[40]: N.V. BLINOVA, J. STEJSKAL, M.TRCHOVA, J. PROKES, M. OMASTOVA, "Polyaniline and Polypyrrole: a Comparative Study of the Preparation" European Polymer, Journal Vol. 43, 2007, pp 2331–2341.

[41]: G. RAMYA, C. RENUGADEVI, CHEPURI R.K. RAO, D.C. TRIVEDI, "Investigations on Pyridine-3-Sulphonic Acid Doped Polyaniline and Polypyrrole: Metal loading Through Dopant Molecules", reactive and functional polymers, Vol.68, 2008, pp 701–709.

[42]: A.G. MACDIARMID, Synthetic Metals: a novel role for organic polymers, Nobel lecture, December 8, 2000, www.nobel.Se / Chemistry / laureates/2000. Consulté en : 02/2008.

[43]: S. S. HARDAKER, R. V. GREGORY, "Polyaniline" **In**: J. E. MARK, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, Inc. 1999, pp 271-275

[44]: I.D. RAISTRICK, "Electrochemical Capacitors" **In**: J. MCHARDY, F.LUDWIG, "Electrochemistry of Semiconductors", Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A, 1991, pp 340-342

[45]: L. DUIC, "Polyaniline: Electrochemical Synthesis", **In**: J.C. SALAMONE, "Polymeric Materials Encyclopedia", **[CDROM]**, Cleveland: CRC Press Inc, 1996.

[46]: A.EFTEKHARI, M.HARATI, M.PAZOUKI, "Electrochemical Synthesis of Polyaniline Macro-tubes on Aluminium Substrate", Synthetic Metals, Vol.156, 2006, pp 643–647.

[47]: D. BRAUN, H. CHERDRON, M. REHAHN, H. RITTER et B. VOIT, "Polymer Synthesis: Theory and Practice", 4ème édition, Germany: Springer, 2005, pp 124.

[48] : J. C. DUBOIS, " Propriétés Diélectriques des Polymères ", Technique de l'ingénieur, Vol. 11, N° E 1850, 1998, pp 1-15.

[49]: M..HESSE, H.MEIER et B.ZEEH, "Méthodes Spectroscopiques pour la Chimie Organique", Masson, Paris, 1995, pp 111-118.

[50]: P.DHEZ, "Caractérisation des Surfaces et des Matériaux Stratifiés par Rayons X", Techniques de l'ingénieur, Vol. 10, N° P 1085, 1995, pp 1-14.

[51]: D. A. REECE, "Development of Conducting Polymers for Separations", Thèse de Philosophie PhD, Université de Wollongong - New South Wales, Australia: 2003, pp 75.

[52]: P. ZARRAS, J. "Electronic Packaging", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,

Vol. 6, N° 3, 2007, pp 88-119.

[53]: A.J.BARD, L.R.RAULKER, “ Electrochimie : Principe, Méthodes et Application”, Masson, Paris, 1983, pp 105-109.

[54]: CH. M.A. BRETT, A.M.O. BRETT, "Electrochemistry: Principles, Methods and Applications", Oxford: Oxford University Press, 1993, pp 174-189.

[55]: J. KOYTA, J. DVORAK, L. KAVAN, "Principles of Electrochemistry", 2ème édition, New York: John Wiley and Sons, 1993, pp 294-308.

[56]: L.T.YU, RESEAU, “ Utilisateurs de Microélectrode à Cavité pour l’Etude Electrochimique des Matériaux”, CNRS/DSP/MRCT, www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article202&lang. Consulté en : 02/2009.

[57]: H. KEBICHE, "Synthèse et Caractérisation Electrique et Electrochimique d’un Polymère Conducteur Intrinsèque et Son Utilisation Comme Charge dans des Composites Polymères Conducteurs Extrinsèques ", Thèse Magister, Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif, 2004, pp 46-48.

[58]: N.SHI, C.SUN, “Thermal Transition of Electrochemically Synthesized Polyaniline”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, N°11, 2006, pp 2660-2664.

Les paramètres / N° d'expérience	La densité (mA/cm^2)	Le temps (h)	[agent dopant](M)	[agent oxydant](M	[monomère](M	Agitation (tr/min)	La température C°	La masse récupérée(g)	Rendement (%)	Con σ ($S.cm^{-1}$)
Expérience N°01	10	2	2		0.5	300	27	0.04	5.06	0.051
Expérience N°02	20	1	2		0.5	300	27	0.50	10.9	0.032
Expérience N°03	30	1	2		0.5	300	27	0.57	12.30	0.029
Expérience N°04	40	1	2		0.5	300	27	0.65	14.13	0.022
Expérience N°05	20	2	2		0.5	300	27	0.13	2.9	0.010
Expérience N°06	20	3	2		0.5	300	27	0.24	5.26	0.015
Expérience N°07	20	4	2		0.5	300	27	0.34	7.32	0.019
Expérience N°08	20	5	2		0.5	300	27	0.40	8.65	0.025
Expérience N°09	20	6	2		0.5	300	27	0.50	10.9	0.032
Expérience N°10	20	7	2		0.5	300	27	0.52	11.3	0.035
Expérience N°11	20	8	2		0.5	300	27	0.56	12.04	0.036
Expérience N°12	20	6	1		0.5	300	27	0.48	10.48	0.023
Expérience N°13	20	6	3		0.5	300	27	0.52	11.1	0.034
Expérience N°14	20	6	4		0.5	300	27	0.51	11.05	0.033
Expérience N°15	20	6	2	0.10	0.5	300	27	0.38	8.22	0.028
Expérience N°16	20	6	2	0.25	0.5	300	27	0.48	10.5	0.033
Expérience N°17	20	6	2	0.50	0.5	300	27	0.60	12.95	0.0317
Expérience N°18	20	6	2	0.75	0.5	300	27	0.65	13.8	0.0315
Expérience N°19	20	6	2		0.25	300	27	0.24	10.54	0.025
Expérience N°20	20	6	2		0.75	300	27	0.80	11.5	0.034
Expérience N°21	20	6	2		1.00	300	27	insolubl		
Expérience N°22	20	6	2		0.5	0	27	0.43	9.25	0.013
Expérience N°23	20	6	2		0.5	600	27	0.42	9.16	0.024
Expérience N°24	20	6	2		0.5	900	27	0.36	7.86	0.0098
Expérience N°25	20	6	2		0.5	300	5	0.40	8.65	0.042
Expérience N°26	20	6	2		0.5	300	15	0.42	9.04	0.039
Expérience N°27	20	6	2		0.5	300	35	0.55	11.85	0.028

Tableau A2 : Valeurs de la conductivité et du rendement de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par l'H_2SO_4.

ANNEXE A : Conductivité et rendement.

Tableau A1 : Valeurs de la conductivité et du rendement de la PANi synthétisée par voie électrochimique dopée par l'HCl

Les paramètres / N° d'expérience	La densité (mA/cm^2)	Le temps (h)	[agent dopant](M)	[agent oxydant](M	[monomère](M	Agitation (tr/min)	La température C°	Nature d'électrode	La masse récupérée(g)	Rendement (%)	Con σ ($S.cm^{-1}$)
Expérience N°01	10	6	2		0.5	300	27	graphite	0.26	5.65	0.069
Expérience N°02	20	6	2		0.5	300	27	graphite	0.41	9.01	0.058
Expérience N°03	30	6	2		0.5	300	27	graphite	0.47	10.23	0.052
Expérience N°04	40	6	2		0.5	300	27	graphite	0.53	11.4	0.041
Expérience N°05	20	6	1		0.5	300	27	graphite	0.42	9.15	0.047
Expérience N°06	20	6	3		0.5	300	27	graphite	0.41	8.91	0.057
Expérience N°07	20	6	4		0.5	300	27	graphite	0.40	8.53	0.055
Expérience N°08	20	6	2	0.1	0.5	300	27	graphite	0.37	8.10	0.031
Expérience N°09	20	6	2	0.25	0.5	300	27	graphite	0.48	10.46	0.040
Expérience N°10	20	6	2	0.5	0.5	300	27	graphite	0.61	13.12	0.044
Expérience N°11	20	6	2	0.75	0.5	300	27	graphite	0.66	14.23	0.048
Expérience N°12	20	6	2		0.25	300	27	graphite	0.18	7.75	0.046
Expérience N°13	20	6	2		0.75	300	27	graphite	0.66	9.59	0.060
Expérience N°14	20	6	2		1	300	27	graphite	0.92	10.08	0.062
Expérience N°15	20	6	2		0.5	0	27	graphite			
Expérience N°16	20	6	2		0.5	600	27	graphite	0.39	8.38	0.049
Expérience N°17	20	6	2		0.5	900	27	graphite	0.32	6.88	0.034
Expérience N°18	20	6	2		0.5	300	5	graphite	0.33	7.25	0.064
Expérience N°19	20	6	2		0.5	300	15	graphite	0.38	8.23	0.061
Expérience N°20	20	6	2		0.5	300	35	graphite	0.47	10.19	0.042

ANNEXE B : Caractéristiques des pics.

Tableau B-1 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse chimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage.

V (mV /s)	$V^{1/2}$ (mV /s)	Log V (mV /s)	$I_p .10^{+3}$ (mA)	Ep (mV)
50	7 .07	1.69	100	200
100	10	2	110	223
200	14.14	2.30	291	255

Tableau B-2 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse électrochimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage.

V (mV /s)	$V^{1/2}$ (mV /s)	Log V (mV /s)	$I_p .10^{+3}$ (mA)	Ep (mV)
50	7 .07	1.69	260	260
100	10	2	509	330
200	14.14	2.30	982	386

Tableau B-3 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse chimique dopage par HCl en fonction des vitesses de balayage.

V (mV /s)	$V^{1/2}$ (mV /s)	Log V (mV /s)	$I_p .10^{+3}$ (mA)	Ep (mV)
50	7 .07	1.69	138	169
100	10	2	270	200
200	14.14	2.30	471	226

Tableau B-4 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes de la PANi: synthèse électrochimique dopage par HCl en fonction des vitesses de balayage.

V (mV /s)	$V^{1/2}$ (mV /s)	Log V (mV /s)	$I_p .10^{+3}$ (mA)	Ep (mV)
50	7 .07	1.69	337	254
100	10	2	458	263
200	14.14	2.30	1026	356

Tableau B-5 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes du PPy: synthèse chimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage.

V (mV /s)	$V^{1/2}$ (mV /s)	Log V (mV /s)	$I_p .10^{+3}$ (mA)	Ep (mV)
50	7 .07	1.69	16	500
100	10	2	36	580
200	14.14	2.30	48	610

Tableau B-6: Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes du PPy: synthèse électrochimique dopage par H_2SO_4 en fonction des vitesses de balayage**.**

V (mV /s)	$V^{1/2}$ (mV /s)	Log V (mV /s)	$I_p .10^{+3}$ (mA)	Ep (mV)
50	7 .07	1.69	74	600
100	10	2	92	642
200	14.14	2.30	144	662

Tableau B-7 : Valeurs des potentiels et des intensités des pics et des voltammogrammes du PPy: synthèse chimique dopage par HCl en fonction des vitesses de balayage.

V (mV /s)	$V^{1/2}$ (mV /s)	Log V (mV /s)	$I_p .10^{+3}$ (mA)	Ep (mV)
50	7 .07	1.69	50	564
100	10	2	87	625
200	14.14	2.30	110	663