

République Algérienne Démocratique Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique  
جامعة ابن خلدون تيارت  
Université Ibn Khaldoun Tiaret



Faculté des sciences de la matière  
كلية علوم المادة  
Département de chimie  
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M<sup>lle</sup> Bensidi aissa Aicha Yasmine

M<sup>lle</sup> Menad Djoher

Pour obtenir le de diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Sujet :

**Synthèse et caractérisation d'un composite hybride**

**« Polymère/TiO<sub>2</sub> »**

**Soutenu le : 29/09/2020**

**Devant le jury :**

M <sup>lle</sup> C. BENHAOUA	Président	MCA	UNIV.Tiaret
Mr B. DAHOU	Examinateur	MCB	UNIV.Tiaret
Mr S. BASSAID	Encadreur	Pr	UNIV.Tiaret
Mr A. DEHBI	Co-encadreur	Pr	UNIV.Tiaret

**Année Universitaire : 2019/2020**



## Résumé

Dans cette étude, nous avons synthétisé un composite hybride, le Polypyrrole/TiO<sub>2</sub> - Hombikat par voie chimique. Comme première étape, nous avons synthétisé le polypyrrole pur par polymérisation radicalaire où le pyrrole est oxydé par un oxydant inorganique, le persulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dans de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M). Dans la deuxième étape, nous avons synthétisé le composite PPy/TiO<sub>2</sub> – Hombikat en ajoutant une quantité de 10% en poids de TiO<sub>2</sub> avec le pyrrole. La réaction de polymérisation a été réalisée dans un ballon tri-col pendant 4h sous agitation à température ambiante. Les matériaux obtenus ont été caractérisés en termes de composition chimique et conductivité électrique en utilisant la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF), la Diffraction des Rayons X (DRX) et les mesures de la conductivité électrique. Les résultats de IR-TF confirment bien la polymérisation du pyrrole et l'incorporation du TiO<sub>2</sub> dans la structure du PPy. Les résultats DRX montrent que la présence du TiO<sub>2</sub> dans le composite contribue à une modification de la structure du PPy totalement amorphe à une structure cristalline bien développée, les mesures électriques indiquent une diminution de la conductivité électrique du composite PPy/TiO<sub>2</sub> 10% par rapport au PPy pur, cette diminution est peut-être due au piégeage des charges présentes dans le polymère par le dioxyde de titane.

**Mots clés :** Polypyrrole, TiO<sub>2</sub>, Composite hybride, Polymérisation chimique, Conductivité électrique.

## Abstract

In this study, we synthesized a hybrid composite, Polypyrrole / TiO<sub>2</sub> - Hombikat chemically. As a first step, we synthesized pure polypyrrole by radical polymerization where pyrrole is oxidized by an inorganic oxidant, ammonium persulfate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in sulfuric acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M). In the second step, we synthesized the PPy / TiO<sub>2</sub> - Hombikat composite by adding an amount of 10% by weight of TiO<sub>2</sub> with the pyrrole. The polymerization reaction was carried out in a three-neck flask for 4 h with stirring at room temperature. The materials obtained were characterized in terms of chemical composition and electrical

conductivity using Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (IR-TF), X-ray Diffraction (XRD) and measurements of electrical conductivity. The results of IR-TF clearly confirm the polymerization of pyrrole and the incorporation of TiO<sub>2</sub> into the structure of PPy. The DRX results show that the presence of TiO<sub>2</sub> in the composite contributes to a change in the structure of the completely amorphous PPy to a well-developed crystalline structure, the electrical measurements indicate a decrease in the electrical conductivity of the PPy / TiO<sub>2</sub> composite 10% compared to the Pure PPy, this decrease is perhaps due to the trapping of the charges present in the polymer by the titanium dioxide.

**Keywords:** Polypyrrole, TiO<sub>2</sub>, Hybrid composite, Chemical polymerization, Electrical conductivity.

## ملخص

في هذه الدراسة ، قمنا بتصنيع مركب هجين ، بوليبيروول ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub> – Hombikat) كيميائياً. كخطوة أولى ، قمنا بتصنيع بولي بيروول نقي عن طريق البلمرة الجذرية حيث يتأكسد البيروول بواسطة مؤكسد غير عضوي ، بيرسلفات الأمونيوم ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) في حمض الكبريتيك (1M) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) في الخطوة الثانية ، قمنا بتركيب مركب (PPy / TiO<sub>2</sub> - Hombikat) بإضافة كمية 10٪ بوزن TiO<sub>2</sub> مع البيروول. تم إجراء تفاعل البلمرة في دورق ثلاثي العنق لمدة 4 ساعات مع التقليب في درجة حرارة الغرفة. تم توصيف المركبات التي تم الحصول عليها من حيث التركيب الكيميائي والتوصيل الكهربائي باستخدام مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (IR-TF) وانحراف الأشعة السينية (XRD) وقياسات الناقلية الكهربائية. تؤكد نتائج IR-TF بوضوح بلمرة البيروول ودمج جزيئات (TiO<sub>2</sub>) في بنية (PPy). تُظهر نتائج DRX أن وجود (TiO<sub>2</sub>) في المركب يساهم في تغيير بنية (PPy) غير المتبلور تمامًا إلى بنية بلورية متطورة ، وتشير القياسات الكهربائية إلى انخفاض في الناقلية الكهربائية لمركب (PPy\_TiO<sub>2</sub> 10٪) مقارنةً بـ (PPy) النقي ، ربما يرجع هذا الانخفاض إلى حبس الشحنات الموجودة في البوليمر بواسطة ثاني أكسيد التيتانيوم.

**الكلمات المفتاحية:** البولي بيروول ، TiO<sub>2</sub> ، المركب الهجين ، البلمرة الكيميائية ، الناقلية الكهربائية

# Remerciements

*Avant tout nous remercions ALLAH Le Tout-Puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à réaliser ce présent travail.*

*Nous souhaitons également remercier nos chers parents pour leurs soutiens et leurs patiences tout au long de nos études. Notre succès demeure de loin le fruit de leurs longues années de sacrifices et d'éducation.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Mr BASSAID. S notre encadreur, qui nous a accordé son soutien, son aide indéfectible et surtout sa patience, ses conseils, et ses remarques objectives.*

*Comme nous adressons le grand remerciement à notre Co-encadreur Mr DEHBI. A pour ses conseils et ses dirigés du début jusqu'à la fin de ce travail.*

*Nous tenons à remercier les membres du jury Mr B. DAHOU et M<sup>ME</sup> C. BENHAOUA Pour avoir accepté de lire et de juger ce mémoire, veuillez trouver ici l'expression de nos vifs remerciements.*

*Nos remerciements vont également à tout le personnel des laboratoires de l'université Ibn Khaldoun.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amies, qui nous ont toujours soutenus et encouragés et pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**Merci à tous et à toutes.**



# Sommaire

Résumé.....	I
Remerciements.....	III
Sommaire.....	IV
Liste des Tableaux .....	VII
Liste des Figures .....	VIII
Liste des Abréviations .....	X
Liste des Symboles.....	XI
Introduction Générale .....	1
Chapitre I Polymères	
I.1 Introduction .....	4
I.2 Introduction aux polymères.....	4
I.2.1 Généralités sur les polymères.....	4
I.2.2 Différentes classes de polymères .....	5
I.2.2.1 Classification selon l'origine .....	5
I.2.2.2 Classification selon l'architecture .....	5
I.2.2.3 Classification Selon la structure chimique.....	6
I.2.2.4 Classification selon le comportement thermique.....	9
I.2.3 Les réactions de polymérisation.....	10
I.2.4 Techniques de polymérisation.....	12
I.3 Les semi-conducteurs organiques.....	13
I.3.1 Généralités sur les matériaux organiques.....	13
I.4 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques .....	14

I.5	Les polymères semi-conducteurs .....	16
I.5.1	Généralités sur les polymères semi-conducteurs .....	16
I.5.2	Structure de bande des polymères semi-conducteurs.....	18
I.5.3	La formation des polymères semi-conducteurs.....	21
I.5.3.1	Polymérisation chimique .....	21
I.5.3.2	Polymérisation électrochimique .....	21
I.5.4	Le dopage des semi-conducteurs organiques.....	22
I.6	Application des polymères semi-conducteurs .....	24
I.6.1	Batteries et piles .....	24
I.6.2	Cellules photovoltaïques .....	24
I.6.3	Les condensateurs .....	24
I.7	Le Polypyrrole.....	25
I.7.1	Généralités sur le polypyrrole .....	25
I.7.2	Synthèse de polypyrrole.....	26
I.8	Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	27
I.8.1	Principales caractéristiques du dioxyde de titane.....	27
I.8.2	Structures cristallines .....	27
I.8.2.1	Phase anatase .....	28
I.8.2.2	Phase rutile.....	28
I.8.2.3	Phase brookite.....	29
	Références bibliographiques.....	31
 Chapitre II Partie expérimentale		
II.1	Introduction.....	36
II.2	Produits de départ .....	36
II.3	Méthodes de synthèse .....	37

II.3.1	Synthèse du polypyrrole pur .....	37
II.3.2	Préparation du composite PPy/10% TiO2 Hombikat UV100.....	38
II.4	Techniques de caractérisation utilisées.....	39
II.4.1	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	39
II.4.2	Diffraction des rayons X .....	41
II.4.3	Les mesures électriques.....	43
	Références bibliographiques.....	45
<b>Chapitre III Résultats et discussion</b>		
III.1	Introduction.....	46
III.2	Mécanisme de polymérisation du pyrrole.....	46
III.3	Spectroscopie IRTF .....	50
III.4	Diffraction des rayons X.....	53
III.5	Mesures électriques.....	55
	Conclusion générale.....	57
	Références bibliographiques.....	59

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Valeur des bandes interdites de certains polymères conjugués [22] .....	20
<b>Tableau II.1.</b> Produits chimiques utilisés.....	36
<b>Tableau II.2.</b> Composition du PPy pur et PPy dopé par le TiO <sub>2</sub> . .....	38
<b>Tableau III.1.</b> Les pics caractéristiques issus du spectre IR des composites PPy/TiO <sub>2</sub> . ...	50
<b>Tableau III.2.</b> Les angles de diffraction $2\theta$ et les plans (hkl) correspondants de la phase TiO <sub>2</sub> -Hombikat [12]. .....	54
<b>Tableau III.3</b> L'énergie d'activation et la conductivité du PPy pur et du composite PPy TiO <sub>2</sub> 10%.....	56

# Liste des Figures

<b>Figure I.1.</b> Schéma d'un enchainement polymère .....	4
<b>Figure I.2.</b> la structure d'un polymère linéaire.....	5
<b>Figure I.3.</b> (a) Polymère ramifié, (b) Polymère en étoile, (c) Polymère dendrimère.....	6
<b>Figure I.4.</b> La structure d'un polymère réticulé. ....	6
<b>Figure I.5.</b> Homopolymère linéaire. ....	7
<b>Figure I.6.</b> Homopolymère branché. ....	7
<b>Figure I.7.</b> Homopolymère étoilé. ....	7
<b>Figure I.8.</b> Copolymère statistique. ....	8
<b>Figure I.9.</b> Copolymère alterné. ....	8
<b>Figure I.10.</b> Copolymère séquencés (à blocs) .....	8
<b>Figure I.11.</b> Copolymère greffé.....	9
<b>Figure I.12.</b> Etape d'amorçage.....	11
<b>Figure I.13.</b> Etape de propagation. ....	11
<b>Figure I.14.</b> Etape de terminaison. ....	12
<b>Figure I.15.</b> Structure moléculaire des matériaux organiques semi-conducteurs a) petite molécule b) polymère.....	13
<b>Figure I.16.</b> (a) Représentation des orbitales et des liaisons $\pi$ et $\sigma$ d'une molécule d'éthylène ( $C_2H_2$ ), (b) Schéma énergétique de la liaison carbone-carbone dans le cas de l'hybridation $sp^2$ . ( $\sigma$ - et $\pi$ -représentent les orbitales moléculaires liantes, $\sigma^+$ et $\pi^+$ les anti-liantes), (c) motif benzène ( $C_6H_6$ ). ....	15
<b>Figure I.17.</b> Structures des polymères semi-conducteurs les plus utilisés [19] .....	18
<b>Figure I.18.</b> Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux $\pi$ ) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE : affinité électronique, PI : potentiel d'ionisation [2]. ....	19
<b>Figure I.19.</b> Dopage des polymères conducteurs.....	22
<b>Figure I.20.</b> Conductivités électroniques de polymères conjugués à divers taux de dopage [2].....	23
<b>Figure I.21.</b> Structure du PPy. ....	26
<b>Figure I.22.</b> Structure de la phase anatase : O en rouge et Ti en vert [55] .....	28

<b>Figure I.23.</b> <i>Structure de la phase rutile : O en rouge et Ti en vert [46]</i> .....	29
<b>Figure I.24.</b> <i>Structure de la phase brookite : O en rouge et Ti en vert [46]</i> .....	30
<b>Figure II.1.</b> <i>Montage utilisé lors de la synthèse des composites PPy et PPy TiO2 10%</i> ....	38
<b>Figure II.2.</b> <i>Schéma représentant les étapes suivies lors de la synthèse du PPy et de composite PPy/TiO2.</i> .....	39
<b>Figure II.3.</b> <i>Principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier</i> .....	41
<b>Figure II.4.</b> <i>Schéma expliquant la loi de Bragg</i> .....	42
<b>Figure II.5.</b> <i>Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.</i> .....	43
<b>Figure II.6.</b> <i>Schéma simplifié pour la mesure de la conductivité électrique.</i> .....	44
<b>Figure III.1.</b> <i>Les structures mésomères du pyrrole.</i> .....	46
<b>Figure III.2.</b> <i>Les sites privilégiés de substitution électrophile et d'oxydation de la molécule du pyrrole.</i> .....	47
<b>Figure III.3.</b> <i>Oxydation du pyrrole.</i> .....	47
<b>Figure III.4.</b> <i>Polymérisation du pyrrole.</i> .....	48
<b>Figure III.5.</b> <i>Mécanisme de la fixation de TiO2 sur le PPy.</i> .....	49
<b>Figure III.6.</b> <i>Spectre IR dans le domaine [800 – 1800 cm<sup>-1</sup>] du Polypyrrole pur</i> .....	51
<b>Figure III.7.</b> <i>Spectre IR dans le domaine [400 – 4000 cm<sup>-1</sup>] du Polypyrrole pur.</i> .....	52
<b>Figure III.8.</b> <i>Spectre IR des composites PPy pur et PPy/TiO2/10%</i> .....	53
<b>Figure III.9.</b> <i>Spectres DRX de TiO<sub>2</sub> – Hombikat, de PPy pur et du composite PPy/10% TiO<sub>2</sub>-Hombikat.</i> .....	54
<b>Figure III.10.</b> <i>Le logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les composites PPy pur et PPy/TiO2 10%</i> .....	56

## Liste des Abréviations

PPy	Polypyrrole
ScO	Semi-conducteur organique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest unoccupied Molecular Orbital
IR-TF	Infra rouge à transformé de Fourier
DRX	Diffraction des rayons X

## Liste des Symboles

$d(hkl)$	Distance inter-réculaire séparant deux plans de même famille (h, k, l)
$n$	Ordre de diffraction
$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau de rayons X
$T$	Température en Kelvin
$\theta$	Angle d'incidence des rayons X
$R^2$	Constante de corrélation
$E_a$	Energie d'activation thermique (eV)
$\sigma$	Conductivité en (S/cm)
$K_b$	Constante de Boltzmann

# Introduction Générale

Le développement des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité électrique de type métallique ( $\sim 10^3$  S/cm) pour le poly-nitrure de soufre  $[(-S=N-)_x]$ . Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter une conductivité électrique élevée. Il faudra attendre jusqu'à l'année 1977, où les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [1] découvrent qu'il est possible d'améliorer la conductivité électrique du polyacétylène par l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou acceptuses d'électrons (phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Depuis lors, les études des chercheurs ont permis la mise en œuvre de nombreux polymères conjugués et stables présentant des conductivités électriques élevées. Cette découverte a valu à ses auteurs le prix Nobel de chimie en l'an 2000 pour leur rôle dans le développement des polymères semi-conducteurs.

Les polymères semi-conducteurs sont connus par leur large spectre d'applications technologiques en vue de leurs excellentes propriétés électriques et optiques. Parmi ces polymères, on peut citer le polythiophène (PTh), le polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy).

Ces dernières décennies, l'élaboration de composites « Polymère/nanoparticules inorganiques » ayant des propriétés physiques uniques a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Ces composites en question possèdent d'intéressantes applications dans l'industrie de l'électronique, laquelle met au point actuellement des matériaux composites à haute constante diélectrique, qui permettent de préserver l'intégrité des signaux à haute vitesse et de réduire au maximum les interférences électromagnétiques. En effet, les travaux réalisés par Xu et al. [2] montrent que les propriétés diélectriques d'un nano composite PANI-TiO<sub>2</sub> à faible teneur en TiO<sub>2</sub> sont nettement meilleures que celles d'un PANI seul.

Le polypyrrole (PPy) possède des propriétés électriques et mécaniques uniques. Il est connu pour sa bonne stabilité chimique, sa facilité de mise en forme et son faible coût. Il trouve son application dans différents champs industriels grâce à sa bonne stabilité à l'air

ambiant et surtout ses bonnes propriétés de conduction électrique permettant d'atteindre des conductivités jusqu'à  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  [3-4]. Le polypyrrole peut être obtenu par plusieurs méthodes de synthèse. Parmi les méthodes les plus connues, on peut citer la méthode par synthèse électrochimique et la méthode par oxydation chimique ; lesquelles permettent d'obtenir une poudre noire amorphe et conductrice avec un excellent rendement et des bonnes propriétés physiques et mécaniques.

Notre étude a pour but d'étudier l'effet de  $\text{TiO}_2$  – Hombikat UV100 sur la conductivité électrique d'un polymère, le Polypyrrole (PPy). Comme première étape, nous synthétisons le polypyrrole pur par polymérisation radicalaire où le pyrrole est oxydé par un oxydant inorganique, le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M). Dans la deuxième étape, nous synthétisons le composite PPy/ $\text{TiO}_2$  – HOMBIKAT UV100 en ajoutant une quantité de 10% en poids de  $\text{TiO}_2$  – HOMBIKAT avec le pyrrole. Les matériaux obtenus sont caractérisés par les différentes techniques d'analyse en utilisant la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) et la Diffraction des Rayons X (DRX). En dernière partie, des mesures de la conductivité électrique sont réalisées sur le PPy pur et sur le composite PPy/10%  $\text{TiO}_2$  – HOMBIKAT UV100.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique concernant, en premier lieu, les généralités sur les polymères, leurs classifications et les réactions de polymérisation utilisées. Une grande partie est consacrée aux semi-conducteurs organiques, en particulier les polymères semi-conducteurs, leur mode de conduction, les différentes méthodes de synthèse et leurs applications. La dernière partie de ce chapitre est consacrée au polypyrrole (PPy) et aux différentes phases du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), telles que l'anatase, le rutile et la brookite.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse du PPy pur et du composite PPy/10%  $\text{TiO}_2$  – HOMBIKAT UV100, et aux différentes techniques d'analyse et de mesure utilisées dans notre étude.

Le troisième chapitre englobe les résultats expérimentaux obtenus et les différentes interprétations. A la fin on clôture par une conclusion générale et des perspectives qui ouvriront le champ à d'autres études.

# Chapitre I Polymères

## I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique sur les polymères et plus particulièrement sur les polymères semi-conducteurs en présentant leurs propriétés électriques, l'effet de la conjugaison, le principe de dopage. En se focalisant sur les propriétés du polypyrrole qui est le polymère semi-conducteur objet de notre travail ainsi que le dioxyde de titane utilisé dans la synthèse du composite.

## I.2 Introduction aux polymères

Les polymères suscitent un grand intérêt dans divers domaines industriels tels que l'aéronautique, l'électronique, l'automobile, le textile, l'optique, ...etc. Cet intérêt vient principalement du fait de leurs qualités pratiques exceptionnelles comme la facilité de mise en œuvre, leur faible masse volumique et leur coût moins onéreux dans le marché. Un challenge pour les scientifiques (expérimentateurs et/ou modélisateurs) dans l'avenir est d'en trouver de nouveaux polymères ou de rendre leur fabrication et leur utilisation compatible avec les exigences technologiques et environnementales.

### I.2.1 Généralités sur les polymères

#### **Définition :**

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition ou monomère, comportant un groupe d'atomes. Les monomères sont liés par des liaisons covalentes. Un polymère peut être schématisé par l'enchaînement covalent suivant, dénommé chaîne macromoléculaire Figure I.1 :



Figure I.1. Schéma d'un enchainement polymère.

## I.2.2 Différentes classes de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification [5].

### I.2.2.1 Classification selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- **Des polymères naturels** : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- **Des polymères** obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple : méthyl cellulose.
- **Des polymères synthétiques** : ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [6].

### I.2.2.2 Classification selon l'architecture

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles [7], selon Tomalia [8] : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

- **Polymères linéaires** : il s'agit d'une structure simple où les motifs de répétition sont reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques [9]. Un polymère linéaire peut être représenté par le schéma de la figure I.2.



Figure I.2 : la structure d'un polymère linéaire.

- **Polymères ramifiés ou greffés** : Plusieurs cas peuvent se présenter selon la nature des ramifications.
- **Polymère Ramifié** : le même motif constitue les branches et la chaîne principale
- **Polymère Greffé** : les branches sont composées d'un autre monomère
- **Polymère en étoile ou sous forme de dendrimères** : polymère ramifié avec structure régulière, de forme sphérique [9]. Le schéma des polymères ramifiés sont présentés dans la figure I.3.

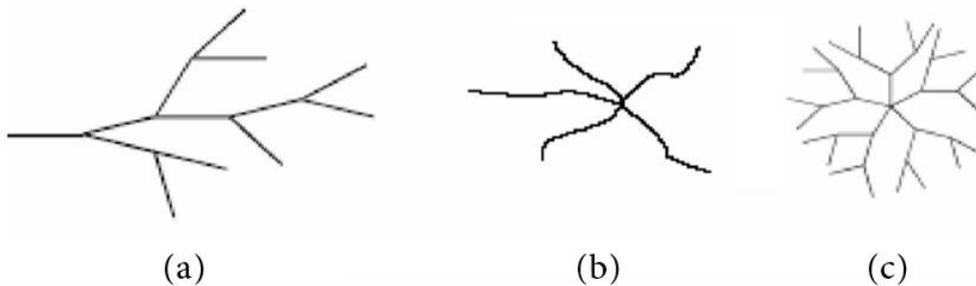


Figure I.3. (a) Polymère ramifié, (b) Polymère en étoile, (c) Polymère dendrimère.

- **Polymères réticulés** : Dans ce cas, les chaînes polymères forment des réticulas ou des réseaux tridimensionnels dans lesquels les liaisons peuvent être de nature covalente ou des interactions physiques. Cette architecture réticulée particulière donne lieu à d'immenses molécules, puisque toutes les chaînes peuvent être liées entre elles (selon le degré de réticulation). Le schéma d'un polymère réticulé est représenté dans la Figure I.4.

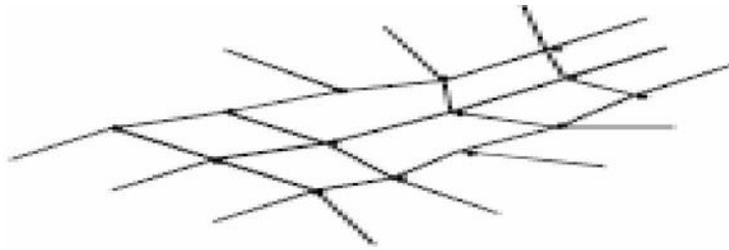


Figure I.4. La structure d'un polymère réticulé.

### I.2.2.3 Classification Selon la structure chimique

Selon la nature des motifs répétitifs qui se trouve dans une chaîne polymère, on distingue deux types de polymères : les homopolymères, constitués de macromolécules issues de la polymérisation d'un seul monomère A renfermant donc un seul type de motif et les copolymères constitués de macromolécules issues de la polymérisation d'au moins 2 monomères A et B, contenant deux motifs répétitifs différents.

Selon la manière dont les motifs unitaires A et B s'enchaînent, on distingue les copolymères statistiques, à blocs et alternés.

**Homopolymères :** On peut distinguer trois types d'homopolymères dans les suivantes figures I.5, I.6 et I.7 :

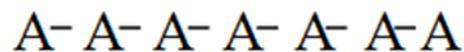


Figure I.5. Homopolymère linéaire.

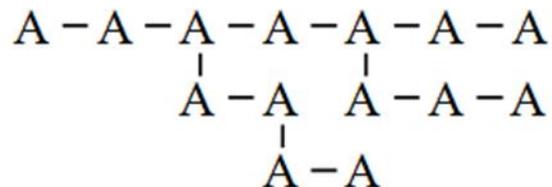


Figure I.6. Homopolymère branché.

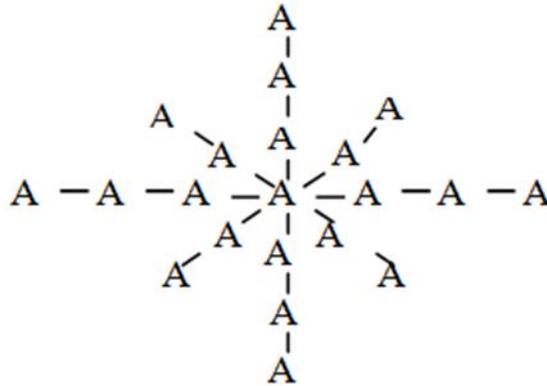


Figure I.7. Homopolymère étoilé.

**Copolymères :** L'intérêt des copolymères réside dans le fait que l'on peut modifier les propriétés d'un homopolymère selon la structure et la proportion de chaque unité de répétition introduite dans le nouveau polymère. Selon la répartition des unités de répétition le long de la chaîne polymère, on distingue différents types de copolymères : les copolymères statistiques, les copolymères alternés et les copolymères séquencés ou à blocs.

- **Copolymères Statistiques :** Les motifs de répétition sont répartis de manière aléatoire dans la chaîne (Figure I.8).

Exemple : monomères A et B.

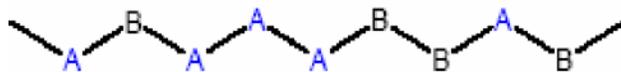


Figure I.8. Copolymère statistique.

- **Copolymères Alternés :** Les motifs de répétition sont toujours alternés

Figure I.9.

a-b- a-b-a-b-a-b.



Figure I.9. Copolymère alterné.

- **Copolymères Séquencés (à blocs)** : Les motifs différents sont regroupés en séquences. On a habituellement 2 ou 3 séquences de nature chimique différente [10] comme il est indiqué dans la figure I.10.

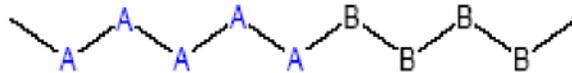


Figure I.10. Copolymère séquencés (à blocs).

- **Copolymères Segmentés** : Polymères séquencés dans lesquels les séquences de A et B sont courtes et dont la longueur peut varier d'une chaîne à l'autre [10]. Ils contiennent un grand nombre de séquences (>3-4).
- **Copolymères Greffés** : Fixation latérale de séquences B appelées « greffons » fixées sur une chaîne principale formée de chaînons A ou l'inverse [10] (Figure I.11).

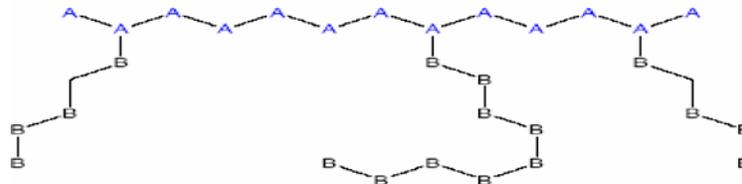


Figure I.11. Copolymère greffé.

#### I.2.2.4 Classification selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

- **Les thermoplastiques** : ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces

matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [11].

- **Les thermodurcissables** : les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [12].
- **Les élastomères** : ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [13].

### I.2.3 Les réactions de polymérisation

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation ; la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique [14].

#### **1-Polymérisation par polycondensation (Step Growth Polymerization)**

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats. [15].

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation.

### **2-Polymérisation en chaîne** (Chain polymerization) [14]

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Cette polymérisation comporte les étapes suivantes :

L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,

La propagation : croissance des chaînes de polymère par additions successives,

La terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active ou la polymérisation par transfert de groupe.

#### **Polymérisation radicalaire :**

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique : il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

La première phase est la phase d'Amorçage : Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation est de la forme (Figure I.12).

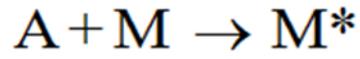


Figure I.12 : Etape d'amorçage

Où  $M^*$ : est le monomère activé ou centre actif.

La deuxième phase est la phase de propagation indiquée sur la figure I.13 : Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère et activé à d'autre monomères.

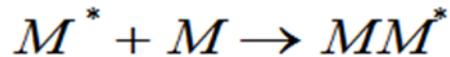


Figure I.13. Etape de propagation.

La troisième phase est la phase de terminaison indiquée sur la figure I.14 : Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.

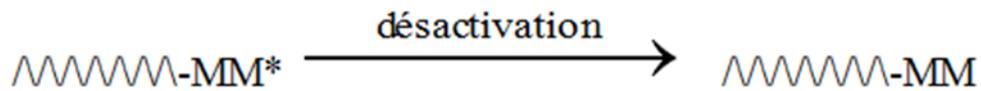


Figure I.14. Etape de terminaison.

#### **Polymérisation anionique :**

Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple :  $CH_2 - CH_2 - O \dots$

#### **Polymérisation cationique :**

Le centre actif est un carbanion, le groupement R a tendance à être accepteur d'électron, exemple :  $CN, COOR$ .

### **I.2.4 Techniques de polymérisation**

La technique de polymérisation peut être définie comme la manière dont les contraintes liées à la méthode de polymérisation sont prises en compte, dans des conditions optimales, à la formation d'un polymère de structure connue.

Les techniques de polymérisation sont en nombre de six :

- Polymérisation en masse.
- Polymérisation en solution.
- Polymérisation en dispersion.
- Polymérisation en suspension.
- Polymérisation en émulsion.
- Polymérisation interfaciale.

### **I.3 Les semi-conducteurs organiques**

#### **I.3.1 Généralités sur les matériaux organiques**

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux essentiellement constitués d'un squelette de carbone et d'hydrogène, ou on peut trouver des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ... etc., leur conductivité électrique se situe à mi-chemin entre celle des conducteurs et celle des isolants.

En général, les ScOs peuvent être classés en deux catégories : la première à base de polymères et la seconde à base de petites molécules. La différence entre ces deux types se situe au niveau de la taille de la molécule. Un polymère est une macromolécule dont elle est constituée par la répétition du même motif au long de la chaîne polymère. Les petites molécules regroupent des oligomères qui ne sont constitués que de quelques monomères. Leur fonctionnement physique est le même, seules les techniques de fabrication les différencient.

La figure I.15 montre les différentes structures des semi-conducteurs organiques qu'ils soient des polymères ou des petites molécules.

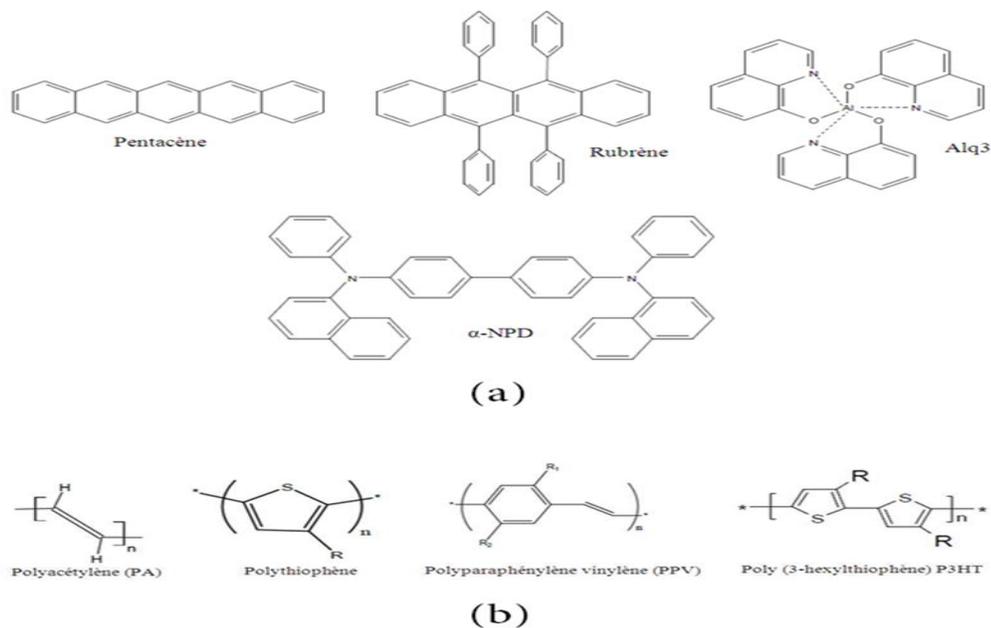


Figure I.15. Structure moléculaire des matériaux organiques semi-conducteurs a) petite molécule, b) polymère.

#### I.4 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques

La plupart des semi-conducteurs organiques sont des polymères “conjugués”, ce qui implique que les chaînes polymères présentent une alternance simple double liaisons, c’est la nature des liaisons entre les atomes de carbones qui leur confère ce caractère semi-conducteur. Les matériaux organiques sont composés de trois grandes catégories concernant les propriétés électriques : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants, donc, il est important de comprendre l’état dans lequel une matière organique peut se comporter comme un semi-conducteur.

Les liaisons carbone-carbone, dites covalentes, lient deux atomes identiques et résultent d’un partage des électrons de valence qui se déplacent alors sur des orbitales moléculaires, obtenues par superposition des orbitales atomiques, communes aux deux atomes. L’atome de carbone possède quatre électrons de valence, qui se répartissent entre l’orbitale 2s et les trois orbitales 2p (2p x, 2p y, 2p z). Cette liaison simple résulte du recouvrement d’une des orbitales hybrides  $sp^3$  de chaque atome de carbone. Ces liaisons (de type  $\sigma$ ) assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. Les matériaux semi-conducteurs organiques sont constitués d’oligomères ou polymères

conjugués. Ces derniers présentent une alternance de liaisons simples ( $\sigma$ ) et de doubles liaisons ( $\sigma+\pi$ ). Dans la plupart des molécules conjuguées, l'origine de ces liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  provient de l'association de deux atomes de carbone hybridés  $sp^2$  : le recouvrement des orbitales atomiques (OA)  $sp^2$  entre elles conduit à la formation d'orbitales moléculaires (OM)  $\sigma$  liantes et  $\sigma^*$  anti liantes alors que le recouvrement des OA de type  $p_z$  conduit à une OM  $\pi$  liante et  $\pi^*$  anti liante (figure I.16 (a) et (b)). Les électrons présents dans cette orbitale  $\pi$  peuvent passer librement d'un atome de carbone à un autre : ils sont délocalisés [16].

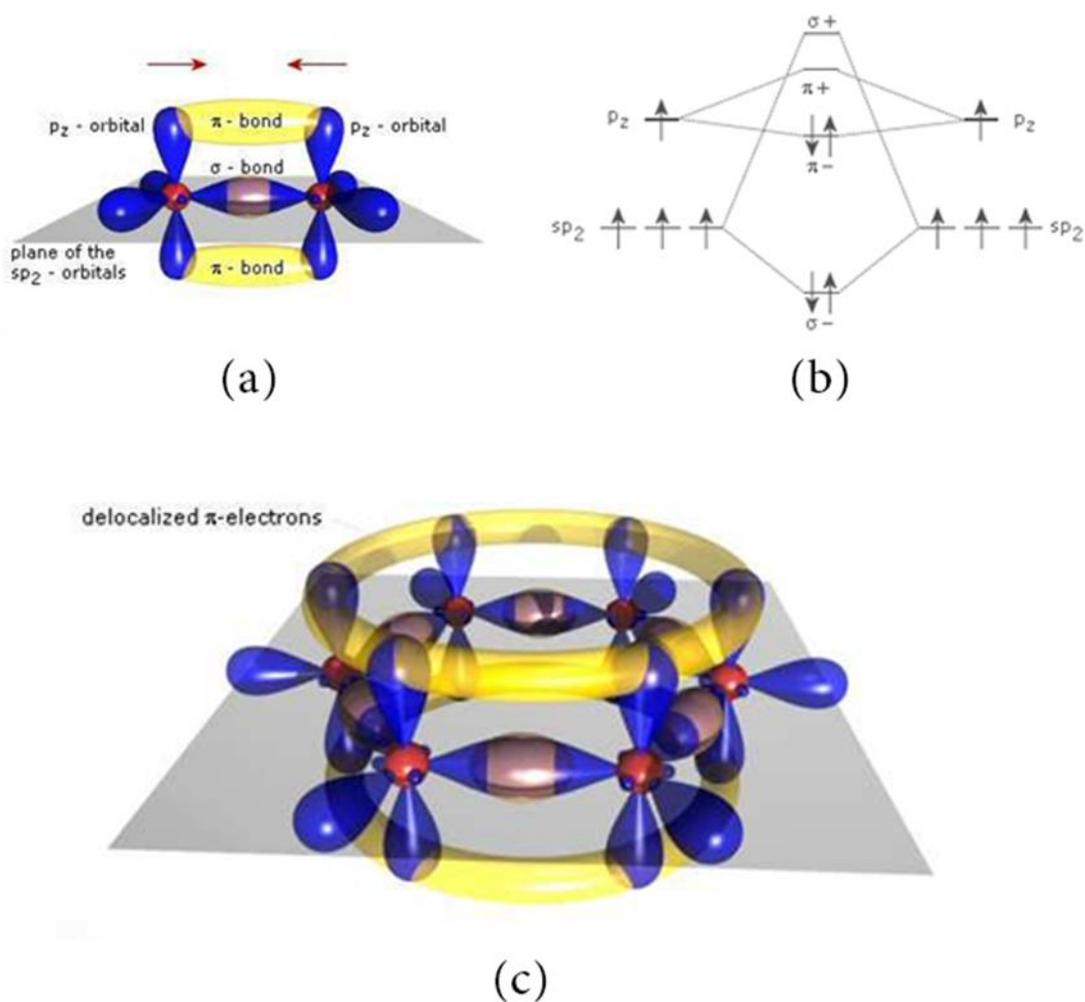


Figure I.16. (a) Représentation des orbitales et des liaisons  $\pi$  et  $\sigma$  d'une molécule d'éthylène ( $C_2H_2$ ), (b) Schéma énergétique de la liaison carbone-carbone dans le cas de l'hybridation  $sp^2$ .

( $\sigma^-$  et  $\pi^-$  représentent les orbitales moléculaires liantes,  $\sigma^+$  et  $\pi^+$  les anti-liantes), (c) motif benzène (C6H6).

Quand on associe  $n$  atomes de carbone, leur interaction produit  $n$  orbitales moléculaires liantes et anti-liantes, qui sont réparties en des ensembles disjoints, le système d'électrons  $\pi$  est alors complètement étendu sur toute la chaîne. Un système d'électrons  $\pi$  délocalisés se crée sur l'ensemble de la molécule par recouvrement des orbitales  $2p_z$ , les électrons  $\pi$  correspondants ne sont pas assignés à un atome particulier :

C'est le phénomène de conjugaison. Ce système continu d'électrons  $\pi$  est l'origine de la conduction dans les matériaux organiques conjugués.

Dans le cas de la liaison  $\pi$ , la plus basse énergie  $\pi$  est dite liante, formant la bande de valence HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), alors que la plus haute  $\pi^*$  est dite antiliante, formant la bande de conduction LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap (ou bande interdite) du polymère.

La délocalisation des électrons  $\pi$  confère au système des propriétés de polarisabilité et une rigidité augmentant avec la conjugaison. En effet, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux  $\pi$  (ou  $\pi^*$ ) diminue, et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi [17]. A la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont si proches qu'elles forment une bande d'énergie. On parle alors de bande de conduction (BC, ensemble des orbitales  $\pi^*$ ) et de bande de valence (BV, ensemble des orbitales  $\pi$ ) séparées par une bande interdite d'énergie  $E_g$ . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide. A noter que les orbitales moléculaires liantes ( $\pi$ ) sont toujours pleines et les niveaux antiliants ( $\pi^*$ ) vides.

## I.5 Les polymères semi-conducteurs

### I.5.1 Généralités sur les polymères semi-conducteurs

Le développement des polymères conducteurs commence au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ( $\sim 10^3 \text{S/cm}$ ) pour le poly-

nitruure de soufre  $[(-S=N-)x]$ . Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présentés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [1], découvrent qu'il est possible d'améliorer la conductivité électrique du polyacétylène par l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant une conductivité électrique élevée. Les travaux de ces trois pionniers ont été récompensés par un prix Nobel en 2000.

Il existe 3 principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués :

- Le premier entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques [18], soit de polymères conducteurs intrinsèques [19], soit de carbone [20].

- Le second groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie à base de polymère.

- La dernière classe de polymères conducteurs, fait référence aux polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Ils sont composés de chaînes carbonées le long de squelettes, il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible, inférieure à  $1 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Les principaux polymères semi-conducteurs organiques sont : le polyacétylène, le polypyrrole, le polythiophène, le polyaniline et le polyvinyle de para-phénylène (PVPP) illustrés sur la figure I.17.

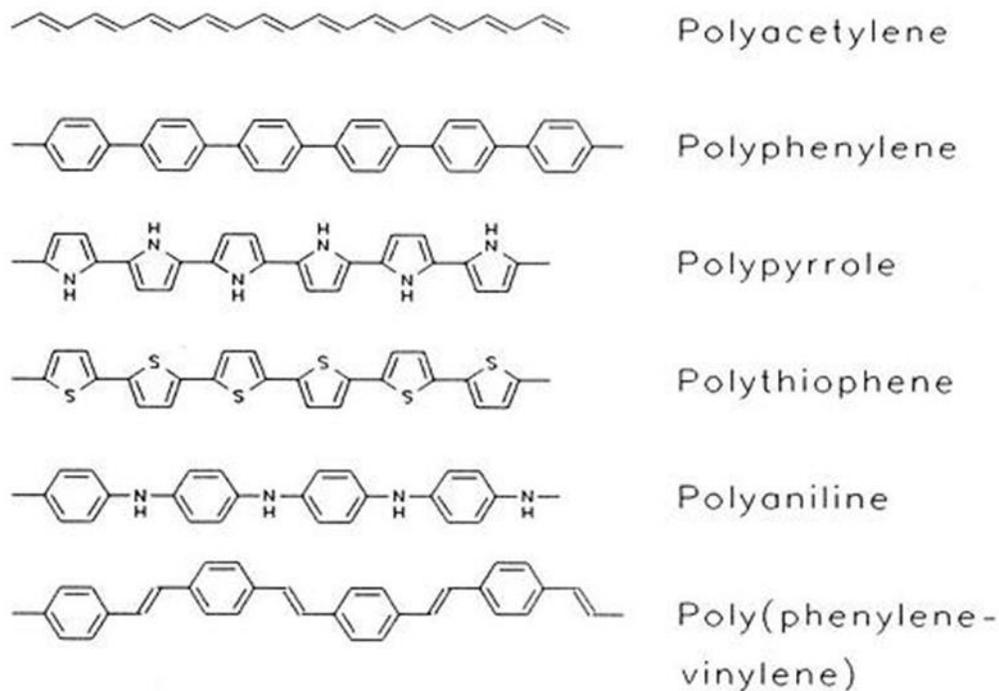


Figure I.17. Structures des polymères semi-conducteurs les plus utilisés [19].

### I.5.2 Structure de bande des polymères semi-conducteurs

Un matériau semi-conducteur se caractérise par la présence d'une bande d'énergie interdite dans la structure électronique. Cette partie décrit, de manière simplifiée, les notions des bandes d'énergies des semi-conducteurs organiques. Certaines notions présentées ici sont issues de la littérature [21].

La présence du système d'électrons  $\rho$ , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux polymères conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales  $2p_z$  mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons  $\rho$  induit une rigidité du polymère ou d'une partie du polymère, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la

longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare des chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. En outre, les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués dépendent de la longueur de conjugaison. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux  $\rho$  et  $\rho^*$  (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises, voir figure I.18.

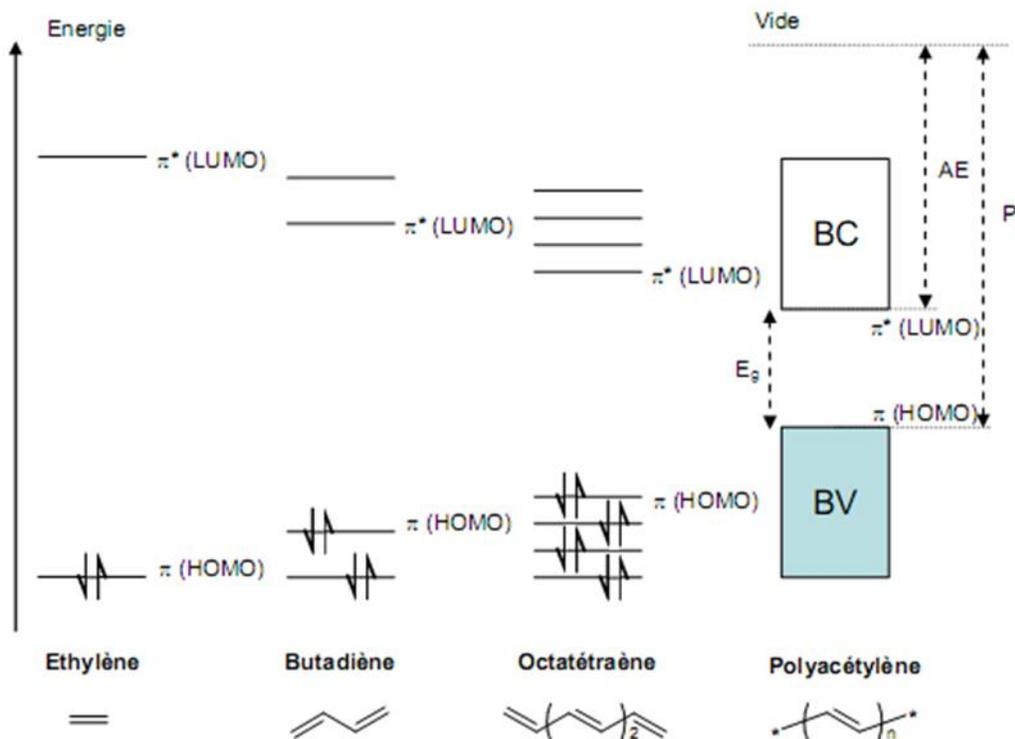


Figure I.18. Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux  $\pi$ ) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE : affinité électronique, PI : potentiel d'ionisation.

Dans le cas des polymères, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec le haut de la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus

basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec le bas de la bande de conduction (BC).

La HOMO est constitué des niveaux électroniques liants  $\rho$ . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les  $2N$  états de la HOMO sont occupés par  $2N$  électrons. La LUMO est quant à elle constituée des niveaux électroniques antiliants  $\rho^*$  vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap ( $E_g$ ) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises. La Figure I.4 décrit qualitativement le cas simple du polyacétylène qui est l'archétype du polymère conjugué. Cependant, un raisonnement similaire est valable pour des structures plus complexes comme le poly (3-hexylthiophène) (P3HT). D'après ce modèle, dit « de bandes », il est donc possible de mettre en évidence la structure électronique d'un matériau et ainsi de faire une distinction qualitative entre les isolants et les semi-conducteurs [22].

Les semi-conducteurs intrinsèques : ont une bande interdite comprise entre 0 et 2 à 3 eV. Lorsque les porteurs de charges ne sont soumis à aucune excitation thermique, optique ou électrique, leur bande de valence est complètement remplie et leur bande de conduction est vide, voir tableau I.1

- Les isolants : possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 4 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Tableau I.1. Valeur des bandes interdites de certains polymères conjugués [22].

Polymères conjugués	Bande interdite (eV)
trans-polyacétylène (PA)	1,4-1,5
polythiophène (PT)	2,0-2,1
Poly (p-phénylène) (PPP)	2,7
Poly (p-phénylènevinylène) (PPV)	2,5
polypyrrole (PPy)	3,2
Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)	1,6

### **I.5.3 La formation des polymères semi-conducteurs**

La synthèse des polymères semi-conducteurs peut se produire par deux méthodes principales :

La méthode chimique et la méthode électrochimique [23,24]. Dans les deux méthodes, la première étape de polymérisation implique l'oxydation du monomère pour produire un cation radicalaire. Ces cations radicalaires hautement réactifs réagissent soit les uns avec les autres, soit avec un monomère neutre pour former un dimère de radical libre, puis le convertir en un trimer jusqu'à des longueurs de chaîne élevées.

#### **I.5.3.1 Polymérisation chimique**

Elle est obtenue lorsque le monomère est exposé à un agent oxydant tel que le persulfate d'ammonium, les ions ferriques ou le peroxyde d'hydrogène [25]. Ceci est généralement effectué en solution, bien qu'il puisse être réalisé directement sur une surface. La synthèse chimique d'un polymère en solution nécessite la précipitation du polymère à partir d'une solution de monomère lors de l'addition d'un agent oxydant. Cela se traduit généralement par une polymérisation en masse. Le taux de la polymérisation peut être contrôlé en faisant varier les conditions de réaction, par exemple, faire varier la concentration d'oxydant et de monomère, faire varier la température de réaction, et traiter de manière appropriée la surface à revêtir par le polymère [26].

#### **I.5.3.2 Polymérisation électrochimique**

La polymérisation électrochimique diffère de la polymérisation chimique, suite à la génération de radicaux lors de l'oxydation du monomère, la propagation se produit par la recombinaison radical-radical, qui provoque la perte de deux électrons et donc la formation d'un dimère. L'oxydation de ce dimère génère alors un radical oligomère qui se combine avec d'autres radicaux oligomères pour générer une structure polymère. La polymérisation électrochimique se produit lorsqu'un potentiel ou un courant anodique approprié est appliqué sur un substrat conducteur qui a été immergé dans un électrolyte monomère.

Cependant, la polymérisation électrochimique est destinée uniquement aux monomères qui peuvent être oxydés par l'application d'un potentiel pour former les

intermédiaires ioniques radicalaires afin de pouvoir effectuer la polymérisation [27], alors que tous les polymères peuvent être obtenus par la polymérisation chimique.

#### I.5.4 Le dopage des semi-conducteurs organiques

Pour améliorer la conductivité électrique des SCO, on effectue une modification chimique qu'on appelle le « dopage ». On parle de « dopage » des semi-conducteurs organiques, par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques (classiques), même si, le processus chimique et le phénomène physique sont différents. Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau par substitution des atomes d'origine du fait de la rigidité du réseau cristallin. Le dopage ne modifie pas la structure de bandes du matériau, mais il fait introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un électron (ou un trou) délocalisé comme la montre la Figure I.5. Cette technique est différente du dopage des polymères qui peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (type p) ou réduit (type n) le système, ce qui fait transiter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, rendant le système plus conducteur, voir figure I.19.

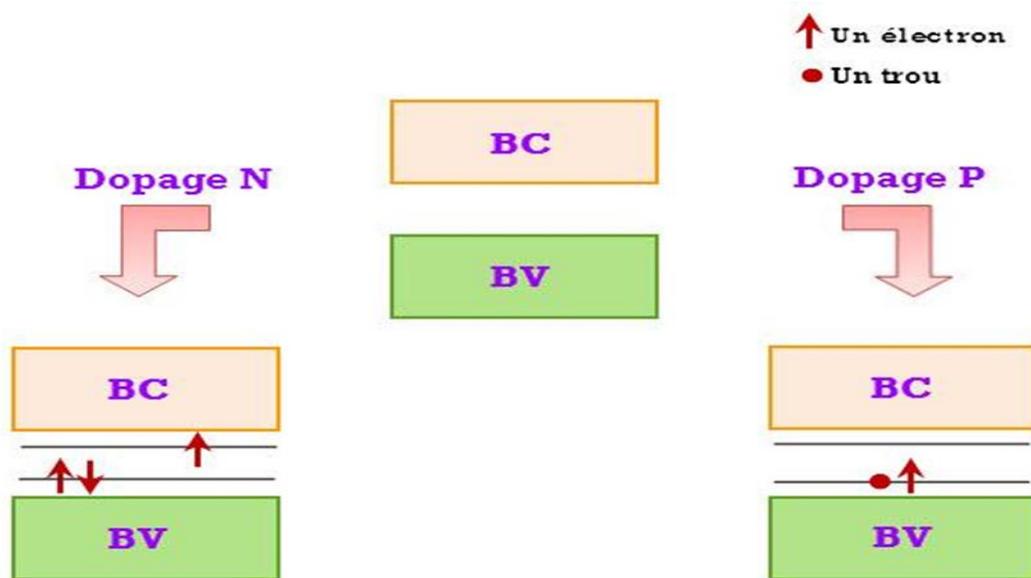


Figure I.19. Dopage des polymères conducteurs.

Le terme de dopage a été étendu aux polymères conducteurs puisque c'est lors de l'introduction « d'impuretés », les contre ions passent de l'état semi-conducteur (neutre) à l'état conducteur. Le dopage correspond ici à une oxydation ou à une réduction du polymère. La figure I.20 montre quelques exemples de polymères avant et après le dopage.

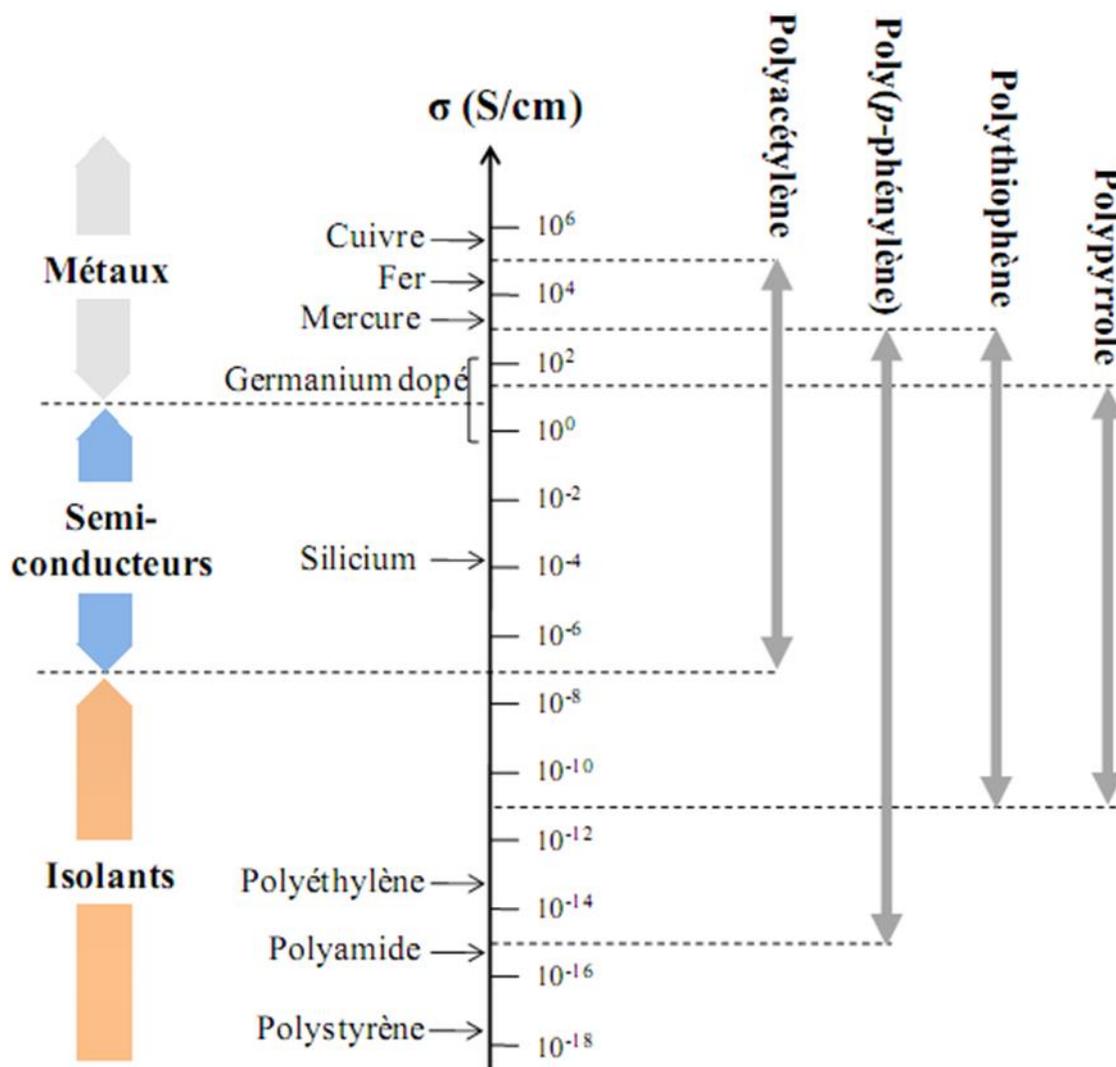


Figure I.20. Conductivités électroniques de polymères conjugués à divers taux de dopage.

## I.6 Application des polymères semi-conducteurs

### I.6.1 Batteries et piles

Dans le cas des batteries rechargeables, l'utilisation de lithium (Li) comme électrode dans l'électrolyte 2-méthyle (tetrahydrofuranne /THF/ 2-méthylfuranne / LiA5F6), a montré que le lithium réagit avec tous les solvant aprotiques polaires qui ont des groupement fonctionnels tel que C-O, C-N, C-S, et que la présence d'un faible pourcentage (0.5% à 4%) de méthyle-2furanne dans l'électrolyte améliore positivement le nombre de cycles de vie des batterie rechargeables (Li-TiS<sub>2</sub>). Cette amélioration résulte de la réactivité de méthyle-2furanne sur la surface de Li qui se réduit et se polymérise [28] pour former des espèces qui bloquent la réaction des autres espèces présentes en solution (saturation des espèces alcoxy et réduction de l'effet des traces d'eau qui contamine la surface de Li) aussi sa présence évite la destruction de solvant et de sel sur l'électrode (Li) [29,30].

### I.6.2 Cellules photovoltaïques

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

Le principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque (Organic Solar Cells) [31,32]. Lors de son exposition au rayonnement solaire, l'absorption des photons dans le semi-conducteur génère des porteurs de charges. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, il y a d'abord création d'excitons suivie de leurs dissociations en deux porteurs de signe opposé qui vont permettre le transport du courant électrique. Les électrons (ou trous) créés à la jonction sont transportés dans la couche de type n (ou p) et collectés par des électrodes pour alimenter le circuit externe, ce qui permet l'existence d'un courant.

### I.6.3 Les condensateurs

Une autre application, où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde [33,34], (tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse (MnO<sub>2</sub>). Dorénavant, le polymère

conducteur remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable.

## **I.7 Le Polypyrrole**

### **I.7.1 Généralités sur le polypyrrole**

Le polypyrrole (PPy) qui nous montre la figure 1.21, est synthétisé à partir du monomère pyrrole, qui se compose d'un cycle à 5 chaînons, contenant un hétéroatome d'azote (N). Comme avec les autres molécules organiques, la polymérisation du pyrrole se produit lors de l'oxydation du monomère, qui forme une chaîne polymère conjuguée avec des orbitales  $\pi$  qui se chevauchent et une charge positive le long du squelette polymère [35].

Le premier polypyrrole a été synthétisé chimiquement pour la première fois en 1916 par l'oxydation du monomère pyrrole à l'aide de peroxyde d'hydrogène [36], qui a donné une poudre noir amorphe appelée « noir de pyrrole ». Dès 1979, les propriétés électriques de ce polymère suscitent de nombreuses recherches.

Diaz et al [37], avaient préparé les premiers films autosupportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm [38]. Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique, de sa bonne stabilité contre les influences environnementales et pour ses propriétés redox intéressantes.

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air à cause de ses chaînes du polymère hautement conjuguées [39].

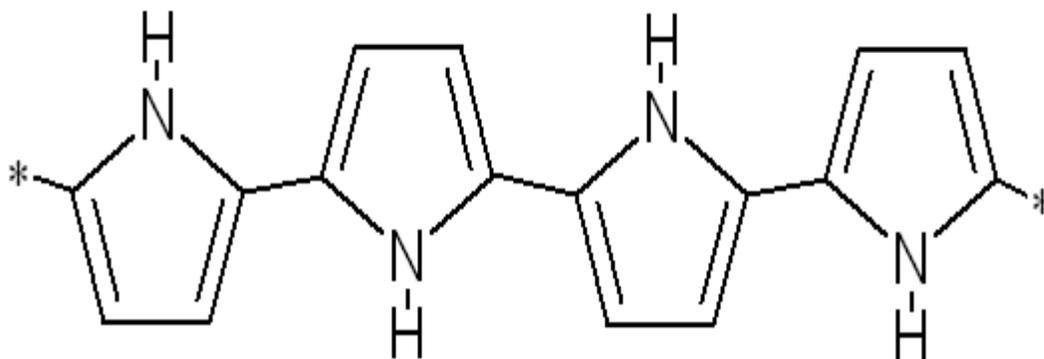


Figure I.21. Structure du PPy.

### I.7.2 Synthèse de polypyrrole

Comme tous les polymères conducteurs, le polypyrrole peut être synthétisé par voie chimique ou par voie électrochimique. L'un des moyens les plus simples et les plus courants de chimiquement synthétiser le PPy en grande quantité est en solution. Cela implique l'exposition du monomère de pyrrole à un agent oxydant puissant, qui produit un précipité noir. Dans la polymérisation chimique, l'étape de propagation est contrôlée par le fait que le monomère est en grand excès du cation radicalaire qui se forme lors de l'oxydation, qui attaque alors une autre molécule de monomère générant un cation radicalaire dimère qui devient plus oxydé. De ce fait, et couplé à la perte d'hydrogène, la chaîne polymère croît jusqu'à la terminaison.

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux et peu soluble. En revanche, la polymérisation électrochimique permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres).

## I.8 Dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> est un oxyde semi-conducteur de type n caractérisé par la présence de lacunes en oxygène (TiO<sub>2-x</sub>) [40]. Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne, les composés du titane sont largement employés grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [41]. Il appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20<sup>ième</sup> siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs très toxiques [40].

Le dioxyde de titane a été choisi grâce aux avantages considérables qu'il présente, à savoir la stabilité, non toxicité, excellents propriétés physique et chimique etc..., avec un large champ d'applications industriels comme le stockage d'énergie, il peut être utilisé seul ou en combinaison à d'autres oxydes et polymères conducteurs afin d'améliorer leurs performances en termes de capacitance spécifique, cyclabilité et stabilité [42].

### I.8.1 Principales caractéristiques du dioxyde de titane

L'oxyde de titane est le neuvième élément le plus abondant sur la terre, ce qui en fait une des raisons de son utilisation. Si on peut le trouver naturellement sous sa forme oxydée dans des minerais comme l'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>), la pérovskite (CaTiO<sub>3</sub>) ou encore la titanite (CaTiSiO<sub>5</sub>) [43,44], la capacité de production mondiale de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avoisine les 7 200 000 tonnes par an, pour l'année 2013 [45]. Ce matériau semi-conducteur, de la famille des oxydes de métaux de transition, est largement utilisé à cause de ses propriétés optiques, électriques, chimiques, haute activité photocatalytique et efficacité de conversion photoélectrique [46-48]. Il est également et surtout, abondamment produit industriellement, en raison de sa qualité de pigment et de ses propriétés blanchissantes et opacifiantes [49].

### I.8.2 Structures cristallines

Le dioxyde de titane possède une variété de onze phases cristallographiques, dont sept sont stables à température et à pression ambiante et les quatre autres phases ne sont stables qu'à haute pression.

Néanmoins, les phases les plus couramment rencontrées dans la littérature sont respectivement l'anatase, le rutile et la brookite, en raison de leur élaboration facile et leur moindre coût. Nous allons respectivement les présenter.

### I.8.2.1 Phase anatase

L'anatase possède une structure cristalline de symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial  $I4_1/amd$  (Figure I.22). Les paramètres de maille sont respectivement  $a = b = 3,8 \text{ \AA}$  et  $c = 9,5 \text{ \AA}$ . C'est un semi-conducteur avec une bande interdite de  $3,2 \text{ eV}$  [50,51].

La figure I.23 montre que les cations  $Ti^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques, tandis que les ions  $O^{2-}$  forment un empilement cubique compact déformé. Cette structure métastable est formée à une température plus basse que la brookite et le rutile.

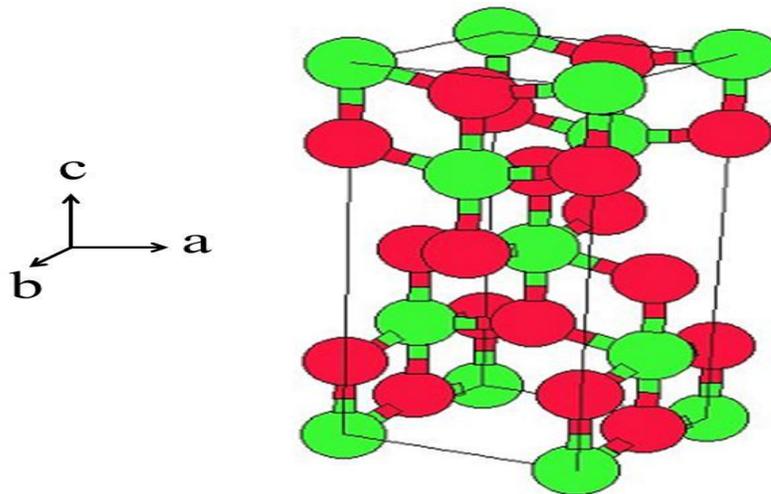


Figure I.22. Structure de la phase anatase : O en rouge et Ti en vert [55].

### I.8.2.2 Phase rutile

La phase rutile, dont la structure est montrée sur la figure I.23, admet une symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial  $P4_2/mnm$ . Les cations  $Ti^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques et les ions  $O^{2-}$  forment un hexagonal compact déformé, avec une longueur moyenne des liaisons  $Ti-O$  égale à  $1,96 \text{ \AA}$  [52,53]. C'est la phase la plus dense du dioxyde de titane et la plus stable, aux températures et pressions élevées [54]. Les paramètres de

maille sont respectivement :  $a = b = 4,6 \text{ \AA}$  et  $c = 2,9 \text{ \AA}$  ; de plus, c'est un semi-conducteur avec une bande interdite de  $3.0 \text{ eV}$  [55].

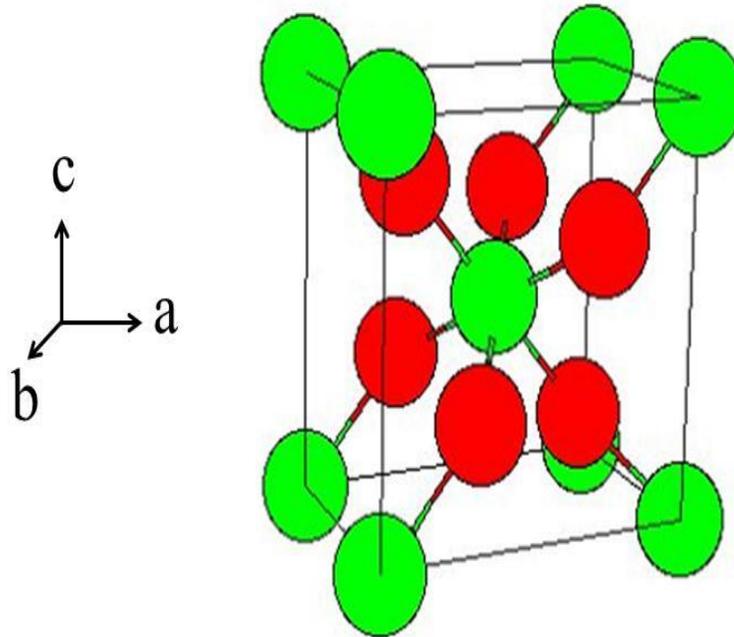


Figure I.23. Structure de la phase rutile : O en rouge et Ti en vert [46].

### I.8.2.3 Phase brookite

La brookite a une structure cristalline avec une symétrie orthorhombique, décrite par le groupe spatial  $Pbca$ . Cette structure, présentée sur la figure I.24, est plus complexe que les deux autres phases, plus abondantes (anatase et rutile).

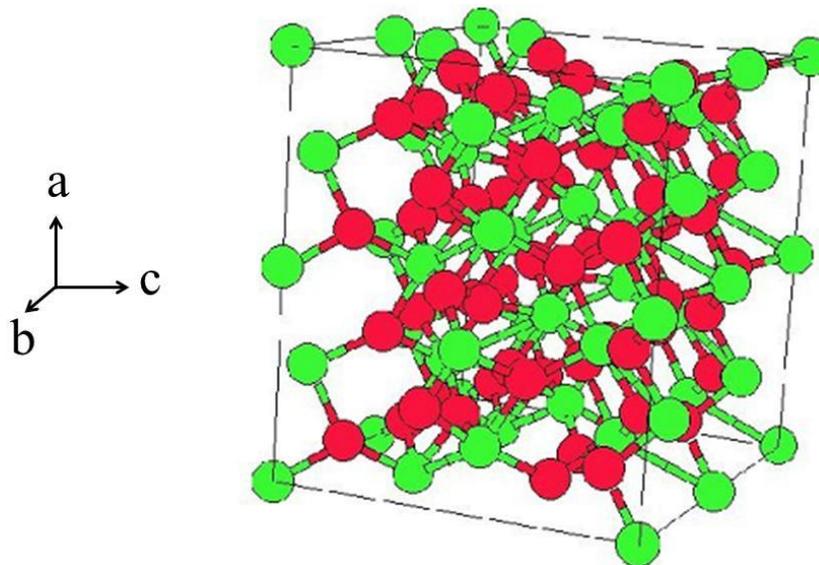


Figure I.24. Structure de la phase brookite : O en rouge et Ti en vert [46].

Les valeurs de ses paramètres de maille sont les suivantes :  $a = 5,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5 \text{ \AA}$  et  $c = 5,1 \text{ \AA}$ . C'est une phase intermédiaire de la transformation de l'anatase vers le rutile, elle est également métastable [47,48].

## Références bibliographiques

[1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene (CH)<sub>x</sub>, J. Chem. Soc. CHEM. Commun, (16), 578, (1977).

[2] V Shaktawat, N Jain, M Dixit, N S Saxena, Pure and applied Physics, 46, p 427-430, (2008).

[3] S.H. Hong et al, Current Applied Physics, 1, p 447–450, (2001).

[4] Z Guo, B Richard, H Kaner, T Hahn, J Nanopart Res, p1441–1452, 11 (2009).

[5] M. Selvaraj, S. Palraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, G. Venkatachari, J. Appl. Polym. Sci, 116, p 1524–1537, (2010).

[6] "Polymère" Microsoft ® Encarta ®, [CD]. Microsoft Corporation, (2007).

[7] F. Moingeon ; Thèse de Doctorat ; option chimie ; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).

[8] D.A. Tomalia, J. M.J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001).

[9] C. A. Finch. "Exposés de chimie macromoléculaire ». Structure chimique des polyosides : . 165 pp. Gauthier-Villars : Paris, 1965. Polymer, Vol 7, P : 536 (1966).

[10] N. Hurduc, C. N. Ca caval, I. A. Schneider and G. Riess Comparaison de mélanges de polymères, de copolymères séquences, statistiques et alternés a base de styrène et de méthacrylate de méthyle. European Polymer Journal, Vol 11, P :429, (1975).

[11] "Différents types de matières plastiques"

[http// : cap-sciences.net/upload/differents\\_plastiques.](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques)

[12] " Aucun titre de diapositive "

[http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes\\_cours/5.2polymères.pp6.](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6)

[13] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).

[14] M. Medkour, Polymères: synthèse macromoléculaire; offices des publications universitaires (année).

[15] C. Decker , Progr. Polym. Sci., 21, 593, (1996).

[16] M. Koželj, "Application of Organic Semiconductors for the Detection of Ionizing Radiations" International Conference Nuclear Energy for New Europe, Slovenia, September , (2006).

[17] A.-J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur, E1862

[18] D. L. Wise, G. E. Wnek, D.J. Tranolo, T.M. Copper, J.D. Gresser, In Electrical and optical polymer systems: Fundamentals, Methods and Applications Marcel Dekker, NY. Ch. 20, pp - 681-702, (1998).

[19] A. K. Maaroufi, Conducting polymer composites of zinc-filled urea–formaldehyde, J. Appl. Polym. Science , 96(6), (2011).

[20] G. Pinto, M. B. Maidana, Conducting polymer composites of zinc-filled nylon 6, J. Appl. Polym. Science, 82(6), 1449, (2001).

[21] A.J. Attias, Techniques de L'ingénieur, dossier E, (1862).

[22] Mathieu Urien thèse cellules photovoltaïques organiques a base copolymères a blocs de type rigide-flexible présente à l'université bordeaux i école doctorale des sciences chimiques le 16 octobre (2008).

[23] N. K. Guimard, N. Gomez and C. E. Schmidt, Progress in Polymer Science, 32, 876, (2007).

[24] J. M. Pringlea, O. Ngamnac, J. Chenc, G. G. Wallace, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, Synthetic Metals, 156, (14-15), 979, (2006).

- [25] H. S. Nalwa, *Advanced Functional Molecules and Polymers: Volume 3: Electronic and Photonic Properties*, Taylor and Francis, 386, (2001).
- [26] A. Malinauskas, *Polymer*, 42, 3957, (2001).
- [27] N. K. Guimard, N. Gomez and C. E. Schmidt, *Progress in Polymer Science*, 32, 876, (2007).
- [28] D. Aurbach, Y. Mlik, A. Meitay, P. Dan, *J. Electroanal. Chem*; 282, 73, (1990).
- [29] V. R. Koch, *Ibid*, 126, 181, (1979).
- [30] S. Subarao, D. H. Shen, Dawson, F. Deligiannis, Traszekiewicz, G. Halpert, *J. Power Sources*; 22, 22, (1988).
- [31] A. G. Manoj and K. S. Narayan, *Opt. Mater*; 417, 21 (2002).
- [32] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Hal, and R. A. J. Janssen. *Angew. Chem. Int. Ed*; 42, 3371, (2003).
- [33] F. Larmat, J. R. Reynolds and Qiu-Yongjian, *Synthetic Metals*; 79, 229, (1996).
- [34] Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya, *Synthetic Metals*; 102, 973, (1999).
- [35] A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 125, 23, (2001).
- [36] A. Angeli, *Gazzetta Chimica Italiana*, 46, 279, (1916).
- [37] P. A. Anquetil, H. H. Yu, J. D. Madden, P. G. Madden, T. M. Swager and I. W. Hunter, *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices (Eapad)*, 4695, 424, (2002).
- [38] P. M. George, D. A. LaVan, J. A. Burdick, C. Y. Chen, E. Liang and R. Langer, *Advanced Materials*, 18, 577, (2006).
- [39] N. K. Guimard, N. Gomez and C. E. Schmidt, *Progress in Polymer Science*, 32, 876, (2007).
- [40] C. Cui, C. al; *J. Electroanal. Chem*, 481, 200, (2000).

[41] I.L. Lehr, S. B. Saidman; J. Reactive and Functional Polymers 68-1152-1158 (2008)

[42] H. H. Uhlig; Corrosion and corrosion control; Wiley, New York, (1971).

[43] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, "Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method: 3. Formation process and size control," J. Colloid Interface Sci., vol. 259, no. 1, pp. 43-52, Mar. (2003).

[44] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications," Nano Energy, vol. 2, no. 5, pp. 1031-1045, Sep. (2013).

[45] A. M. J. Romero, "Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse," PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, (2013).

[46] Q.-T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, U. Rammelt, React. Funct. Polym. 65, 69, (2005).

[47] J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Appl. Phys. Lett. 68, 3120, (1996).

[48] K. Takahashi, Y. Takano, T. Yamaguchi, J.-I. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, Synth. Met. 155, 51, (2005).

[49] MOHAMED CHERIF BENACHOUR, "Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs,"

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, 2011.

[50] D. T. Cromer and K. Herrington, "The Structures of Anatase and Rutile," J. Am. Chem. Soc., vol. 77, no. 18, pp. 4708-4709, Sep, (1955).

[51] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, "Local order in titania polymorphs," Int. J. Hydrog. Energy, vol. 26, no. 12, pp. 1279-1287,

Dec. (2001).

[52] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, Dec. (2010).

[53] S. M. M. K. M. Rezaee, "Mechanically induced polymorphic phase transformation in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder," *J. Alloys Compd. - J ALLOYS Compd.*, vol. 507, no. 2, pp. 484–488, (2010).

[54] H. Zhao, L. Liu, J. M. Andino, and Y. Li, "Bicrystalline TiO<sub>2</sub> with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction to fuels," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 28, pp. 8209–8216, Jun. (2013).

[55] V. Štengl and D. Králová, "Photoactivity of brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 794–801, Oct, (2011).

## Chapitre II Partie expérimentale

### II.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons exposer, en premier lieu, les différents produits chimiques utilisés, ainsi que les protocoles expérimentaux de synthèse. Les divers appareillages consacrés aux différentes caractérisations physiques et chimique de nos produits seront présentés, à savoir : IR, DRX, et l'impédance complexe (mesures électriques).

### II.2 Produits de départ

Les produits chimiques et réactifs utilisés lors de la polymérisation sont tous de source commerciale et utilisés sans préalable purification, on a mentionné leurs majeures caractéristiques dans le tableau II.1.

*Tableau II.1. Produits chimiques utilisés.*

<b>Produit</b>	<b>Formule</b>	<b>Aspect</b>	<b>Fournisseur</b>
Persulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Cristaux blancs	PANREAC
Pyrrrole	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	Liquide	ALDRICH
Dioxyde de titane	TiO <sub>2</sub> Hombikat UV 100	Poudre blanche	/
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Liquide	/

Diméthyl Sulfoxyde (DMSO)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	Liquide	SIGMA ALDRICH
Bromure de potassium	KBr	Cristaux blancs	MERC
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	Liquide	Labosi

## II.3 Synthèse des matériaux

### II.3.1 Synthèse du polypyrrole pur

Dans un ballon tri-col on dissout une quantité de pyrrole dans 60 ml d'eau distillée, on laisse le mélange sous agitation magnétique pendant 30min. Dans une ampoule à décanter on verse un volume de 20ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> une fois molaire, l'acide sulfurique est ajouté lentement au mélange pendant 30 min. Pour commencer la polymérisation on prépare la solution de l'amorceur, on dissout une quantité de persulfate d'ammonium PSA dans 5ml d'eau distillée et on ne l'ajoute goutte à goutte au mélange réactionnel lequel est laissé sous agitation pendant 3h à la température de la chambre.

A la fin de la réaction, on remarque l'apparition d'un précipité noir, le produit obtenu est filtré sur Buchner, on le rince abondamment avec de l'eau distillée pour enlever les traces de pyrrole non réagit, ensuite avec le méthanol pour éliminer les résidus des oligomères, enfin il est séché à l'étuve pendant 24h à 60 C, après le séchage on mesure la masse du produit obtenu.

Le tableau II.2 présente les masses des réactifs utilisées lors de la synthèse du PPy pur et du composite et PPy/10% TiO<sub>2</sub>, la masse du dioxyde de titane ajoutée au composite étant calculée par rapport au pourcentage en masse du PPy pur synthétisé en premier, après le séchage du PPy pur, on mesure la masse finale du produit obtenu et par rapport à cette masse, on calcule les masses appropriées du TiO<sub>2</sub> (pourcentage en masse) ajoutées lors du dopage.

Tableau II.2. Composition du PPy pur et PPy dopé par le TiO<sub>2</sub>.

Composite	Composition (g)		
	Pyrrole	PSA	TiO <sub>2</sub>
PPy	1.0	3.42	-
PPy / 10% TiO <sub>2</sub>	1.0	3.42	10% en masse

### II.3.2 Préparation du composite PPy/10% TiO<sub>2</sub> Hombikat UV100

Au départ, La préparation du composite PPy/10%TiO<sub>2</sub> se fait de la même façon que le polypyrrole pur, sauf qu'avant l'ajout de l'amorceur, une quantité appropriée de TiO<sub>2</sub> Hombikat UV100 (pourcentage en poids par rapport à celui du composite pur sans le TiO<sub>2</sub>) est laissée agiter avec le pyrrole pendant 30min, tout en suivant la même procédure précédente. Ensuite, le produit récupéré est lavé avec de l'eau distillée puis avec du méthanol, et Finalement, il est filtré et séché à l'étuve afin de le conserver dans des boites pour la caractérisation, les figures II.1 et II.2 présentent des schémas de la manipulation.

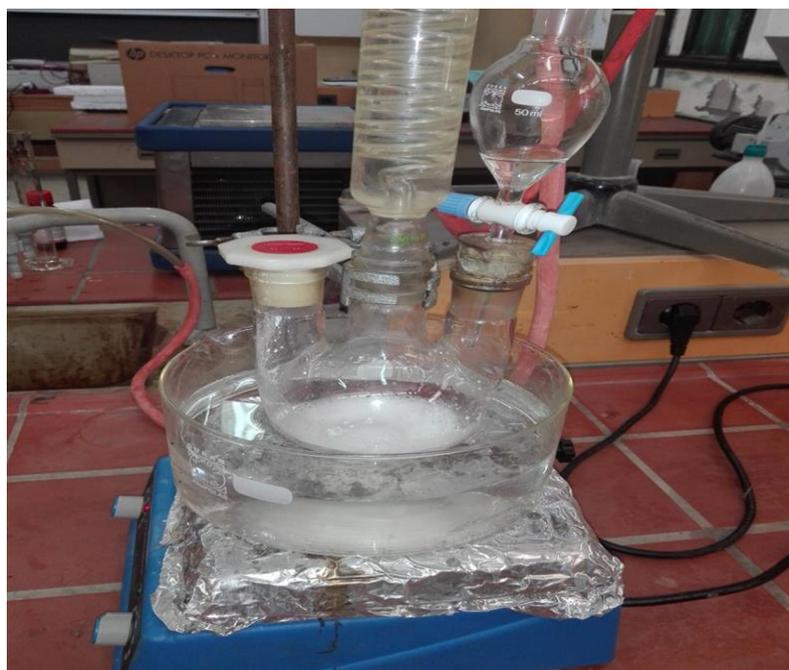


Figure II.1. Montage utilisé lors de la synthèse des composites PPy et PPy TiO<sub>2</sub> 10%.



Figure II.2. Schéma représentant les étapes suivies lors de la synthèse du PPy et de composite PPy/TiO<sub>2</sub>.

## II.4 Techniques de caractérisation utilisées

### II.4.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 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 conformationnelle et structurale 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. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant ainsi une identification des groupements chimiques.

Pour l'analyse des échantillons, il est nécessaire de préparer des pastilles de KBr (étalon) qui permettra de faire le « zéro », puis une pastille composée de l'étalon et du produit à analyser.

La poudre du polypyrrole est finement broyée avec du KBr en poudre (séché préalablement à l'étuve) dans les proportions 1/100 sur un mortier en céramique. Le mélange obtenu est compacté sous forme de pastilles (KBr + échantillon) avec une pression de 80 kN. La pastille obtenue se présente sous forme d'un disque de 13 mm de diamètre. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon avant d'être examiné par la cellule IR, la Figure II.3 présente le principe de la spectroscopie IR.

Les spectres IR obtenus sont enregistrés en fonction du nombre d'onde entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre type FTIR-8400S (SHIMADZU) au sein du Laboratoire de Génie Physique – Université Ibn Khaldoun, Tiaret.

**Régions typiques d'un spectre IR :** Le spectre IR s'étale en général de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Certains spectromètres descendent en dessous des 600  $\text{cm}^{-1}$ . On peut compartimenter le spectre IR en trois zones :

- De 100 à 600  $\text{cm}^{-1}$ , on trouve les bandes caractéristiques des structures éthyléniques ou aromatiques. Cette région inférieure complexe est également connue comme la « région d'empreinte digitale » parce que presque chaque composé organique produit un motif unique dans ce domaine. Par conséquent, l'identité peut souvent être confirmée par comparaison de cette région à un spectre connu [1].

- De 1000 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ , on a une partie plus complexe, qualifiée d'empreintes digitales du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H.

- Enfin, 1500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , on observe les bandes d'allongement des groupements principaux : O-H, N-H, C-H, C=O, C=C.

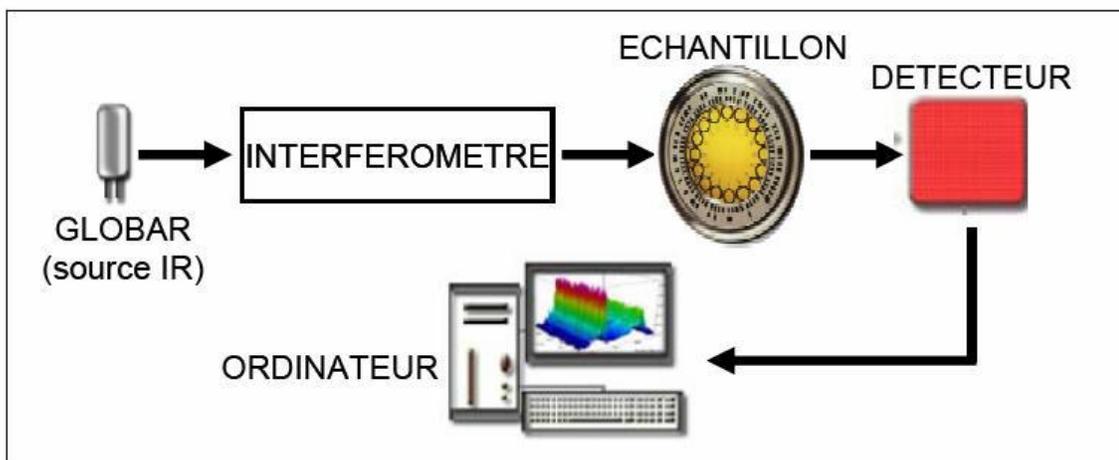


Figure II.3. Principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.

#### II.4.2 Diffraction des rayons X

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 son conteste d'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 d'une façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques est parallèle et 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 voir figure II.4.

$$2 d(hkl) \sin\theta = n \lambda \quad \text{Equation (II. 1)}$$

Où

**d(hkl)** : est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l)

$n$  : l'ordre de la diffraction

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

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin.

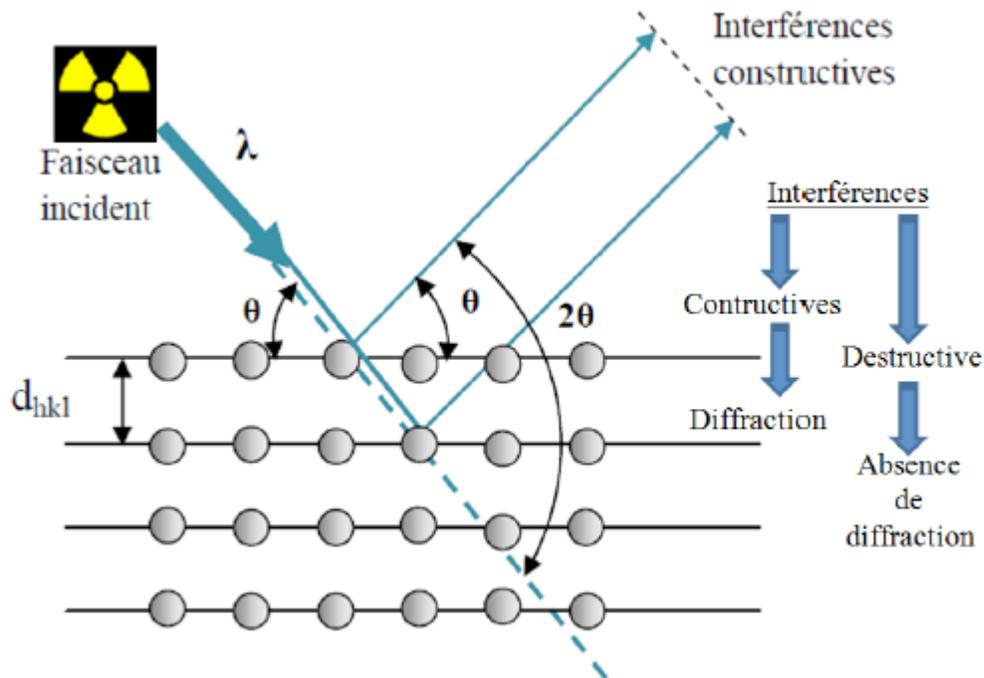


Figure II.4. Schéma expliquant la loi de Bragg.

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances inter-réculaires ( $d$ ) caractéristiques du matériau. Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. Le dispositif expérimental est représenté dans la figure II.5 [2].

La morphologie des composites a été déterminée par la technique de diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre de type Expert Prof Panalytical (RIGAKU) disponible au Laboratoire de « Synthèse et Catalyse », Université Ibn-Khaldoun Tiaret, en utilisant le

rayonnement du Cu(K $\alpha$ ) ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) comme source de rayons X. Un balayage entre  $5^\circ$  -  $80^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ/\text{s}$  a été effectué.

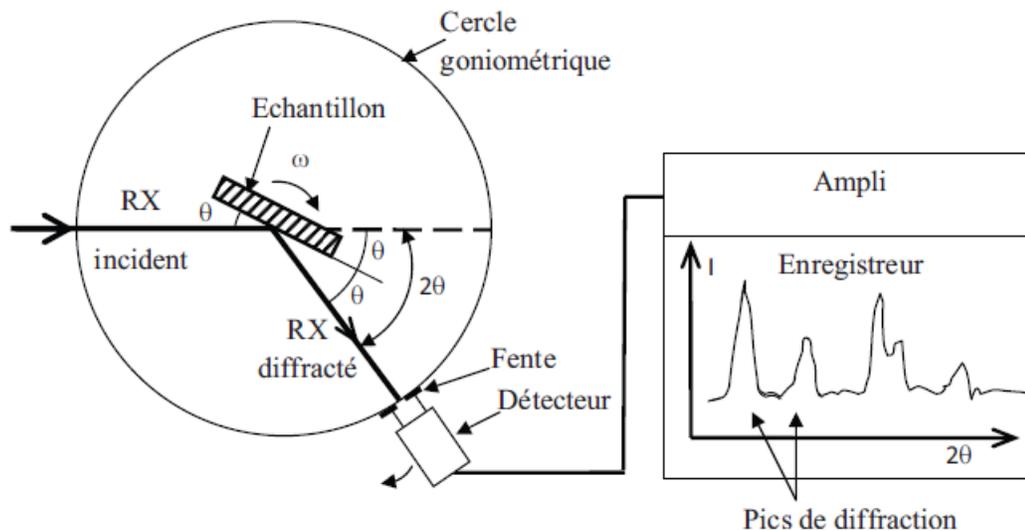


Figure II.5. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

**Applications de la DRX dans les polymères :** 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 la conductivité électrique du polymère est élevée [3].

### II.4.3 Les mesures électriques

Cette méthode consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié dans une gamme de fréquence aussi large que possible [4]. Par l'intermédiaire du courant qui en résulte, on peut déduire l'impédance de l'échantillon [5]. Dans notre travail, les mesures électriques ont été effectuées, au Laboratoire de la Synthèse et Catalyse, à l'aide d'un dispositif de mesure de marque GW-Instek 821-LCR-Meter (Figure II.6). 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 2 mm.

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

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad \text{Equation (II.2)}$$

Avec **E<sub>a</sub>** l'énergie d'activation thermique (eV), **σ** la conductivité en (S/cm), **K<sub>b</sub>** constante de Boltzmann et **T** température en Kelvin

Les mesures de conductivité électrique ( $\sigma$ ) ont été réalisées dans la plage de température comprise entre 300 et 450 K par la méthode d'impédance complexe sur des échantillons sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre à une pression de granulation de 5 tonnes  $\text{cm}^{-2}$ , en utilisant un appareil de mesure de précision GW-Instek 821-LCR Meter disponible au laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun, Tiaret. En plaçant les pastilles entre deux électrodes d'argent. Des formalismes spectraux complexes d'impédance et de module ont été utilisés pour l'analyse de ces données.

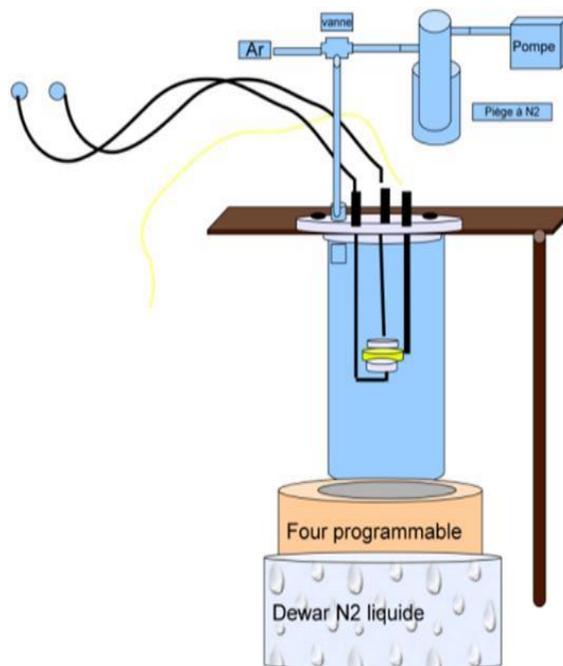


Figure II.6. Schéma simplifié pour la mesure de la conductivité électrique.

## Références bibliographiques

- [1] KEMP, William. Organic spectroscopy. Molecules, vol. 7, no 1, p. 11, (1991).
- [2] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, E. A. Kozhukova, V. I. Vdodin, K. I P, Y. W. Heo, D. P. Norton, AND S. J. Pearton, APPL. PHYS. LETTER. 83, 1575, (2003).
- [3] K. Vishnuvardhan and al; Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> Composites; Indian Academy of Sciences; 2006.
- [4] A.Cirera, A.Cornet, J.R.Morante, Sensors and ActuatorsB, (2001).
- [5] J.H. Slayers R ecl.Trav.chem.79.109. (1960)

## Chapitre III Résultats et discussion

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des études réalisées sur le PPy pur et sur le composite PPy/10% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100, ainsi que leurs interprétations.

### III.2 Mécanisme de polymérisation du pyrrole

La résonance du Pyrrole suppose une séparation formelle des charges. Il existe quatre espèces ioniques du pyrrole comme présente la figure III.1. Seules deux structures (b) et (c) sont stables et prédominantes, les structures (d) et (e) sont moins stables à cause de la distance trop grande entre les centres de charges.

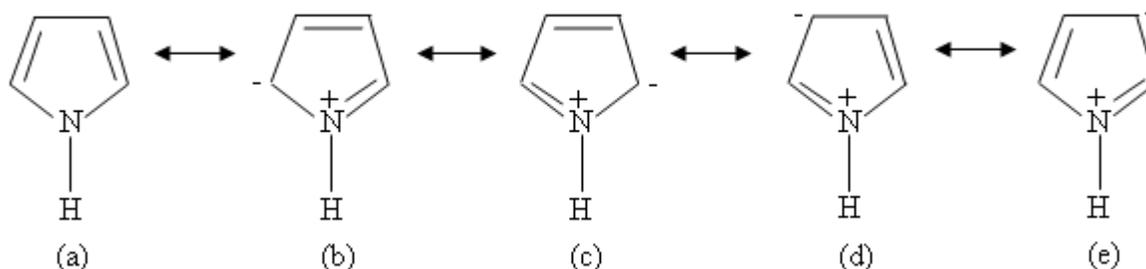


Figure III.1. Les structures mésomères du pyrrole.

Les formes de résonance (b) et (c) du Pyrrole présentent une densité électronique plus importante au voisinage des positions  $\alpha$  et  $\beta$  des carbones C<sub>2</sub> et C<sub>5</sub> et constituent de ce fait des sites privilégiés de substitution électrophile et d'oxydation, voir la figure III.2.

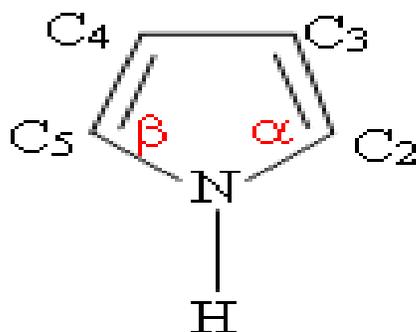


Figure III.2. Les sites privilégiés de substitution électrophile et d'oxydation de la molécule du pyrrole.

Dans la présente étude, la synthèse du Polypyrrole a été effectuée par voie chimique. Le pyrrole est oxydé par un oxydant inorganique, le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N). Cette première étape d'oxydation du pyrrole conduit à la formation du radical-cation du pyrrole, lequel est stabilisé par mésomérie, comme on le voit dans la figure III.3.

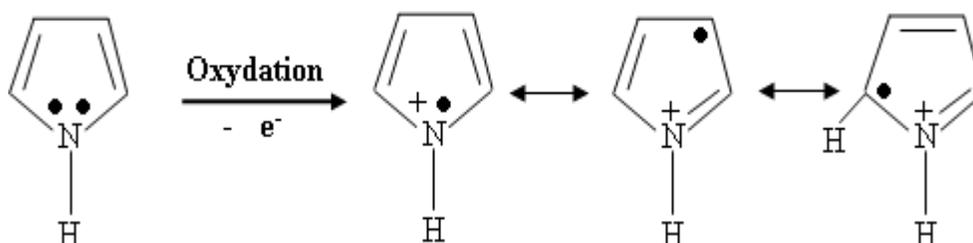


Figure III.3. Oxydation du pyrrole.

Dans l'étape de propagation, les radicaux-cations instables formés se dimérisent avec expulsion de deux protons. Plusieurs autres étapes plus rapides suivent ensuite la formation des radicaux-cations, notamment l'oxydation des oligomères formés qui conduit à la croissance de la chaîne polymérique, voir figure III.4.

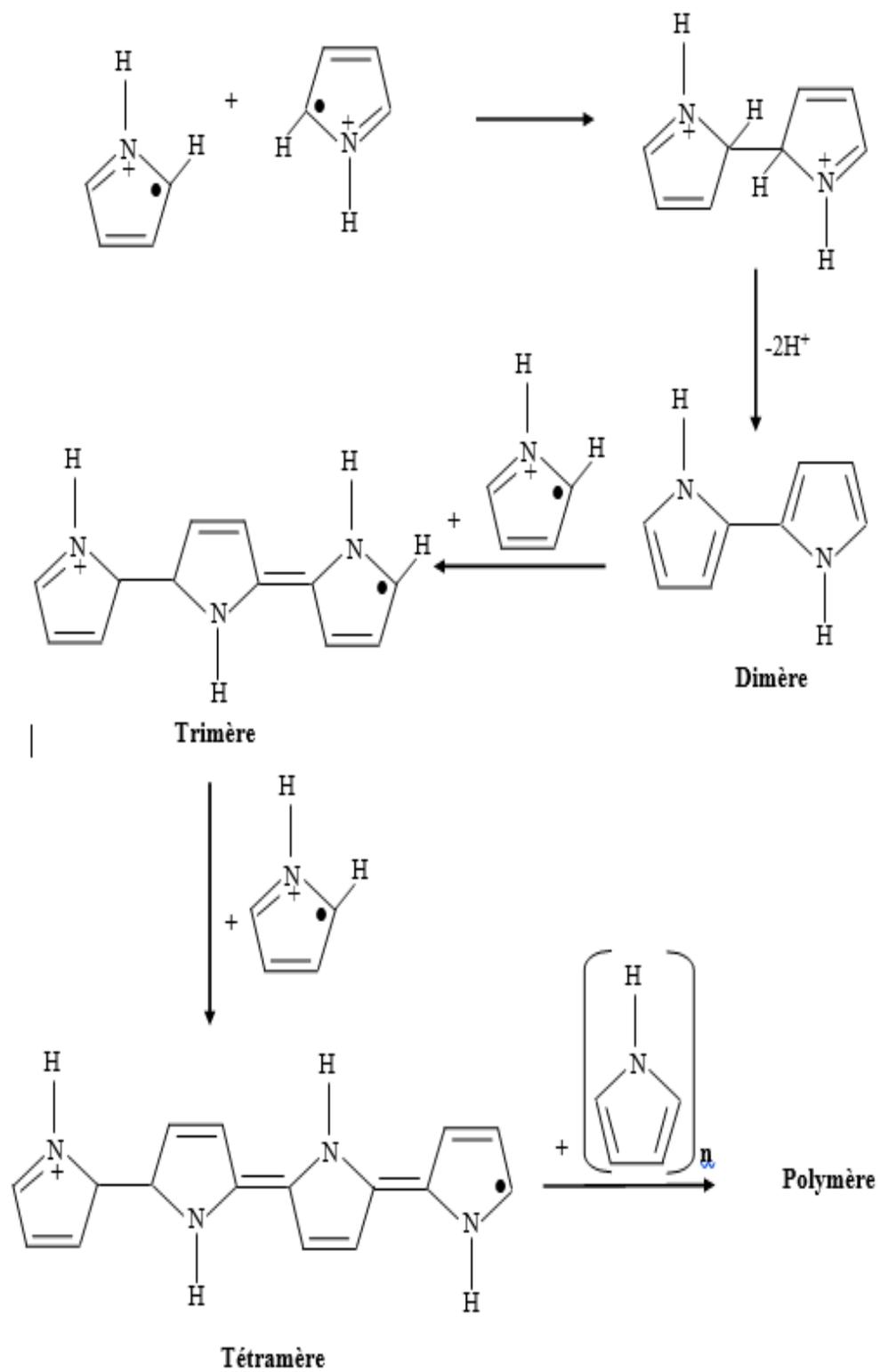


Figure III.4. Polymérisation du pyrrole.

**Mécanisme de fixation de  $\text{TiO}_2$  sur le polypyrrole :** Dans une autre étude, réalisée par *S. Silvestri, et al* [1] montre que le  $\text{TiO}_2$  se fixe sur le Polypyrrole par l'intermédiaire des deux hydrogènes du cycle du pyrrole et les deux oxygènes de  $\text{TiO}_2$  en formant des liaisons O-H selon le mécanisme illustré sur la figure III.5 :

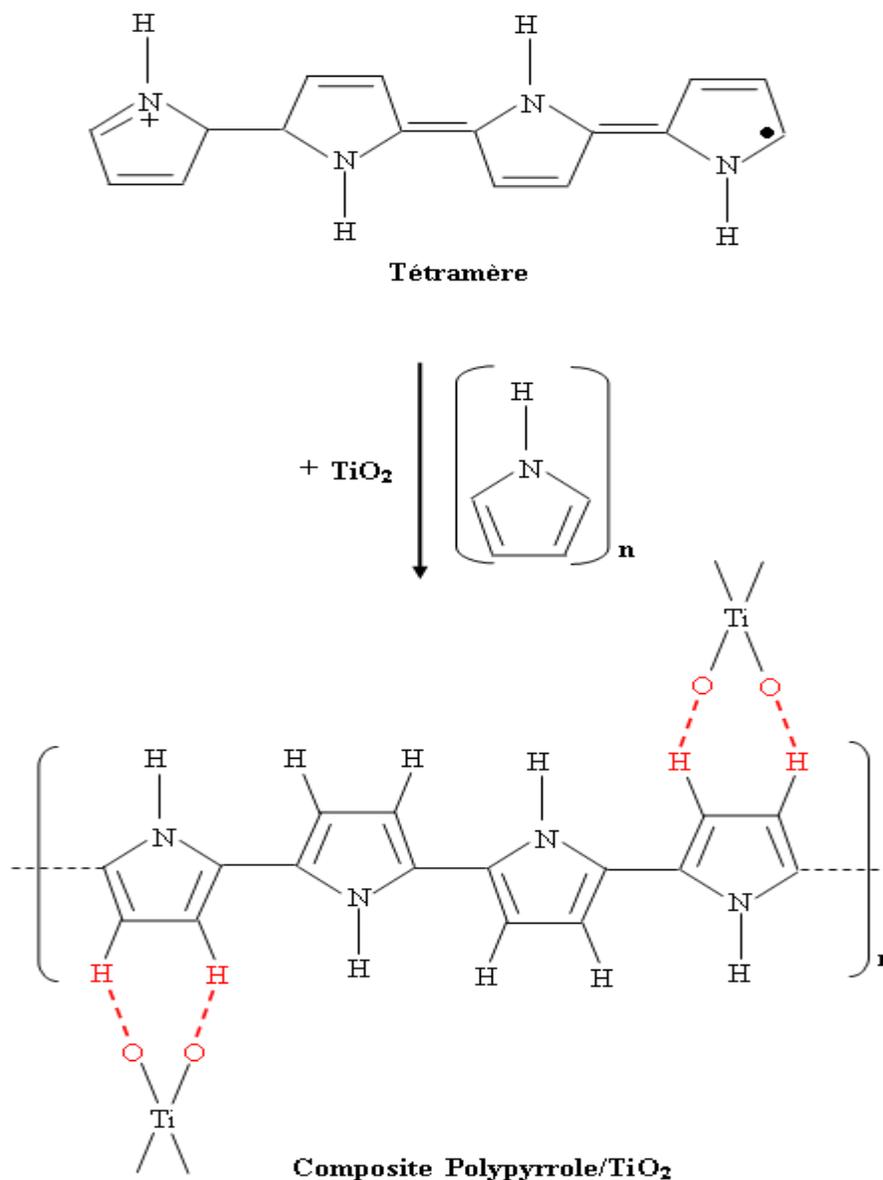


Figure III.5. Mécanisme de la fixation de  $\text{TiO}_2$  sur le PPy.

### III.3 Spectroscopie IR-TF

Le spectre IR du polypyrrole synthétisé est présenté dans la figure III.6 et la figure III.7 présente les bandes caractéristiques du PPy indiqués dans le tableau III.1.

- Le pic vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  représente les vibrations de déformation dans le plan du groupement C-N .
- La bande de  $1546\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison C = C dans l'anneau du pyrrole [2].
- La bande  $1182\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de la liaison C-N.
- La vibration de la liaison C=C dans le pyrrole est indiquée par la bande vers  $918\text{ cm}^{-1}$ .
- La bande vers  $1045\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H.
- Le pic à faible intensité vers  $1471\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison =CH et vers  $717\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations hors du plan de la même liaison [3-5].

Les pics observés dans cette étude correspondent de ceux présents dans la littérature [6-8]. Ceci confirme bien que le mode opératoire réalisé conduit à la formation de polypyrrole.

Tableau III.1. Les pics caractéristiques issus du spectre IR des composites PPy/TiO<sub>2</sub>.

Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupement attribué
1546	$\nu\text{C}=\text{C}$
1471	$\delta=\text{CH}$
717	$\gamma=\text{CH}$
1400	$\nu\text{CN}$
470	Ti-O
1045	$\nu\text{CH}$
918	$\delta\text{C}=\text{C}$

Avec  $\nu$  : vibrations de valence,

$\delta$  : vibrations de déformation dans le plan,

$\gamma$  : vibrations de déformation hors du plan.

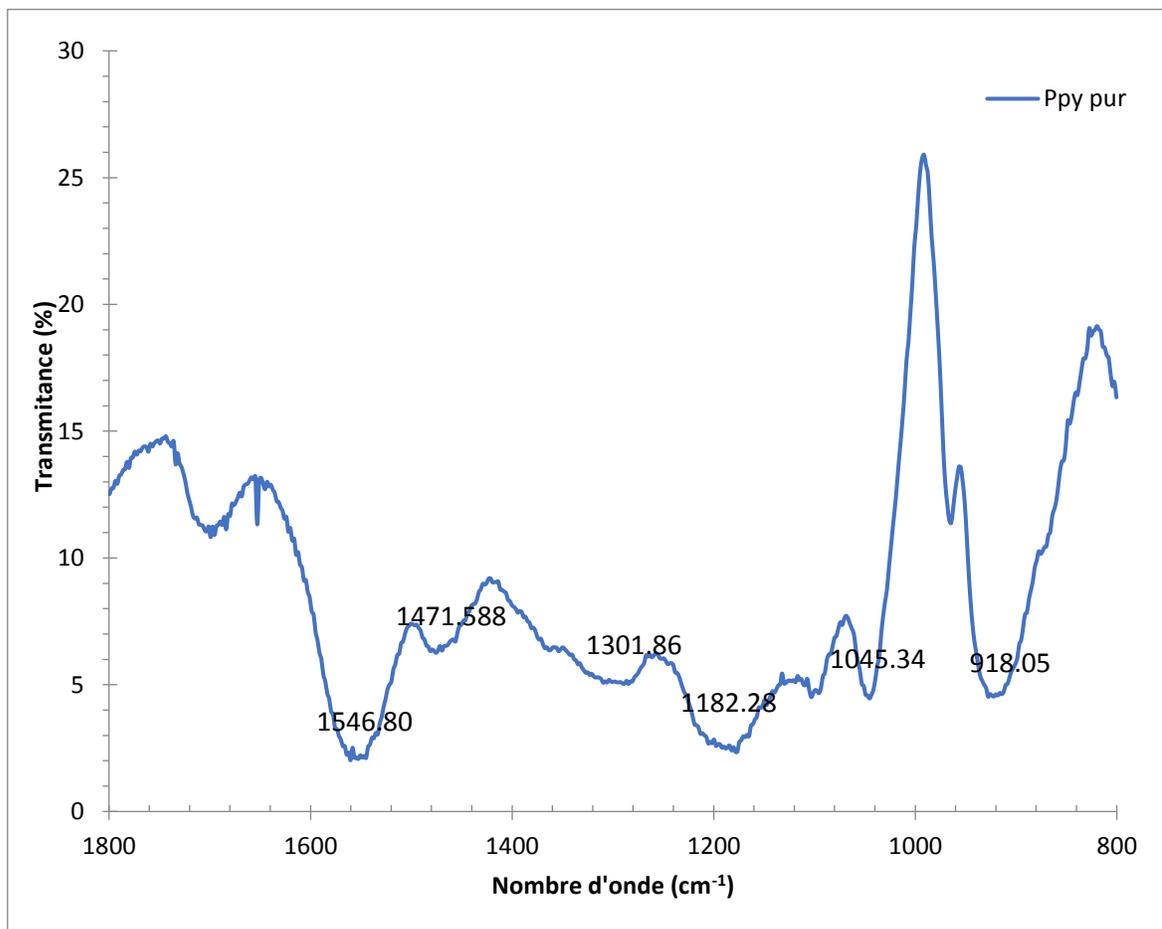


Figure III.6. Spectre IR dans le domaine [800 – 1800 cm<sup>-1</sup>] du Polypyrrole pur.

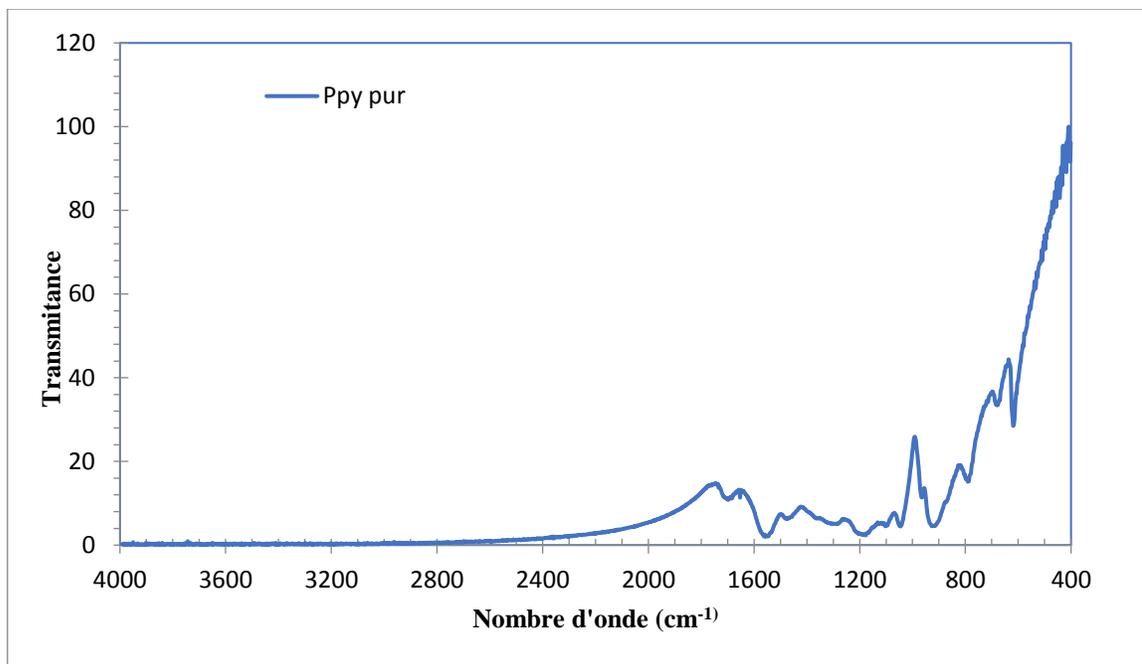


Figure III.7. Spectre IR dans le domaine [400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ] du Polypyrrole pur.

En comparant le spectre du PPy pur avec le spectre de PPy/TiO<sub>2</sub>/10% qui sont présentés dans la figure III.8, on remarque ce qui suit.

- Les pics caractéristiques des liaisons NH, CH, C-C et C-N sont finement déplacés vers des fréquences plus hautes.
- La présence des mêmes pics caractéristiques dans le composite PPy/TiO<sub>2</sub> confirme la polymérisation du pyrrole dans les deux synthèses effectuées (PPy pur et PPy/TiO<sub>2</sub>)
- Les pics caractéristiques des liaisons NH, CH, C-C et C-N dans le cas du composite PPy/TiO<sub>2</sub> sont devenus plus intenses
- L'apparition d'une nouvelle bande vers 470  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de PPy/TiO<sub>2</sub> laquelle est attribuée à la vibration de la liaison Ti-O [9].

Les résultats de la spectroscopie IRTF confirme bien la formation du polymère polypyrrole par la présence des pics caractéristiques du PPy conformément à la littérature [9]. L'apparition du pic vers 470  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du composite PPy/TiO<sub>2</sub> confirme que les molécules de TiO<sub>2</sub> sont bien incorporées dans la structure du polypyrrole.

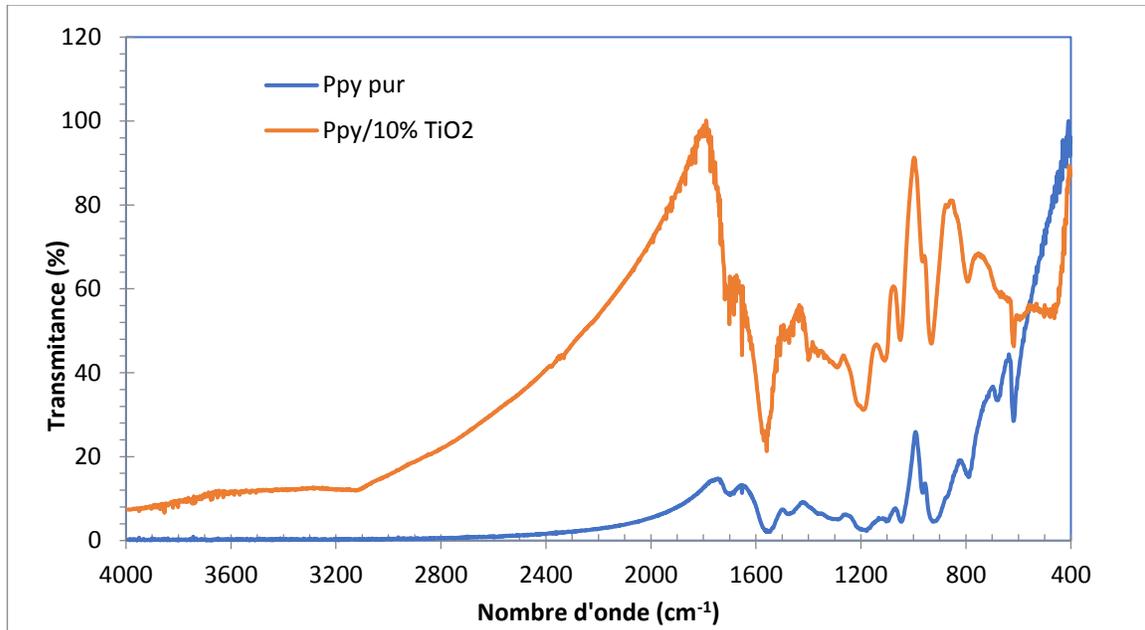


Figure III.8. Spectre IR des composites PPy pur et PPy/TiO<sub>2</sub>/10%.

### III.4 Diffraction des rayons X

Le degré de cristallinité est l'un des paramètres de base les plus importants dans la caractérisation des matériaux polymères. En effet, la cristallinité affecte presque toutes les propriétés des polymères, à savoir les propriétés mécaniques, physiques, électriques et optiques [10].

La figure III.9 présente les diffractogrammes RX des composites PPy/x% TiO<sub>2</sub> – Hombikat (avec  $x = 0$  et  $10$ ) comparés à celui du TiO<sub>2</sub> – Hombikat pur. Le tableau III.2 donne les angles de diffractions et leurs plans de réflexion (hkl) des pics caractéristiques de TiO<sub>2</sub> – Hombikat pur, lesquels confirment la présence de la phase Hombikat (JCPDS-89-4921) [11].

Tableau III.2. Les angles de diffraction  $2\theta$  et les plans (hkl) correspondants de la phase  $\text{TiO}_2$  - Hombikat [12].

$2\theta$ (°)	hkl
25.27°	101
37.78°	004
48.07°	200
53.92°	105
55.11°	211
62.72°	204

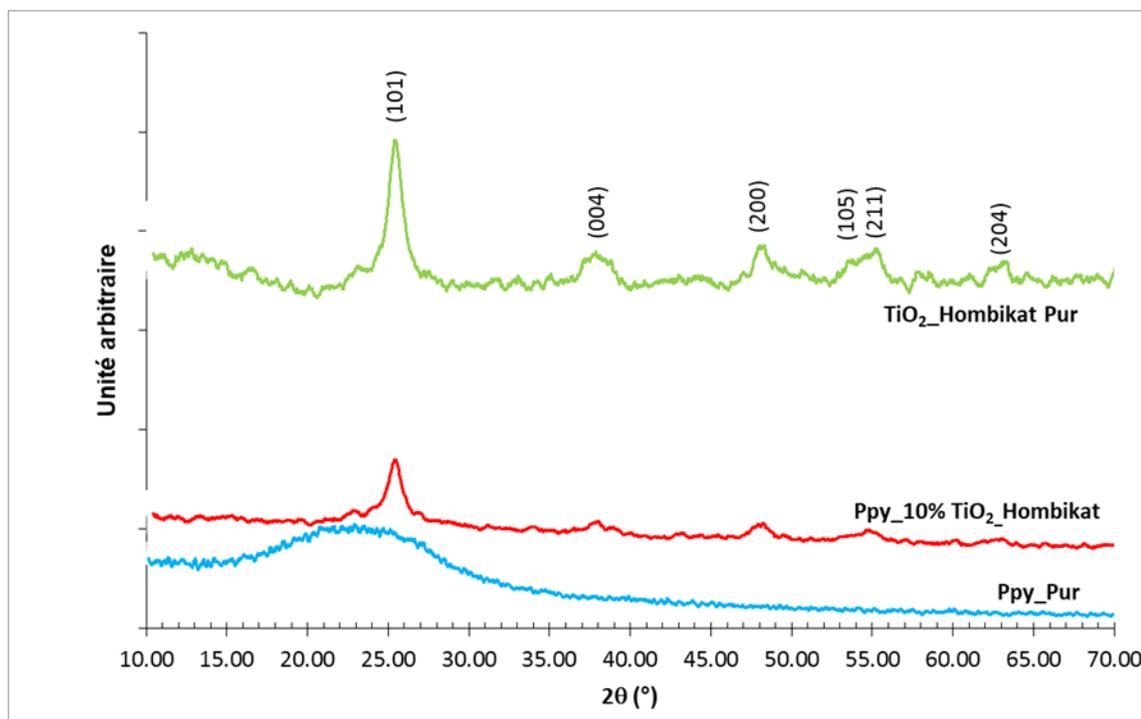


Figure III.9. Spectres DRX de  $\text{TiO}_2$  - Hombikat, de PPy pur et du composite PPy/10%  $\text{TiO}_2$  - Hombikat.

A partir de la figure III.9, Les résultats de la DRX montrent que, dans le cas du PPy pur, une seule bande large située à  $2\theta = 23^\circ$  est observé sur le spectre, Ce qui indique que le polymère en question est de nature amorphe. Dans le cas du composite PPy/10%  $\text{TiO}_2$  -

Hombikat, le spectre DRX montre l'apparition de la totalité des pics de TiO<sub>2</sub> - Hombikat, lesquels étaient absents dans le PPy pur. Ceci montre que la présence du TiO<sub>2</sub> - Hombikat dans le composite contribue à une modification dans la structure du polypyrrole totalement amorphe à une structure cristalline bien développée.

### III.5 Mesures électriques

La Figure III.10 donne les courbes du logarithme de la conductivité  $\log(\sigma)$  en fonction de l'inverse de la température ( $1000/T$ ) du PPy pur et du composite PPy/10% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la conductivité ( $\sigma$ ) avec l'augmentation de la température, et la variation thermique suit une loi linéaire de type Arrhenius, donnée par l'équation (Eq. III.1), indiquant ainsi un comportement semi-conducteur.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où  $\sigma_0$  est une constante,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue en degré Kelvin.

Les valeurs de  $\sigma_0$  et  $E_a$  sont déterminées expérimentalement et sont constantes sur un domaine de température donné.

A partir du graphe de la figure III.10, la conductivité ( $\sigma$ ) du polymère PPy à 300K est de  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  avec une énergie d'activation, déterminée à partir de la pente de la courbe  $\log(\sigma)$ , de 0.019 eV. Si on dope le PPy avec 10% de TiO<sub>2</sub> – HOMBIKAT UV100, on remarque que l'énergie d'activation augmente à 0.036 eV (presque le double) et que la conductivité ( $\sigma$ ) à 300K diminue à  $1,03 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  (presque la moitié). Cette diminution est due peut-être au piégeage des charges portée par les particules de TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 présentes dans le réseau tridimensionnel de la chaîne du polymère [13], le Tableau III.3 présente l'énergie d'activation et la conductivité du PPy pur et du composite PPy TiO<sub>2</sub> 10% ainsi que le coefficient de corrélation qui nous a permis d'appliquer la loi d'Arrhenius.

Tableau III.3 L'énergie d'activation et la conductivité du PPy pur et du composite PPy TiO2 10%

Composite	Énergie d'activation (eV)	Conductivité (S/cm) à 300k	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )
Polypyrrole pur	0,019	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,98
Polypyrrole TiO2 10%	0,036	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,98

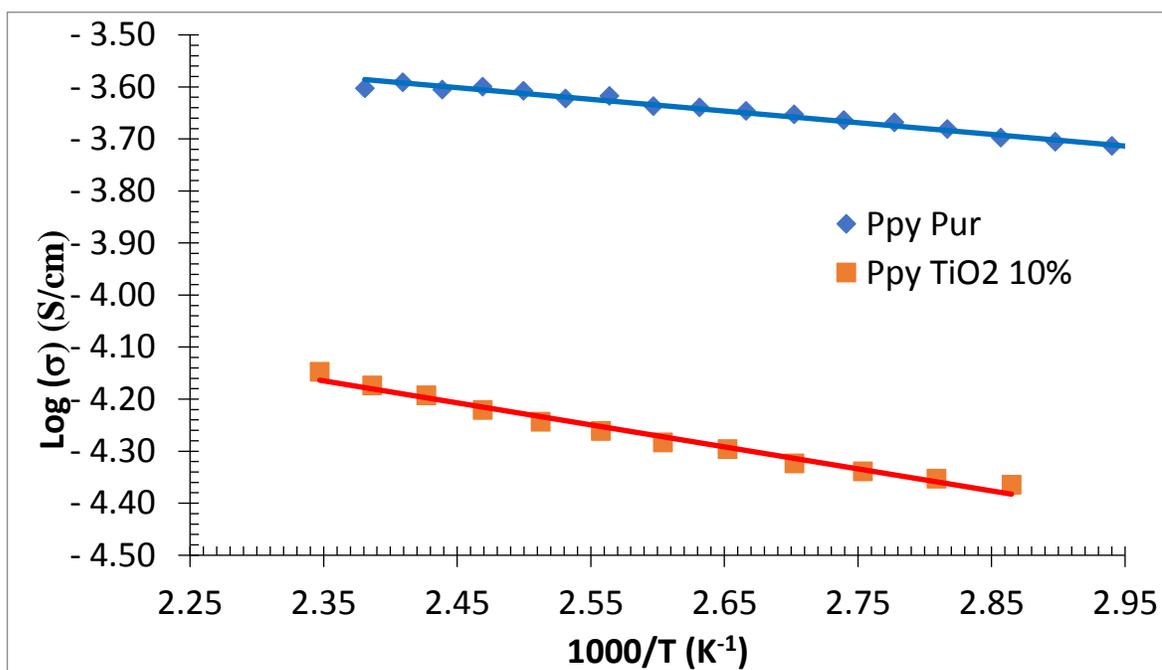


Figure III.10 Le logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les composites PPy pur et PPy/TiO2 10%.

## Conclusion générale

Dans ce travail et dans une première partie, nous avons synthétisé, avec succès, un composite de PPy/x% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 (avec x = 0 et 10) par la méthode de polymérisation chimique oxydative. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par les différentes techniques d'analyse en utilisant la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) et la Diffraction des Rayons X (DRX). En deuxième partie, des mesures de la conductivité électrique ont été réalisées sur le PPy pur et sur le composite Ppy/10% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 UV100.

Les résultats des spectres IR du PPy pur obtenus indiquent clairement la présence des pics caractéristiques du PPy. Ceci confirme bien que le mode opératoire réalisé conduit à la formation du polypyrrole. En comparant le spectre IR du PPy pur avec celui du composite PPy/10% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100, on remarque l'apparition d'un nouveau pic vers 470 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison Ti-O. De plus, les pics caractéristiques deviennent plus intenses, ce qui confirme l'incorporation des molécules de TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 dans la structure du polypyrrole.

Les résultats de DRX du PPy pur, révèlent la présence d'une seule bande large située à  $2\theta = 23^\circ$  sur le spectre. Ce qui indique que le polymère en question est de nature amorphe. Le spectre DRX du composite PPy/10% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 indique l'apparition de la totalité des pics de TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100, lesquels étaient absents dans le PPy pur. Ceci montre que la présence du TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 dans le composite contribue à une modification dans la structure du polypyrrole, totalement amorphe à une structure cristalline bien développée.

Les mesures de la conductivité électrique montrent que la conduction du PPy pur et du composite PPy/10% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 UV100 suit un comportement semi-conducteur, et que la conductivité du composite PPy/10% TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 UV100 diminue de moitié par rapport à celle du PPy pur. Cette diminution est due peut-être au piégeage de la charge portée par les particules de TiO<sub>2</sub> – Hombikat UV100 présentes dans le réseau tridimensionnel de la chaîne du polymère.

## **Perspectives**

Comme perspective nous envisagerons caractériser les matériaux obtenus par d'autres techniques plus précises, comme par exemple la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie des composites et la distribution des particules de  $\text{TiO}_2$  – Hombikat UV100 sur le polypyrrole, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) pour étudier la stabilité thermique des composites, la RMN H pour confirmer le type de liaison entre le polypyrrole et le  $\text{TiO}_2$ ...etc.

## Références bibliographiques

- [1] S. Silvestria, T.A.L. Burgo, C. Dias-Ferreira, J.A. Labrincha, D.M. Tobaldi, *Reactive and Functional Polymers* 104-401, 146, (2020).
- [2] S. Radhakrishnan, N. Sonawane, C.R. Siju, *Prog. Org. Coat.* 383–386, 64, (2009).
- [3] K. Saravanan, S. Sathiyarayan, S. Muralidharan, S. Sayed Azim, G. Venkatachari, *Prog. Org. Coat.* 160–167, 59, (2007)
- [4] Y. Fu, Y.S. Su, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* 1420-1424, 159, (9) (2012).
- [5] J. Lei, W. Liang, C.R. Martin, *Synth. Met.* 301–312, 48, (1992).
- [6] F. Khadem, M. Pishvaei, M. Salami-Kalajahi, and F. Najafi, “Morphology control of conducting polypyrrole nanostructures via operational conditions in the emulsion polymerization,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 15, (2017).
- [7] B. Tian and G. Zerbi, “Lattice-dynamics and vibrational-spectra of polypyrrole,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 92, no. 6, pp. 3886–3891, 2009.
- [8] C. R. K. Rao, R. Muthukannan, J. A. Jebin, T. Antony, and M. Vijayan, “Synthesis, and properties of polypyrrole obtained from a new Fe(III) complex as oxidizing agent,” *Indian Journal of Chemistry*, vol. 52A, pp. 744–748, 2013.
- [9] J.C. Xu, W.M. Liu, H.L. Li, *Mater. Sci. Eng. Biomimetic Supramolecular Syst.*
- [10] Bidone J., Melo A. P. P., Bazzo G.C., Carmignan F., Soldi M.S., Pires A.T.N., Lemos Senna E: «Preparation and characterization of ibuprofen-loaded microspheres consisting of poly (3-hydroxybutyrate) and methoxy poly (ethylene glycol)-bpoly (D,L-lactide) blends or poly(3 -hydroxybutyrate) and gelatin composites for controlled drug release», *Mater. Sci. Eng., C*, 29, 588–593.
- [11]. F. Ahmed, C. Awada, S. A. Ansari, A. Aljaafari and A. Alshoaibi, *R. Soc. open sci* 191-444,6, (2019).
- [12] T-C. Mo, H-W. Wang, S-Y. Chen, Y-C. Yeh, *Ceramics International* 1767, 34, (2008).

[13] Z. Ghebache1, F. Hamidouche, S. Zitouni, M. Trari and B. Bellal, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 154 , 29, (2019).

