

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – Tiaret*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de Physique*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

**Mlle. Hadil Meryem**

*Pour obtenir le diplôme de*

***Master***

**Filière : Physique**

**Spécialité : Nano -Physique**

**Thème :**

Etude de l'effet du dopage/de-dopage/ re-dopage sur les propriétés optoélectronique des polymères conducteurs : Polyaniline, polythiophène et polypyrrole

Soutenue publiquement le : 23/07/2019 , devant le jury composé de :

---

Mr. K. Yannalah	Professeur	Univ. Tiaret	Président
Mr. K. Djakhane	Maître de Conférences B	Univ. Tiaret	Examineur
Mr. A. AMMARI	Maître de Conférences B	Univ. Tiaret	Encadreur

---

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018/2019**

# Remerciements

*Tout d'abord, je remercie Dieu, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.*

*J'exprime d'abord les grands remerciements à Mr. A. Ammari, qui m'a encadré et dirigé ce travail. Je le remercie pour son sérieux et ses efforts et sa patience pour m'aider, me conseiller et de me orienter.*

*Je tiens à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de présider et d'examiner ce travail :*

*Monsieur Yannalah Khalifa professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour la présidence du jury.*

*Monsieur Djakhdane Khaled maitre de conférences B à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir examiné ce travail.*

*Je remercie également tous les enseignants, chercheurs et techniciens du Laboratoire de chimie, laboratoire de synthèse et catalyse et Laboratoire de Génie Physique.*

*Enfin, je remercie tous ceux ou celles qui ont contribués de près*

*Ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie vivement mes parents pour leur aide et leur Contribution à l'aboutissement de me études ; qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.*

*Hadil Meryem*

*Merci à vous tous*

# Dédicace

*A mes parents.*

*A mes frères et sœurs.*

*Hadil choumaissa      hadil kheira*

*hadil soundous*

*Hadil chifaa      hadil abed*

*hadil nour eldine*

*A mes amis.*

*Adda Khadidja    Raheb soumia    Khanfer fatiha*

*kharrouche naoual*

*A très cher sœur et ma meilleure personne la*

*plus proche*

*Djabber nour al houda*

*A tous ceux qui*

*me sont chers...*

*A tous ceux qui me sont chers...*

*Hadil Meryem*

## Table des matières

Liste des Figures et tableaux

Liste abrégées

**Introduction générale..... 1****Chapitre I : Propriétés électroniques et structurelles**

I.1. Définitions..... 3

I.2. Dopage des polymères conducteurs ..... 4

I.3. Processus de dopage ..... 4

I.4. Propriétés électroniques et structurelles..... 9

I.4.1. La polyaniline ..... 9

I.4.2. Le polythiophène ..... 15

I.4.3. Le polypyrrole..... 18

**Chapitre II : Synthèses et applications**

II.1. Synthèse chimique ..... 21

II.2. Synthèse électrochimique ..... 21

II.3. Synthèse de la polyaniline ..... 22

II.4. Synthèse du polythiophène ..... 24

II.5. Synthèse du polypyrrole ..... 25

II.6. Applications des polymères conducteurs ..... 27

**Chapitre III : Techniques de caractérisation**

III.1. Caractérisations par la diffraction RX..... 29

III.2. Spectroscopie d'absorption en infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ..... 31

III.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible ..... 33

III.4. Mesures électriques ..... 35

---

---

## Chapitre IV

### Partie 01 : Partie expérimentale

IV.1. Synthèse de la polyaniline.....	37
IV.1.1 Produits utilisés .....	37
IV.1.2 Matériel utilisé .....	37
IV.1.3 Mode opératoire .....	38
IV.2. Synthèse du polypyrrole.....	39
IV.2.1 Produits utilisés .....	39
IV.2.2 Mode opératoire .....	40
IV.3. Synthèse du polythiophène .....	41
IV.3.1. Produits utilisés .....	41
IV.3.2 Mode opératoire .....	42

### Partie 02 : Résultats et discussions

IV.4. Analyse structurale.....	43
a) Diffraction des rayons X .....	43
b) Spectroscopie FTIR .....	45
IV.5. Spectroscopie UV-visible .....	50
a) Spectres d'absorbance de la polyaniline .....	50
b) Spectres d'absorbance du polythiophène.....	51
c) Spectres d'absorbance du polypyrrole .....	53
IV.6. Mesures électriques.....	55
Conclusion générale .....	58

Référence

## Liste des figures et tableaux

---

**Figure I-1 :** Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé; (b) polymère conjugué dopé: sel conducteur (polymère chargé et le dopant).

**Figure I-2 :** Dopages p et n électrochimique d'un polymère.

**Figure I-3 :** Schéma de bandes énergétiques créées lors du dopage progressif d'un polymère conducteur.

**Figure I-4 :** formation(a) d'un polar on positif et (b) d'un biopolaron positif lors d'un dopage de type P sur la structure d'un polythiophène.

**Figure I-5 :** formation (c) d'un polar on négatif et de (d) d'un biopolaron négatif lors d'un dopage de type n sur structure d'un polythiophène.

**Figure I-6 :** Schéma de conversion entre les différentes formes de Polyaniline.

**Figure I-7 :** Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

**Figure I-8 :** Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux.

**Figure I-9 :** Principe de la batterie base de la Polyaniline développée par Bridgestone.

**Figure I-10 :** dopage protonique de la Polyaniline émeraldine base.

**Figure I-11 :** Formule chimique du monomère d'aniline  $C_6H_7N$ .

**Figure I-12 :** Formule générale de la Polyaniline.

**Figure I-13 :** Structures de poly aniline  $n+m = 1$ , x = degré de polymérisation.

**Figure I-14 :** Différentes formes de la Polyaniline.

**Figure I-15 :** Structure chimique de PANI.

**Figure I-16 :** Différentes configurations des motifs de la Polyaniline.

**Figure I-17 :** Domaines de conductivité de certains polymères conducteurs électroniques.

## Liste des figures et tableaux

---

**Figure I-18 :** Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

**Figure I-19 :** Conformation mixte de polythiophène

**Figure I-20 :** Structure électronique de poly thiophène.

**Figure I-21:** Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

**Figure I-22 :** polar on et biopolaron dans le polypyrrole.

**Figure I-23:** Structure du polypyrrole.

**Figure II-1 :** la formule générale du polymère.

**Figure II-2 :** Mécanisme de polymérisation oxydative de Polyaniline.

**Figure II-3 :** Réaction de polymérisation simplifiée du polypyrrole.

**Figure II-4 :** Mécanisme de synthèse du polypyrrole par voie électrochimique.

**Figure II-5 :** Quelques applications des polymères conducteurs.

**Figure III-1 :** Représentation de loi de Bragg.

**Figure III-2 :** Diffraction de rayon X.

**Figure III-3 :** Un miniflex600 appareil de mesure DRX.

**Figure III -4 :** Spectromètre FTIR de marque Shimadzu -8400.

**Figure III -5 :** Schéma fonctionnement d'un infrarouge classique.

**Figure III -6 :** Spectre UV-visible. Spectromètre UV-1650.

**Figure III-7:** La cellule utilisée pour les mesures électriques.

**Figure III-8:** GW-Instek 821-LCR-Meter.

**Figure IV-1 :** Montage réactionnel de la synthèse de la Polyaniline.

**Figure IV-2 :** Etapes pour préparer la Polyaniline (PANI).

## Liste des figures et tableaux

---

**Figure IV-3 :** Montage utilisé pour la synthèse.

**Figure IV-4 :** Poudre après lavage.

**Figure IV-5 :** Montage utilisé pour la synthèse.

**Figure IV-6 :** Poudre après lavage.

**Figure IV-7:** Diffractogramme X des poudres de la Polyaniline celle obtenue à la fin de la synthèse (PANI réf.) et l'autre obtenue après lavage (PANI-dé-dopé).

**Figure IV-8:** Diffractogramme X des poudres de la Polyaniline celle obtenue à la fin de la synthèse (PPy réf.) et l'autre obtenue après lavage (PPy-dé-dopé).

**Figure IV-9 :** Diffractogramme X des poudres de la Polyaniline celle obtenue à la fin de la synthèse (PPy réf.) et l'autre obtenue après lavage (PPy-dé-dopé).

**Figure IV-10 :** Spectres de transmission FTIR des polymères (a) PANI, (b) PTh et (c) PPy dopés (ref.) et dé-dopés.

**Figure IV-11 :** Spectres de transmission FTIR de la Polyaniline dopée (PANI ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).

**Figure IV-12 :** Spectres de transmission FTIR du polythiophène dopée (PTh ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).

**Figure IV- 13 :** Spectres de transmission FTIR du polypyrrole dopée (PPy ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PPy-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PPy-NaOH).

**Figure IV-14 :** Spectres d'absorbance de la Polyaniline dopée (PANI ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).

**Figure IV- 15 :** Spectres d'absorbance du polythiophène dopé (PTh ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).

## Liste des figures et tableaux

---

**Figure IV-16** : Tracé de Tauc du polythiophène dopé (PTh ref.).

**Figure IV-17** : Tracé de Tauc du polythiophène re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).

**Figure IV-18** : Spectres d'absorbance du polypyrrole dopé (PPy ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PPy-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PPy-NaOH).

**Figure IV-19** : Tracé de Tauc du polythiophène dopé (PPy ref.).

**Figure IV-20** : Tracé de Tauc du polythiophène re-dopé dans un milieu oxydant (PPy-HCl).

**Figure IV-21** : Variation de la conductivité en fonction de la température de la polyaniline dopée (PANI ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).

**Figure IV-22** : Variation de la conductivité en fonction de la température du polythiophène dopé (PTh ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PTh-HCl).

**Figure IV-23** : Variation de la conductivité en fonction de la température du polypyrrole re-dopé (PPy-HCl).

**Tableau I-1** : Conductivités électrique de certains polymères conducteurs.

**Tableau II-1** : Quelques applications des polymères conducteurs.

**Tableau IV-1** : Les différents produits utilisés dans la synthèse de la Polyaniline.

**Tableau IV-2** : Les différents produits utilisés dans la synthèse du polypyrrole.

**Tableau IV-3** : Paramètres de la synthèse chimique du polypyrrole.

**Tableau IV-4** : Les différents produits utilisés dans la synthèse du polythiophène.

**Tableau IV-05**: Les valeurs des énergies d'activation (meV).

## Liste des abréviations

---

**PC** : Polymère conducteur

**UV** : Ultra-violet

**VIS** : Visible

**PANI** : Poly aniline

**PPy**: Polypyrrole

**PTh**: Polythiophène

**PIC** : Polymère conducteur intrinsèque

**PEC** : Polymère conducteur extrinsèque

**IRTF** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

**PIR** : Le Proche Infra-Rouge

**KBr** : Bromure de potassium

$\lambda$ : Longueur d'onde

$\mu$ : Viscosité dynamique

$\nu$  : Viscosité cinématique

$\sigma$  : Conductivité

**d** : Diamètre

**R** : Résistance électrique

**I** : Courant électrique

**V** : Tension électrique

**S / cm** : Unité de mesure de la conductivité électrique

**T** : La transmittance

**e** : Epaisseur de la couche

**$\alpha$**  : Coefficient d'absorption

**h** : Constante de Planck ( $h= 6.63 \cdot 10^{-34}$  J.s-1)

**$\nu$** : La fréquence d'une onde.

**d  $hkl$**  : La distance interarticulaire

**E** : L'énergie

## Liste des abréviations

---

**$\beta$**  : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM)

**$\theta$**  : L'angle de diffraction

**Eg** : Largeur de la bande interdite (l'énergie de gap)

**n** : L'ordre de la diffraction.

**K** : Coefficient molaire d'absorption

**L** : Epaisseur

**A** : L'absorbance

**Qs** : La charge de synthèse

**Qr** : La charge redox

**Mn** : La masse molaire du monomère

**Mj** : La masse molaire du contre ion

**R** : La réflectivité

**R** : Résistance électrique

**$\rho$**  : Résistivité.

**K $\alpha$**  : Radiation X

## Introduction générale

Les polymères occupent une place importante dans notre vie quotidienne, ils sont utilisés dans de nombreux domaines et lieux comme les maisons, les écoles, les usines ...etc. En effet, on les retrouve sous de nombreuses formes différentes.

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés en polymères conducteurs (PC) extrinsèques (PEC) et intrinsèques (PIC). Ces derniers ont les propriétés de transporter les charges ; des électrons ou des trous d'électrons. Ils possèdent, dans presque tous les cas, une structure  $\pi$ -conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et doubles (système  $\pi$ - $\sigma\pi$ ) permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère [1].

Le premier polymère conducteur découvert en 1956 est le polynitrure de soufre (SN)<sub>x</sub> [2]. Ce polymère présente à température ambiante une conductivité proche de celle des métaux (de l'ordre de 1000 S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt d'étudier d'autres polymères qui peuvent présenter des propriétés électriques analogues.

En 1977, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont découvert qu'en traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode ou de brome ou avec AsF<sub>5</sub>, il était possible d'augmenter sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre la conductivité des métaux comme le cuivre et l'argent [3]. Ce travail a été récompensé par le prix Nobel de chimie en 2000 [4].

Le développement des matériaux polymères a montré que l'emploi de charges massiques permet de modifier de façon très significative les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux. Toutefois, l'apparition des nano-charges a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus remarquable au fur et à mesure que la taille individuelle de la charge diminue.

Notre travail consiste à synthétiser trois polymères conducteurs (PANI : polyaniline, PTH : polythiophène et PPY : polypyrrole) et étudier l'effet du dopage sur les propriétés optoélectroniques de ces matériaux conducteurs. Le plan de notre travail est comme suit :

Dans le premier chapitre, on présente les propriétés électroniques et structurales des polymères conducteurs (PANI, PTH, PPY).

Le deuxième chapitre, est consacré aux différentes méthodes de synthèse de ces polymères ainsi que leurs applications.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de notre étude sur le dopage des polymères.

Le dernier chapitre comporte deux parties : La première reporte les protocoles de synthèse qui ont permis l'élaboration des polymères et le traitement acide-base utilisé pour l'étape de dopage-redopage. La deuxième partie présente les résultats obtenus dans notre étude.

**Introduction :**

Au cours des dernières années, la découverte d'excellentes propriétés de conductivité chez les polymères a donné une nouvelle voie au domaine des polymères, connus depuis longtemps pour être de bons isolants électriques. En effet, cette découverte a permis le développement d'une nouvelle classe de matériaux: les polymères conducteurs ou encore les métaux synthétiques [5].

Ces polymères organiques, électriquement conducteurs, constituent une nouvelle classe de matériaux pour laquelle on constate ces dernières décennies, le développement d'une intense recherche aussi bien théorique qu'expérimentale, ayant pour principal intérêt l'étude de leurs propriétés électroniques et structurales. Ces polymères présentent une structure constituée par une succession de liaisons simples et doubles [6].

**I.1 Définitions :****a) Polymère**

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites. Les polymères ont une masse molaire très importante [7].

**b) La polymérisation :** est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules [8].

**c) Un monomère :** est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

**d) Polaron :** un électron dans un cristal ionique associé à la polarisation induite du réseau environnant

**e) Bipolaron :** un bipolaron est une paire liée de deux polarons. Un électron dans un matériau peut susciter une distorsion dans la maille élémentaire.

**f) Dopage :**

Le dopage est l'introduction des impuretés dans le semi-conducteur. Par ailleurs, il correspond à la création des polaron/bipolaron dans les polymères [8].

## I.2. Dopage des polymères conducteurs :

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-12}$  S/cm à  $10^{-7}$  S/cm. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice, ces matériaux deviennent donc, de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Cette opération est souvent appelée par abus de langage et par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, "dopage". Le dopage p correspond au polymère oxydé, le transfert d'électrons se faisant à partir de la matrice polymère et le dopage n, au polymère réduit. Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux ( $10^5$  S/cm pour les meilleurs polymères conducteurs). [9,10]. Ces polymères sont dits "intrinsèques" par opposition aux polymères conducteurs "extrinsèques" qui sont des matériaux composites contenant des particules conductrices (carbone ou métaux).

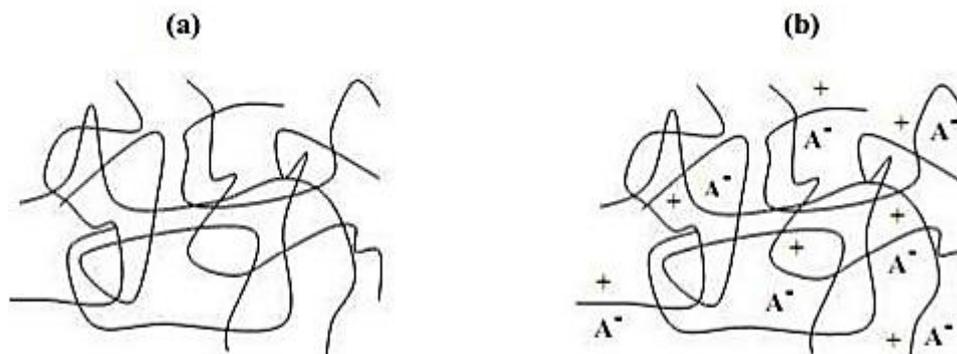
Le dopage peut s'effectuer de différentes façons, en particulier chimique ou électrochimique :

## I.3. Processus de dopage :

On a principalement deux types de dopage : le dopage de type « p », caractérisé comme étant une oxydation et le dopage de type « n », caractérisé comme étant une réduction. Pour ces deux types.

### I.3.1 Dopage chimique :

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le penta fluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères. De même, le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion (Figure 01).



**Figure I.1** : Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé; (b) polymère conjugué dopé: sel conducteur (polymère chargé et le dopant) [11].

Le dopage chimique peut se faire aussi bien pour les systèmes moléculaires que polymériques, il est efficace mais difficile à contrôler. En effet, le taux de dopage introduit dans le matériau ne correspond pas toujours au taux de dopage souhaité. Toutes les étapes du processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision pour obtenir un matériau très conducteur. Le dopage chimique a été le mécanisme utilisé dans la découverte des polymères conducteurs. Son utilisation dans le cas du trans-poly(acétylène) a permis de le rendre aussi conducteur que le cuivre [12]. Le dopage chimique peut aussi être effectué par des réactions acide-base comme dans le cas de la polyaniline. Le taux de dopage est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

### I.3.2 Dopage par voie électrochimique :

Pour le dopage électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. Le taux de dopage est contrôlé par cette différence de potentiel ainsi que le temps de la réaction à l'équilibre électrochimique.

Le dopage électrochimique est visible en voltamétrie cyclique (VC) sous la forme d'un système réversible observable en oxydation ou en réduction (Figure 02). Il provient de l'accumulation des charges appelées polarons ou bipolaron dans le polymère, qui crée la conductivité du matériau. Sur la Figure 02, on distingue trois régions : une zone au centre où le polymère est électro-inactif, c'est-à-dire où aucun processus électrochimique n'a lieu, une zone dans laquelle a lieu le dopage p du polymère et une zone où s'effectue le dopage n [13].

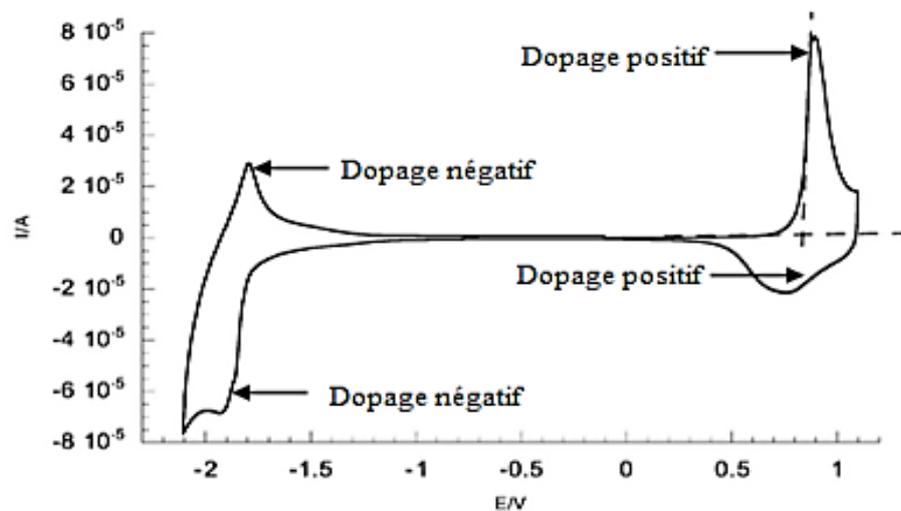


Figure I.2 : Dopage électrochimique p et n d'un polymère.

Dans le cas de la synthèse par voie électrochimique, le taux de dopage peut être déterminé à partir des charges coulombiennes intervenant au cours de l'électro-synthèse. Ces charges coulombiennes  $Q_s$  et  $Q_r$  correspondent respectivement à la charge de la synthèse et à la charge redox [14].

Ces valeurs sont obtenues par intégration des voltammogrammes. Le taux de dopage est donc défini par l'équation suivante :

$$\delta = \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r} \quad (I.1)$$

Par exemple, dans le cas du polypyrrole, un taux de dopage de 0,33 a été retrouvé par l'équipe de Pletcher, c'est-à-dire une charge pour trois motifs de pyrrole quel que soit le milieu, alors que dans le cas des polyfluorène, le taux de dopage trouvé par micro-oculomotrice varie de 0,25 à 1 électron par motif fluor ionique [15,16]. Il est également possible de déterminer l'épaisseur  $l$  du film polymère électro-déposé à partir de la charge coulombienne de la synthèse  $Q_s$  d'après l'équation suivante :

$$l = \frac{Q_s(Mn + \delta Mj)}{(2 + \delta)F \cdot \rho} \quad (I.2)$$

Où  $Mn$  représente la masse molaire du monomère et  $Mj$  la masse molaire du contre-ion.  $F$  correspond à la constante de Faraday et est égale à 96500 C/mol et  $\rho$  correspond à la densité du polymère.

Le dopage n n'est pas une caractéristique intrinsèque de tous les polymères organiques électro-actifs. C'est la nature des porteurs de charges qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage p correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage n correspond à une mobilité des électrons dans le polymère. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères organiques conducteurs est réversible et la réduction du polymère dopé p conduit au polymère neutre et comme rappelé plus haut, au cours du dopage, les contre -ions s'insèrent dans la matrice polymère pour assurer l'électroneutralité du matériau.

Les deux types de dopages cités précédemment produisent des changements stables dans les polymères. Les conductivités électriques induites sont aussi permanentes tant que les porteurs de charges ne sont pas neutralisés chimiquement ou enlevés par "dé-dopage".

Par ailleurs, il existe un autre type de dopage permettant l'augmentation de la conductivité des polymères, toutefois ce processus n'est pas fait par l'échange de charges. On l'appelle dopage secondaire. Il consiste à introduire des substances inertes qui permettent d'élever la conductivité d'un système déjà dopé. L'introduction de solvants organiques va produire des changements divers dans les systèmes polymériques : changement dans la conformation de la chaîne, changement de la force des interactions entre le polymère et le contre-ion ou changements dans la morphologie. L'ajout d'un dopant secondaire permet d'améliorer l'empilement des chaînes qui favorise le transfert des charges entre les chaînes des polymères (conductivité inter-chaînes) [17].

Dans les différents "dopages" cités auparavant, la nature du dopant et le taux de dopage pour les polymères conjugués engendrent des transitions isolant-conducteur voire même

isolant-métal.

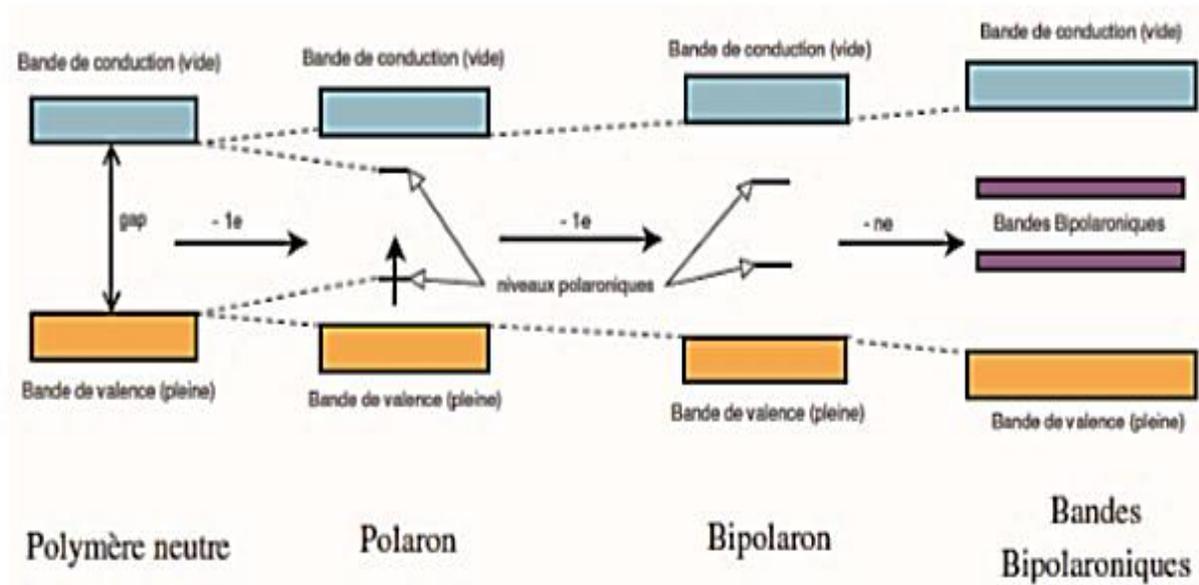


Figure I.3 : Schéma de bandes énergétiques créés lors du dopage progressif d'un polymère conducteur [18].

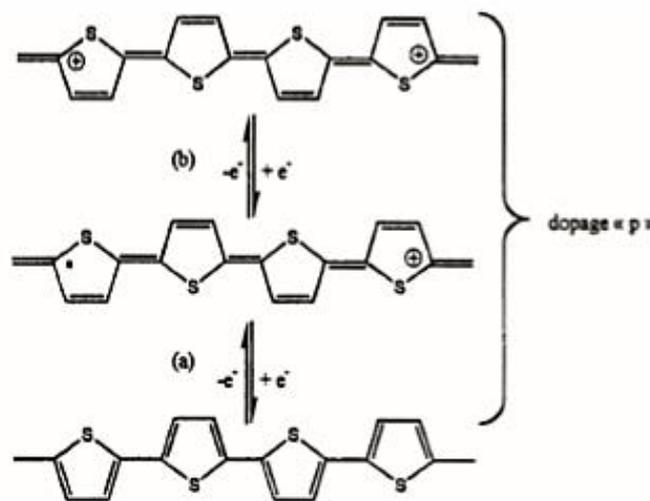
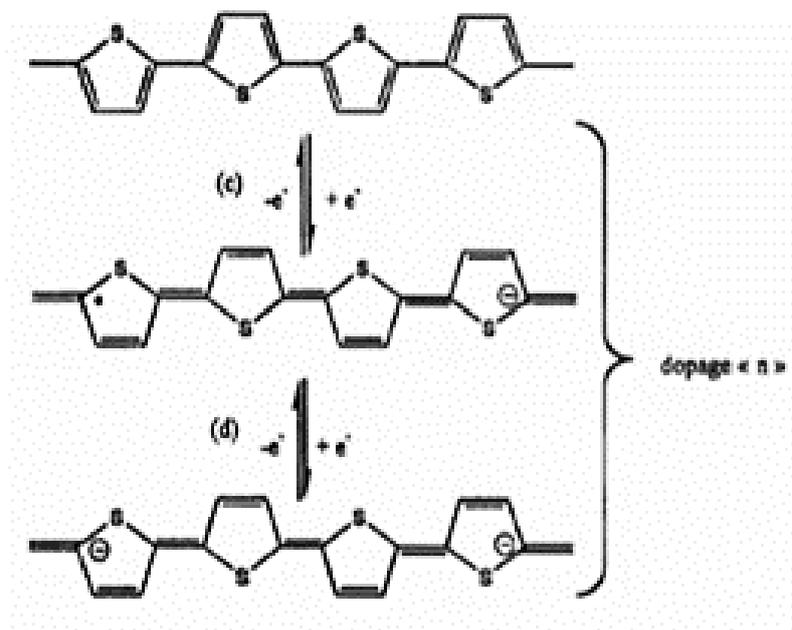


Figure I.4 : Formation(a) d'un polaron positif et (b) d'un bipolaron positif lors d'un dopage de type P sur la structure du polythiophène.



**Figure I.5** : Formation (c) d'un polaron négatif et de (d) d'un bipolaron négatif lors d'un dopage de type n sur la structure du polythiophène [19].

#### I.4 Propriétés électroniques et structurales :

Polymères	Conductivité (S/cm)	
	Etat réduit	Etat dopé
Polyacétylène	$10^{-7}$	$10^5$
Polyaniline	$10^{-12}$	500
Polythiophène	$10^{-11}$	500
Polypyrrole	$10^{-10}$	100

**Tableau 01** : Conductivités électrique de certains polymères conducteurs [12].

### I.4.1 La polyaniline :

La polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique.

Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide. En 2000, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie pour la découverte et le développement des « polymères conducteurs ». Parmi ces polymères, la polyaniline (PANI) est la plus populaire grâce à la modicité et la disponibilité facile des matières premières, la facilité de synthèse, sa bonne stabilité à l'environnement et sa haute conductivité électrique [20].

#### I.4.1.a) Les propriétés électroniques de polyaniline :

Les propriétés électroniques de la poly (aniline) sont régies par sa structure de bandes. Dans le polymère à l'état non dopé, les transitions électroniques découlant de cette structure se trouvent dans la gamme Ultra-Violet-Visible (UV-Vis) du spectre alors que, à l'état dopé, elles sont caractérisées par une bande d'absorption dans le Proche Infra-Rouge (PIR). La position et la forme des bandes découlant du dopage constituent un bon diagnostic de la conductivité. C'est pourquoi la spectroscopie UV-Vis-PIR est une technique pertinente pour prédire si un couple solvant/dopant pourra donner lieu, à l'état solide, à des films prometteurs d'un point de vue des propriétés de transport électronique. Aussi est-il instructif de précéder les études de transport électronique par la spectroscopie UV-Vis-PIR. Il faut cependant être conscient du fait que la prédiction d'un état fortement conducteur ne conduit pas nécessairement à des échantillons de forte conductivité électronique macroscopique.

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  $n$  sont délocalisés sur toute la chaîne polymérique, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On peut décrire la bande de conduction comme étant comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. 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 de la PANI [21].

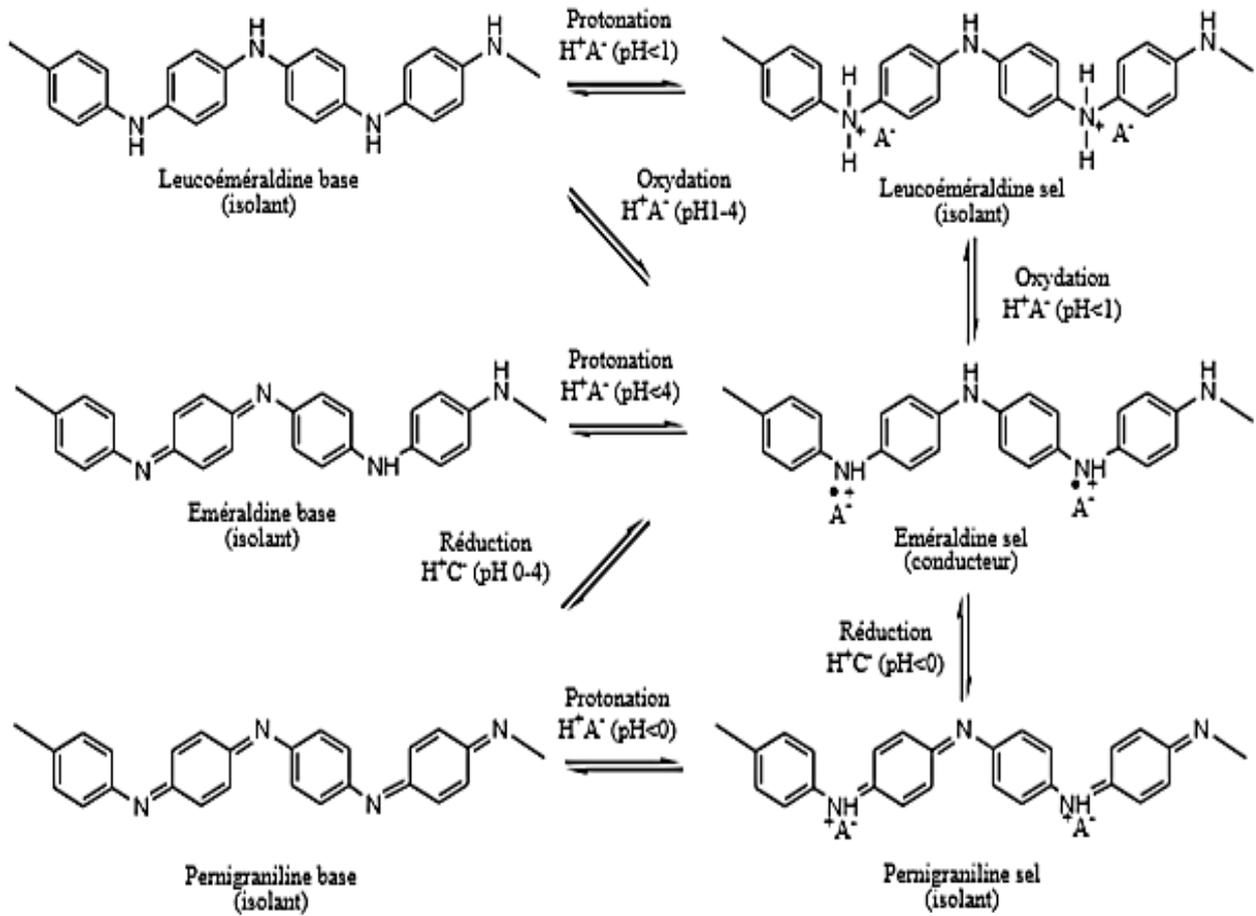


Figure I.6 : Schéma de conversion entre les différentes formes de la polyaniline [22].

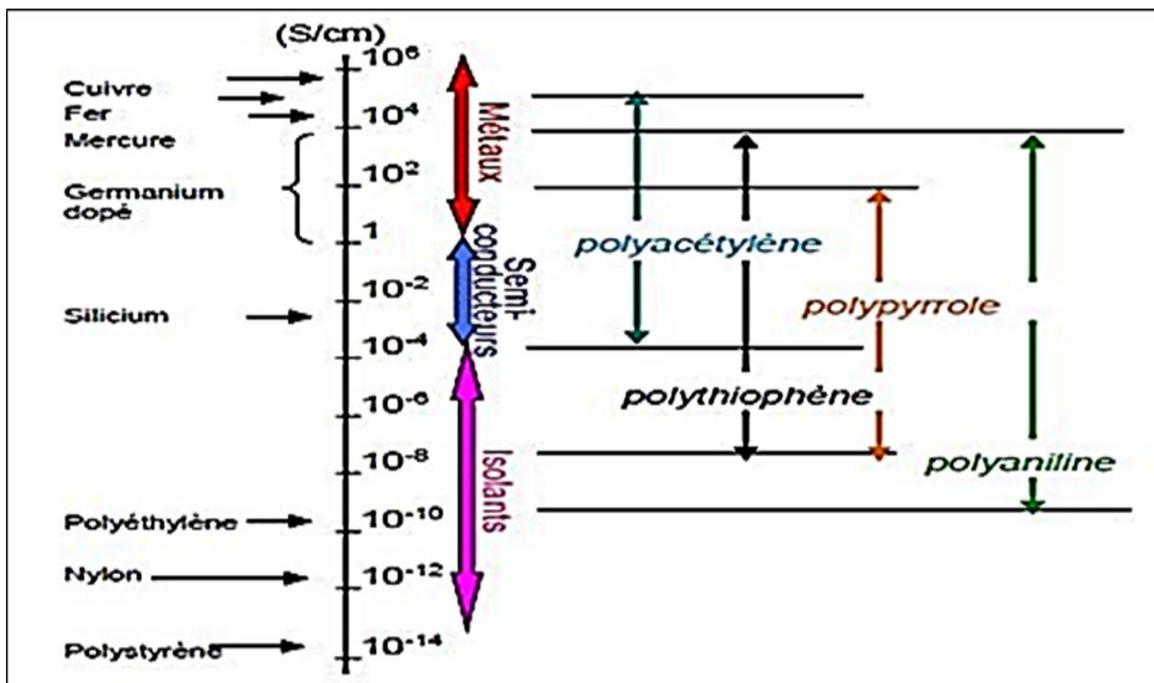


Figure I.7 : Conductivités électriques des principaux polymères conducteurs [23].

➤ Classification des matériaux par conductivité :

Comme semi-conducteurs les matériaux tels que  $10^{-8} < \sigma < 10^3$  S/cm (silicium  $10^{-5}$  S/cm à  $10^3$  S/cm) et comme les matériaux conducteurs tels que  $10^3$  S/cm  $< \sigma$  (argent  $10^6$  S/cm) [24].

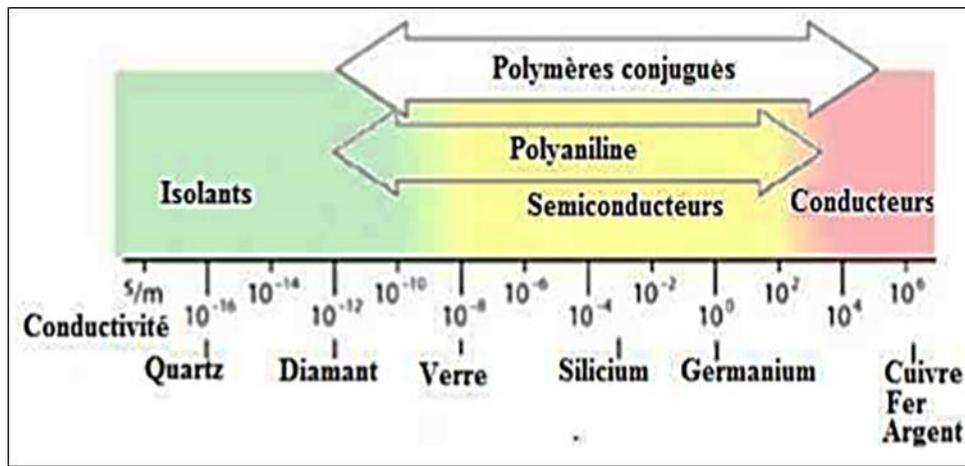


Figure I.8: Ordre de grandeur de la conductivité des différents matériaux [24].

La polyaniline (PANI) dopée est utilisée comme constituant de batteries [25]. Grâce à son faible poids et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné sur la figure 09.

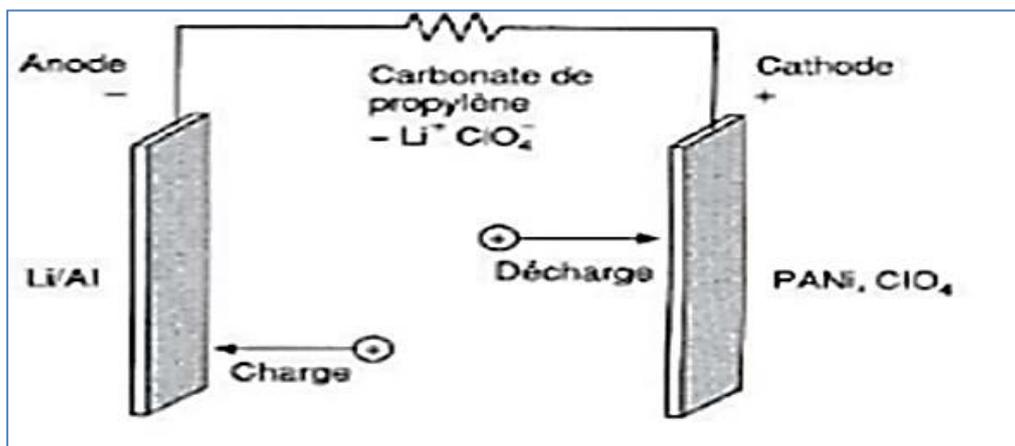
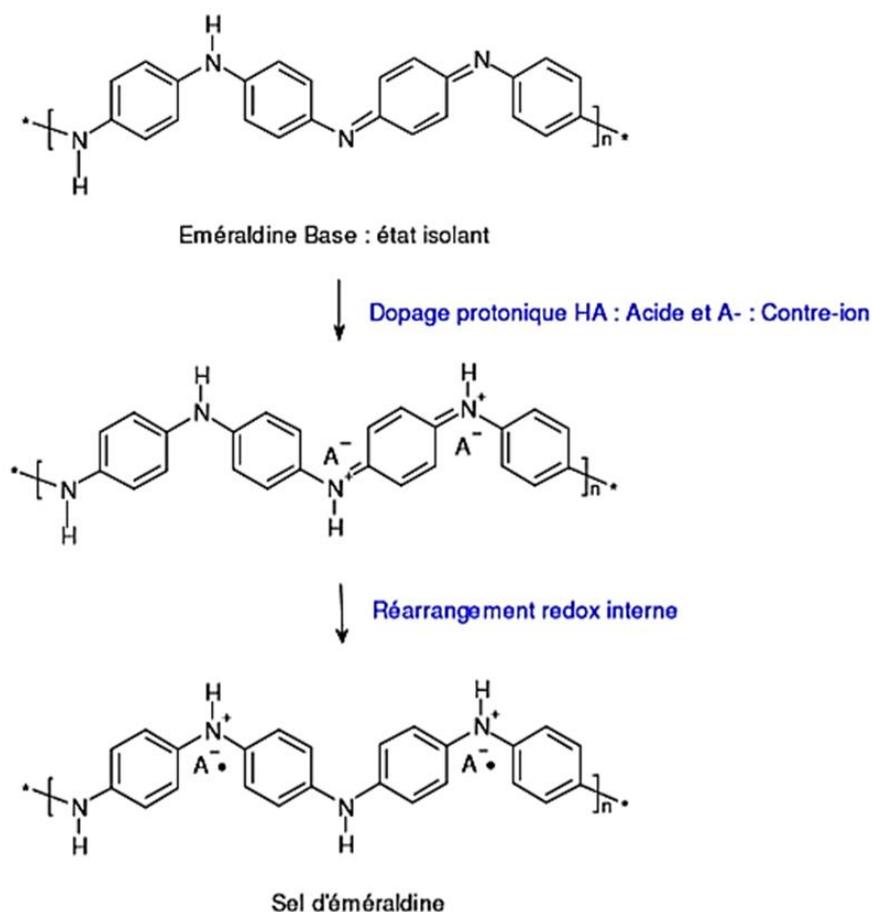


Figure I.9 : Principe de la batterie base de la polyaniline développée par Bridgestone.

Une des électrodes est réalisée à partir de la PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dé-dope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}$  redevient du lithium et se dépose sur  $\text{Li}/\text{Al}$ .

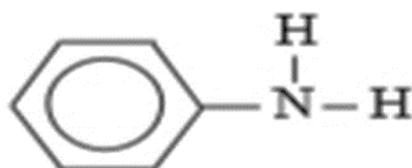
Batteries rechargeables organiques [26] : Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80s, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la Polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg.



**Figure I.10** : dopage protonique de la polyaniline eméraldine base .

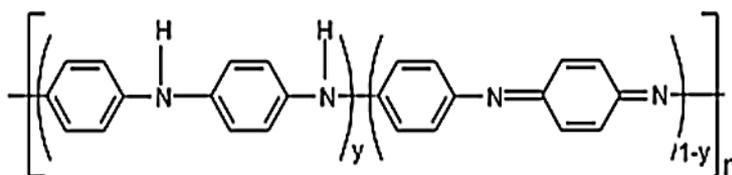
### I.4.I.b) Les propriétés structurales de la polyaniline :

Les Polyaniline ont été découvertes il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [27]. La formule chimique de l'aniline est donnée dans la figure 11.



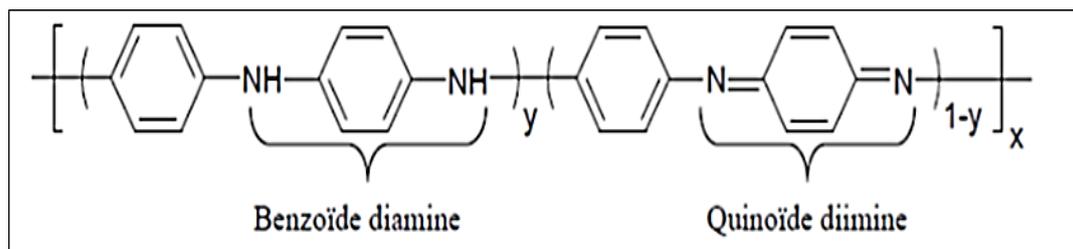
**Figure I.11** : Formule chimique du monomère d'aniline  $C_6H_7N$  [28].

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80s. En 1985, MacDiarmid et al [29] ont montré que le sel d'emeraldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes. Le nom de PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs, sa structure générale est montrée dans la figure 12.



**Figure I.12** : Formule générale de la polyaniline [30].

Pour la structure de la polyaniline, on écrira  $(C_6H_5N)_n$ , si l'on a  $n$  motifs monomères. Cette structure n'est pas figée (Figure 13). Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes suivantes [31] : A- La leucoemeraldine de couleur blanche/clair et incolore ; B- L'émeraldine base de couleur verte ou bleu C- La périraniline de couleur bleu/violet.



**Figure I.13** : Structures de poly aniline  $n+m = 1$ ,  $x =$  degré de polymérisation [32].

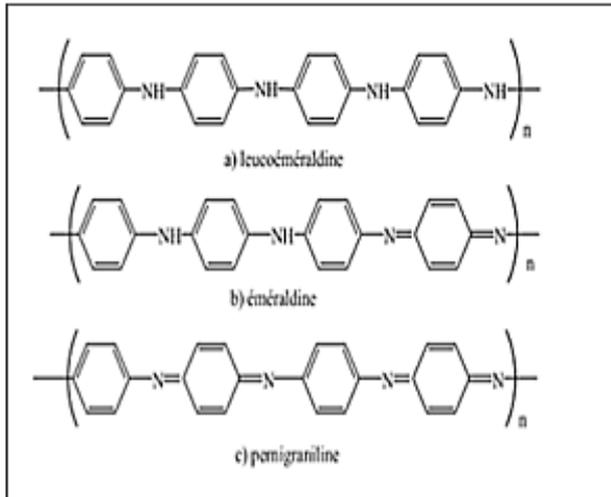


Figure I.14 : Différentes formes de la polyaniline.

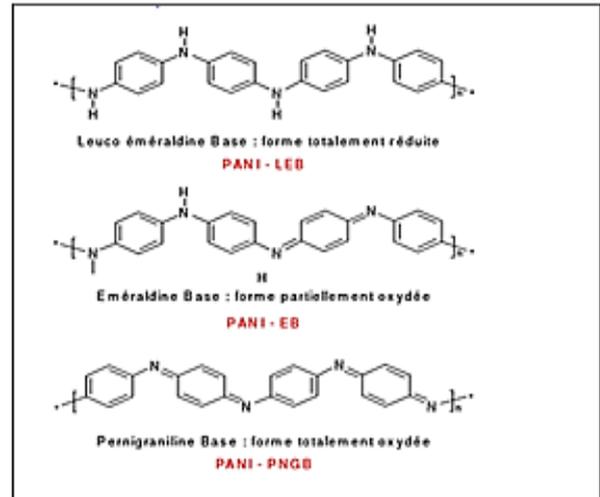


Figure I.15 : Structure chimique de PANI.

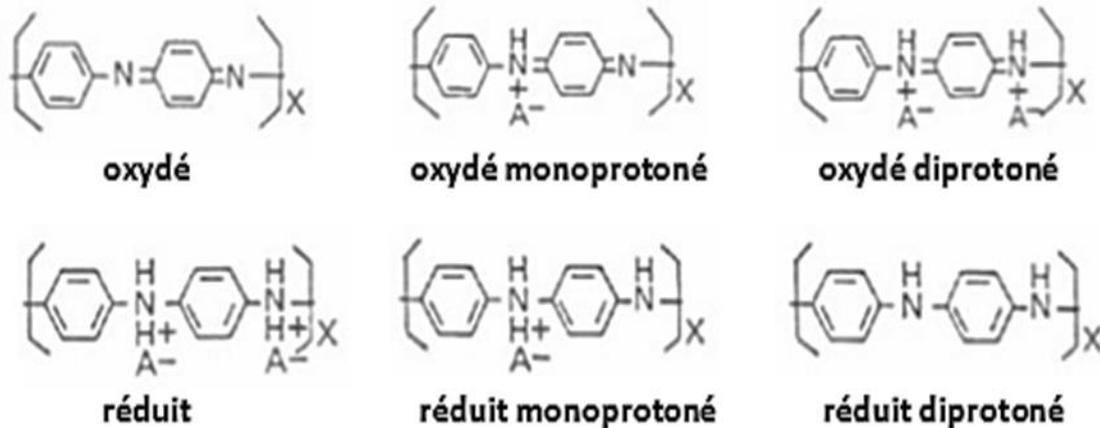


Figure I.16 : Différentes configurations des motifs de la polyaniline.

**I.4.2 Le polythiophène :**

Le thiophène est un composé hétérocyclique de formule C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, consisté d'un cycle planaire a cinq chaînons, il est aromatique comme indiqué par ses nombreuses réaction substitution. C'est un liquide incolore avec une odeur de benzène.

L'étude des polythiophènes est plus largement sur les polymères conducteur s'est essentiellement déroulée sur les trois dernières décennies jusqu'à voir son excellence confirmée par l'obtention en 2000 du prix noble de chimie par Alan Heeger [33].

**I.4.2.a) Les propriétés électroniques :**

La propriété la plus remarquable de ces matériaux, est la conductivité électrique. Elle résulte de la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère.

La conductivité électrique a été mesurée par une méthode à quatre sondes en utilisant des films composites. Ces films présentent une conductivité relativement haute (300 S/cm) [34].

La conductivité électrique dépend de plusieurs paramètres fondamentaux : la densité en porteurs de charges mobiles ( $n$ ), la charge du porteur ( $q$ ) et sa mobilité ( $\mu$ ). La relation suivante relie ces paramètres à la conductivité ( $\sigma$ ) :

$$\sigma = n q \mu \quad (I.3)$$

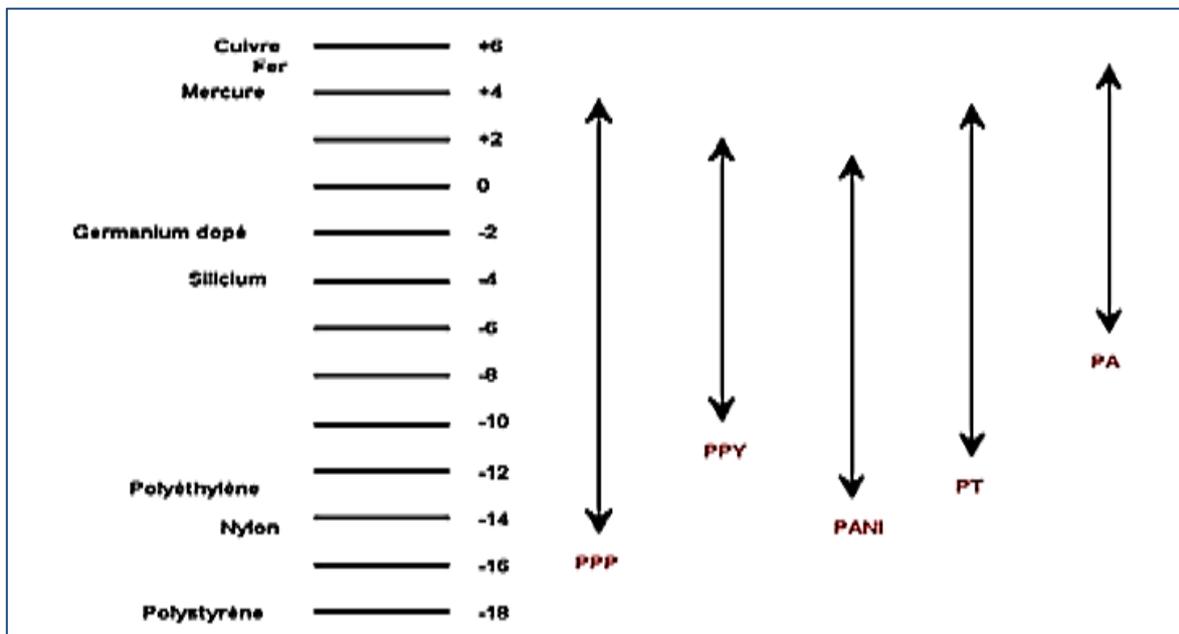


Figure I. 17 : Domaines de conductivité de certains polymères conducteurs électroniques.

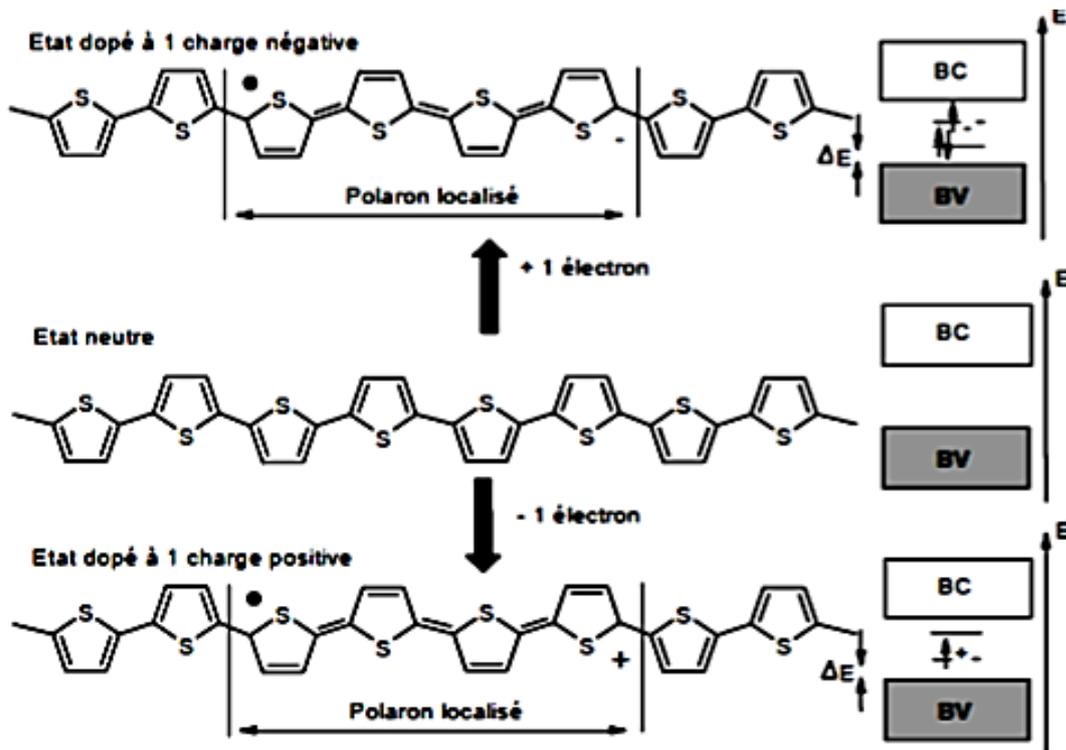


Figure. I.18 : Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

#### I.4.2.b) Les propriétés structurales :

Le polythiophène possède des structures intermédiaires, ou le segment cis et trans. Ainsi, dans un enchainement antiparallèle et coplanaire du cycle de thiophène, les squelettes carboné apparaît comme une unité de quatre carbones trans reliées par un pont de géométrie cis. Comme les orbitales 3d du soufre ne participent que très peu à la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne, le polythiophène peut être considéré comme un polymère linéaire (Figure 19) :

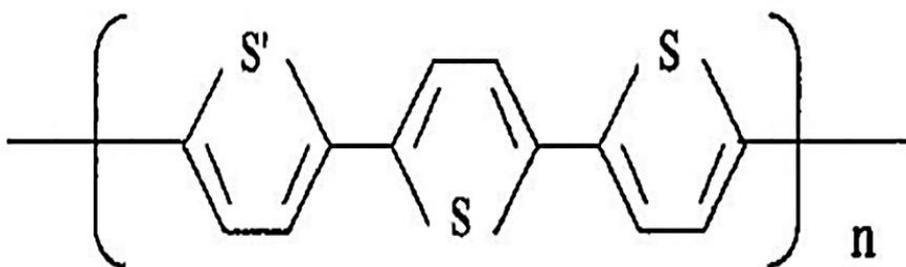
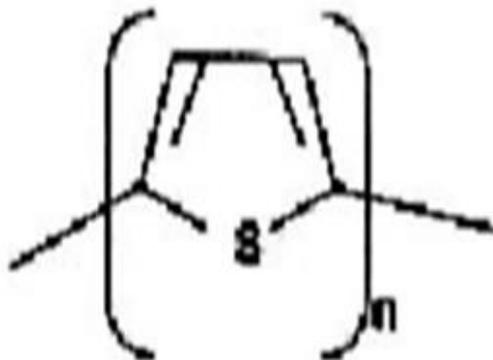


Figure I.19 : Conformation mixte de polythiophène [35].



**Figure I.20 :** Structure électronique du polythiophène.

### **I.4.3 Le polypyrrole :**

Le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole [25], mais il a fallu attendre 1968, pour que Dall'Olio et ses collaborateurs, réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le "pyrrol black " sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux [36].

Le polypyrrole est une molécule cyclique en forme de pentagone composé de quatre atomes de carbone et d'un atome d'azote (formule  $C_4H_5N$ ), très utilisé en chimie organique, tient son nom de chimiste Allemand Runge. En 1834, cette dernière mise en évidence d'un composé contenu dans le goudron devenant rouge au contact de l'acide chlorhydrique.

#### **I.4.3.a) Les propriétés électroniques :**

Sur une électrode de platine. La conductivité du polypyrrole est de 8 S/cm. Dès 1979, les propriétés électroniques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches.

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit : à permettre le passage des courants électriques. La conductivité dépend de la densité des porteurs de charge et de leur mobilité dans le matériau considéré. Dans les métaux les porteurs de charge à considérer sont les électrons [37].

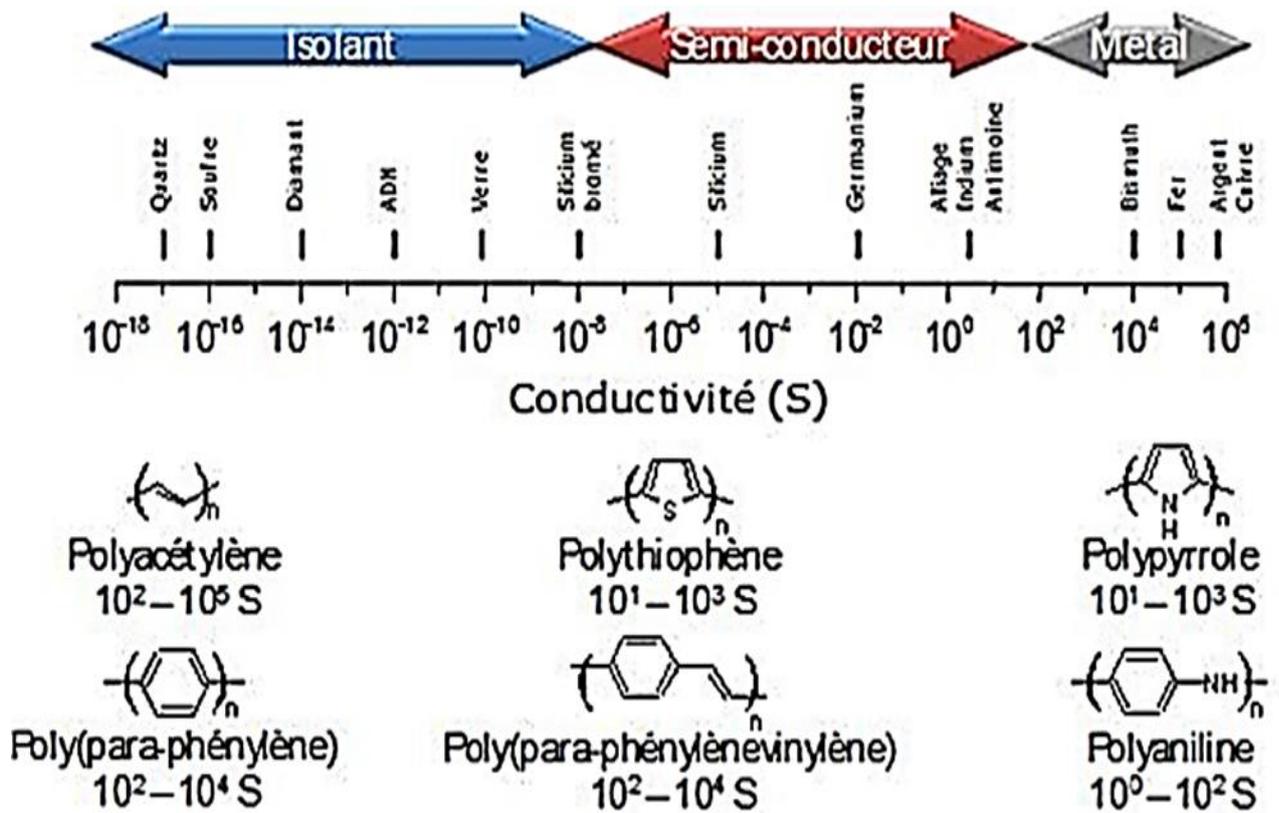


Figure I.21 : Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

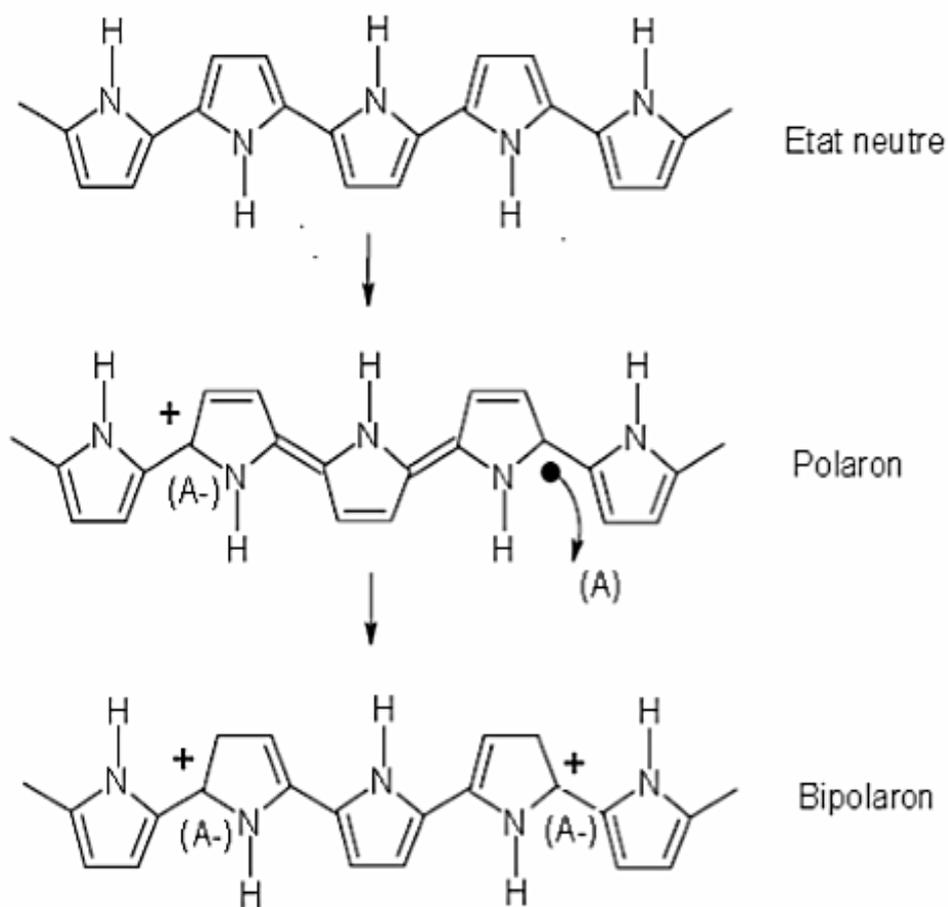


Figure I.22: Polaron et bipolaron dans le polypyrrole [38].

#### I.4.3.b) Les propriétés structurales :

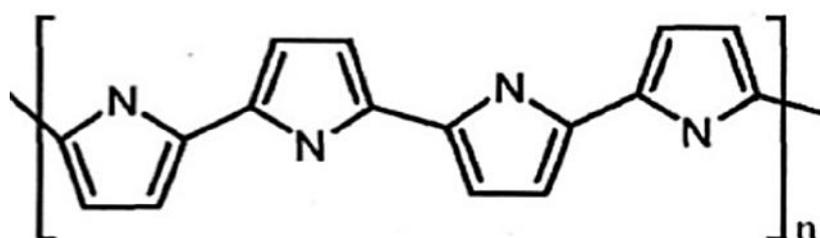


Figure I.23: Structure du polypyrrole [39].

#### Conclusion :

Le mécanisme de la conduction électronique au sein des polymères conducteurs peut finalement se résumer par la formation de polarons et de bipolarons lors du dopage. Ces espèces chargées ont la capacité de se mouvoir le long de la chaîne polymère par un réarrangement des liaisons doubles et simples au sein du système conjugué.

**Introduction :**

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par voie électrochimique et chimique suivant les applications du matériau. Les réactions de polymérisation en voie chimique se divisent en 2 catégories :

La polymérisation par addition et la polymérisation par condensation. Hormis le cas de polyacétylène, la majeure partie des polymères conducteurs est synthétisée par condensation, c'est-à-dire que la polymérisation s'accompagne du départ de molécule des faible poids moléculaire.

La polymérisation par voie oxydante est la plus utilisée pour la synthèse de ces matériaux car elle permet à la fois d'initier la polymérisation et de doper le polymère.

**II.1. Synthèse chimique :**

L'une des premières voies utilisées pour la synthèse chimique des polymères conjugués est l'utilisation de l'acide de Lewis  $\text{FeCl}_3$  [40-43].



Ce type de réaction agissant par oxydo-réduction, à la particularité de donner des polymères obtenus directement à l'état dopé p et de faible poids moléculaire [44]. Le dé-dopage de ces matériaux est généralement réalisé par voie chimique en présence d'ammoniaque ou d'une amine telle que l'EDTA (acide tétra acétique de l'éthylène diamine). Ce dé-dopage n'est pas toujours satisfaisant et des traces d'oxydants sont souvent présentes dans ce type de polymères.

**II.2 Synthèse électrochimique :**

Les synthèses électrochimiques des polymères conducteurs offrent plus d'avantages que les synthèses chimiques, incluant, la déposition du polymère sur la surface de l'électrode in-situ, et le contrôle de l'épaisseur. Les polymères conducteurs sont synthétisés directement sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique. Toutefois, la polymérisation anodique reste la plus utilisée.

### II.2 a) Polymérisation cathodique :

Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule cible, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et de catalyseurs à base de Ni ou Pd [45,46]. Ce type de synthèse correspond en définitive aux couplages chimiques obtenus par transmutation ou au couplage de polycondensation par déhalogénéation. Comme dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électro-synthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par Perichon et al [47] sur les thiophènes et de nombreux cycles aromatiques.

D'autres types d'électro-polymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétrabromo-p-xylène pour former du PPV sans catalyseur [48]. Les polymères obtenus dans ces conditions sont déposés sur l'électrode à l'état neutre. Cet état isolant passive les électrodes qui doivent être régulièrement régénérées pour pouvoir reformer du polymère.

### II.2 b) Polymérisation anodique :

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée p ou à l'état neutre.

De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes de l'électro-polymérisation du pyrrole ont pu être explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans l'élucidation des étapes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance in-situ à l'interface électrode/solution. Par ailleurs, le dopage des polymères conducteurs est généralement difficile à analyser. Il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation des polymères afin d'éviter leur dégradation [49].

## II.3. Synthèse de la polyaniline :

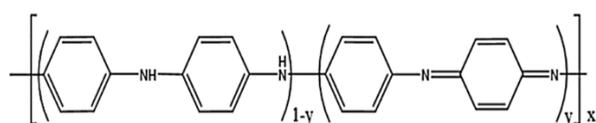
La chimie de la polyaniline est beaucoup plus compliquée que celle des autres polymères conducteurs. Ce matériau peut être préparé à divers états d'oxydation.

### II.3.1. Synthèse chimique :

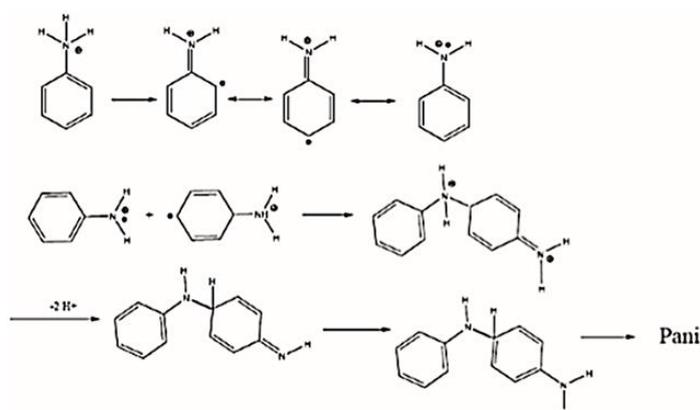
La polyaniline peut être préparée par oxydation chimique ou électrochimique, par polymérisation enzymatique, par polymérisation photochimique ou encore par polymérisation

plasma. Avant de détailler les principales voies de synthèse de la PANI par oxydation chimique, nous allons décrire brièvement des méthodes moins conventionnelles, à savoir la polymérisation enzymatique et la polymérisation photochimique. La polymérisation enzymatique présente l'avantage d'être réalisée dans des conditions plus douces que la polymérisation chimique. La peroxydase de raifort (HRP) et la peroxydase de soja (SBP) sont les enzymes oxydoréductase susceptibles d'oxyder les amines aromatiques en présence de peroxyde d'hydrogène [50,51]. En polymérisation enzymatique, la vitesse d'oxydation dépend principalement de la quantité et de l'activité de l'enzyme [52]. La polymérisation enzymatique n'étant pas auto-catalytique [53], elle permet d'éviter l'agrégation des particules qui a lieu au cours de la période d'auto-accélération lors de la préparation de colloïdes de PANI par voie chimique [54]. De plus, la polymérisation enzymatique ne générant aucun sous-produit, le milieu réactionnel n'est pas contaminé par des sels [55,56].

Le dépôt de la polyaniline par polymérisation photochimique de l'aniline a été effectué en utilisant le laser Nd: YAG pour irradier l'électrode d'or plongée dans une solution contenant le monomère. Ce processus est réalisé sous polarisation externe [57]. La morphologie du polymère conducteur dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation : la synthèse effectuée sous irradiation UV conduit à une morphologie globulaire, alors qu'une morphologie fibrillaire est observée lorsque la synthèse est effectuée sous irradiation dans le visible [58,59].



**Figure II.1 :** Formule générale du polymère PANI [60].



**Figure II.2 :** Mécanisme de polymérisation oxydative de la polyaniline.

### II.3.2. Synthèse électrochimique :

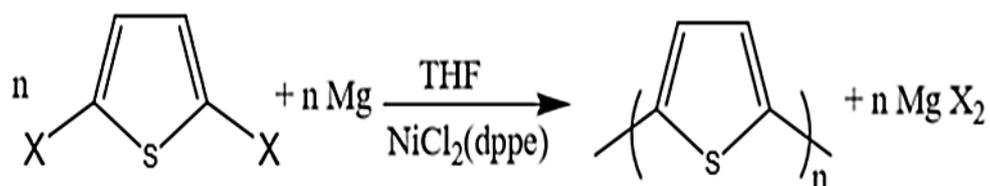
L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur différents matériaux : platine, fer, cuivre, zinc, plomb... etc. à courant constant et à température ambiante.

### II.4. Synthèse du polythiophène :

Il existe différents voies de polymérisations chimiques et électrochimiques pour le polythiophène, étudiées et optimisées depuis une vingtaine d'années.

#### II.4.a) Polymérisation chimique :

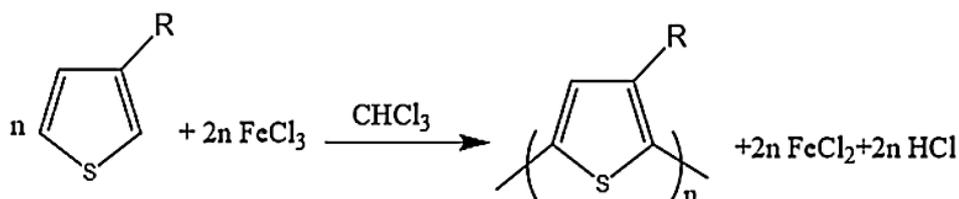
Les premières publications de synthèses chimiques du polythiophène datent du début des années 80 [61], Le principe de la synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (d'iodé, ou dibromé) en présence de magnésium et catalysé par un métal de transition.



**Figure 03 :** Synthèse du polythiophène ; où : X=Cl, Br. ; dppe =1,3 bis (diphenylphosphino) éthane.

La réaction se passe sous atmosphère inerte dans un solvant anhydre, les rendements peuvent atteindre 90 % lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S.cm<sup>-1</sup> lorsqu'ils sont dopés.

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) [62]. Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80 % [63].



**Figure II.4 :** Polymérisation du polythiophène

La réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant tel que le tétrachloréthane, le chloroforme ou le dichlorométhane [64]. D'autres méthodes chimiques de polymérisations telles que l'oxydation par le  $\text{CuClO}_4$ . En milieu organique [65] ou encore par l'AsFs en phase gazeuse [67].

#### II.4.b) Polymérisation électrochimique :

Les méthodes électrochimiques de synthèse des sont très utilisées [68]. Elles permettent une grande précision de contrôle de réaction et donc, des propriétés des polymères obtenue.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques [69].

#### II.5. Synthèse du polypyrrole :

Le polypyrrole est un polymère conducteur. À l'état dopé, dont les propriétés électronique sont les plus stables en présence d'air. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre.

##### II.5. a) Synthèse chimique :

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [70]. Ces synthèses consistent à polymériser le polypyrrole en solution dans différents solvants : eau, benzène, éthanol [71], méthanol [72], acide sulfonique [73], en y ajoutant un agent oxydant ( $\text{FeCl}_3$ ) [74], persulfate d'ammonium [75],  $\text{H}_2\text{O}_2$  [76],  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  ... etc.). Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole se polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électro-neutralité étant assurée par la présence d'un anion [75].

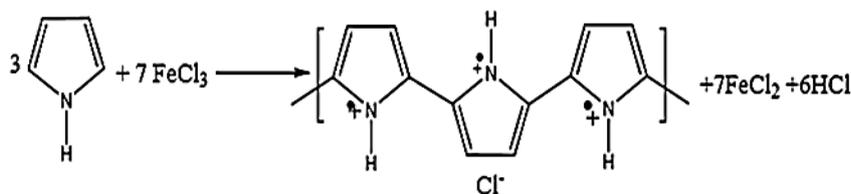
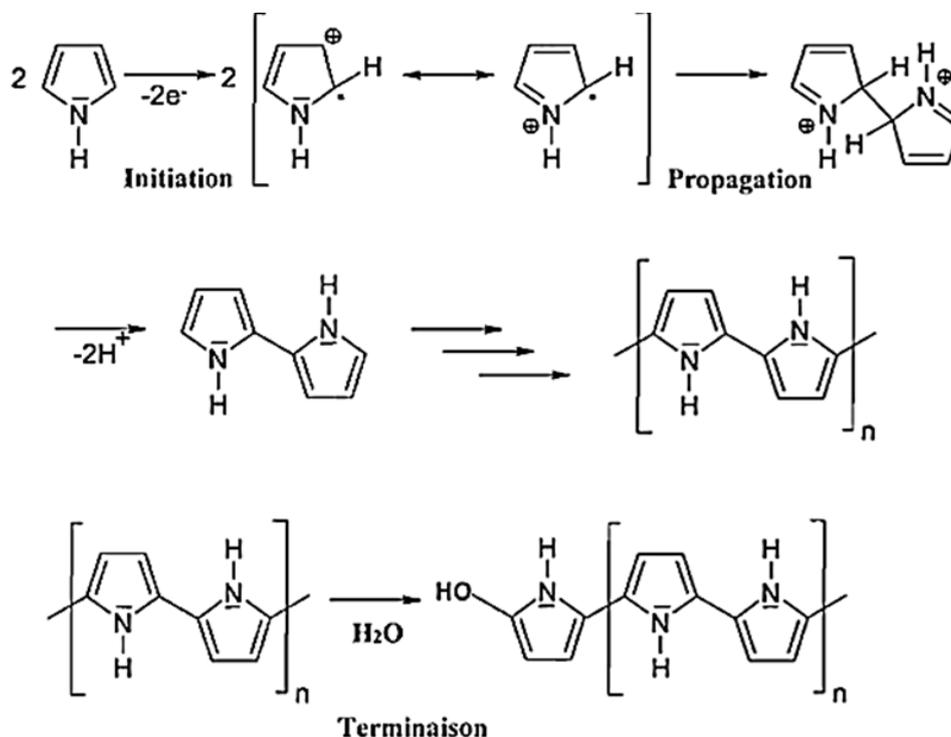


Figure II.5 : Polymérisation du polypyrrole

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électron  $\pi$  conjuguée permettant une délocalisation des fonctions d'onde

correspondante et donc, la mobilité des porteurs de charges. Ceux-ci, de type polaron et /ou bipolaron sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs ; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopant (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations réactifs, et de la nature du solvant.

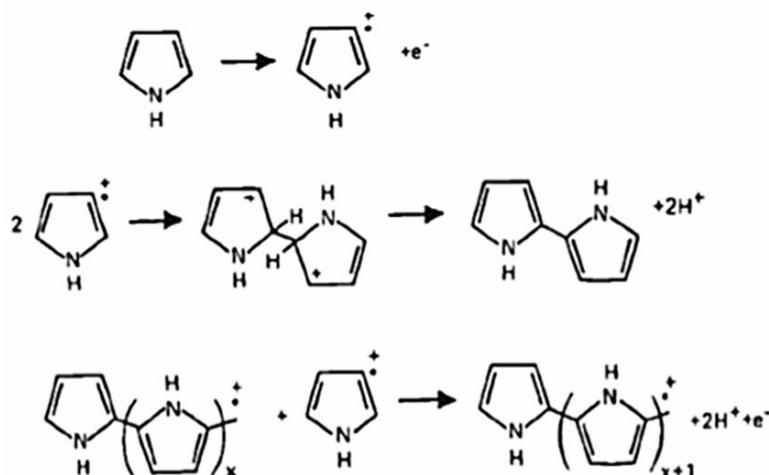


**Figure II.6** : Réaction de polymérisation simplifiée du polypyrrole [76,77].

### II.5. b) Synthèse électrochimique :

La synthèse électrochimique était la principale voie de polymérisation étudiée au départ, car elle permet l'obtention de films minces, mais conducteurs [78], ainsi qu'un, bon contrôle des propriétés des films de PPy synthétisés. Cependant, celui-ci ne peut être obtenu qu'à partir d'une surface conductrice (impossible à obtenir sur une surface non conductrice).

Or, toutes les électrodes ne peuvent pas être utilisées puisque dans le cas des métaux oxydables comme le zinc ou le cuivre, une compétition s'engage entre l'oxydation de l'électrode métallique et celle du pyrrole. Un des avantages de cette voie est la possibilité d'incorporer une grande variété de contre ions à partir de l'électrolyte choisi. Toutefois, même si les solvants organiques engendrent de meilleurs films qu'une polymérisation en milieu aqueux, le prix et l'impact environnement s'avèrent être régulièrement des freins à leurs utilisations.



**Figure II.7 :** Mécanisme de synthèse du polypyrrole par voie électrochimique .

### II.6. Applications des polymères conducteurs :

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux. À l'état non-dopé par exemple, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans différents dispositifs en électronique et en optoélectronique. Les applications principales des polymères organiques peuvent être classées selon leurs états d'oxydation, comme suit :

Applications à l'état conducteur (dopé)	Applications utilisant le processus de dopage/dé-dopage	Applications à l'état non dopé
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique plastique (électrodes et circuits)</li> <li>- Adhésif conducteur</li> <li>- Blindage électromagnétique</li> <li>- Revêtement antistatique</li> <li>- Peinture conductrice</li> <li>- Revêtement anticorrosion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dispositifs électrochromes</li> <li>- Capteurs chimiques</li> <li>- Capteurs biochimiques</li> <li>- Capteurs thermiques</li> <li>- Batteries rechargeables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)</li> <li>- Dispositifs d'affichage (OLED)</li> <li>- Laser polymère</li> <li>- Isolation de câbles à haute tension</li> <li>- Revêtement anticorrosion</li> </ul>

**Tableau 01 :** Quelques applications des polymères conducteurs [79].

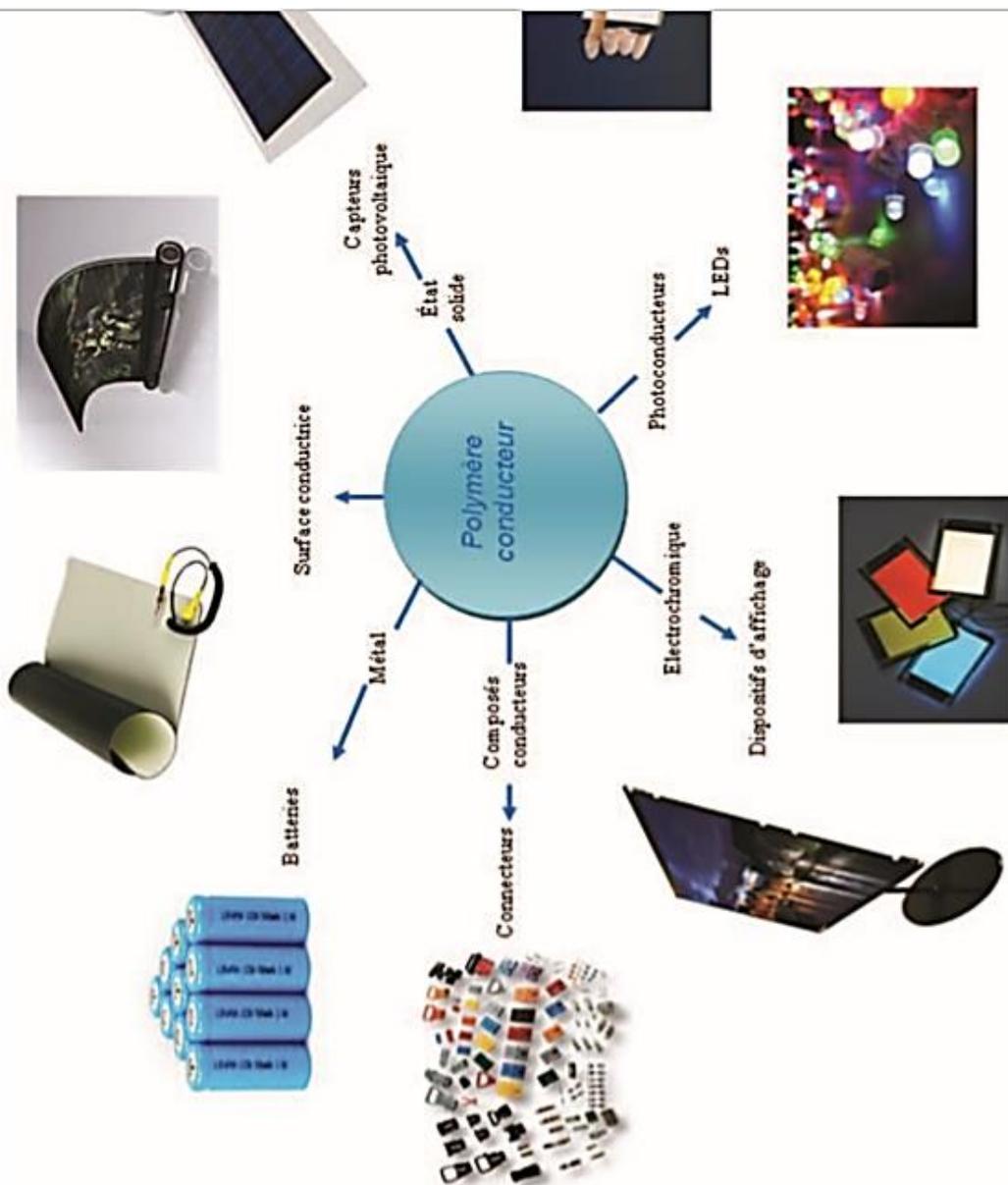


Figure II.5 : Quelques exemples d'applications des polymères conducteurs [80].

### Conclusion :

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques, quoique, la voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions douces. Néanmoins, certains polymères sont accessibles seulement par voie chimique.

## Introduction

Les propriétés structurales et microstructurales des matériaux, que ce soit sous forme de poudre, échantillons massifs ou de couches minces, peuvent être caractérisées par plusieurs techniques structurales, optiques et électriques [81,82].

Dans notre travail, nous avons analysé les échantillons par la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption en infrarouge (FTIR), la spectroscopie UV-visible et la mesure de la conductivité électrique. Le présent chapitre est consacré aux notions de base relatives à ces techniques.

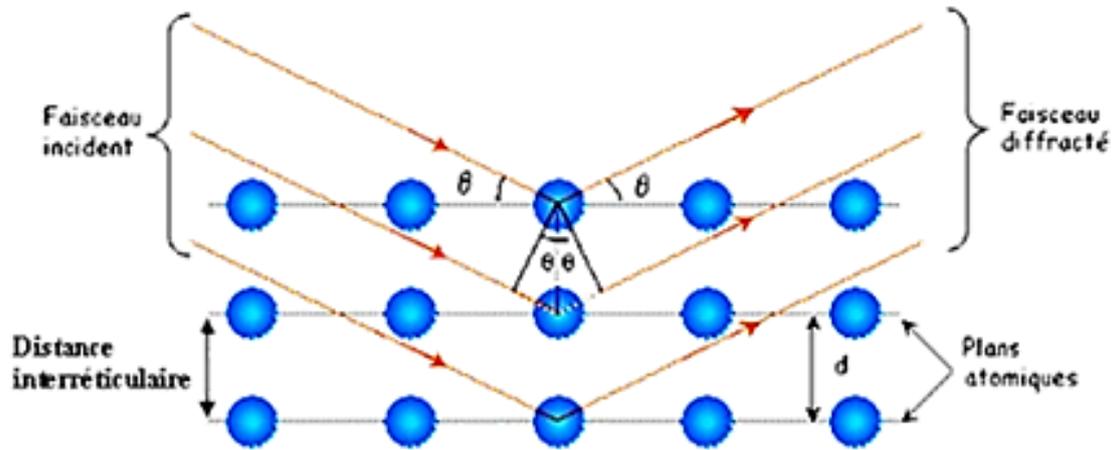
### III.1. Caractérisations par la diffraction RX :

#### III.1.a) Définition :

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La diffraction des rayons X nous permet donc, d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée.

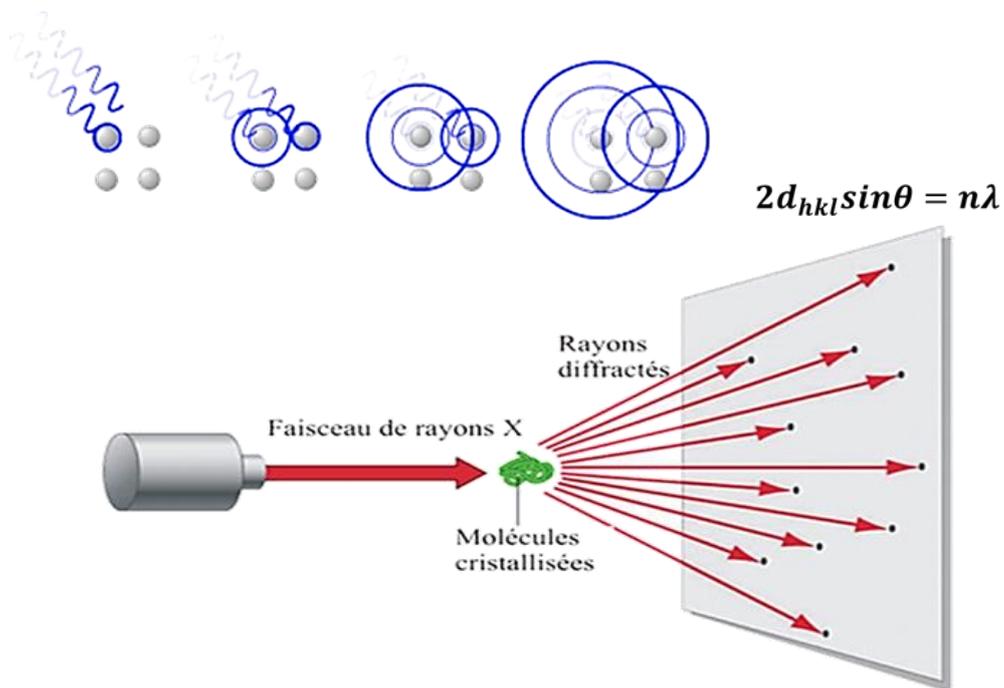
#### III.1.b) Principe :

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau [71] ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme» [72].



**Figure III.1 :** Diffraction des rayons X.

Lorsque l'on bombarde un cristal avec un rayonnement dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique, il se produit un phénomène de diffraction.



**Figure III.2 :** Diffraction des rayons X par une poudre.

Où :  $d$  est la distance interréticulaire séparant deux plans de même famille  $(hkl)$ .

$n$  : l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X [83].

### III.1.c) Applications de la DRX dans le polymère :

Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. Ainsi il existe une forte corrélation entre le degré de cristallinité des polymères conducteurs et leurs conductivités électriques, plus le degré de cristallinité est élevé, plus élevé sont leurs conductivités [84].

L'analyse structurale des poudres a été réalisée sur un diffractomètre de marque min-Flex 600, équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  de longueur d'onde  $\lambda=1.5406$  Å. Cette technique nous permet de déterminer la structure cristalline et les paramètres cristallographiques. Le porte-échantillon utilisé est adapté à des échantillons en poudre. L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée dans une plage comprise entre 3 et 70° avec un pas de 0,04° et une durée de 20s par point d'acquisition [85].



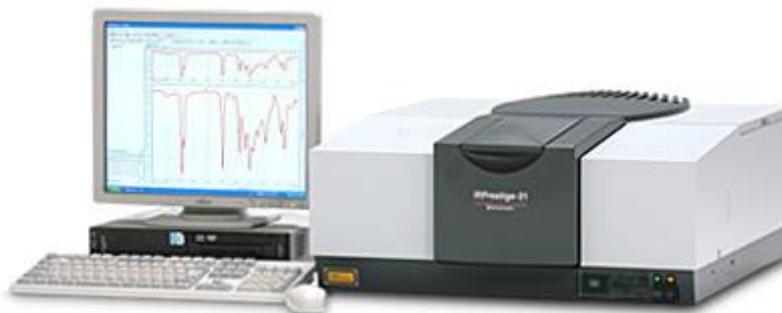
**Figure III.3 :** Diffractomètre RX de marque min-Flex 600 [85].

### III.2 Spectroscopie d'absorption en infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

#### III.2.a) Définition :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation des matériaux analysés. Sous l'effet des rayonnements IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative [86].

Les spectres infrarouges ont été obtenus au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Shimadzu 8400 dans la gamme de nombre d'onde  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été préparé sous forme de pastille en KBr avec un rapport massique (produit /KBr) de l'ordre de 1%. Les spectres ont été obtenus par accumulation de 64 scans à une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  [87].

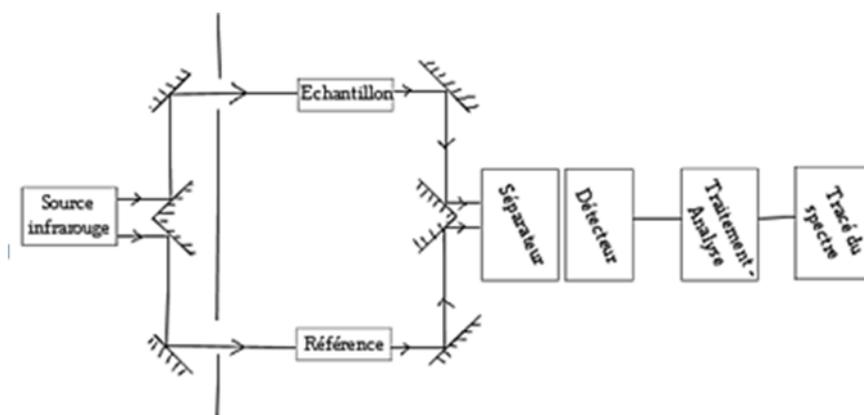


**Figure III.4 :** Spectromètre FTIR de marque Shimadzu -8400.[88]

### III.2.b) principe :

Quel que soit l'état (solide, liquide ou gazeux), les atomes d'une molécule ont une certaine mobilité les uns par rapport aux autres : ils sont dotés de mouvements de vibrations qui modifient légèrement et périodiquement la longueur et l'orientation des liaisons [89]. Il existe différents type de déformation des liaisons. Par exemple, pour les molécules possédantes minimum 3 atomes, voici les principaux mouvements :

- Étirement symétrique : les deux atomes « extérieurs » s'éloignent et se rapprochent simultanément de l'atome central.
- Étirement asymétrique : quand l'un des atomes « extérieurs » se rapproche, l'autre s'éloigne de l'atome central.
- Cisaillement : les atomes « extérieurs » se rapprochent et s'éloignent l'un de l'autre dans le plan de la molécule.
- Torsion : un des atomes « extérieurs » se déplace d'avant en arrière du plan des molécules, tandis que l'autre effectue le chemin inverse.



**Figure III.5 :** Schéma fonctionnement d'un infrarouge classique.

Les molécules organiques peuvent absorber des rayonnements infrarouges qui modifient l'état de vibration de leurs liaisons. La longueur d'onde de l'absorption de ces rayonnements dépend principalement de la nature des atomes liés, de la nature de la déformation et du type de liaison (simple, double ou triple), mais aussi des liaisons voisines et du solvant utilisé [90].

La loi de Beer-Lambert est toujours valable dans la région des infrarouges, cette méthode est donc, également quantitative [91,92].

### III.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible :

#### III.3. a) Définition :

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

#### III.3.b) Principe :

Un spectre UV-visible est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales d'énergie plus élevées. Elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité monte vers une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé. Il est essentiel que la fréquence  $\nu$  de la radiation absorbée correspondante à la différence

énergétique  $\Delta E = h\nu$  entre les deux orbitales concernées [9 3] ou  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,6310^{-34}$  Js). L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmise, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp (-K.L.C) \quad (\text{III.1})$$

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

$I_0$  : intensité de la lumière incidente

$C$  : concentration molaire de la solution en mol/dm<sup>3</sup>

$K$  : coefficient d'absorption

$L$  : épaisseur

A partir de cette loi, on distingue deux grandeurs caractéristiques :

- La transmission :

$$T = I_0/I \text{ (exprimée en pourcentage)} \quad (\text{III.2})$$

- L'absorbance:

$$A = \log (I_0/I) = \zeta.L.C \quad (\text{III.3})$$

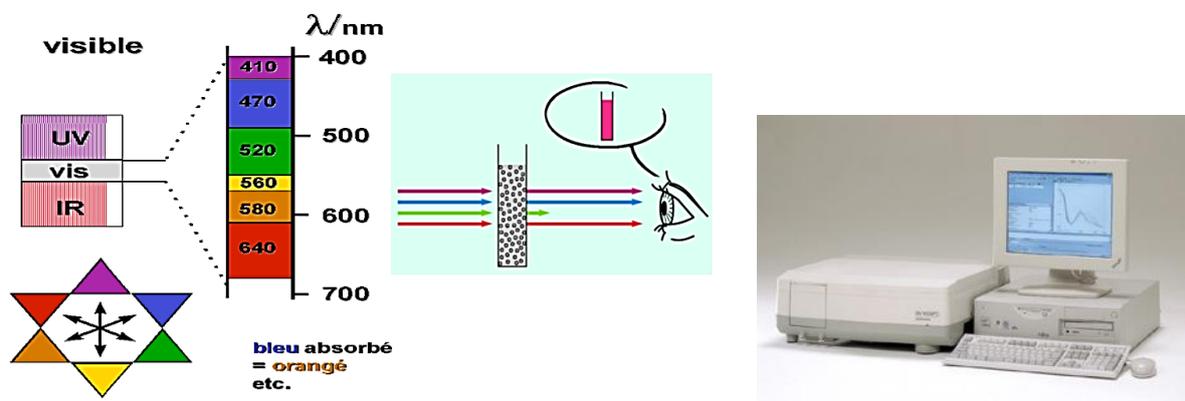


Figure III.6 : Spectre UV-visible. Spectromètre UV-1650[94].

### III.4. Mesures électriques :

Les mesures de la conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu : on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue et un ampèremètre afin de mesurer le courant résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel  $\Delta V$  répondra par un courant d'électrons ( $I$ ) vérifiant :

$$\Delta V = R \times I \text{ (loi d'Ohm)} \quad (\text{III.4})$$

La valeur de la résistance  $R$  mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par :

$$\rho = 1/\sigma = V/I \times S/L \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)} \quad (\text{III.5})$$

La résistivité ( $\rho$ ) et  $L, S$  (en cm et  $\text{cm}^2$ ) sont déterminés par la configuration de la mesure.

Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (qui doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré), la contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer des courants de fuites) et la qualité des contacts électriques (afin de ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon) [95].

La variation de la conductivité électrique en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kBT} \quad (\text{III.6})$$

On peut calculer l'énergie d'activation thermique en utilisant l'expression suivante :

$$E_a \text{ (meV)} = -0.1984 \times (\text{la pente}) \quad (\text{III.7})$$



**Figure III.7 :** La cellule utilisée pour les mesures électriques.

Dans notre travail, les mesures électriques en alternatif ont été effectuées à l'aide d'un dispositif de mesure de marque GW-Instek 821-LCR-Meter (Fig. 07). Afin d'étudier le comportement semi-conducteur des échantillons, nous avons effectué des mesures en fonction de la température à fréquence fixe. Les échantillons étaient préparés sous forme cylindrique (pastilles), avec une épaisseur inférieure à 1 mm [96].



**Figure 08:** GW-Instek 821-LCR-Meter.[96]

## Partie 01 : Partie expérimentale

### Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre les démarches expérimentales qu'on a suivies pour réaliser au cours de notre travail. Ainsi, le présent chapitre porte sur la synthèse des polymères conducteurs (PANI, PTH et PPY)

### IV.1. Synthèse de la polyaniline :

#### IV.1.1 Produits utilisés:

Aniline	Persulfate d'ammonium	Acide chlorhydrique
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formule : <math>C_6H_5NH_2</math></li> <li>- Masse molaire : 93,13 g/mole</li> <li>- Pureté : <math>\geq 99\%</math></li> <li>- Point de fusion : <math>-6\_ -5^\circ C</math></li> <li>- Point d'ébullition : <math>70\_ 71^\circ C</math></li> <li>- Densité : <math>d = 1,022</math></li> <li>- Marque : PANREAC</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formule : <math>(NH_4)_2S_2O_8</math>.</li> <li>- Masse molaire : 228,2 g/mole</li> <li>- Pureté : 100 %</li> <li>- Marque : Riedel-de Haen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formule : HCl</li> <li>- Masse molaire : 36,46 g/mole.</li> <li>- Pureté : 35 %</li> <li>- Densité : <math>d = 1,18</math></li> <li>- Marque : ORGANICS</li> </ul>

**Tableaux 01 :** Les différents produits utilisés dans la synthèse de la polyaniline.

#### IV.1.2 Matériel utilisé :

- Ballon
- Agitateur magnétique
- Réfrigérateur ou bien la glace
- Becher
- Thermomètre
- Cristalliseur
- Ampoule à brome
- Fiole de 100 ml

### IV.1.3 Mode opératoire :

Dans une fiole de 100 ml, on prépare une solution de persulfate d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  dans une solution HCl (pH =1), déjà préparée. On réalise le montage réactionnel schématisé sur la figure 02 puis on verse la solution préparée d'agent dopant dans l'ampoule à brome.

Dans un ballon tri-cols, on prépare une solution de 1.86ml d'aniline dans 50 ml d'HCl de concentration 0.1 M, puis. On refroidit le contenu du ballon avec la glace jusqu'à atteindre la température de synthèse ( $\leq 5^\circ\text{C}$ ). 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 100 tr/min pendant 1 h. 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 (600ml), filtré sous vide, puis séché dans une étuve à  $40^\circ\text{C}$  pendant 22 h.



**Figure 01 :** Montage réactionnel de la synthèse de la polyaniline

**Remarque :** Le lavage successive du produit final permet de préparer la polyaniline dé-dopée.

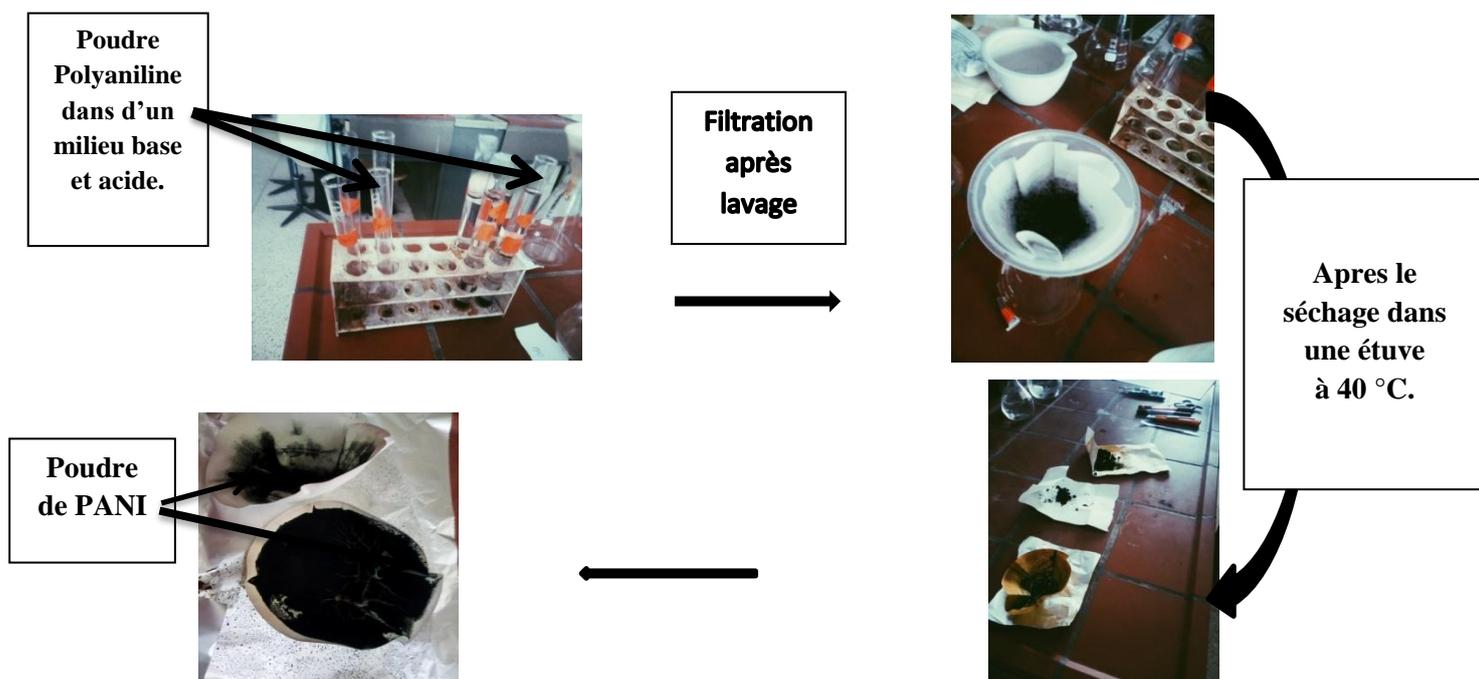


Figure 02 : Etapes pour préparer la polyaniline (PANI).

## IV.2. Synthèse du polypyrrole :

### IV.2.1 Produits utilisés:

Pyrrole	FeCl <sub>3</sub>
-Formule : C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	-Formule : Fe Cl <sub>3</sub>
-Masse molaire: 67,0892 g / mol	-Masse molaire : 162,2 g / mol
- T fusions : -23,4 ° C	-Apparence : cristaux hygroscopiques noirs à bruns.
- T ébullitions : 129,7 ° C	-Hexa hydraté: solide jaune; en solution: marron
-Densité: 0.97	
-Solubilité : Eau 45 g / L (à 25 ° C)	

Tableau 02 : Les différents produits utilisés dans la synthèse du polypyrrole.

Oxydant	Oxydant/monomère	Milieu de la synthèse	T (°C)	Temps de la réaction (h)
(FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O)	2,5	Eau distillée	0 – 5	2

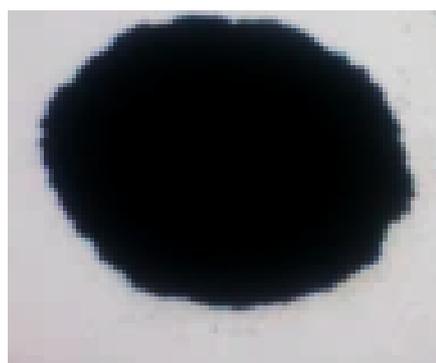
**Tableau 03 :** Paramètres de la synthèse chimique du polypyrrole.

#### IV.2.2 Mode opératoire :

Dans un ballon tri col contenant 40ml d'eau distillée, on verse sous agitation et température constante (5 °C), 1 ml de pyrrole prélevé grâce à une pipette de précision. Après 15 minutes, on ajoute à la solution précédente, une solution de chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) avec un rapport molaire de [FeCl<sub>3</sub>]/ [Pyrrole] = 2,5. Le mélange réactionnel obtenu est maintenu sous agitation modérée pendant. En fin de réaction, on obtient un polymère sous forme d'un précipité noir qui est filtré et lavé plusieurs fois avant d'être séché dans une étuve entre 60 à 70°C pendant huit heures.



**Figure 3:** Montage utilisé pour la synthèse.



**Figure 4 :** Poudre après lavage.

### IV.3. Synthèse du polythiophène :

#### IV.3.1. Produits utilisés :

Thiophène	FeCl <sub>3</sub>	Dichlorométhane
-Formule : C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S -Masse molaire : 84,14 g/mol -Masse volumique : 1,05 g/cm <sup>3</sup> -Point d'ébullition : 84 °C	-Formule : FeCl <sub>3</sub> - Masse molaire : 162,2 g/mol Apparence : cristaux hygroscopiques noirs à bruns. Hexa hydraté: solide jaune; en solution: marron	-Formule brute : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Densité : 1.33 g / cm <sup>3</sup> -Moment dipolaire: 1,14 D -Limites d'explosivité dans l'air: 12-25% vol -Température d'auto-inflammation : 556 ° C

**Tableau 04** : Les différents produits utilisés dans la synthèse du polythiophène.

#### IV.3.2 Mode opératoire :

Dans une fiole de 100 ml, on prépare une solution de 5.64g de FeCl<sub>3</sub> dans une solution de 80 ml de Dichlorométhane, On réalise le montage réactionnel schématisé sur la figure 07 puis on verse la solution préparée d'agent dopant dans l'ampoule à brome.



**Figure 05** : Montage utilisé pour la synthèse.



**Figure 06** : Poudre après lavage.

Dans un ballon tri-cols, on prépare une solution de 2.54 g de thiophène dans 50 ml de dichlorométhane de concentration 0.1 M, puis. On refroidi le contenu du ballon avec la glace jusqu'à atteindre la température de synthèse ( $\leq 5^{\circ}\text{C}$ ). on ajoute goutte à goutte la solution oxydante avec l'ampoule à addition tout en maintenant la température constante par ajout de glace. On laisse la réaction se poursuivre pendant 6 heures dans la glace ( $5^{\circ}\text{C}$ ) sous agitation la couleur de la solution devient noir. Après cela, on a laissé le mélange réactionnel à la température ambiante sous agitation pendant 20 heures.

La réaction est stoppée par l'ajout de 200 ml de dichlorométhane ; celui-ci neutralise l'oxydant en excès et dé-dope partiellement le polymère. La poudre est ensuite filtrée et lavé plusieurs fois au l'eau distillée. Le lavage est estimé suffisant lorsque le filtrat est limpide. Le polythiophène est séché 5 heures à  $50^{\circ}\text{C}$ . Il se présente sous la forme d'une fine poudre de couleur rouge brique (Fig. 05et 06).

## Partie 02 : Résultats et discussions

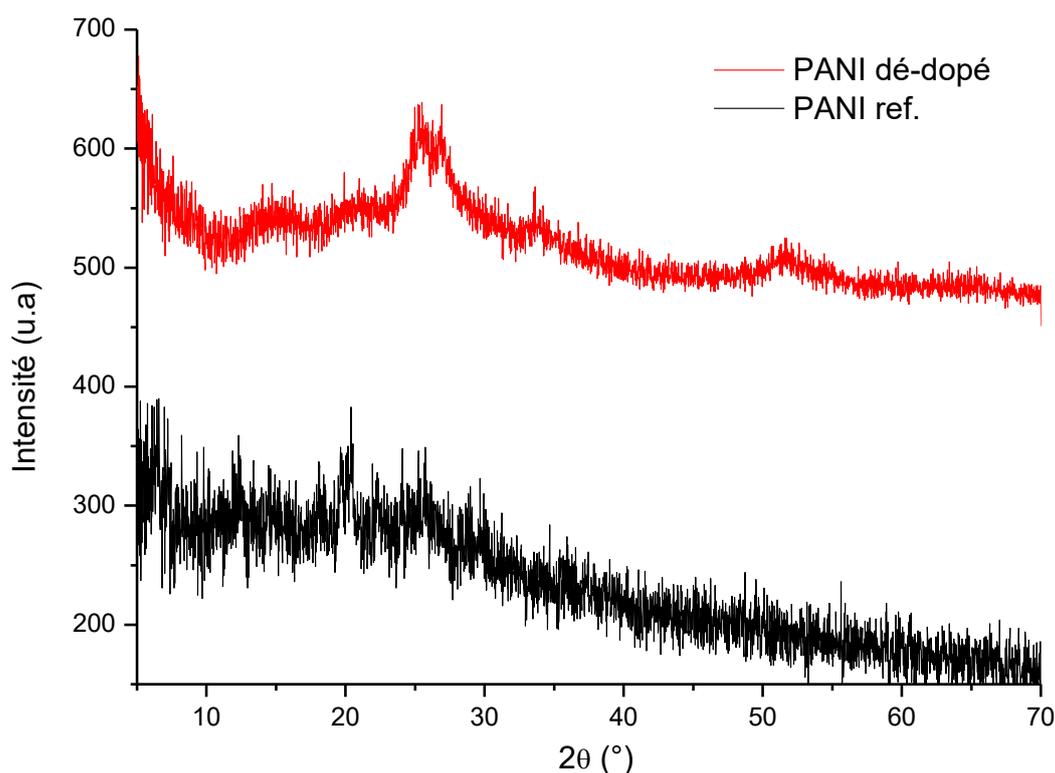
### Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Les échantillons ont été étudiés en utilisant différentes techniques de caractérisation : structurale (DRX, FTIR), optique (UV-visible) et électrique (conductivité électrique).

#### IV.4. Analyse structurale :

##### a) Diffraction des rayons X :

Le diffractogramme X des poudres de la polyaniline : celle obtenue à la fin de la synthèse (PANI ref.) et l'autre obtenue après lavage (PANI-dé-dopé), sont représentés sur la figure suivante (Fig. 8).

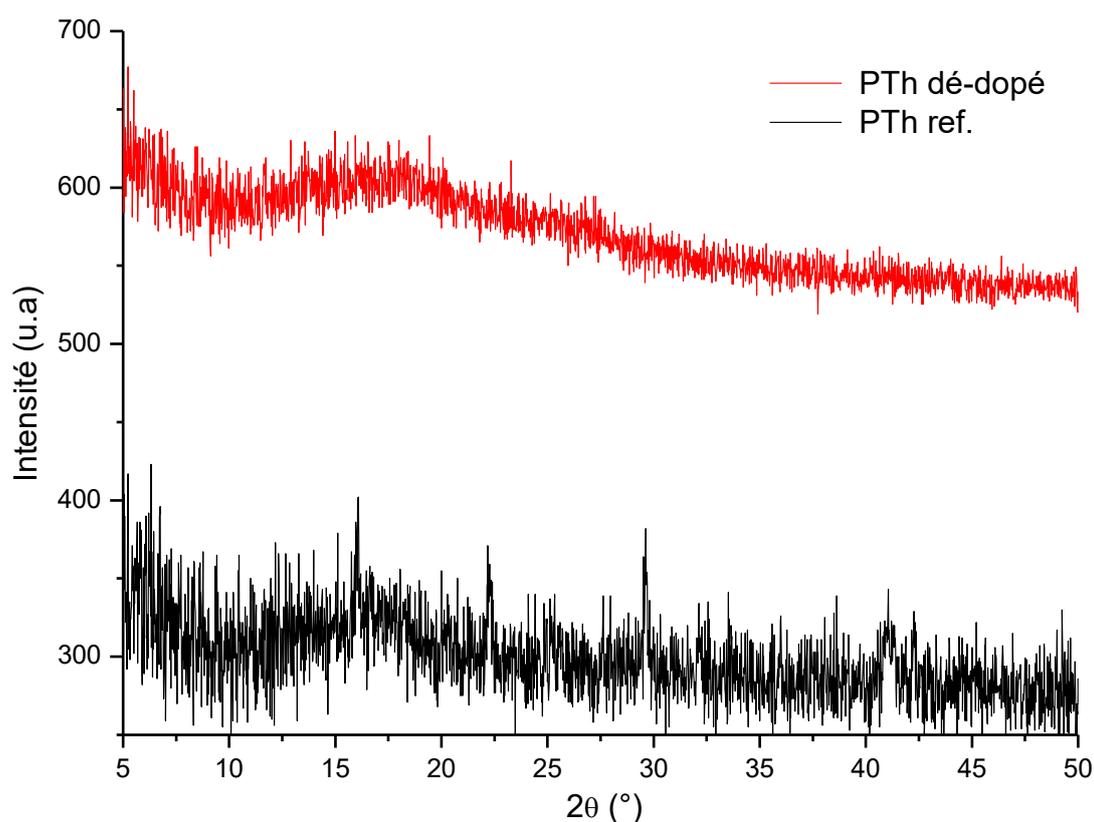


**Figure 7 :** Diffractogramme X des poudres de la polyaniline celle obtenue à la fin de la synthèse (PANI ref.) et l'autre obtenue après lavage (PANI-dé-dopé).

Le spectre présente de la polyaniline après synthèse présente deux bandes centrées à 12.1 °, 25.7 ° et un pic centré à 21.3 °. Ces angles sont caractéristiques de la phase semicristalline de

la polyaniline (phase oxydée). Le spectre de la poudre après lavage présente plusieurs bandes très larges centrées à des angles différents. Ces bandes sont la signature de la phase amorphe de la polyaniline. Cela indique que le lavage permet d'éliminer le dopant et dé-dope la polyaniline.

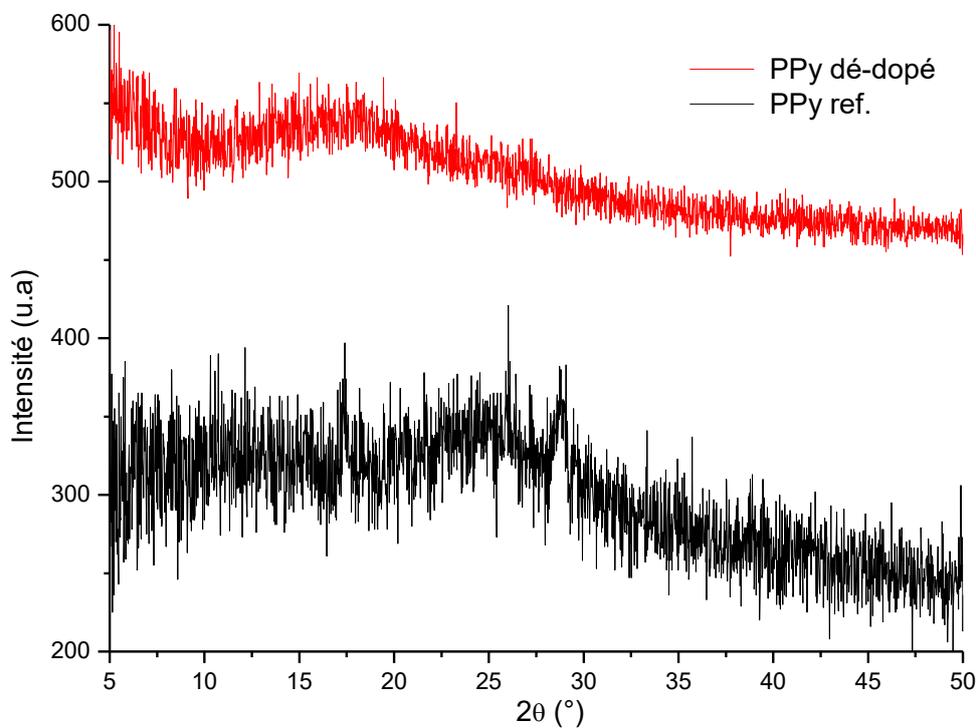
Le diffractogramme X des poudres du polythiophène : celle obtenue à la fin de la synthèse (PTh ref.) et l'autre obtenue après lavage (PTh-dé-dopé), sont représentés sur la figure suivante (Fig. 8).



**Figure 8 :** Diffractogramme X des poudres de la polyaniline celle obtenue à la fin de la synthèse (PPy ref.) et l'autre obtenue après lavage (PPy-dé-dopé).

L'analyse des spectres montre que la phase semicristalline du polythiophène est formée à la fin de la synthèse dans le milieu oxydant. On remarque l'apparition des pics à 16.1 °, 22.2 ° et 41.2 °. Par ailleurs, ces pics disparaissent après lavage ce qui indique la transformation de la structure en une phase amorphe. Cette phase est marquée par la bande centrée autour de 16.3 °

Le diffractogramme X des poudres du polypyrrole : celle obtenue à la fin de la synthèse (PANI ref.) et l'autre obtenue après lavage (PANI-dé-dopé), sont représentés sur la figure suivante (Fig. 10).



**Figure 9 :** Diffractogramme X des poudres de la polyaniline celle obtenue à la fin de la synthèse (PPy ref.) et l'autre obtenue après lavage (PPy-dé-dopé).

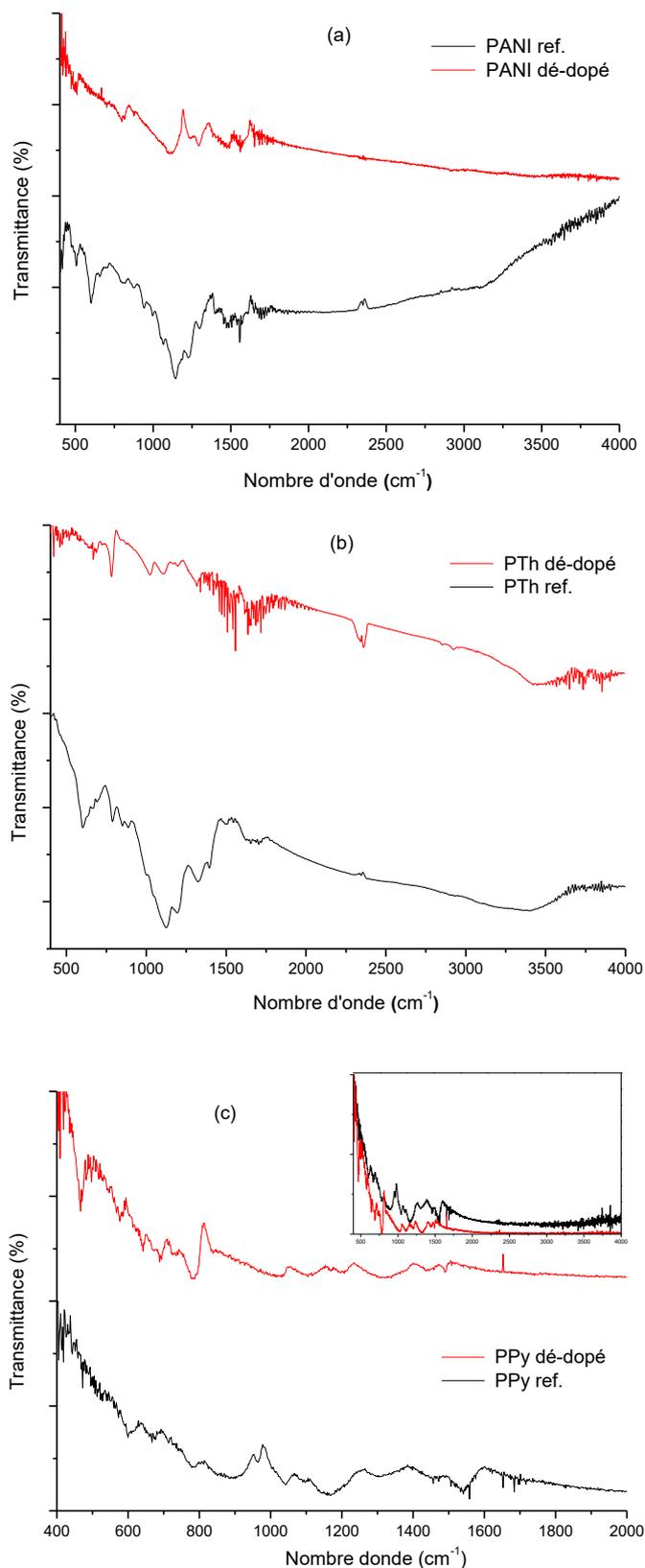
On constate l'apparition des faibles bandes sur le spectre du polypyrrole après synthèse, ce qui indique la formation d'une phase semicristalline dans le milieu oxydant. Après lavage, le spectre de la poudre présente une seule bande très large, ce qui montre que le dé-dopage transforme la structure en une phase amorphe.

L'analyse des produits synthétisés a révélé que la synthèse en milieu oxydant donne lieu à une phase semicristalline. Le dé-dopage de cette phase par le lavage suivi d'un séchage thermique rend la structure amorphe.

### **b) Spectroscopie FTIR :**

La figure 11 montre les spectres de transmission en infrarouge des trois polymères obtenus à la fin de la synthèse dans le milieu oxydant (dopé) et après dé-dopage. Les mesures ont été réalisées sur des pastilles.

Les spectres révèlent la disparition de plusieurs pics après dé-dopage, ce qui marque l'élimination du dopant.

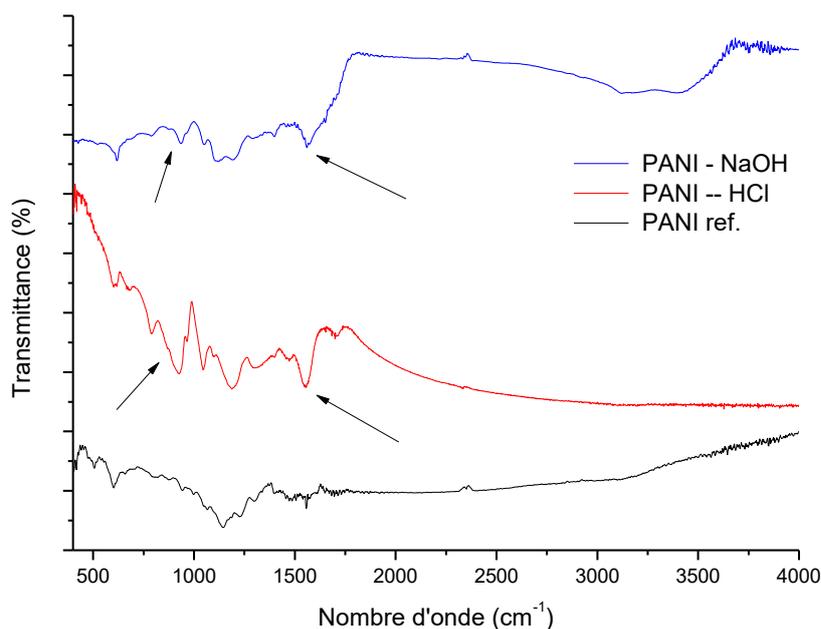


**Figure 10** : Spectres de transmission FTIR des polymères (a) PANI, (b) PTh et (c) PPy dopés (ref.) et dé-dopés.

La bande autour de  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ , associée avec les molécules d'eau disparaît après dé-dopage, ce qui révèle un comportement hygroscopique des poudres dopées.

Après dé-dopage, les pics caractéristiques des polymères deviennent plus résolus suite à l'élimination des bandes large associées avec le dopant.

La figure 11 montre les spectres de transmission en infrarouge de la polyaniline dopée (PANI ref.), re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).

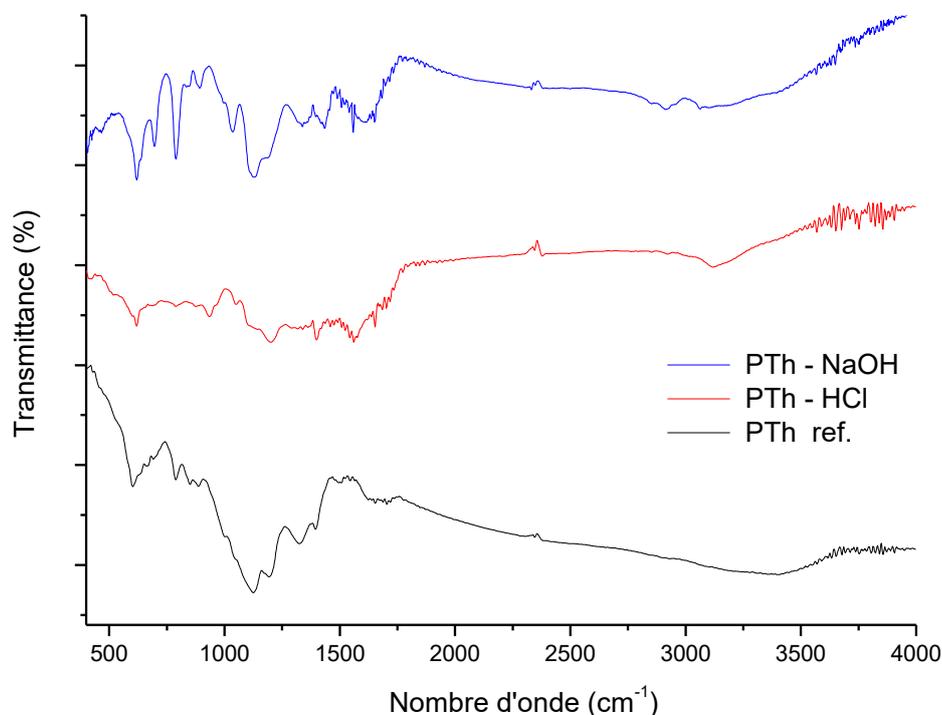


**Figure 11 :** Spectres de transmission FTIR de la polyaniline dopée (PANI ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).

Les spectres présentent les bandes caractéristiques de la polyaniline. Les bandes à  $1585$  et  $1485 \text{ cm}^{-1}$  [78] correspondent aux liaisons  $\text{C}=\text{C}$  des cycles benznoïde et quinoïde. D'autre part, les bandes autour de  $1120$  et  $1291 \text{ cm}^{-1}$ , confirment la protonation de la polyaniline [79] ; ces bandes d'absorption correspondent à la vibration des liaisons  $\text{C}-\text{N}$ .

La bande située à  $1300 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation des liaisons  $\text{N}-\text{H}$  des amines secondaires, Celle qui apparaît vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration formé lors de la protonation de la PANI Cette bande confirme la protonation de l'éméraldine. Le pic d'absorption autour de  $801 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration de la liaison  $\text{C}-\text{H}$ .

La figure 12 montre les spectres de transmission en infrarouge du polythiophène dopée (PTh ref.), re-dopée dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).



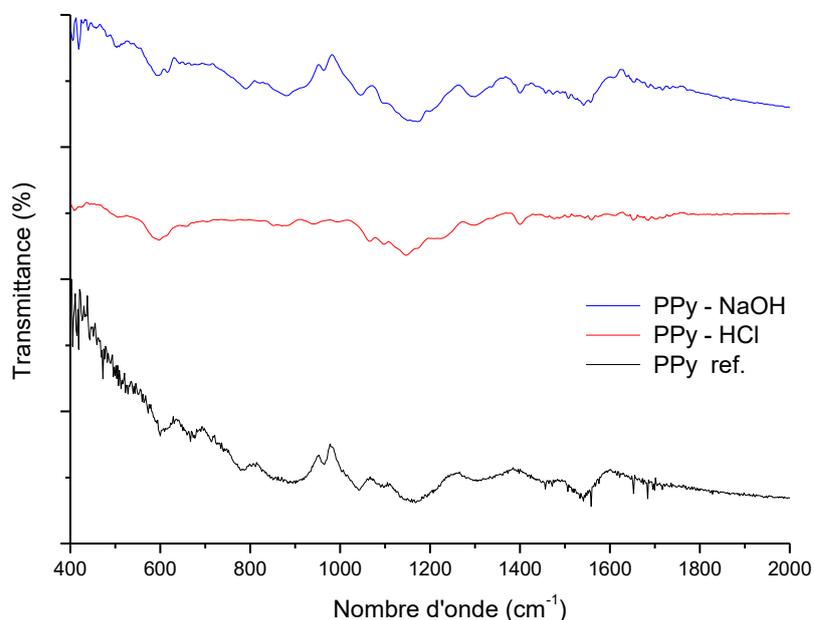
**Figure 12 :** Spectres de transmission FTIR du polythiophène dopée (PTh ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).

Les spectres présentent les bandes caractéristiques du polythiophène conformément à la littérature [80]. On remarque un pic large vers 2965 cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration de la liaison O-H probablement due à des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'échantillon. Nous retrouvons les elongations des liaisons C-H autour de 2367 cm<sup>-1</sup>.

Nous remarquons que tous les échantillons présentent une bande très large au-delà de 3000 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est attribuée aux liaisons OH de l'eau adsorbée. De plus, les pics du polythiophène re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl), sont moins intenses en comparaison avec le produit de départ. Cela peut être dû au dé-dopage partiel pendant la phase du séchage ou bien à une réduction partielle suite au contact avec l'air ambiant. Il semble que le polymère devient moins stable vis-à-vis l'air ambiant.

En revanche, les bandes caractéristiques sont bien résolues dans le cas d'un re-dopage réducteur (PTh-NaOH), ce qui confirme la deuxième hypothèse.

La figure 13 montre les spectres de transmission en infrarouge du polypyrrole dopée (PPy ref.), re-dopée dans un milieu oxydant (PPy-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PPy-NaOH).



**Figure 13 :** Spectres de transmission FTIR du polypyrrole dopée (PPy ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PPy-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PPy-NaOH).

Les spectres FTIR ne présentent pas des pics au-delà de 2000 cm<sup>-1</sup> (même cas que la figure 12), la raison pour laquelle nous avons présenté les spectres dans la gamme 400 – 2000 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres présentent des pics d'absorption caractéristiques du polypyrrole à 1506, 1487, 1309, 1193, 1102 et 791 cm<sup>-1</sup>. Les pics à 1487 et 1309 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'étirement du cycle pyrrole et aux vibrations d'étirement C-N. Le pic à 650 cm<sup>-1</sup> est dû à la vibration hors plan de C-H [81]. Les pics à 791 et 960 cm<sup>-1</sup> sont affectés aux vibrations C-H wagging et la vibration de la liaison C-H hors plan.

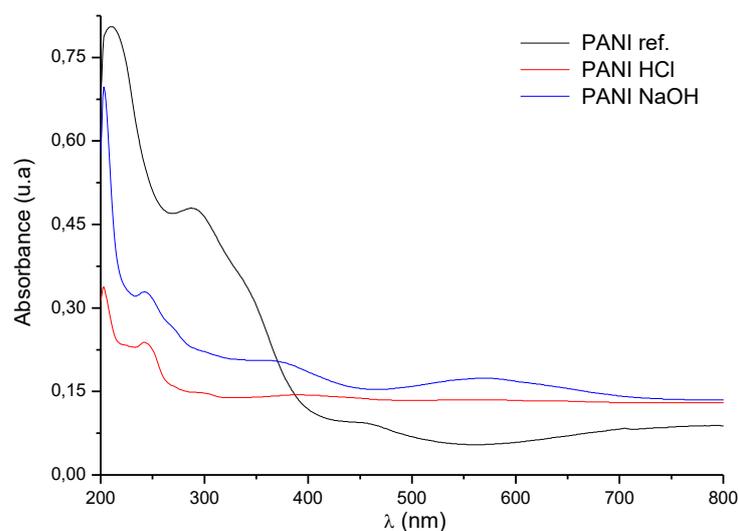
Nous remarquons que les pics après re-dopage dans un milieu oxydant deviennent moins intenses en comparaison avec le produit de départ ou le re-dopage dans un milieu réducteur (PPy-NaOH).

Le polypyrrole présente une forte absorption dans l'infrarouge (poudre noire). Dans ce cas, des mesures en réflexion ATR (Attenuated total reflectance), sont plus convenables et permettent d'atteindre une bonne résolution.

## IV.5. Spectroscopie UV-visible :

### a) Spectres d'absorbance de la polyaniline :

La mesure de l'absorbance dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité optique du matériau. L'absorbance ( $A$ ) étant définie la loi de Beer-Lambert. Les courbes  $A(\lambda)$  ainsi obtenues sont appelées spectres d'absorbance. La figure 15 montre les spectres d'absorbance de la polyaniline dopée (PANI ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).



**Figure 14 :** Spectres d'absorbance de la polyaniline dopée (PANI ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).

Nous remarquons :

Une région d'une faible absorption pour l'ensemble des échantillons est observée sur une large gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 800 nm.

Dans le domaine de l'ultraviolet, les films présentent une forte absorption, ce qui correspond aux transitions électroniques inter-bandes. La variation de l'absorbance dans cette région est généralement exploitée pour la détermination du gap optique en se basant sur la relation de Tauc.

Le spectre d'excitation dans l'UV-visible permet de déterminer ce que nous appelons gap optique. La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de

déterminer la nature de la transition électronique dans les semi-conducteurs polycristallins, en utilisant la représentation de Tauc :

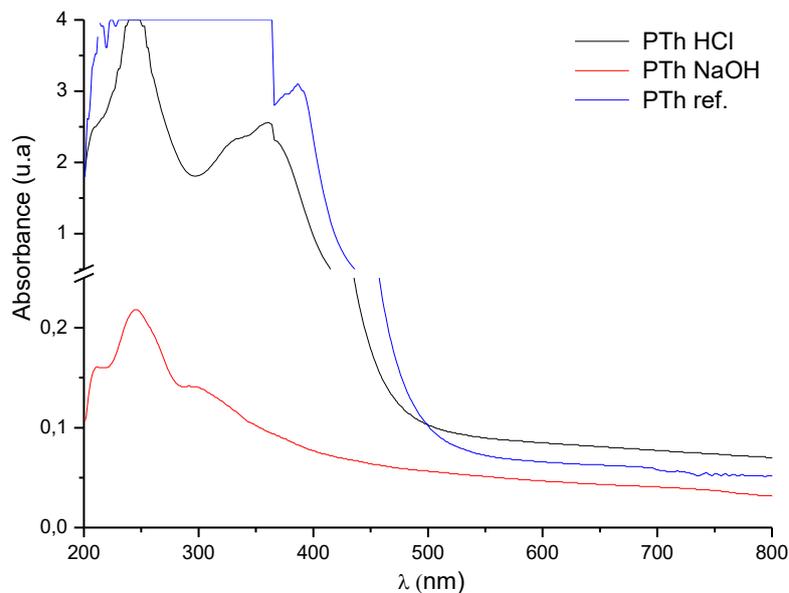
$$(\alpha h\nu) = A.(h\nu - E_g)^n$$

Avec : A est une constante  $\alpha = 1/d \cdot \ln \left( \frac{1-R}{T} \right)$ , R et T étant la réflectivité et la transmittance de l'échantillon, respectivement. L'indice n prend la valeur 1/2 pour une transition direct et 2 pour une transition indirecte. Dans la région de haute transparence, la réflectivité de l'échantillon peut être négligée (R = 0). L'extrapolation de la partie linéaire du tracé de Tauc  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n}$  en fonction de  $h\nu$  vers l'axe des énergies donne la largeur de la bande interdite ( $E_g$  ou gap) pour  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} = 0$ .

Néanmoins, nous n'avons pas pu déterminer la valeur du gap qui se situe dans le proche infrarouge alors que notre appareil de mesure est limité à 1100 nm. Donc, le dopage, re-dopage de la polyaniline avec les conditions expérimentales que nous avons utilisées donne un polymère avec un écart énergétique entre les bandes polaroniques inférieure à 1.5 eV.

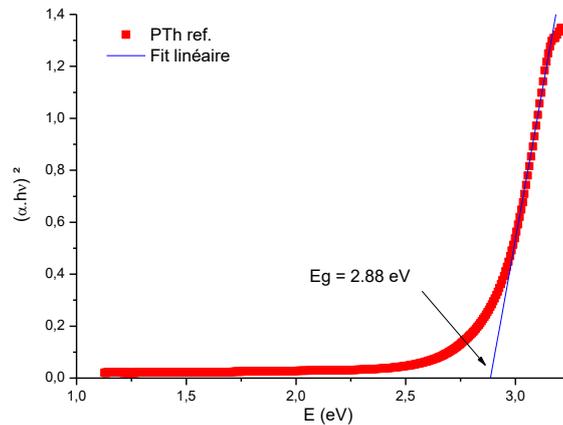
### b) Spectres d'absorbance du polythiophène :

La figure 16 montre les spectres d'absorbance du polythiophène dopé (PTh ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).

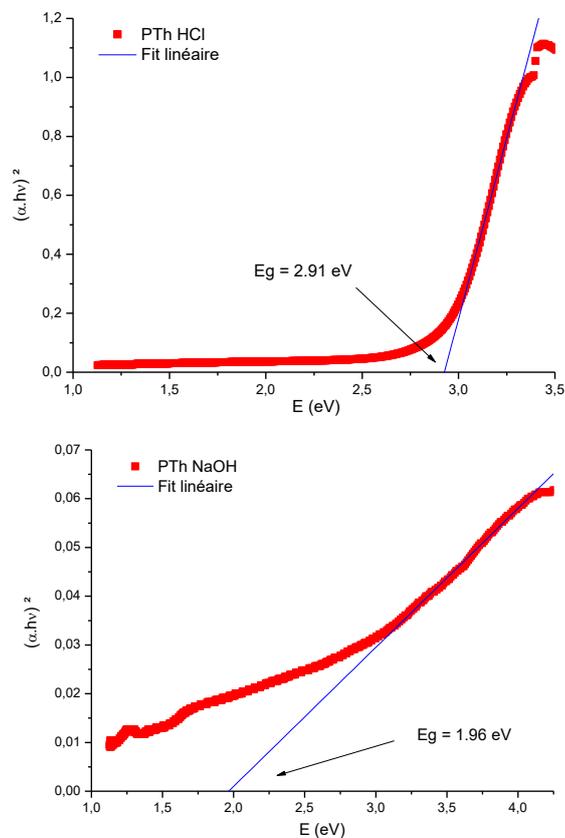


**Figure 15 :** Spectres d'absorbance du polythiophène dopé (PTh ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).

On constate que les échantillons présentent une très faible absorbance au-delà de 500 nm. Dans la gamme entre 200 et 500 nm, les spectres présentent deux bandes d'absorption. Cette région de forte absorption a été utilisée pour déterminer le gap optique des échantillons. Les figures 16 et 17 montrent les tracés de  $Tauc$ , du polythiophène dopé (PTh ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).



**Figure 16 :** Tracé de  $Tauc$  du polythiophène dopé (PTh ref.).



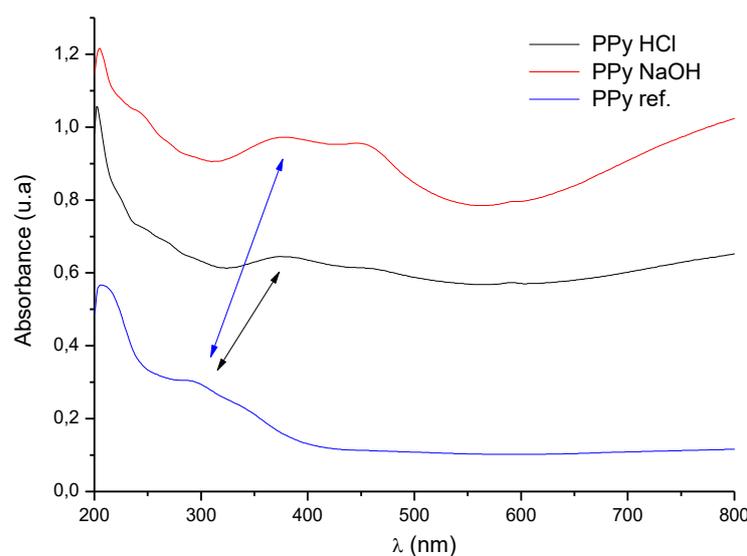
**Figure 17 :** Tracé de  $Tauc$  du polythiophène re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PTh-NaOH).

Nous remarquons que le gap optique varie avec le type et le taux de dopage. Le gap du polythiophène dopé (PTh ref.) est 2.88 eV ; alors que ceux du polythiophène re-dopé dans un milieu oxydant (PTh-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PTh-NaOH) sont 2.91, 1.91 eV, respectivement. Effectivement, le gap optique est presque le même après re-dopage. Le léger désaccord entre les deux valeurs s'explique par le taux de dopage, c'est à dire : la normalité de la solution acide utilisée dans le traitement du polymère.

Par ailleurs, le dopage réducteur réduit significativement le gap optique du matériau (PTh-NaOH).

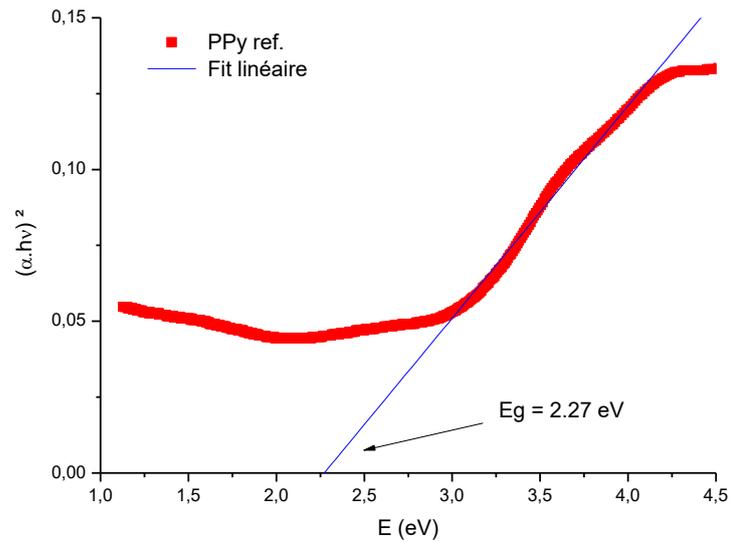
### c) Spectres d'absorbance du polypyrrole :

La figure 18 montre les spectres d'absorbance du polypyrrole dopé (PPy ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PPy-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PPy-NaOH).

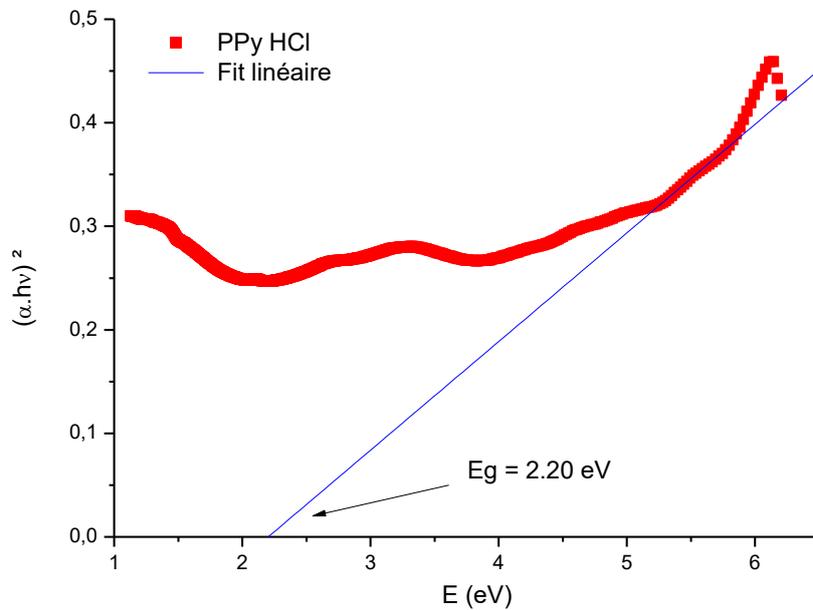


**Figure 18 :** Spectres d'absorbance du polypyrrole dopé (PPy ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PPy-HCl) et re-dopé dans un milieu réducteur (PPy-NaOH).

Le spectre du polypyrrole dopé (PPy ref.) montre une très faible absorbance dans le visible (400 – 800 nm<sup>-1</sup>). En revanche, les spectres du polypyrrole re-dopé présentent un front d'absorption qui s'étale vers le domaine du visible. Les figures 19 et 20 montrent les tracés de Tauc du polythiophène dopé (PPy ref.) et re-dopé dans un milieu oxydant (PPy-HCl).



**Figure 19 :** Tracé de Tauc du polypyrrole dopé (PPy ref.).

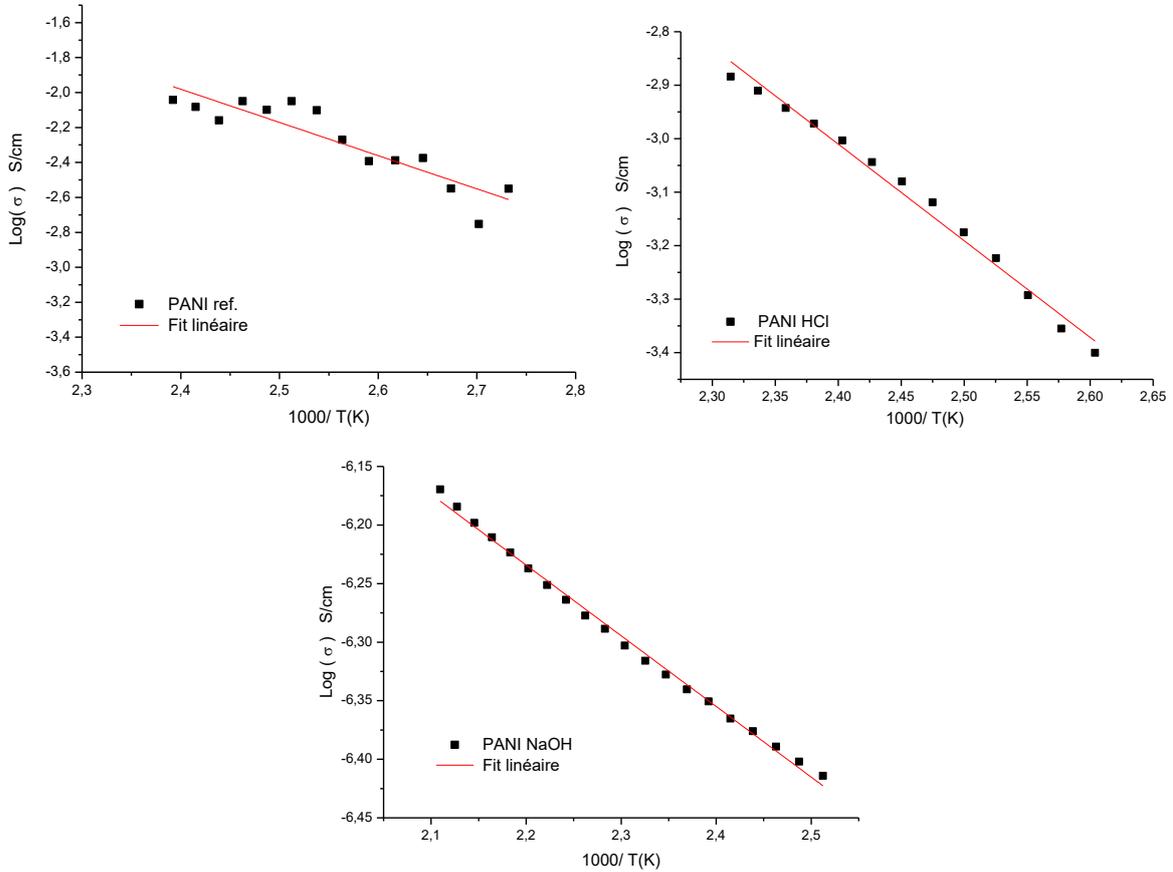


**Figure 20:** Tracé de Tauc du polypyrrole re-dopé dans un milieu oxydant (PPy-HCl).

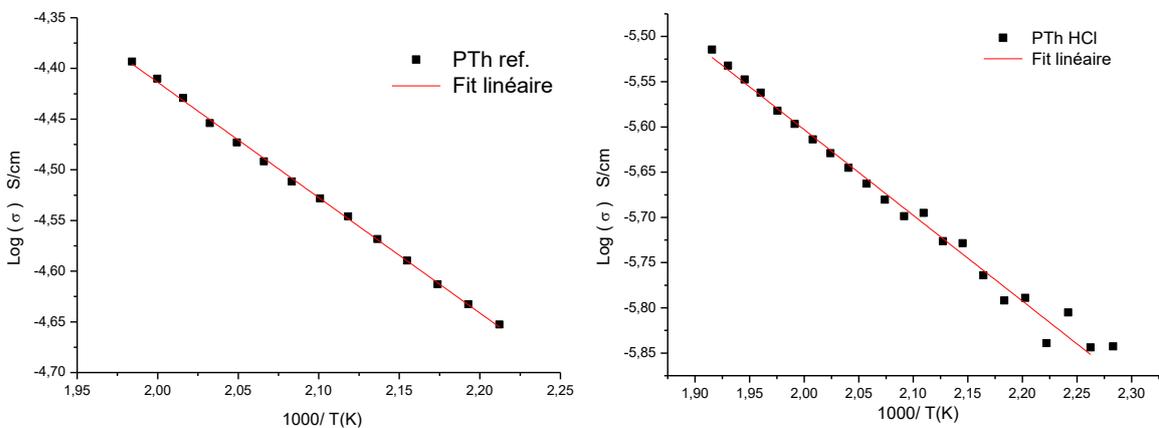
Le gap optique du polypyrrole dopé (PPy ref.) est 2.27 eV et après redopage dans un milieu oxydant (PPy-HCl) il est de 2.20 eV. Ces deux valeurs sont comparables et confirment le comportement observé sur les spectres d'absorbance avec un décalage vers les longueurs d'ondes les plus longues (red-shift). Cependant, nous n'avons pas pu déterminer le gap optique du polypyrrole re-dopé dans milieu réducteur (PPy-NaOH).

IV.6. Mesures électriques :

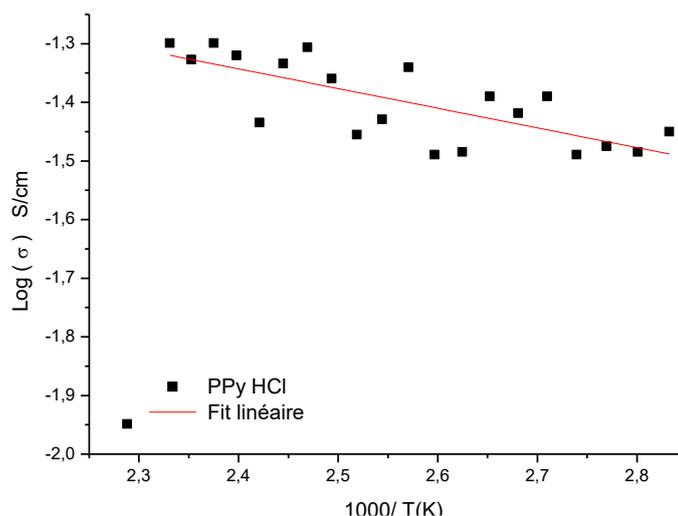
Les figures 21, 22 et 23 montrent l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température. Pour les autres échantillons, les mesures n'ont pas permis d'avoir l'évolution de la conductivité.



**Figure 21 :** Variation de la conductivité en fonction de la température de la polyaniline dopée (PANI ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PANI-HCl) et re-dopée dans un milieu réducteur (PANI-NaOH).



**Figure 22 :** Variation de la conductivité en fonction de la température du polythiophène dopé (PTh ref.) et re-dopée dans un milieu oxydant (PTh-HCl).



**Figure 23 :** Variation de la conductivité en fonction de la température du polypyrrole re-dopé (PPy-HCl).

Nous remarquons que la conductivité électrique augmente avec l’augmentation de la température, ce qui typiquement observé dans les matériaux semi-conducteurs. Cette variation suit la loi d’Arrhenius selon la formule suivante [ ] :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/k_B T} \quad \text{(IV.3)}$$

Où  $E_a$  est l’énergie d’activation thermique. L’ajustement linéaire de la courbe  $\log(\sigma)$  vs.  $1000/T(K)$ , donne une énergie d’activation thermique de l’échantillon. D’autre part, nous remarquons que le polypyrrole présente la conductivité électrique la plus grande en comparaison avec les autres. Le tableau ci-dessous résume les énergies d’activation obtenues pour nos échantillons. La variation de l’énergie d’activation est liée à la protonation ou déprotonation des chaînes polymériques et aux changements de la microstructure du polymère.

Echantillon	PANI ref.	PANI-HCl	PANI-NaOH	PTh ref.	PTh-HCl	PPy-HCl
Conductivité électrique (mS/cm)	2.51	$3.98 \times 10^{-1}$	$3.76 \times 10^{-4}$	$2.23 \times 10^{-2}$	$1.58 \times 10^{-3}$	31
Energie d’activation (meV)	377	358	120	225	187	66

**Tableau 05:** Les valeurs des énergies d’activation (meV).

Nous avons constaté que :

- La polyaniline présente l'énergie d'activation la plus élevée.
- Le re-dopage diminue à la fois l'énergie d'activation thermique et la conductivité électrique du matériau.
- Le polypyrrole présente l'énergie d'activation thermique la plus basse en comparaison avec les autres polymères.
- La conductivité électrique du polymère re-dopé dans un milieu réducteur (NaOH) est plus faible que celle établie par un re-dopage dans un milieu oxydant (PANI-HCl).

## Conclusion generale

---

Dans la présente étude, nous avons préparé trois polymères conducteurs : la polyaniline, le polythiophène et le polypyrrole dans un milieu oxydant. Ensuite, nous avons étudié le dé-dopage et le re-dopage de ces polymères.

- o Nous avons constaté que les processus du dé-dopage et le re-dopage, sont liés à des changements structuraux et un changement dans le degré de la cristallinité.
- o La spectroscopie FTIR a permis d'identifier les bandes caractéristiques de chaque polymère.
- o Le comportement hygroscopique du polymère est lié à son état électronique oxydé ou réduit.
- o Les mesures de la spectroscopie UV-visible ont permis d'étudier les propriétés optiques des échantillons préparés et de déterminer leurs gaps optiques.
- o Les mesures de la conductivité électrique ont montré que le re-dopage diminue à la fois la conductivité électrique et l'énergie d'activation thermique associée.

Le présent travail nécessite des mesures plus performantes comme les mesures d'absorption en infrarouge ATR, des mesures optiques en réflexion.

- [1] L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, H. Tian; *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1714.
- [2] H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 639.
- [3] A.J. Boberts, R.C.T. Slade; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7460. H-e. Wang, Z. Lu, D. Qian, [4] S. Fang, J. Zhang; *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 250.
- [4] L. Benhaddad ; *Les Nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole*, Mémoire de Magister, Université de Béjaia (2007).
- [5] F. Hamidouche ; *Elaboration et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base de (PPT(Cl)/ZEOLITHE/TiO<sub>2</sub>)*, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes (2011).
- [6] K. Vishnuvardhan and al; *Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polymer* (2013).
- [7] Shijun Zheng, Stephen Barlow, Chad Risko, Tiffany L. Kinnibrugh, Viktor N. Khrustalev, Simon C., *Isolation and Crystal Structures of Two Singlet Bis(Triarylamine) Dications with Nonquinoidal Geometries*
- [8] M. Carrega and al. *Matériaux.*, Dunod, Paris (2000).
- [9] J.P. Mercier, E. Marechal, *traité des matériaux, chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation.*, Diffusion Lavoisier Tec et Doc (1992).
- [10] Dai, L., Winkler, B., Dong, L., Tong, L. & Mau, A. W. H. *Conjugated Polymers for Light-Emitting Applications.* *Adv. Mater.* 13, 915–925 (2001).
- [11] Chiang, C. K. et al. *Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene.* *J. Chem. Phys.* 69, 5098–5104 (1978).
- [12] Heeger, A. J. *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials†.* *J. Phys. Chem. B* 105, 8475–8491 (2001).
- [13] Fabien Miomandre & P Audebert. In *Conjugated Polymers* (CRC Press, 2006). at <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420043594.ch18>
- [14] Chandler, G. K. & Pletcher, D. *The electrodeposition of metals onto polypyrrole films from aqueous solution.* *J. Appl. Electrochem.* 16, 62–68 (1986).
- [15] Joelle Rault-Bertholet. *Thèse d'état.*
- [16] Ikehata, S. et al. *Solitons in Polyacetylene: Magnetic Susceptibility.* *Phys. Rev. Lett.* 45, 1123–1126 (1980).
- [17] Burroughes, J. H. et al. *Light-emitting diodes based on conjugated polymers.* *Nature* 347, 539–541 (1990).
- [11] Cleave, V., Yahioğlu, G., Barny, P. L., Friend, R. H. & Tessler, N. *Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs.* *Adv. Mater.* 11, 285–288 (1999).
- [18] Wohlgenannt, M., Tandon, K., Mazumdar, S., Ramasesha, S. & Vardeny, Z. V. *Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in  $\pi$ -conjugated polymers.* *Nature* 409, 494–497 (2001).
- [19] U.A.Sevil, E.Coşkun, O.Güven, *Radiation Physics and Chemistry*, 9445–48 (2014).
- [20] Z. Cui, J. Qi, X. Xu, L. Liu, Y. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*, 205, 142–148 (2013).
- [21] A. Pron, P. Rannou, *Processible*, *Progress in polymer science*, 27,135–190 (2002).

- [22] A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, Volume 125, Issue 1, 4–23 (2001).
- [23] J. Liand al., *Materials Research Bulletin*, 53, 58–64 (2014).
- [24] J. L. Bredas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18, 309–315 (1985).
- [25] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, and M. Salmon, *Physical Review Letters*, 55, 118 (1985).
- [26] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, and G. B. Street, *Physical Review B Condensed Matter*, 30, 1023 (1984).
- [27] E. Rivera–Garcia, Méthode de synthèse et caractérisation de polymères modèles contenant le pyrène en vue d'applications en opto–électronique, Thèse en chimie, Faculté des études supérieures, Université de Montréal, (Juillet 2001).
- [28] M. Oyharçabal, T. Olinga, M. P. Foulc, V. Vigneras, , *Synthetic Metals*, 162, 7–8, 555–62 (2012).
- [29] G. D'Aprano, Étude des effets électroniques et stériques dans les dérivés alkyle et alkyloxy de la polyaniline, Thèse de doctorat, Université de Montréal (1994).
- [29] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 1761, (2007).
- [30] G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane–Maguire Leon, Peter, R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers (Intelligent Polymer Systems)*, Third ed., CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).
- [31] M. Oyharçabal, T., Olinga, M. P., , Foulc, S. Lacomme, E. Gontier, V. Vigneras, *Composites Science and Technology*, 74, 107–112 (2011)
- [32] Yan, M., Rothberg, L. J., Papadimitrakopoulos, F., Galvin, M. E. & Miller, T. M. Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Phys. Rev. Lett.* 73, 744–747 (1994).
- [34] Airoudj Aissam, Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline. Thèse, Université Du Maine (2007).
- [35] Leila Lamiri, Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électroco polymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne), Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas – Setif (2011).
- [36] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1 (1986) 635.
- [37] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, D. Larossi, F. Goldoni, A. Bongini, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 8285.
- [38] Y. Rolin, M. Troupel, D. G. Tuck, J. Périchon, *New J Organomet. Chem.*, 303 (1) (1986) 131.
- [39] G. Zotti, G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 385.
- [40] C. Cecile, M. Mellah, E. Labbé, J. Y. Nédélec, J. Périchon, *New J. Chem.*, 26 (2002) 787.
- [41] P. Damlin, C. Kvarnström, A. Petr, A. Neudeck, L. Dunsch, A. Ivaska, *Macromol.*, 35 (2002) 5789.
- [42] A. A. Syed, M. K. Dinesan, *Review, Talanta* 38(8) (1991) 815.
- [43] M. Zhou, J. Heinze, *J. Phy. Chem., B*, 103 (1999) 8443.
- [44] M. Can, N. Ö. Pekmez, A. Yildiz, *Polymer*, 44 (2003) 2585.
- [45] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 101.

- [46] R. J. Waltman, J. Bargon, *Tetrahedron*. 40 (1984) 3963.
- [47] J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 2869-2873.
- [48] J. L. Sauvajol, D. Chenouni, J. P. Lère-Porte, C. Chorro, B. Moukala, J. Petrisans, *Synth. Met.*, 38 (1990) 1.
- [49] S. Garreau, G. Louarn, S. Lefrant, J. P. Buisson, G. Froyer, *Synth. Met.* 101 (1999) 312.
- [50] M. Lapkowski, A. Pron, *Synth. Met.* 110 (2000) 79.
- [51] Y.-G. Han, T. Kusunose, and T. Sekino, —One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles, *Synth. Met.*, vol. 159, no. 1–2, pp. 123–131, Jan. 2009.
- [52] E. Marie, R. Rothe, M. Antonietti, and K. Landfester, —Synthesis of Polyaniline Particles via Inverse and Direct Miniemulsion, *Macromolecules*, vol. 36, no. 11, pp. 3967–3973, Jun. 2003.
- [53] J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li, W. Mao, and Q. Wu, —Micromorphology and conductive property of the pellets prepared by HCl-doped polyaniline nanofibers, *Synth. Met.*, vol. 145, no. 2–3, pp. 191–194, Sep. 2004.
- [54] J. Huang and R. B. Kaner, —A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 3, pp. 851–855, Jan. 2004.
- [55] X. Zhang, R. Chan-Yu-King, A. Jose, and S. K. Manohar, —Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization, *Synth. Met.*, vol. 145, no. 1, pp. 23–29, Aug. 2004.
- [56] D. Li and R. B. Kaner, —Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 968–975, Jan. 2006.
- [57] Merian Tiphaine, Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac. Thèse, Université du Maine (2009).
- [58] Aggoune Med Salah, Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électro polymérisation de l'aniline. Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla (2009).
- [59] Myriam Bouhadid, Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, Thèse, université de Pau et des pays de l'Adour (2008).
- [60] Picarts Ebastien, A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline. Laboratoire de chimie des actinides du CEA Marcoule30207 Bagnols-sur-Cèze. Fabien MIOMANDRE Département de chimie de l'ENS Cachan 94235.
- [61] Louise Guilloux, Synthèses et études cinétiques de la réaction de polymérisation chimique de l'aniline dans des conditions de mécano-chimie, Rapport de stage, Sciences chimiques de Rennes Composante ENSCR de l'équipe MICDR, (2010).
- [62] Ivana Sed enkova , Elena N. Konyushenk, Jaroslav Stejskal , Miroslava Trchova , Jan Proke, Solid-state oxidation of aniline hydrochloride with various oxidants, Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic.
- [63] Jiaying Huang, James A. Moore, J. Henry Acquaye, and Richard B. Kaner, Mechano chemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline Department of Chemistry and Biochemistry and California Nano Systems Institute, University of California, 90095-1569 (2004).
- [64] Jinqing Kan, Shuling Zhang, Guolin Jing, School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, China (2005); DOI 10.1002/app.22345

- [65] Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, and W. W. Focke, —A study of the mechanism of aniline polymerization, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 27, no. 7, pp. 2385–2396 (1989).
- [66] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, and K. Kossev, —On the mechanism of oxidative polymerization of aniline, *Polymer*, vol. 34, no. 11, pp. 2434–2437, 1993.
- [67] N. Gospodinova, P. Mokreva, and L. Terlemezyan, —Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous medium without added acids, *Polymer*, vol. 34, no. 11, pp. 2438–2439, 1993.
- [68] G. Ćirić-Marjanović, E. N. Konyushenko, M. Trchová, and J. Stejskal, —Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment, *Synth. Met.*, vol. 158, no. 5, pp. 200–211, 2008.
- [69] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, —Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation, *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 108, no. 2, pp. 318–333, 2008.
- [70] J. K i, L. Starovoytova, M. Trchová, E. N. Konyushenko, and J. Stejskal, —NMR Investigation of Aniline Oligomers Produced in the Early Stages of Oxidative Polymerization of Aniline, *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 19, pp. 6666–6673, 2009.
- [71] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N. K. Singha, and D. Khastgir, —Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 1, pp. 57–64, 2008.
- [72] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, —Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties, *Polym. Int.*, vol. 56, no. 7, pp. 919–927, 2007.
- [73] J.-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, —Emulsion polymerization of aniline, *Synth. Met.*, vol. 55, no. 2–3, pp. 1034–1039, Mar. 1993.
- [74] J.-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, —Emulsion polymerization of aniline, *Polymer*, vol. 35, no. 13, pp. 2902–2906, 1994.
- [75] Z. Wei and M. Wan, —Hollow Microspheres of Polyaniline Synthesized with an Aniline Emulsion Template, *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 18, pp. 1314–1317, 2002.
- [76] P. S. Rao, S. Subrahmanya, and D. N. Sathyanarayana, —Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline, *Synth. Met.*, vol. 128, no. 3, pp. 311–316, 2002.
- [77] D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, and Z. Lv, —Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 259, no. 1–3, pp. 179–187, May 2005.
- [78] J. Yang and B. Weng, —Inverse emulsion polymerization for high molecular weight and electrically conducting polyanilines, *Synth. Met.*, vol. 159, no. 21–22, pp. 2249–2252, Nov. 2009.
- [79] L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, H. Tian; *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1714. H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 639.
- [80] A.J. Boberts, R.C.T. Slade; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7460. H-e. Wang, Z. Lu, D. Qian, S. Fang, J. Zhang; *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 250.
- [81] L. Benhaddad ; *Les Nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole ; Mémoire de Magister, Université de Béjaia (2007).*
- [82] F. Hamidouche ; *Elaboration et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base de (PPT(Cl)/ZEOLITHE/TiO<sub>2</sub>) ; Mémoire de Magister, Université de Boumerdes (2011).*

- [84] K. Vishnuvardhan and al; Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/ $Y_2O_3$  Composites; Indian Academy of Sciences; 2006.
- [85] L. Benhaddad, M.C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhloufi, B. Messaoudi and al; Chemical synthesis of hollow sea urchin like nanostructured polypyrrole particles through a core-shell redox mechanism using a  $MnO_2$  powder as oxidizing agent and sacrificial nanostructured template; *Synthetic Metals*, 175, pp.192199, (2013).
- [86] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Techniques de l'ingénieur*, P1080, 10 avril (1996).
- [87] F. Denga and al; Preparation of conductive polypyrrole/ $TiO_2$  nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation (2011).
- [88] B. Jouffrey, M. Karlik ; Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)-Microscope, échantillons et diffraction ; *Techniques de l'ingénieur*, M4134, (2008).
- [89] Manual Service and Instruction; Four probe set-up for measuring the resistivity of very low to highly resistive samples at different temperature; Distributed and Assembled by: SVSLabs Inc. Goleta Av. Suite 121, Saratoga, CA 95070 USA; 2009.
- [90] A. Bahloul ; Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC +  $MnO_2$  comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn- $MnO_2$  ; Thèse, Université Ferhat Abbas-SETIF (2011).
- [91] C. Largeot ; Développement de super-condensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active ; Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France (2009).
- [92] Moniruzzaman, C.K. Das; Preparation and characterization of in situ polymerized nanocomposites based on polyaniline in presence of MWCNTs; *Macromol. Symp.* 298 (2010) 34–42.
- [93] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie ; principes, méthodes et applications*, Ed. Masson, Paris (1983).
- [94] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby; *J. Nanotechnology* 20 (2009) 055610 (7pp).
- [95] L. Menouer, Thèse, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (2011).
- [96] S.M. Sze, *Physics of semiconductors*, 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley et Sons, (1981)

## ملخص

تهدف دراستنا الحالية الى إعداد البوليمرات الموصلات (البولي انيلين و البولي ثيوفان ,البوليبيروول ) كما تتكون دراستنا من دراسة تأثير المنشطات على الخواص البصرية والكهربائية لهذا البوليمر. وأخيرا، فإن العمل الحالي يتناول دراسة قابلية عكس عملية المنشطات (المنشطات وإعادة المنشطات).

في الواقع، فكرة المنشطات مختلفة في البوليمرات الموصلة مقارنة بالأشباه الموصلات غير العضوية. ويتم تفعيل البوليمرات بواسطة العلاج الحمضي (المنشطات من النوع p) أو الأساس (المنشطات من النوع n).

الكلمات الرئيسية : البوليمر , تخدير , خصائص

## Résumé

Notre objectif dans le présent travail est de préparer des polymères conducteurs (Polyaniline, polythiophène et polypyrrole).

Ensuite, l'étude consiste à mettre en évidence l'effet du dopage sur les propriétés optiques et électriques de ces polymères. Le travail porte aussi sur l'étude de la réversibilité du processus de dopage (de-dopage et re-dopage). Effectivement, la notion du dopage est très différente pour les polymères conducteurs en comparaison avec les semi-conducteurs inorganiques.

Le dopage des polymères se fait par le traitement par un acide (dopage de type p) ou une base (dopage de type n).

**Mots clés :** Polymères, dopage, propriétés.

## Summary

Our aim in the present work is to prepare conducting polymers (Polyaniline, polythiophene and polypyrrole).

Then, the study is devoted to show the effect of doping on the optical and electrical properties of these polymers. The work also deals with the study of the reversibility of doping (de-doping and re-doping). Indeed, the notion of doping is very different for conductive polymers in comparison with inorganic semiconductors.

The doping process of the polymers is done by treatment with an acid (p-type doping) or a base (n-type doping).

**Keywords:** Polymers, doping, properties.