

**UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA**

**Faculté des Sciences et Technologie et Sciences de la matière**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Raffinage et technologie des hydrocarbures**

**Présenté Par :**

**Ammar Mohammed Saleh Shamlan**

**Bouagga Mahmoud**

**Thème**

**Etude électrochimique du tétrathiafulvalène (TTF)  
sur une électrode modifiée par un film de polymère  
organique conducteur, le polyterthiophène.**

**Soutenu publiquement**

**Le : / /**

**Devant le jury :**

**M. Tabchouche Ahmed**

**Président**

**UKM Ouargla**

**M. Hamzioui Louanes**

**Examineur**

**UKM Ouargla**

**M. Kahoul Fares**

**Encadreur**

**UKM Ouargla**

**Année Universitaire : 2012 /2013**

# REMERCIEMENTS

*En premier lieu, nous tenons à remercier **Dieu**, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier **Mr. Fares Kahoul** notre promoteur pour son grand soutien et ses conseils considérables.*

*Nous remercions également tous les professeurs du département de génie des procédés.*

*Que toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail accepte nos grands et sincères remerciements.*

**Ammar Mohammed Saleh Shamlan**

**Bouagga Mahmoud**

*Dédicace*

Je dédie ce travail :

*Celui qui n'a cessé de m'aider avec son indéfectible soutien : mon cher père*

*Celle qui a été la bougie allumant mon chemin vers la réussite:*

*A ma très chère mère .*

*A Tous mes oncles.*

*A Mes frères : Mokhtar, Aglan , Abdelkrim, Farouk, Abduraboh.*

*A Toutes mes sœurs.*

A Tous mes amis, Surtout Abdulquader mousna, Omar Al Aliyi.

• À mon cher pays « Le Yémen ».

Et mon deuxième pays « L'Algérie ».

Ammar Mohammed Saleh Shamlan



# ***DEDICACE***



Je dédie ce travail :

A mes chers parents que dieu les garde.

A mes chers frères

A sœurs.

A toute mes amis

A tous personne ayant contribué de prés ou de loin

A la réalisation de ce travail.



Bouagga Mahmoud

## *Liste des abréviations*

---

### **Liste des abréviations :**

- PC : Polymères conducteurs
- PA : Polyaniline
- PVC : Le polychlorure de vinyle
- TTF : Tétrathiafulvalène
- ECS : Electrode du calomel saturé
- ITO : Oxyde d'indium et d'étain
- V.C : Voltampérométrie cyclique
- Cdi: Capacité à double couche
- E : Potentiel
- I : Intensité électrique
- R : Résistance
- : Conductivité
-

**Listes des figures :**

<b>Figure.I.1</b> : Structure électronique des polymères organique conducteurs.....	4
<b>Figure.I.2</b> : Conformation mixte cis-trans de polythiophène.....	7
<b>Figure.I.3</b> : Mécanisme d'électropolymérisation.....	8
<b>Figure.I.4</b> : Processus de dopage électrochimique.....	12
<b>Figure.I.5</b> : Structure de la molécule du tétrathiafulvalène.....	13
<b>Figure.II.1</b> : Structures de terthiophène (a) et du tétrathiafulvalène (b).....	15
<b>Figure.II .2</b> : Balayage cyclique de potentiel (a) et Voltampérogramme correspondant (b).....	17
<b>Figure.II.3</b> : Schéma électrique utilisé en voltampérométrie cyclique.....	18
<b>Figure.II.4</b> : Enregistrement successif de voltamérogramme cyclique (cyclage) (a) relatifs à une solution de 3T $10^{-2}$ M dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0.1M), sur une électrode de platine (pt), obtenus entre 0 et 1.20 V/ECS, (b) analyse de film de poly(3T) dans le système solvant/ électrolyte support à $v= 100$ mV/s.....	20
<b>Figure.II.5</b> : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une Solution de (TTF) de $10^{-3}$ M dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ ( $10^{-1}$ m), obtenus sur une électrode de Pt, (a) entre: 0 et 0.85 V/ECS, (b): différents étendus de potentiels entre: 0.3 et 0.85V/ECS.(c) cyclage entre - 0.2 et 0.85 V/ECS. à $v= 100$ m V/s.....	22
<b>Figure.II.6</b> : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de (TTF) de $10^{-3}$ M dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0.1M), obtenus sur une électrode de Pt, pour différents potentiel d'inversion $E_{\lambda+}=0.5; 0.6 ; 0.7;0.8 ; 0.9 ;1; 1.1; 1.2$ V/ECS, à $v= 100$ mV/s.....	23
<b>Figure.II.7</b> : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de (TTF) de $10^{-3}$ M dans $\text{CH}_3$ CN/ $\text{LiClO}_4$ (0.1M), obtenus sur une électrode de Pt, pour différents potentiel d'inversion $E_{\lambda-} = -0.3; -0.4; -0.5; -0.6; -0.7;-0.8;$ V/ECS, à $v=100$ mV/s.....	24

---

<b>Figure.II.8</b> : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> (0.1M), Contenant Le TTF 10 <sup>-3</sup> M et le terthiophène 10 <sup>-2</sup> M, obtenus Sur une électrode de pt, (a) : entre 0 et 1.20 V/ECS, (b) dernier cycle à v = 100 mV/s.....	25
<b>Figure.II.9</b> : Analyse de l'électrode modifiée par le TTF dans une solution de CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> (0.1M) , (a) entre 0 et 0.4 V/ECS , (b) entre 0 et 1.2 V/ECS.....	26
<b>Figure.II.10</b> : Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire.....	27
<b>Figure.II.11</b> : M Digrammes d'impédance relatifs au polytethiophene avant et après incoroption de TTF dans une solution de CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> 0.1 M, (a) à E= -0.2 V ; (b) E=+0.30 V ; (c) E=+0.60V ; (e) l'ensemble des diagrammes comparé a celui de polythiophene non dopé.....	33
<b>Figure.II.12</b> : Energies relatives de quelques types de transitions électroniques .....	34
<b>Figure.II.13</b> : Spectres UV- visibles de polymère électrodéposé sur une lame d'ITO (a) et Polythiophene modifié par TTF sur ITO (b).....	36

---

**Sommaire :**

Listes des abréviations.....	
Listes des figures.....	
Sommaire.....	
Introduction générale.....	1
I.1. Bref historique sur les polymères organiques conducteurs.....	3
I.2. Intérêts des polymères conducteurs .....	5
I.3. Propriétés des polymères conducteurs.....	5
I.4. Structure électronique du polythiophène.....	7
I.5. Mécanisme d'électro polymérisation .....	8
I.6. Mécanisme de transfert de charge dans les polymères organiques conducteurs.....	9
I.7. Dopage des polymères conducteurs .....	10
I.7.1. Principe du dopage .....	11
I.8. Application des polymères organiques conducteurs.....	13
I.8.1. Transport électrique.....	13
I.9. Généralités sur le tétrathiafulvalène.....	13
I.9.1. Propriétés du tétrathiafulvalène (TTF).....	14
I.9.2. Applications.....	14
II.1. Produits chimiques.....	15
II.1.1. Solvant et électrolyte support.....	15
II.1.2. Réactifs utilisés.....	15
II.2. Cellule de mesure et électrodes .....	
II.2.1. En voltampérométrie cyclique.....	15
II.2.2. En spectroscopie d'impédance.....	15
II.2.3. Enregistrement des spectres UV-visible.....	16
II.3. Techniques expérimentales utilisées.....	16
II.3.1. Voltampérométrie cyclique (V.C).....	16
II.3.1.1. Principe de la voltampérométrie cyclique.....	16
II.3.1.2. Dispositif expérimental.....	18
II.3.1.3. Electropolymérisation du terthiophène.....	19
II.3.1.4. Etude de comportement électrochimique du tétrathiafulvalène (TTF) sur une électrode de platine.....	21



II.3.1.4.A. Balayage de potentiel répété (cyclage).....	21
II.3.1.4.B. Effet de potentiel( $E^+$ ).....	23
II.3.1.4.C. Influence du potentiel d'inversion ( $E^-$ ).....	24
II.3.1.5 Etude Du tétrahiafulvalène (TTF) Sur une électrode de platine modifiée par le polyterthiophène.....	25
II.3.1.5.A. Elctropolymérisation de terthiophène en présence de TTF.....	26
II.3.1.5.B. Analyse de l'électrode modifiée dans le système CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> .....	26
II.3.2. Méthode d'impédance.....	27
II.3.2.1.Circuits de Randles.....	27
II.3.2.2.Avantage de la méthode.....	29
II.3.2.3.Caracterisation des films de polyterthiophenes obtenus après incorporation de TTF par la spectroscopie d'impedance.....	30
II.3.2.3.A. Spectroscopie d'impédance de poly (3T) en absence et en présence TTF.....	30
II.3.3. Spectroscopie UV-visible.....	33
II.3.3.1. Les différentes types de transitions électriques .....	33
II.3.3.2. Caracterisation spectroscopique uv-visible des films du TTF / PTHH déposé sur une lame d'ITO.....	35
CONCLUSION.....	37
Références bibliographiques.....	

### **Introduction générale :**

Les polymères sont d'excellents isolants, cependant depuis une dizaine d'années, une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs ont été développés dans quelques laboratoires. Ces polymères ont une structure chimique particulière (double liaison conjuguées) qui permettent par dopage rédox d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés uniques, ainsi en variant le niveau de dopage, le matériau passe de l'état semi-conducteurs à l'état conducteurs et change en même temps ses propriétés. Les travaux sont axés surtout sur la synthèse de nouveaux polymères conducteurs, l'étude de la relation, structure/propriétés, l'amélioration de leur stabilité et la mise au point de méthode en vue des applications industrielles.

Plusieurs applications ont été explorées dans le domaine de l'électrochimie comme matériaux d'électrodes dans piles et accumulateurs ou comme inhibiteurs de corrosion, et dans la fabrication des composants électriques tels que la conception des transistors à effet de champs et diodes électroluminescentes [1].

Parmi ces nombreux polymères organiques conducteurs, le polythiophène et ses dérivés apparaissent comme de bons candidats pour la caractérisation des polymères conducteurs. Notre travail consiste en l'étude du comportement électrochimique et spectroscopique, du film de polyterthiophène modifié par incorporation de tétrathiafulvalène (TTF).

Une étude de l'incorporation des métaux de transition à partir des solutions contenant des sels des métaux avait conduit à des résultats importants. Ainsi nous pensons que d'autres propriétés peuvent être aussi obtenues, à partir d'une électrode modifiée par le polymère conducteur dans lequel est incorporée un couple redox très réversible, comme le tétrathiafulvalène (TTF), qui est très utilisé comme médiateur en catalyse redox. L'électrode ainsi obtenue peut être utilisée dans différentes applications, notamment, en électrocatalyse et dans le domaine des piles comme matériaux d'électrode.

Ce travail comporte deux chapitres et une conclusion.

Dans le premier chapitre sont données les généralités et l'étude bibliographique sur les polymères organiques conducteurs et concerne le mécanisme d'électropolymérisation, le mécanisme de transport de charge, la caractérisation électrochimique et spectroscopique, leurs applications, et propriétés physico-chimiques du tétrathiafulvalène(TTF).

## *Introduction générale*

---

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées et nous présentons les résultats expérimentaux concernant la caractérisation électrochimique du film de polyterthiophène déposé sur une électrode de platine, du tétrathiafulvalène (TTF), et la caractérisation électrochimique et spectroscopique du polymère organique après l'incorporation de médiateur.

Enfin une conclusion sera présentée pour commenter les résultats obtenus.

**I.1. Bref historique sur les polymères organiques conducteurs :**

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène (figure.I.1.a)] aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) en passant par le bas nylon.

A côté de ces polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue mais tout aussi prometteuse :

Les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons [par exemple le polyacétylène (figure I.1.b) et en noyaux aromatiques la polyaniline (figure.I.1.c)]. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte que le polymère de soufre [-S=N-) X] présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ( $\sim 10^3$  s/cm).

Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues.

C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène (figure.I.1.b) moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteurs [2].

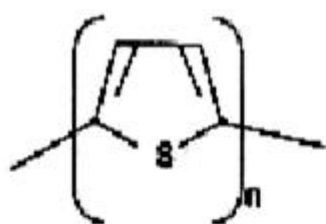
En 1979 Diaz et al ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole une grande conductivité ( $100 \text{ s.cm}^{-1}$ ). Le réactif se polymérise sur l'électrode de platine lors de l'oxydation anodique dans l'acétonurie [3].

En 1982 Tourillon et Garnier ont montré que l'oxydation anodique des hétérocycles pentagonaux conduit à la formation de films de poly thiophènes (PTH), de poly furanne (PFU), ou de polypyrrole (PPY) [4].

Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées [2].

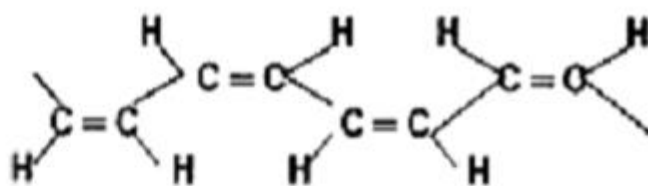
Les résultats prometteurs qui ont été trouvés, ont régénéré de grands efforts en vue de concevoir des batteries à bases de polymères organiques conducteurs conjugués. En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celles de la polyaniline (PANI) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPY) et le polythiophène (PTH).

Toutes les macromoléculaires considérées présentent en commun l'existence des chaînes de doubles liaisons conjuguées :



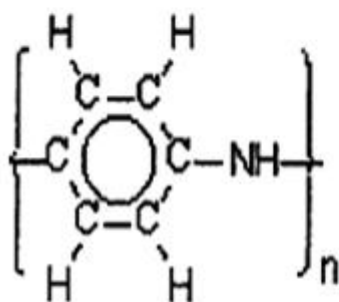
le polythiophène : PT

(a)



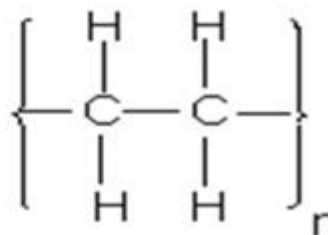
Le cis-polyacéthylène : cis-PA

(b)



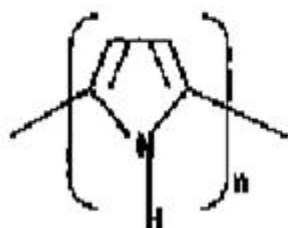
Polyaniline :

(c)



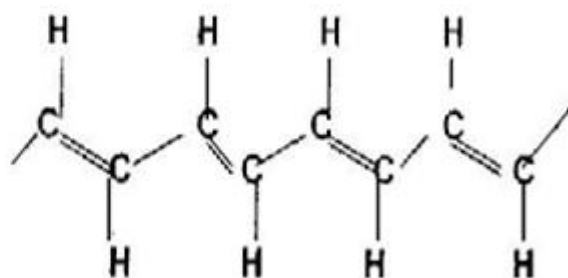
Polyéthelène

(d)



Le polypyrrole : PPY

(f)



Le trans-polyacéthylène : trans-PA

(g)

Figure.I.1. Structure électronique des polymères organique conducteurs [5].

**I.2. Intérêts des polymères conducteurs :**

Le succès des polymères conducteurs dépend de considérations économiques évidentes : leur cout par rapport à celui des charges minérales et des performances supplémentaires qu'ils confèrent aux matériaux chargés :

- ❖ Meilleures propriétés mécaniques par compatibilité de mélanges de polymères.
- ❖ Meilleures performances d'absorption aux gammes de fréquence élevées [5].

C'est dans le secteur des composants électrique que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur faible cout en fait de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes ou les transistors [6].

**I.3. Propriétés des polymères conducteurs :**

Les propriétés principales des polymères conducteurs dopés sont leur conductivité , leur potentiel redox  $E_{1/2}$ , et leur stabilité chimique.

Ces propriétés dépendent des modes d'obtention, et varient souvent d'un échantillon à l'autre. Leur stabilité thermique est mal connue seule la polyaniline, sous forme oxydée en milieu acide est reconnue comme thermostable à l'état conducteur, mais il est probable que d'autres peuvent l'être, permettant leur incorporation par mélange à chaud avec thermoplastiques.

Seuls la polyaniline oxydée, le polypyrrole et certains polythiophènes ont des formes oxydées stable à l'air humide, leur potentiel d'oxydation étant inférieur à celui de l'eau. Le polyacétylène est instable sous sa forme oxydée.

A l'abri et de l'eau les formes conductrices du polyacétylène, du polyparaphénylène et des polythiophènes sont stables [5].

**Tableau.I.1** : Propriétés des polymères conducteurs [5].

Polymère	Dopant	Ep (v/ecs)	(s/cm)
poly acétylène	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	+0.30	10 <sup>3</sup> à 10 <sup>5</sup>
	K <sup>+</sup>	-1.05	
polyparaphénylène	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	+1.00	10 <sup>2</sup>
	K <sup>+</sup>	-1.80	
poly pyrrole	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ou Rso <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+0.2	10 à 30
Poly aniline	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0.5	10 <sup>2</sup>
Polythiophène	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+1.10	10 à 20
	NR <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-1.40	

Il est observé qu'à l'exception du PA, tous les polymères organiques conducteurs importants peuvent être obtenus électrochimiquement par oxydation anodique.

Toutefois, contrairement aux méthodes chimiques, des films conducteurs ont été directement obtenus sur l'électrode. Cette recherche conduit dans le domaine de l'électrochimie à étudier l'électrosynthèse de ces matériaux. Récemment, de nouveaux champs d'applications comme le domaine des inhibiteurs, les électrodes modifiées et les composants électriques, ont conduit les électrochimistes à s'intéresser d'avantage à cette classe de composés [1].

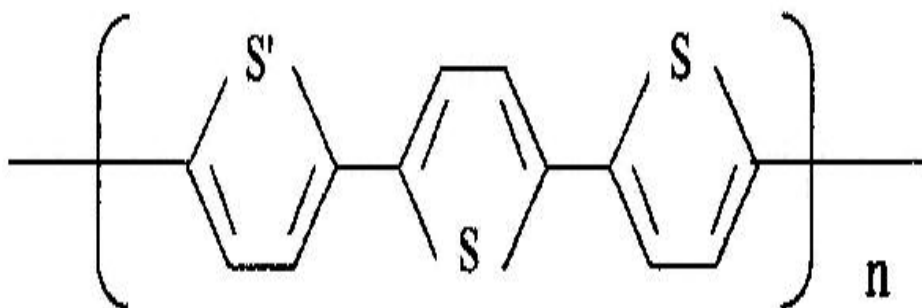
La caractéristique structurale des polymères organique conducteurs est la conjugaison de la chaîne électroactive des unités monomères, ces dernières réagissent via un système à  $\pi$ - électrons.

La synthèse électrochimique c'est montrée la meilleure méthode pour l'obtention des polymères organique conducteurs à partir d'hétérocycles pentagonaux, parmi ces polymères, le polythiophène et ces dérivés ont été d'un grand intérêt, en raison de leur stabilité remarquable à l'air [7].

#### I.4. Structure électronique du polythiophène :

Le polythiophène possède des structures intermédiaires, ou le segment cis et trans. Ainsi, dans un enchainement antiparallèle et coplanaire du cycle de thiophène, le squelette carboné apparaît comme une unité de quatre carbones trans reliés par un pont de géométrie cis.

Comme les orbitales 3P du soufre ne participent que très peu à la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne, le polythiophène peut être considéré comme un polymère linéaire (figure.I.2).



*Figure.I.2 : Conformation mixte cis-trans de polythiophène.*

Les plus importantes des propriétés physico-chimique et électrochimiques des polymères organiques conducteurs, particulièrement, le polythiophène et ses dérivés est le fait que ces polymères sont chimiquement stables à l'air et à l'humidité, dans les deux états dopé et non dopé.

Les polythiophènes et ses dérivés sont insolubles et infusibles. Cependant, la détermination de leurs poids moléculaire est tout à fait difficile. Ils ont une haute stabilité à 350°C dans l'air et à 900°C dans le gaz inerte. Ils ne sont pas attaqués par les milieux acides concentrés, mais ils peuvent l'être lentement par des solutions basiques concentrées [7].



### I.5.Mécanisme d'électro-polymérisation :

Le mécanisme d'électro polymérisation, est en particulier l'initiation du processus, n'ont pas été encore complètement expliqués. Plusieurs autres [7.8] se sont posé la question sur ce mécanisme.

La seule certitude est que dans la toute première étape. Le monomère neutre est oxydé en radical cation (polaron). Par analogie avec ce qui est connu depuis long temps sur les réactions de couplage des radicaux cations dans les composés aromatiques [9], Diaz et al ont suggéré que lors de la polymérisation du pyrrole, les monomères se dimérisent par couplage de deux radicaux cation après oxydation à l'électrode, et que les protons sont éliminés du dihydrodimère doublement chargé, conduisant aux espèces neutre [10].

La préparation électrochimique des polymères conducteurs conjugués comme les polyhétérocycles pentagonaux, est obtenu selon le chemin de l'électropolymérisation [7], donnée par la (figure.I.3).

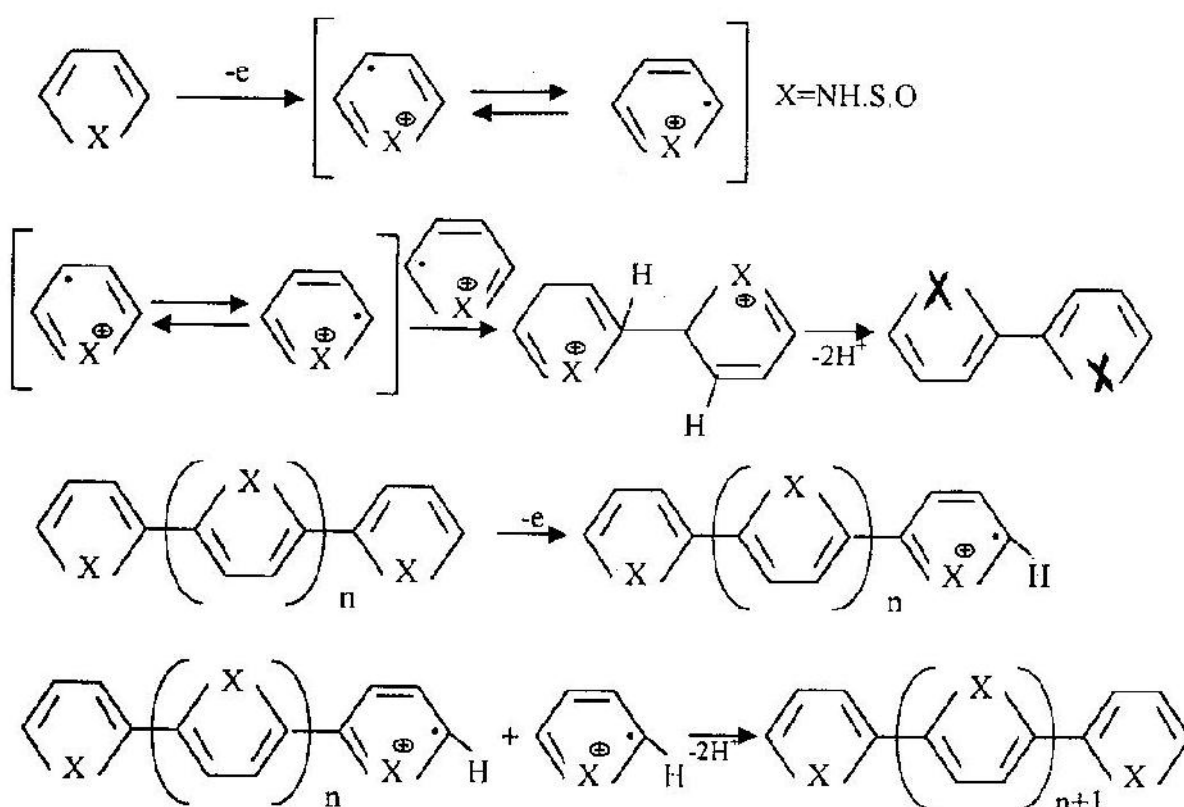


Figure.I.3 : Mécanisme d'électropolymérisation [11].

Comme le dimère est plus facilement oxydable en son radical cation que le monomère, une réaction de dimère radical cation avec un autre radical cation se poursuit ainsi et conduit après plusieurs réaction successives à un polymère organique conducteur.

Dans la terminologie des mécanismes de réactions électrochimiques, ce processus de propagation de la chaîne correspond à une réaction en cascade ECCE.

Ces matériaux moléculaires sont directement obtenus dans l'état conducteur oxydé. Les dimères aromatiques et les oligomères avec des chaînes plus longues ont des potentiels d'oxydation moins élevé que ceux des monomères, par exemple, +1.65 V/ECS pour le thiophène et 1.1 V/ECS pour le polymère correspondant.

### **I.6. Mécanisme de transfert de charge dans les polymères organiques conducteurs :**

En raison de leurs applications, comme le stockage de l'énergie dans les appareils, l'oxydation et la réduction électrochimique des polymères organiques ont été largement étudiés. Des efforts considérables ont été réalisés dans la préparation de ces films de polymères avec des méthodes électrochimiques [12].

Ainsi en raison de la possibilité d'application de ces matériaux en électrocatalyse, l'étude des réactions de transfert de charge est indispensable, du point de vue fondamental, pour l'étude de l'état électronique des électrodes modifiées par un polymère organique conducteur [13].

L'équilibre électronique à l'interface polymère/électrolyte est stabilisé avec le processus du transfert d'électrons injectés dans la bande de valence VB, comme le transfert d'électrons de la bande de valence dans les niveaux électroniques non occupés dans le système redox, à ce sens, le polaron est produit par le transfert d'électrons de red ou polaron avec la formation de l'état de la bande de valence.

Le dopage des polymères organiques conducteurs induit un transfert de charge le long de la chaîne, qui conduit à des relaxations significatives locales.

Cela veut dire que la structure électronique est effectuée par des états électroniques localisés dans la bande interdite, qui modifient le système- . Contrairement au polyacétylène.

Qui a un état fondamental dégénéré (deux structures géométriques ayant la même énergie totale) [7]. Le polythiophène et ses dérivés possèdent un état fondamental non dégénéré (les deux formes mésomères, aromatique (A) et quinoïde (Q) ne sont pas énergétiquement équivalentes).

Une conséquence importante est que dans les poly(hétérocycles) conjugués, le stockage et le transport des charges fait intervenir des polarons (radicaux cations) ou des bipolarons (dications), qui sont des défauts chargés, associés à une déformation locale de la chaîne de polymère.

Les polymères organiques conjugués sont dans leur état neutre, soit isolant, soit semi-conducteurs. L'introduction de charges mobiles par oxydation (dopage p) ou réduction (dopage n) rend ces polymères, conducteurs. Pour le propyrrole et le polythiophène, durant l'oxydation du polymère, le départ d'un électron de la chaîne neutre donne un ion radical conjugué.

Cet ion radical est délocalisé sur un certain nombre de motifs de la chaîne de polymère, créant un défaut structural appelé radical cation ou polaron. Le départ d'un deuxième électron forme un dication ou un bipolaron c'est le déplacement de ces charges positives créées dans la chaîne de polymère qui est à l'origine de la conductivité.

Le transport de ces charges se fait grâce à leur mobilité le long de la chaîne conjuguée et à des sauts entre deux chaînes le nombre de ces charges dans le matériau et leur mobilité contrôlent la conductivité du polymère. La structure de bande des polymères organiques conjugués dans leur état fondamental est proche de celle d'un semi-conducteur inorganique.

### **I.7. Dopage des polymères conducteurs :**

Le dopage est dans les polymères conducteurs (PC) en général, est une intercalation d'anions ou de cations avec création d'un nombre égal de charges positives mobiles sur les chaînes polymères, ces ions introduisent une variation de la structure de polymère.

D'un autre côté, le dopage entraîne l'addition des accepteuses d'électrons (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type N réalisé par des réducteurs). On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux [14].

**I.7.1. Principe du dopage :**

Pendant l'oxydation (ou dopage) du polymère, ainsi que le changement de couleur du film d'un état rouge à un état bleu foncé, correspondant au transfert de charges à travers l'électrode et le polymère, et aussi à la migration de contre-charges à travers le film de façon à conserver l'électroneutralité.

Ce phénomène se répète jusqu'à ce que tous les sites électroactifs soient oxydés, ce qui s'accompagne par une augmentation du volume du polymère [15, 16].

La réduction (ou dédopage) du polymère, est plus complexe. La courbe présente généralement deux maximums au retour, correspondant à deux états stables où le polymère est partiellement dédopé. Des caractéristiques liées au processus de réorganisation des chaînes électrolytique, ont été observés par des mesures de XPS [17, 18].

La faible valeur du potentiel de réduction comparée à celle de l'oxydation montre que la conformation du polymère change au cours du dédopage. Le transport de charges électronique inter et intra-chaîne est donc couplé avec l'ion dopant qui est responsable de l'électroactivité du polymère [19].

Des taux de dopage élevés et des hautes valeurs de conductivité ont été obtenues par variation de la structure du polymère et la nature du dopant. Les résultats spectroscopiques montrent clairement un comportement métallique.

Le transport de charge électronique intra-chaîne est donc couplé avec l'ion dopant qui est responsable de l'électroactivité du polymère. De même, le transfert de charge dans le film du polymère n'est pas contrôlé seulement par le dopant, le solvant peut jouer aussi un rôle crucial dans ce mécanisme.

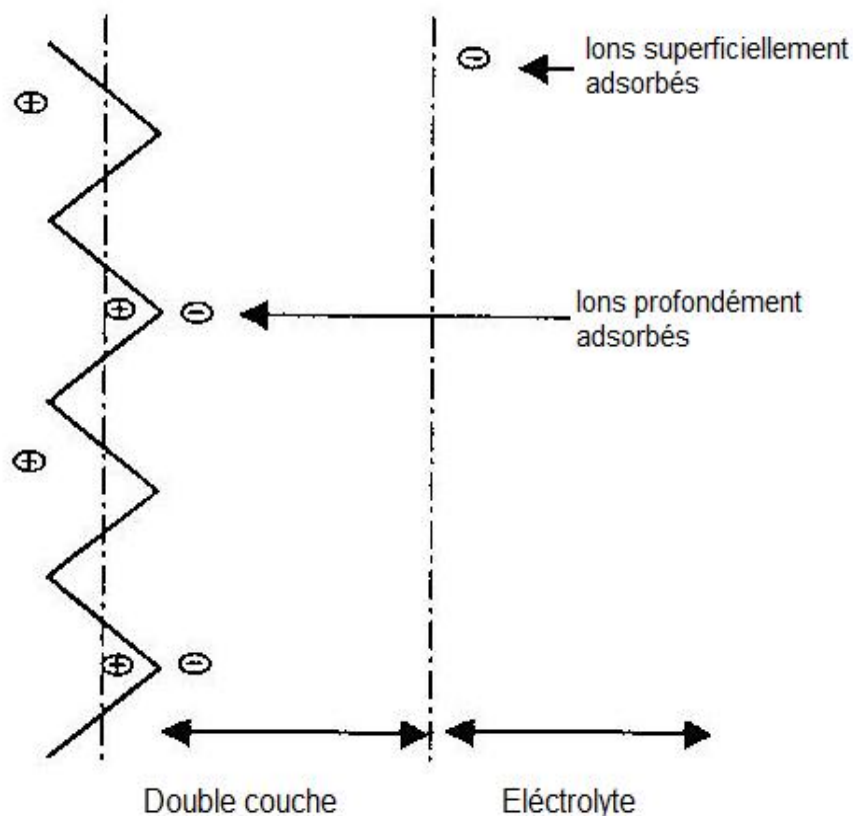
Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et pour la même à modifier les propriétés électroniques (conductivité) et optique (couleur) des polymères.

D'un autre côté le dopage entraîne l'addition d'un accepteur d'électron (conducteur de type p) ou donner des électrons (conducteur de type n).

Le mécanisme électrochimique du dopage / dédopage de polythiophène (PTh) a été le sujet de plusieurs études durant cette dernière décennie, l'un des rôles des PTh est associé avec son processus électrochimique qui présente un seul pic d'oxydation et deux pics de réduction.

De même, le transport charge dans le film du polymère n'est pas contrôlé seulement par le dopant, le solvant peut aussi jouer un rôle crucial dans ce mécanisme.

Les ions dopants ( $\text{ClO}_4^-$ ) diffusent dans un milieu formé par les chaînes de polymère et l'électrolyte quand le potentiel redox ( $E_0$ ), une certaine quantité d'ions atteint les chaînes de polymère qui sont passés à leur état oxydé, ce qui implique la fixation de quelques ions sur les chaînes de polymère (ions profondément adsorbés) et assure la conductivité électrique, les autres restent à la surface de la chaîne (ions superficiellement adsorbés) forment une double couche ionique donnant un effet capacitif [20].



*Figure.I.4 : Processus de dopage électrochimique.*

## I.8. Application des polymères organiques conducteurs :

Le champ d'application possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, solubles, système semi-conducteurs ou métalliques.

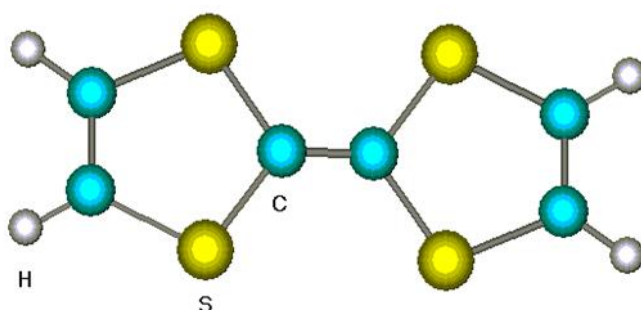
Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement les recherches au niveau mondial sont les batteries à électrodes en polymères conducteurs, les matériaux absorbant les micro-ondes, le transport de signal électrique, comme les transistors à effet de champs et les diodes électroluminescentes, l'électrochromisme [21]. Les techniques les plus avancées sont le stockage d'énergie et les procédés électrochimiques.

### I.8.1. Transport électrique :

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux conducteurs classiques pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion, satellite). [21]

## I.9. Généralités sur le tétrathiafulvalène :

Dans la lignée des idées de Little, un pas fondamental est franchi, en 1972, avec la synthèse de la molécule TTF (tétrathiafulvalène) qui est une molécule plane formée par une double liaison carbone au centre entre deux cycles contenant des atomes de soufre et de carbone. Cette molécule est représentée sur la figure suivante est à la base de tous les matériaux moléculaires synthétisés.



*Figure.I.5 : Structure de la molécule du tétrathiafulvalène.*

**I.9.1. Propriétés du tétrathiafulvalène (TTF) :**

Le tétrathiafulvalène (TTF) ou 2,2'-bi-1,3-dithiol ; 2,2'-bi(1,3-dithiolylidene), 1,4,5,8-tetrahydro-1,4,5,8-tetrathiafulvalene est un composé organique, de formule chimique  $C_6H_4S_4$ . Ce produit chimique existe sous forme de poudre. Ces cristaux ont une couleur orange (aiguilles). Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acétonitrile, et autres solvants organiques (chloroforme, éthanol, benzène). Il est stable chimiquement, sensible et légère. Ne réagit pas avec des acides et les bases, mais il réagit avec l'oxygène de l'air, forme complexe CT (transfert de la charge) avec électron qui retire des composés (tel que TCNQ ou TCNE). Son masse moléculaire est de : 204,36 g/mol, le point de fusion est de 120-123 °C.

**I.9.2. Applications :**

Le tétrathiafulvalènes (TTF) et les hétérocycles ont reçu beaucoup d'intérêt du à leurs capacités électron-donnant uniques. Ils ont une application répandue dans la chimie moderne de science des matériaux : comme un composant des macrocycles, les métaux moléculaires, les conducteurs organique et supraconducteurs à basse température. En raison de leur structure planaire (interaction avec des bases d'ADN) et de leurs propriétés redox, elles pourraient également être les drogues intéressantes potentielles dans la thérapie de cancer. Peut-être utilisé dans les réactions de polymérisation, comme catalyseurs (agent dopant).

**Introduction :**

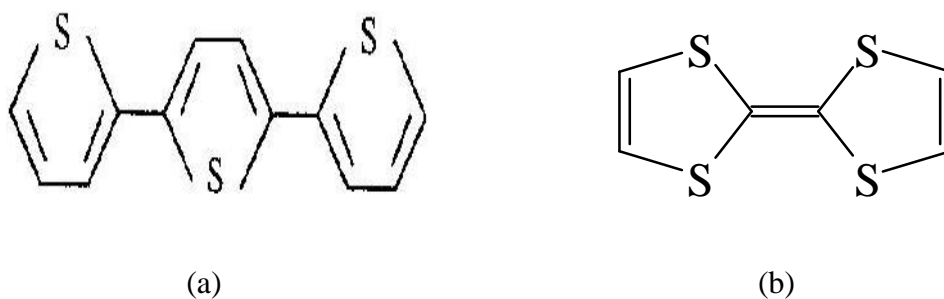
Dans ce chapitre nous décrivons la cellule et les électrodes ainsi que les réactifs chimiques utilisés, nous présentons ensuite les techniques électrochimiques et spectroscopiques utilisées pour caractériser nos électrodes modifiées par le film de polyterthiophène dopé par incorporation du tétrathiafulvalène (TTF).

**II.1. Produits chimiques :****II.1.1 solvant et électrolyte support :**

Le solvant utilisé est l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et l'électrolyte support est le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ). Ces composés sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

**II.1.2 Réactifs utilisés :**

Les réactifs utilisés ont été le terthiophène (3T), composé obtenu chimiquement, utilisé comme monomère le tétrathiafulvalène, produit (aldrich), comme catalyseur dopant. Leurs structures moléculaires sont représentées à la (figure.II.1) :



*Figure.II.1: structures de terthiophène (a) et du tétrathiafulvalène (b).*

**II.2. Cellule de mesure et électrodes :****II.2.1. En voltampérométrie cyclique :**

La voltampérométrie cyclique a été effectuées dans une cellule à trois électrodes :

- L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS).
- La contre électrode est un fil de platine de 1mm de diamètre.



- L'électrode de travail est un disque de platine de 2mm de diamètre ou une lame d'ITO (oxyde d'indium et d'étain).

Les solutions ont été dégazées par un barbotage d'azote de 10 à 15 min (pour éviter l'oxygène dissout dans les solutions), avant chaque manipulation.

### **II.2.2. En spectroscopie d'impédance :**

La cellule utilisée en spectroscopie d'impédance est identique à celle utilisée en voltampérométrie cyclique.

L'électrode de travail est un disque de Pt ( $\varnothing=2\text{mm}$ ) modifiée par dépôt d'un polymère, le polyterthiophène obtenu électrochimiquement sur l'électrode par cyclage.

L'étude a été effectuée dans une solution d'acétonitrile ne contenant que l'électrolyte support  $\text{LiClO}_4$  0.1, en absence du monomère.

### **II.2.3. Enregistrement des spectres UV-visible :**

L'enregistrement des spectres UV-visible ont été fait sur des lames transparentes d'ITO, utilisées comme électrodes de travail, et sur lesquelles ont été déposées électrochimiquement, le polymère organique conducteur, le polyterthiophène, avant et après incorporation du tétrathiafulvalène.

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre relié à un ordinateur pour le traitement des données, et à une imprimante. Les spectres ont été enregistrés sur gamme de longueur d'ondes allant de 200 nm à 1100 nm.

## **II.3. Techniques expérimentales utilisées :**

### **II.3.1 Voltampérométrie cyclique (V.C) :**

#### **II.3.1.1. Principe de la voltampérométrie cyclique :**

La voltampérométrie cyclique est utilisée pour caractériser les réactions électrochimiques, elle trouve également beaucoup d'applications analytiques, et elle sert aussi pour l'étude des phénomènes d'adsorption.

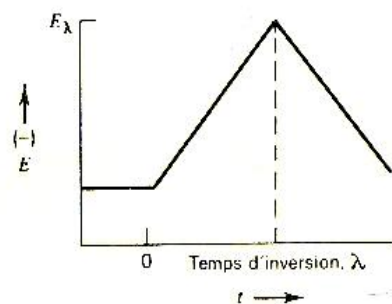
La voltampérométrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques et elle c'est révélées

particulièrement utile dans le cas des réactions complexes [22]. Généralement on utilise un enregistreur X-Y qui permet d'obtenir des courbes  $I=f(e)$ . Pour des systèmes réversibles les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont, d'une part le rapport des intensités des courants de pics  $i_{pa}/i_{pc}$ , d'autre part l'écart des potentiels de pic  $E_{pa}-E_{pc}$ . Elle est utilisée pour :

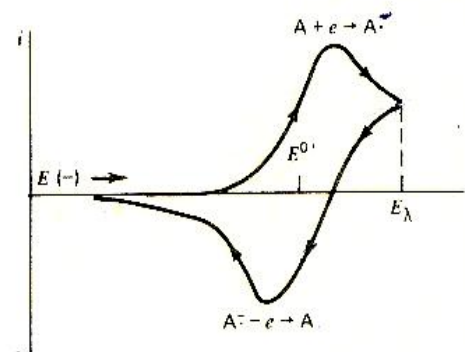
- détecter la présence de différentes espèces en solution.
- déterminer le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$ . si ce rapport est égal à 1 la réaction est réversible et s'il est différent de 1, ceci signifie qu'une réaction chimique est couplée au transfert de charge ou que des phénomènes plus complexes se produisent à l'électrode.
- déterminer des coefficients de diffusion et de la surface spécifique des matériaux conducteurs [23, 24].

Dans le cas d'une réaction  $O + ne^- = R$ , et où la concentration initiale de R en solution est nulle, le potentiel  $E_1$  est choisi suffisamment plus positif que  $E^0$ , pour qu'aucune ne se produise à l'électrode, la diffusion est linéaire et semi-infinie. En tenant compte d'une variation linéaire du potentiel avec le temps (figure.II.2), le potentiel à un instant donné est :

$$E(t) = E_1 - vt$$



(a)



(b)

**Figure II .2 :** Balayage cyclique de potentiel (a) et Voltampérogramme correspondant (b).

Dans le cas d'un système réversible régi par une cinétique de transfert électronique rapide, comparée à celle de diffusion de réactif, le courant et le potentiel de pic sont donnés par les expressions suivantes :

$$I_p = (2.69.105) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$$

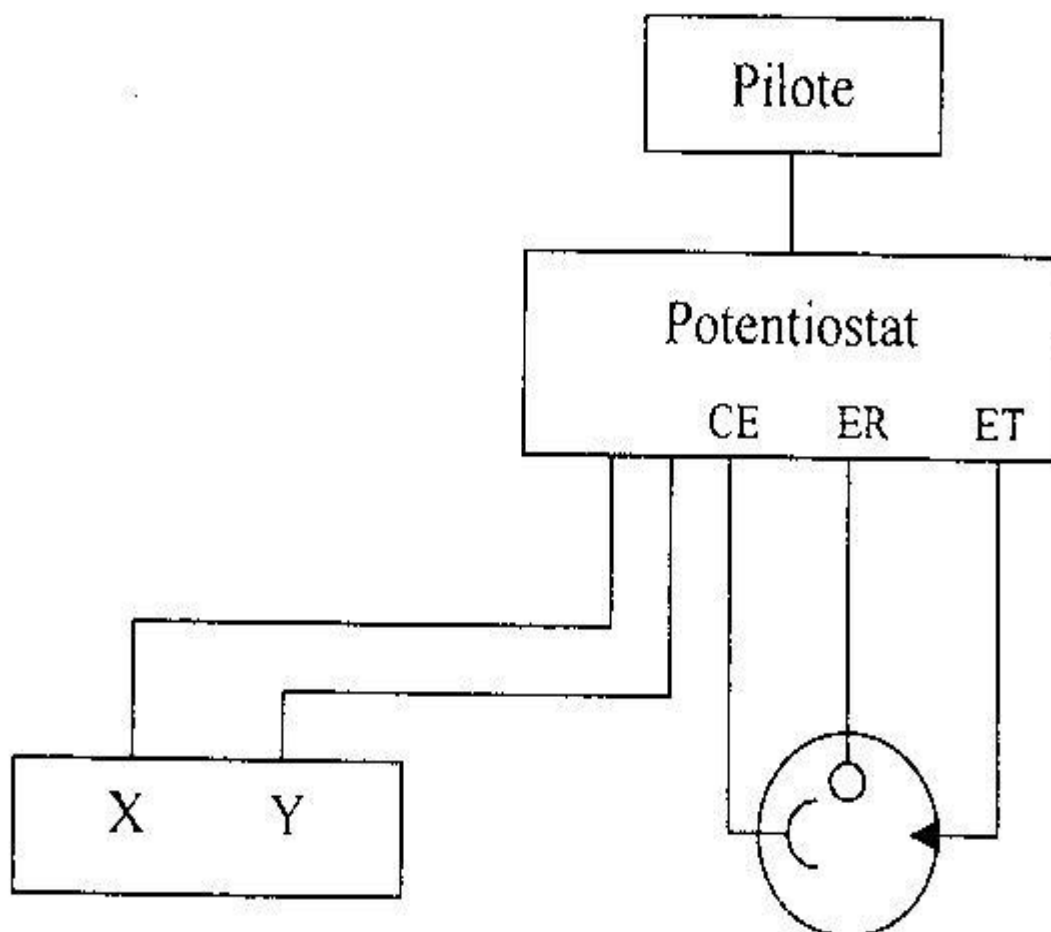
$$E_p - E_p/2 = 56.5/n \text{ (mv).}$$

Un mécanisme réversible est aussi caractérisé par un écart  $E_p = E_{pa} - E_{pc} = 60 \text{ mv}$ .

Et un rapport des courants, anodique et cathodique :  $I_{pa}/I_{pc}$  égal à 1.

### II.3.1.2. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental se compose d'une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées les trois électrodes, d'un Potentiostat/Galvanostat (TACUSSEL, Type : PJT.16-06) lié à pilote type (pilovite num) et d'une table traçants SEFRAM, Type.TGM-164,(figure.II.3).L'électrode de travail est nettoyée par polissage sur un tissu imbibé avec de la pate diamantée, elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée, puis séchée du papier joseph, avant chaque manipulation.



**Figure.II.3** : schéma électrique utilisé en voltampérométrie cyclique.

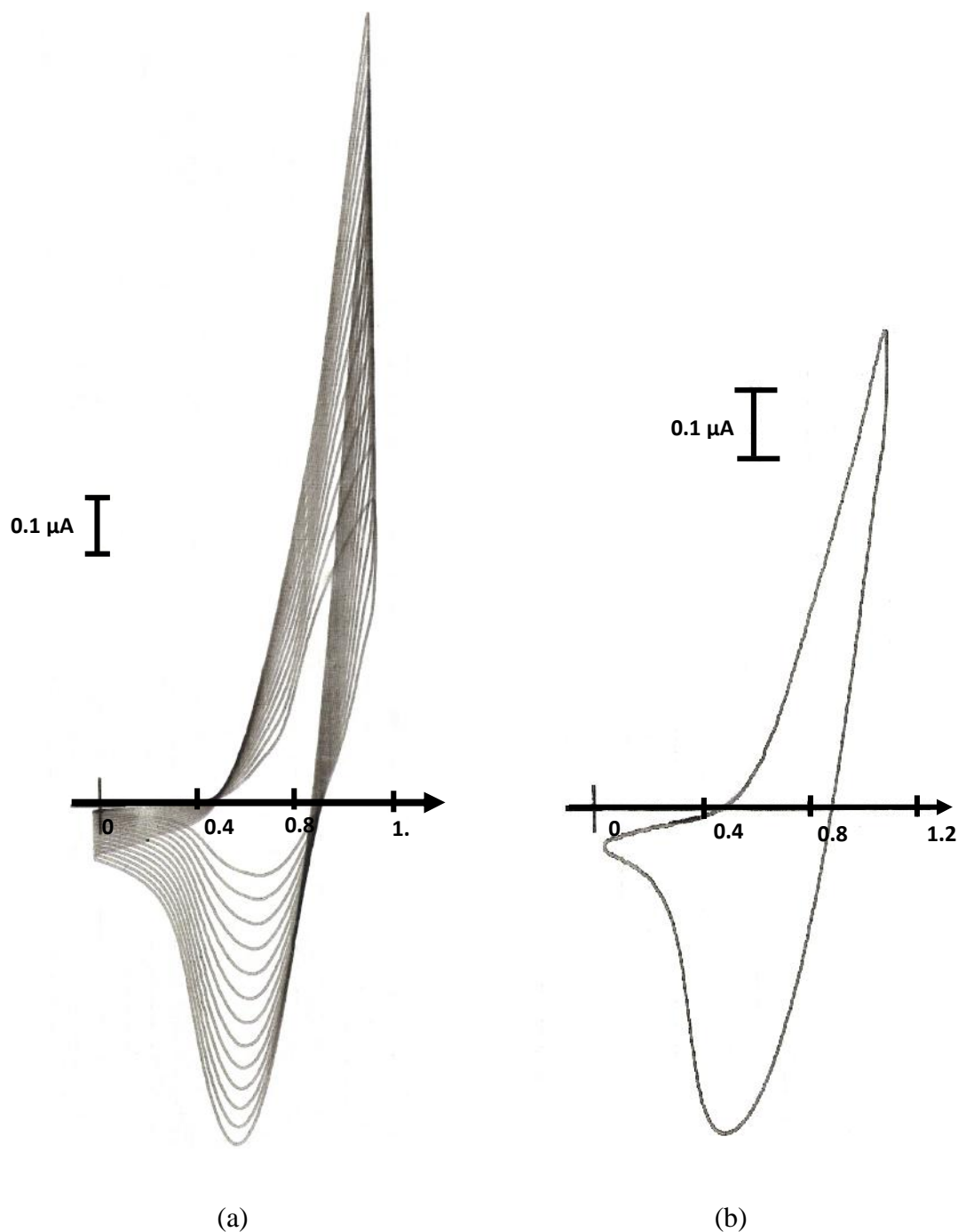
### II.3.1.3. Electropolymérisation du terthiophène :

La (fatigue.II.4.a).représente l'enregistrement successif des voltaprogrammes cycliques (cyclage) du terthiophène (monomère) relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4.10^{-1}$  M, contenant  $10^{-2}$  M du terthiophène. Enregistré sur une gamme de potentiel compris entre 0 et 1.2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV/s on observe lors du balayage de potentiel positif, un pic qui apparait à  $E_{pa} = 1.12$  V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation. Un pic similaire à été observé pour les autres oligothiophènes [16,21]. Au retour, on constate un pic de réduction situé à un potentiel  $E_{pc} = 0.66$  V/ECS correspondant à la réduction du film de polyterthiophène déposé sur l'électrode.

Le film de polymère est accompagné par un changement réversible de couleur qui vire du rouge brique lors de l'oxydation, au bleu nuit lors de la réduction. On remarque une augmentation de courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction, indiquant qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.

L'intensité du courant des pics se stabilise après plusieurs cycles, les épaulements observés lors du balayage aller deviennent de plus en plus faiblement marqués et disparaissent complètement après quelque cycle, en raison du courant capacitif qui devient de plus en plus important au fur et à mesure que l'épaisseur du film devient épaisse.

Le film ainsi formé sur l'électrode de platine a été analysé dans une solution d'acétonitrille contenant uniquement l'électrolyte support. comme le montre la (figure.II.4.b), le voltampérogramme a une allure similaire a celle des polythiophènes, ce film est caractérisé lors de balayage de potentiel aller par un fort courant auquel contribue très fortement un courant capacitif et lors d'un balayage retour par un large pic à 0.50 V/ECS correspondant à la réduction du polymère.



**Figure.II.4:** Enregistrement successif de voltamérogramme cyclique (cyclage) (a) relatifs à une solution de  $3T \cdot 10^{-2} M$  dans  $CH_3CN/LiClO_4 (0.1M)$ , sur une électrode de platine (pt), obtenus entre 0 et 1.20 V/ECS, (b) analyse de film de poly(3T) dans le système solvant/ électrolyte support à  $v= 100 mV/s$ .

### II.3.1.4. Etude de comportement électrochimique du tétrathiafulvalène (TTF) sur une électrode de platine :

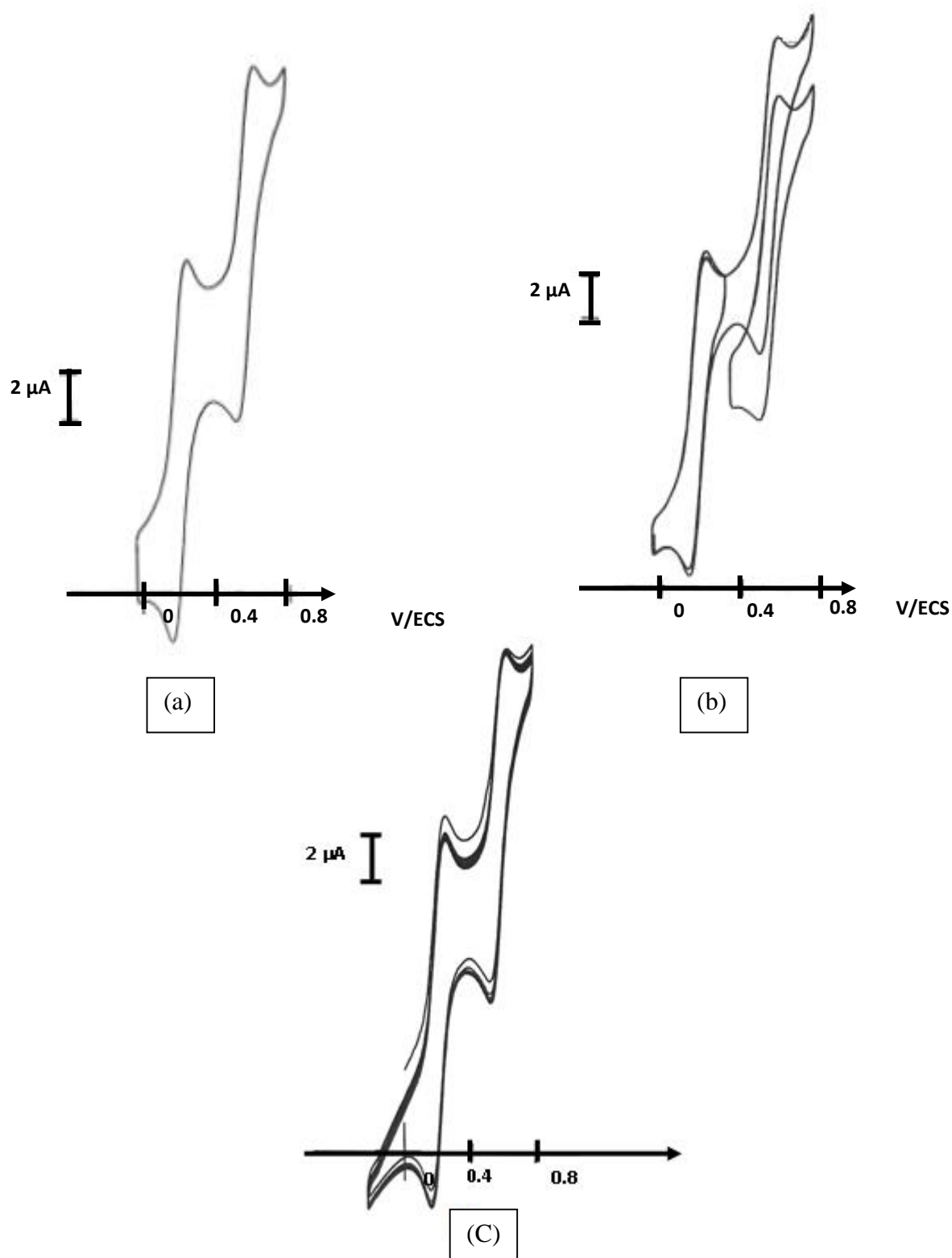
#### II.3.1.4.A. Balayage de potentiel répété (cyclage) :

La même étude a été effectuée également sur un donneur d'électron, le tétrathiafulvalène (TTF), le comportement électrochimique de ce dernier a été étudié, sur une électrode de platine ( $\phi = 2\text{mm}$ ), dans une solution d'acétonitrile contenant  $\text{LiClO}_4 \cdot 10^{-1}\text{M}$  comme électrolyte support et le substrat, TTF de  $10^{-3}\text{M}$ . Le voltampérogramme enregistré entre  $-0.2\text{V}$  et  $0.85\text{V}$  à une vitesse de balayage  $v = 100\text{mV/s}$  (figure.II.5.a) montre un système à deux couples redox, le 1<sup>er</sup> observé a  $E_{\text{pa}1} = 0.22\text{V/ECS}$ ;  $E_{\text{pc}1} = 0.16\text{V/ECS}$  et le deuxième a  $E_{\text{pa}2} = 0.56\text{V/ECS}$ ;  $E_{\text{pc}2} = 0.50\text{V/ECS}$ .

La différence  $\Delta E_{\text{p}1} = 0.06\text{V/ECS}$  et  $\Delta E_{\text{p}2} = 0.06\text{V/ECS}$  montre que ces deux couples de TTF sont réversibles est caractérisé un processus d'oxydation réversible de transfert d'un seul électron ce qui a été remarqué dans la littérature.

L'enregistrement dans des étendus de potentiel différent, montre que ces deux transferts sont indépendants l'un de l'autre.

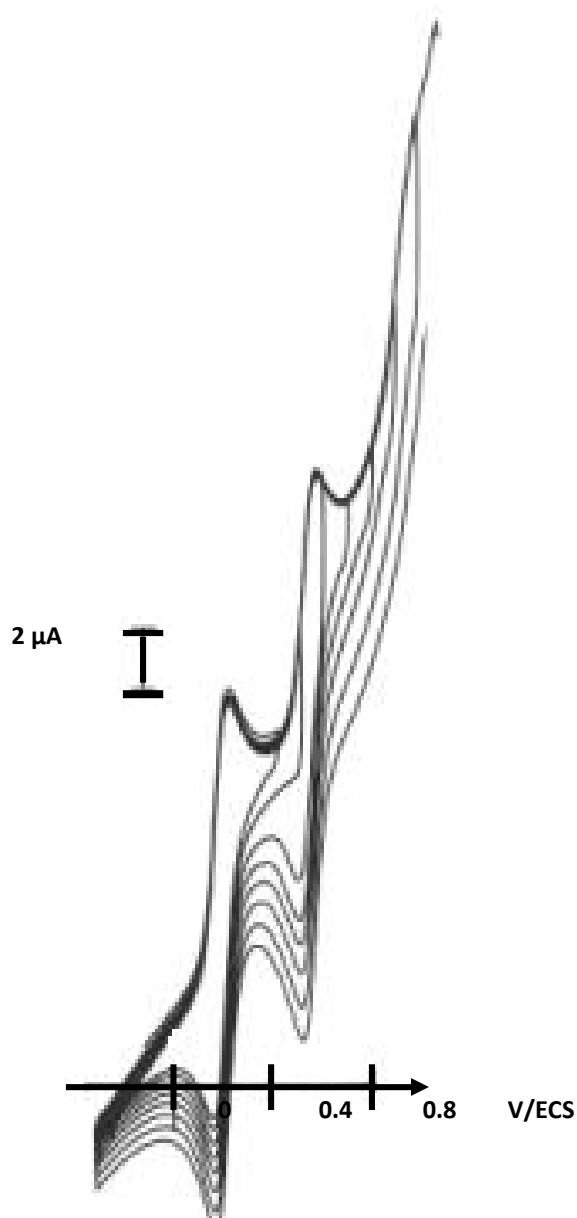
La stabilité électrochimique de TTF a été montrée par l'enregistrement successif entre  $-0.20$  et  $0.85\text{V/ECS}$  (Figure.II.5.c), le TTF représente donc une stabilité remarquable en fonction de temps et de cyclage.



**Figure.II.5 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de (TTF) de  $10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  ( $10^{-1} \text{ M}$ ), obtenus sur une électrode de Pt, (a) entre: 0 et 0.85 V/ECS, (b): différents étendus de potentiels entre. (c) cyclage entre -0.2 et 0.85 V/ECS. à  $v= 100 \text{ m V/s}$ .

**II.3.1.4.B. Effet de potentiel ( $E_{\lambda+}$ ) :**

Le déplacement du potentiel limite anodique vers des valeurs de potentiels plus positives n'a aucune influence sur les courants des deux pics d'oxydation du TTF, cependant, on remarque une augmentation des courants des deux pics de réduction du tétrathiafulvalène (TTF). Aussi, aucun déplacement de potentiel n'est constaté lors de la variation du potentiel d'inversion  $E_{\lambda+}$  (figure.II.6).

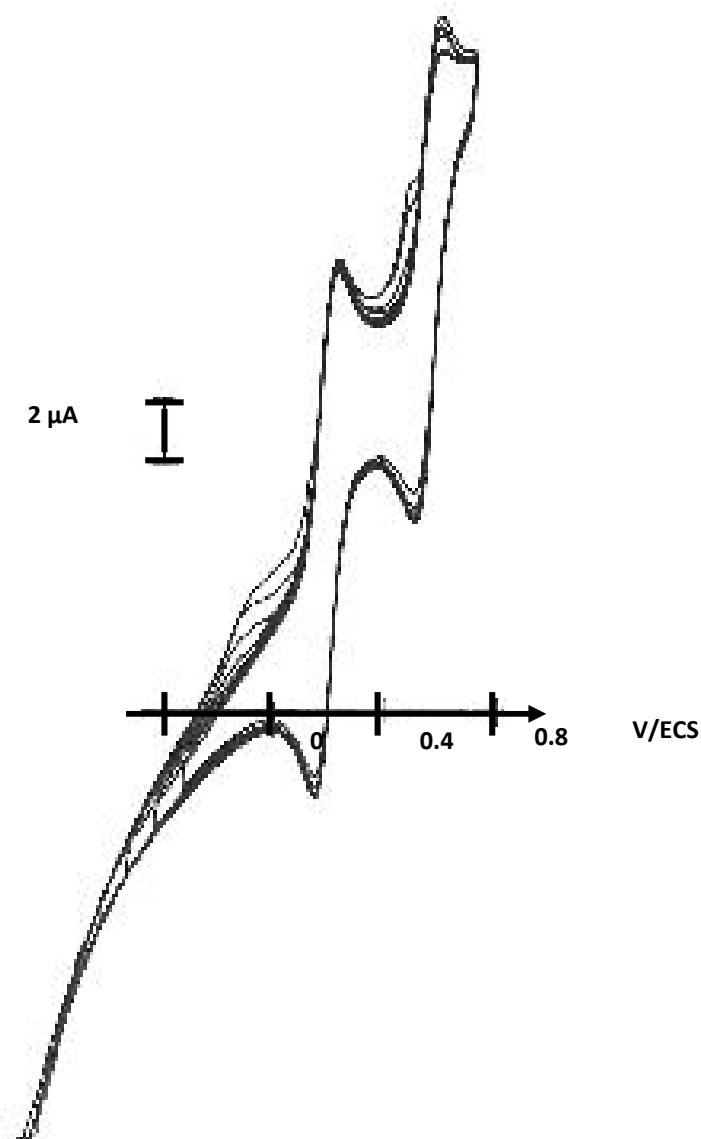


**Figure.II.6 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de (TTF) de  $10^{-3}$  M dans  $CH_3CN/LiClO_4$  (0.1M), obtenus sur une électrode de Pt, pour différents potentiel d'inversion  $E_{\lambda+}=0.5; 0.6 ; 0.7; 0.8 ; 0.9 ; 1; 1.1; 1.2$  V/ECS, à  $v= 100mV/s$ .



**II.3.1.4.C. Influence du potentiel d'inversion ( $E^-$ ) :**

Le décalage du potentiel limite cathodique vers des valeurs de potentiels plus négatives, n'a aucun effet sur les courants des quatre pics respectivement d'oxydation et de réduction du tétrathiafulvalène (TTF). Pas de changement de potentiel n'est considéré lors de la variation du potentiel limite cathodique.



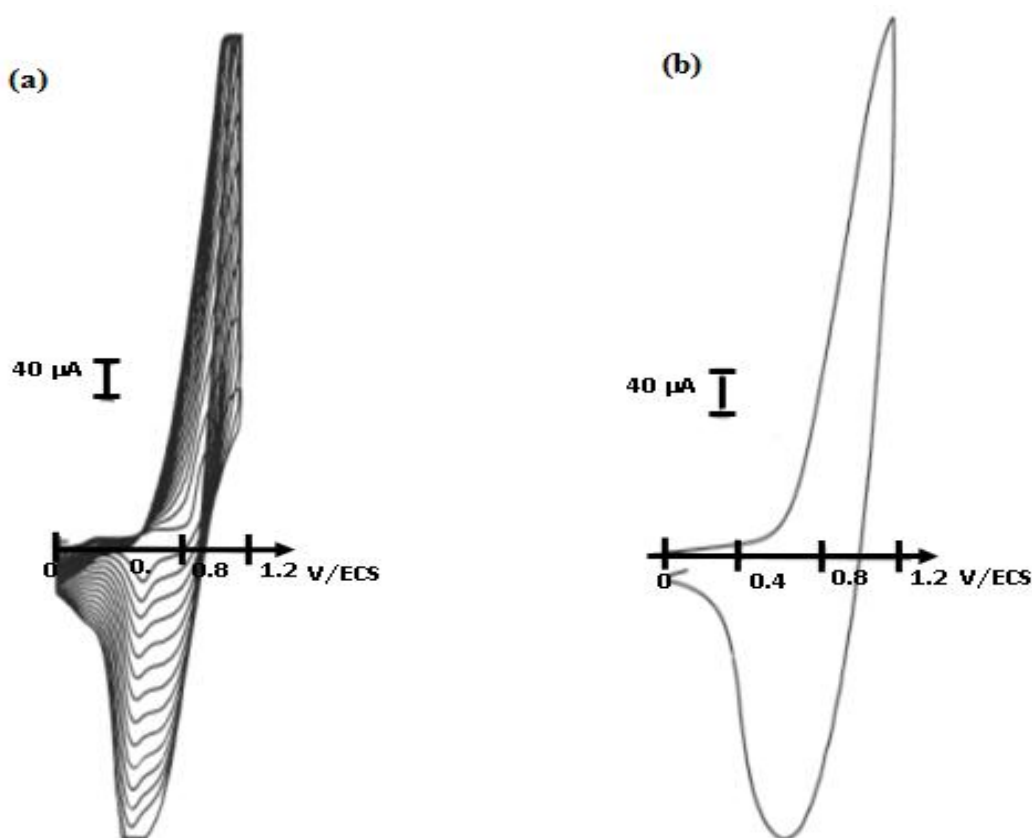
**Figure.II.7 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de (TTF) de  $10^{-3}$  M dans  $CH_3CN/LiClO_4$  (0.1M), obtenus sur une électrode de Pt, pour différents potentiel d'inversion

$E^- = -0.3; -0.4; -0.5; -0.6; -0.7; -0.8$  V/ECS, à  $v=100$  mV/s.

### II.3.1.5. Etude du tétrahiafulvalène (TTF) sur une électrode de platine modifiée par le polyterthiophène :

#### II.3.1.5.A. Electropolymérisation de terthiophène en présence de TTF :

L'électropolymérisation de terthiophène, dans ce cas a été faite dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  .0.1M contenant  $10^{-2}$  M de terthiophène comme monomère et  $10^{-3}$  M de TTF comme dopant. Le voltampérogramme correspondant (figure.II.8) enregistre entre 0 et 1.20 V/ECS, à  $V_b= 100$  mV/s, montre lors de balayage de potentiel positif un pic à  $E_{pa}= 0.24$  V/ECS correspond à l'oxydation de TTF et un deuxième à  $E_{pa}= 0.12$  V/ECS, correspond à l'oxydation de 3T en son radical cation, ce pic n'est nettement constaté que lors du premier cycle. Au balayage retour on remarque aussi pic de réduction du film forme le deuxième moins intense au 0.55 V/ECS environ attribué a la réduction du TTF, on Remarque aussi que dans cette gamme de sensibilité les pics d'oxydation et de réduction de TTF sont mal définis.



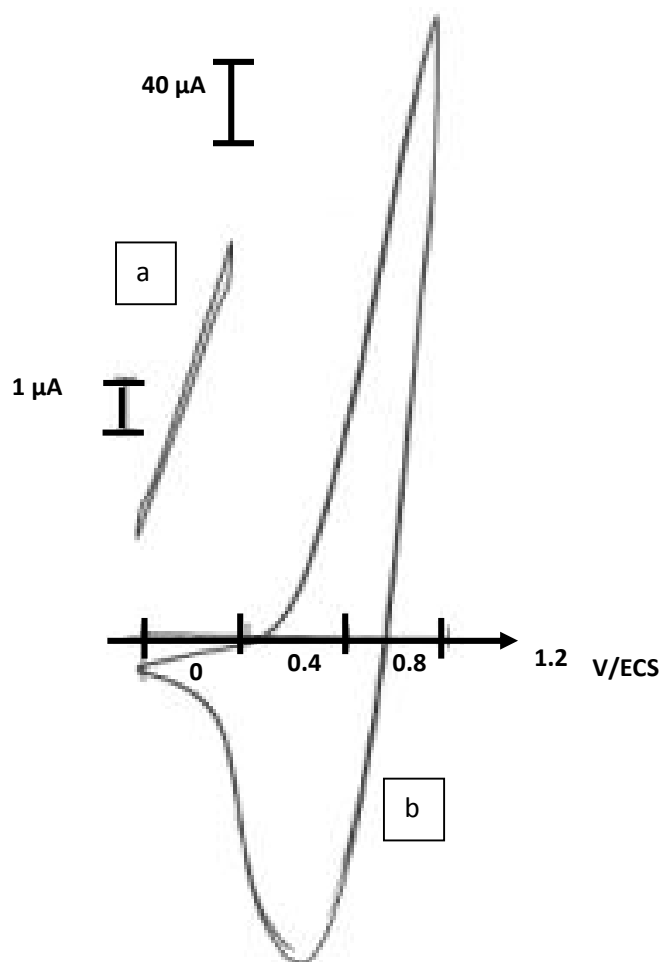
**Figure.II.8 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0.1M), contenant le TTF  $10^{-3}$  M et le terthiophène  $10^{-2}$  M, obtenus sur une électrode dePt, (a) : entre 0 et 1.20 V/ECS, (b) dernier cycle à  $v = 100$  mV/s.

**II.3.1.5.B. Analyse de l'électrode modifiée dans le système CH<sub>3</sub>CN/LiClO<sub>4</sub> :**

Le polymère dans lequel des essais d'incorporation du TTF à été aussi étudié par voltampérométrie cyclique, dans le système solvant/électrolyte support (CH<sub>3</sub>CN/LiClO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M), en absence du monomère (terthiophène) et du TTF.

Le voltampérogramme cyclique (figure.II.9), enregistré à une vitesse de balayage  $v = 100$  mV/s dans un domaine de potentiel compris entre 0.0 et 1.20 V/ECS, ne montre pas clairement les pics d'oxydation et de réduction à cause de la participation de l'effet capacitif des polythiophènes, par contre le pic de réduction de film de polymère est bien défini au 0.64 V/ECS.

L'enregistrement entre 0 et 0.40 V/ECS ne montre pas clairement la présence de TTF sous forme de deux couples redox.



**Figure.II.9 :** Analyse de l'électrode modifiée par le TTF dans une solution de CH<sub>3</sub>CN/LiClO<sub>4</sub> (0.1M), (a) entre 0 et 0.4V/ECS ; (b) entre 0 et 1.2 V/ECS, à  $v = 100$  mV/s.

### II.3.2. Méthode d'impédance :

#### II.3.2.1. Circuits de Randles :

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent.

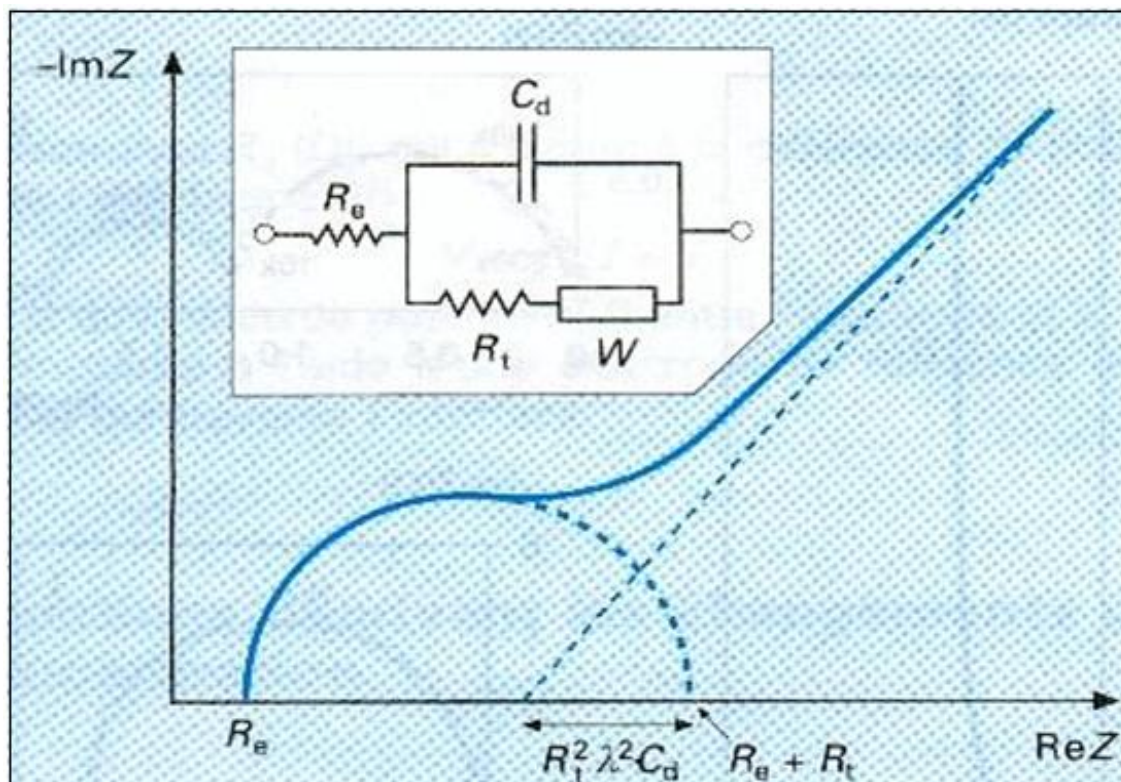
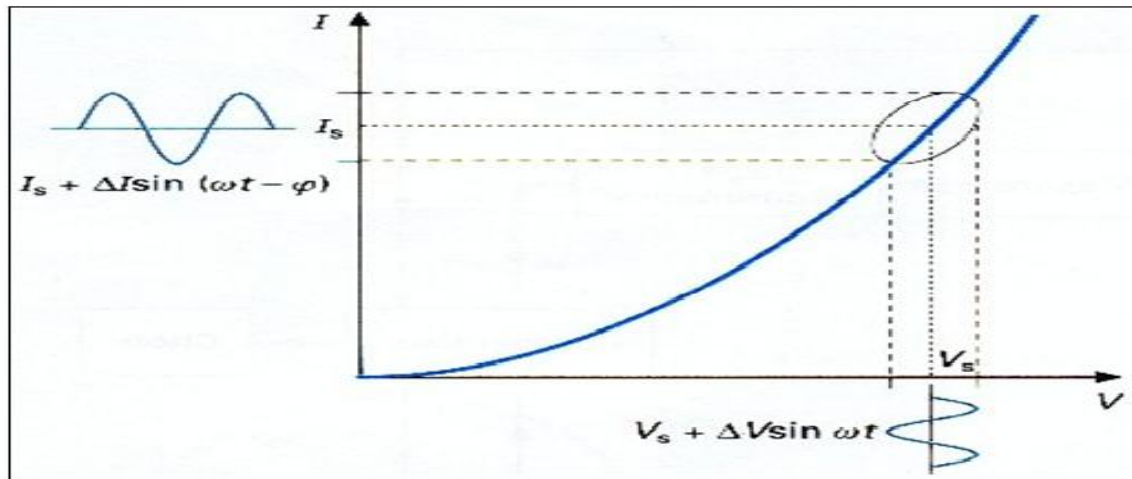
Différents modèles ont été proposés [24, 25], ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classique de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques.

En prenant en considération la capacité de double couche  $C_d$ , on est conduit au circuit équivalent de Randles (figure.II.10.a) ou l'impédance faradique  $Z_F$  du circuit est remplacée par la résistance de transfert  $R_t$  en série avec l'impédance de Warburg  $W$ . on peut montrer que la partie haute fréquence du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit  $R_C$  parallèle ou série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg.

Comme le montre la (figure.II.10.b), l'extrapolation de la droite à  $45^\circ$ , représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe, coupe l'axe réel pour :

$$R_0 = R_e + R_t - R_t^2 \cdot 2C_d$$

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de transfert de charge et de diffusion. De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à  $45^\circ$  peut être difficile.



(b)

**Figure.II.10:** principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et une impédance de diffusion (Warburg impédance,  $Z_w$ ) parallèle avec une capacité à double couche ( $C_d$ ) [24, 25].

Ainsi, la méthode d'impédance consiste en la caractérisation complète de l'interface et permet l'identification des processus qui se déroule à une interface électrochimique. Cette méthode peut-être d'une grande précision, et elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres du transfert de charge et les études de structures de la double couche [23].

La spectroscopie d'impédance peut nous donner des renseignements sur différents phénomènes électrochimiques tels que le comportement anodique des métaux, et elle permet l'étude des électrolytes solides, l'estimation de l'état de charge des piles et accumulateurs.

Les mesures d'impédance, en solution ont été réalisées à l'aide d'une impédance mètre HP4192A. Les données expérimentales prise point par point à partir de l'appareil à chaque changement de la fréquence sont ensuite traité par le logiciel origine qui nous permet de tracer les courbes  $\text{Im}(Z)$  en fonction de  $\text{Re}(Z)$ . les diagrammes d'impédances ont été tracés dans une gamme de fréquences comprises entre  $10^5\text{Hz}$  et  $10^{-2}\text{Hz}$  au potentiel d'équilibre, avec une amplitude de 10mV.

### II.3.2.2. Avantage de la méthode :

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes électrochimiques. Parmi les plus importantes, on peut citer :

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

Les avantages de la spectroscopie d'impédance ouvre aussi un champ d'application vaste tel que :

- la mesure de la conductivité des électrolytes (dans les liquides ou dans les matériaux solides).
- l'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes (application dans le domaine de la corrosion, des batteries,...etc).

### **II.3.2.3. Caractérisation des films de polyterthiophènes obtenus après l'incorporation de TTF par la spectroscopie d'impédance:**

Plusieurs modèles ont été suggérés pour décrire la cinétique des électrodes modifiées dans des conditions stationnaires avec un substrat en solution (c'est à dit un couple redox dont la réaction est facilitée par le film de polymère redox). De façon à interpréter le cas simple ou il n'y a pas de substrat en solution, le transfert de charges à l'interface électrode/ polymère et le transfert de charges dans le film de polymère doivent être considérés.

#### **II.3.2.3.A.Spectroscopie d'impédance de poly (3T) en absence et en présence TTF:**

Dans la (figure.II.11) sont rassemblées les diagrammes d'impédances, de polyterthiophène obtenus par cyclage à partir d'une solution contenant le terthiophène à une concentration de 0.01 M. Ces courbes correspondent respectivement au polyterthiophène (II.11.e) non dopé, au polyterthiophène cyclé dans une solution contenant le TTF (II.11.a, b, c), Ces diagrammes d'impédance sont enregistrées sur une gamme de fréquence compris entre: 100 KHZ- 10 mHZ avec une amplitude de 10 m V.

On remarque que dans le cas de polyterthiophène non dopé (figure.II.11.e) le digramme de Nyquist est sous forme d'un arc de cercle (demi-cercle aplati), attribué au phénomène d'un processus de transfert de charge.

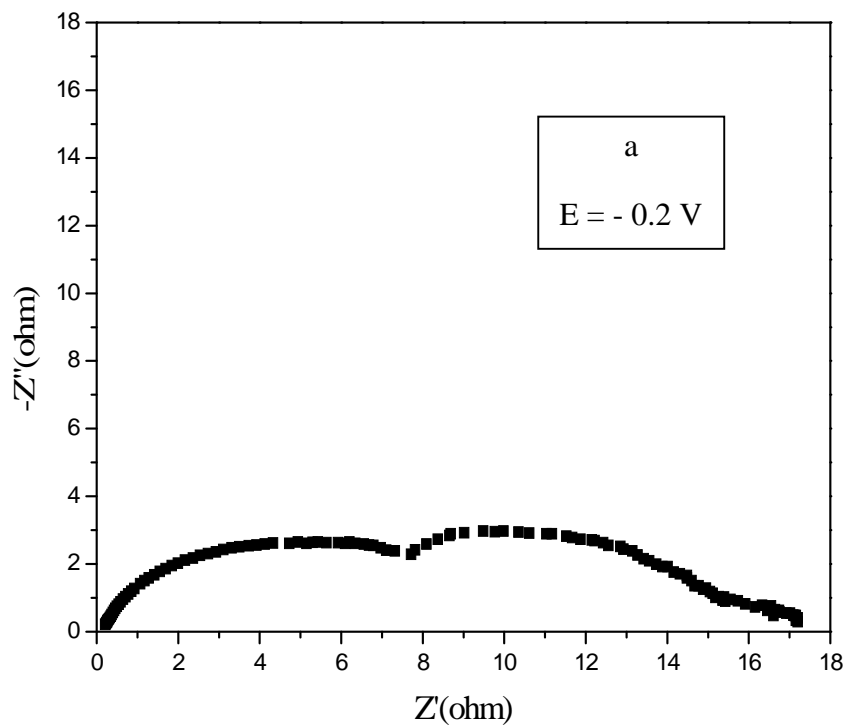
Dans le cas de polyterthiophène modifié par le TTF les diagrammes sont de deux demi-cercle aplati pour :  $E = -0.2$  et  $0.3V$ . Par contre, quand  $E = 0.6V$  on remarque aussi deux demi-cercles l'un plus faible à haute fréquence et le deuxième avec une capacité plus élevé indiquant peut être que le deuxième transfert est plus important. Ce potentiel est proche de l'oxydation de polymère ce qui explique la participation dans ce cas de polyterthiophène et TTF.

Par comparaison avec les courbes d'impédance obtenue pour les différentes valeurs de potentiel, on remarque une diminution de la résistance dans le cas ou  $E = 0.6 V$  en présence de TTF par rapport à celle de polyterthiophène non dopé et par conséquent une augmentation de la conductivité de système électrode/polyterthiophène modifié par incorporation de TTF.

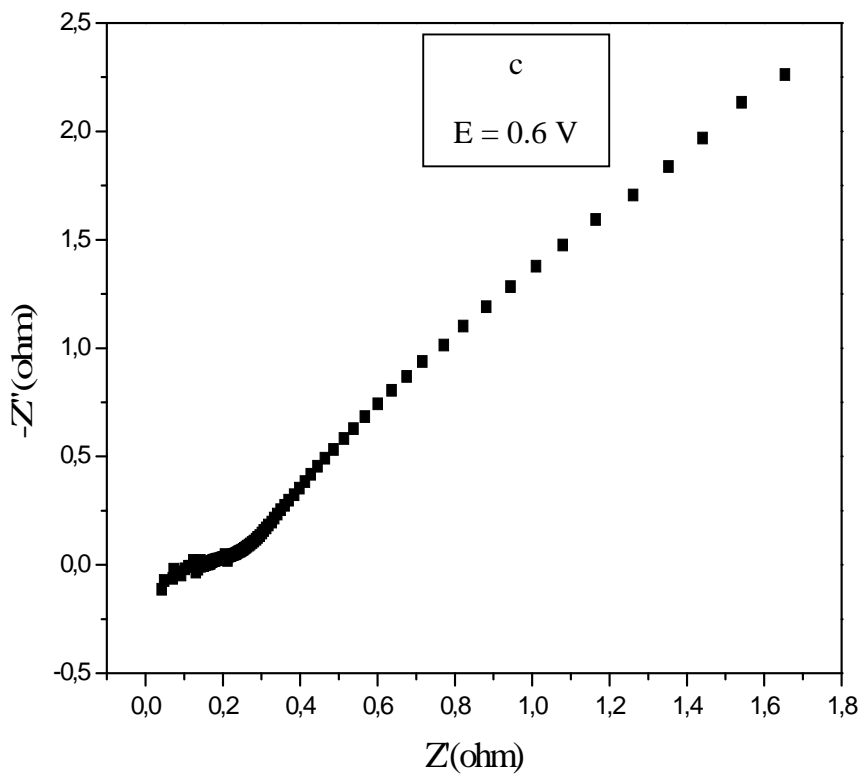
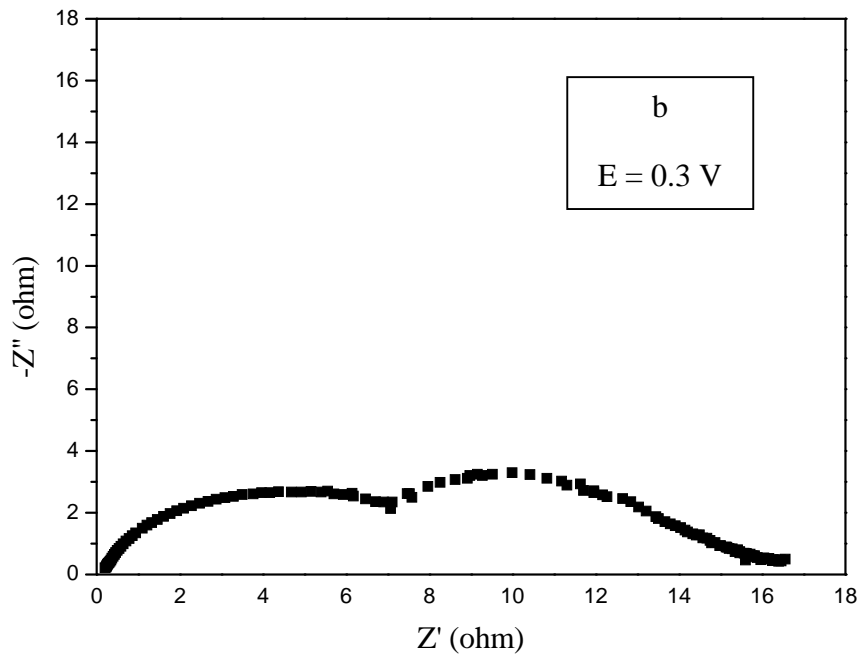
A partir de ce diagramme on peut déterminer la résistance de l'électrolyte  $R_e$  par la première intersection du demi-cercle avec l'axe des réels, et la résistance de transfert de charge à partir de la longueur entre les deux points d'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels.

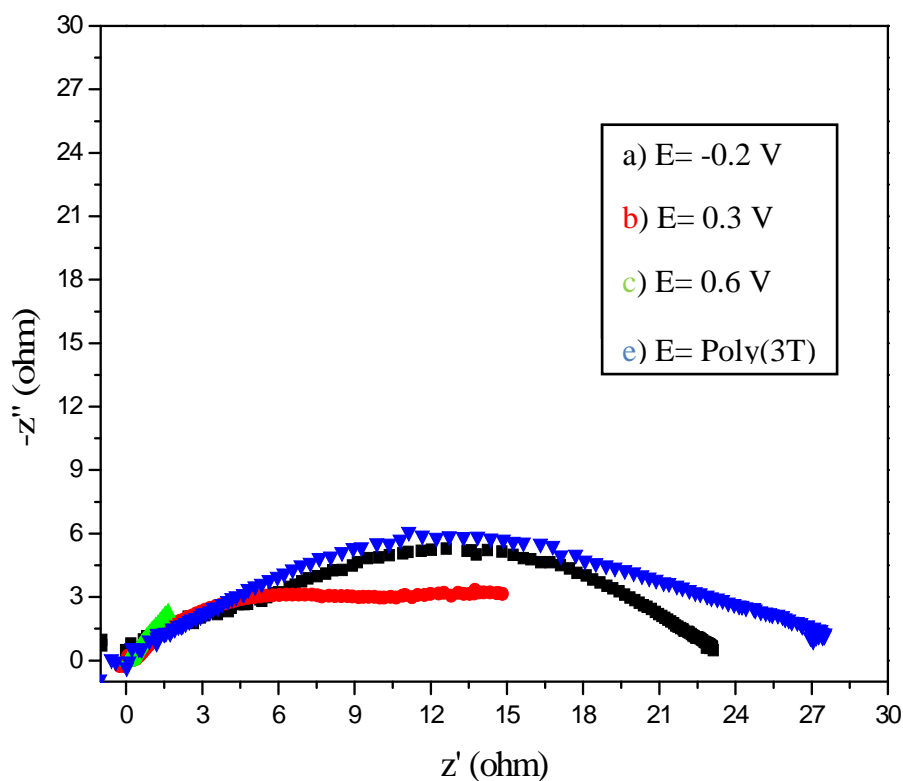
Cette résistance peut être considérée comme la résistance de polymère lorsque l'électrolyte possède une faible conductivité et quand des couches recouvrent l'électrode.

La capacité correspondante est calculée, en utilisant la relation :  $2 \text{ FRC}=1$ .







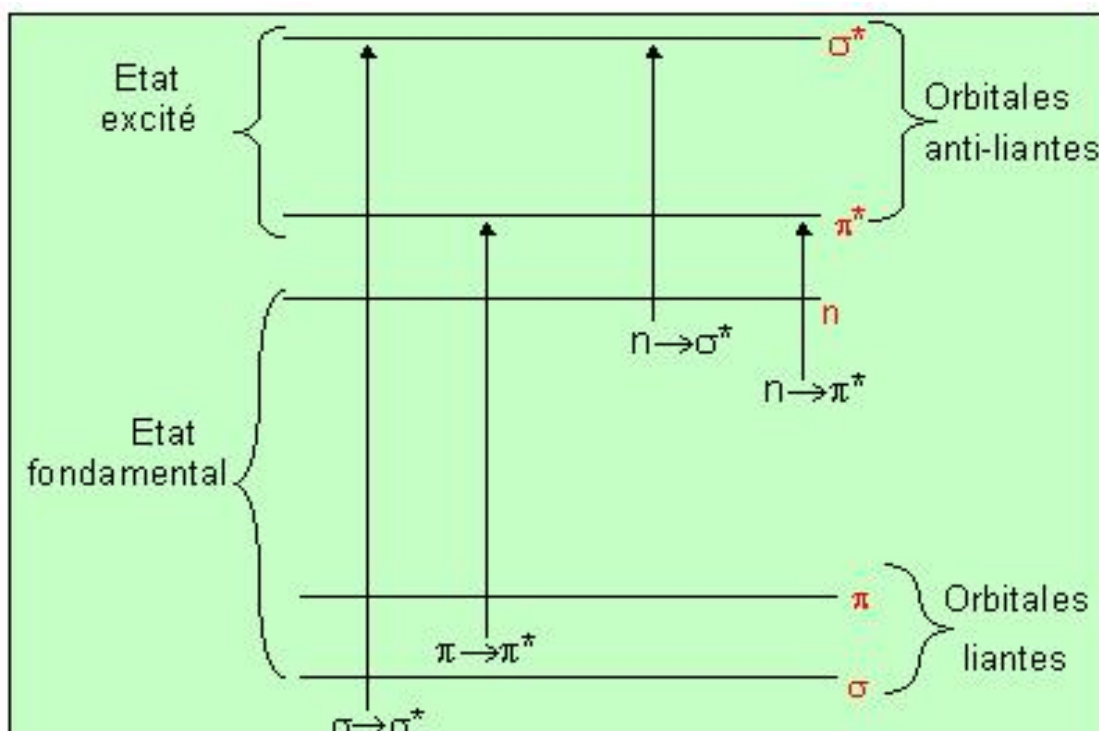


**Figure.II.11:** Digrammes d'impédance relatifs au polythiophène avant et après l'incorporation de TTF dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  0.1 M, (a) à  $E = -0.2$  V; (b)  $E = +0.30$  V; (c)  $E = +0.60$  V; (e) l'ensemble des diagrammes comparé à celui de polythiophène non dopé.

### II.3.3. Spectroscopie UV-visible :

#### II.3.3.1. Les différents types de transitions électriques :

La transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale  $\pi$  à une autre orbitale d'énergie plus élevée, les autres transitions importantes couramment rencontrées sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ .



**Figure.II.12** : énergies relatives de quelques types de transitions électroniques [25].

Les liaisons étant en générale très fortes, la séparation entre les niveaux  $\sigma$  et  $\sigma^*$  est très grande et l'énergie pour provoquer une transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  est très élevée.

L'extinction d'un électron appartenant à un double libre (électron non liante), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire anti liante  $\pi^*$  est appelée transition  $n \rightarrow \pi^*$ . Ces transitions nécessitent des énergies plus faible que les transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes  $n$  sont plus élevées que ceux des orbitales liantes  $\sigma$ . Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire, c'est la transition  $n \rightarrow \pi^*$  qui consiste en une excitation d'un électron non liant  $n$  sur une orbitale  $\pi^*$  anti liante.

### II.3.3.2. caractérisation spectroscopique Uv-visible des films du TTF / PTHH déposé sur une lame d'ITO :

Afin de confirmer les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance, nous avons étudié par spectroscopie d'absorption UV- visible des films de polyterthiophène en absence et en présence de TTF.

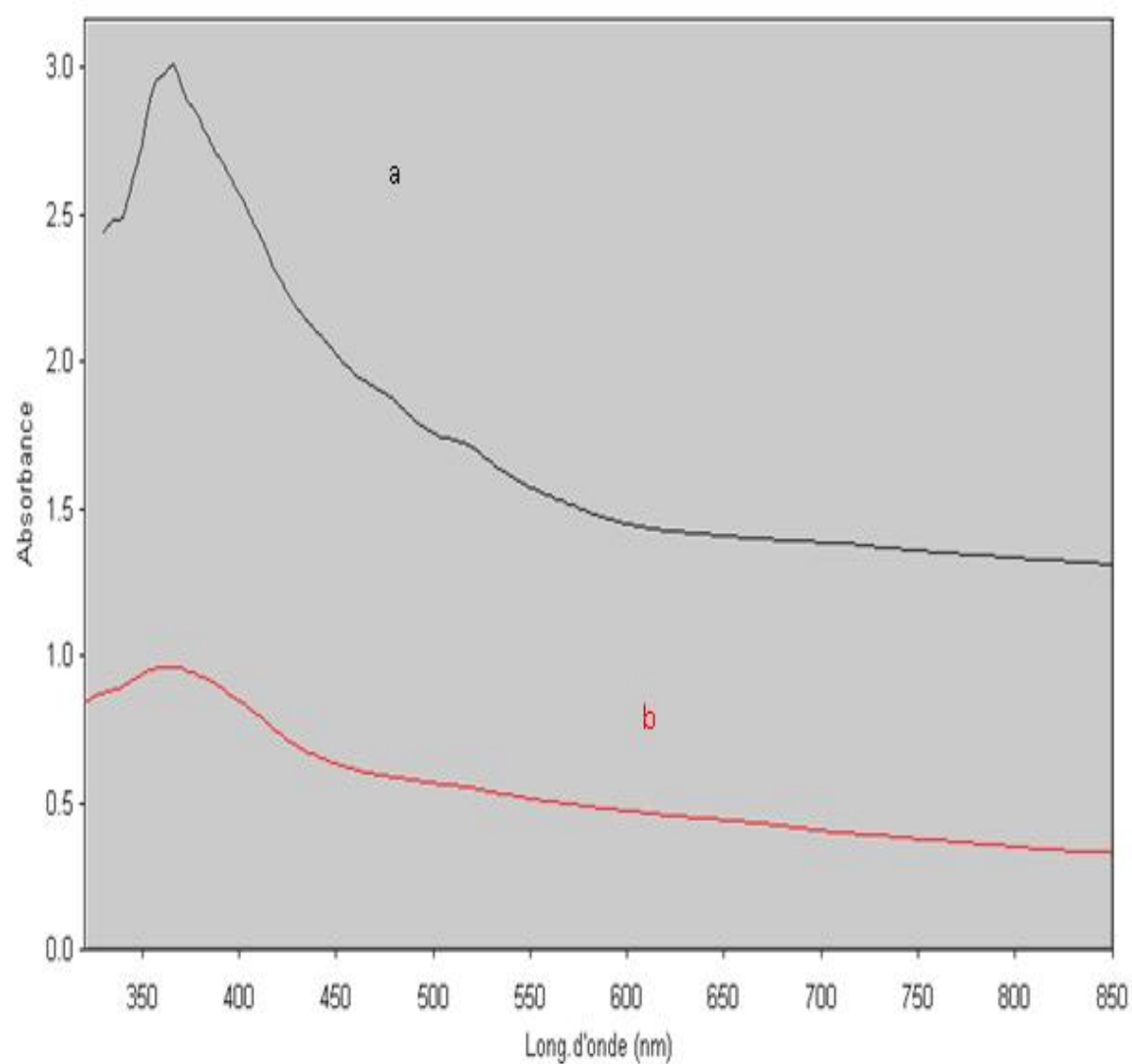
La spectroscopie de l'absorption de UV-visible de polythiophène et ses dérivés sont généralement caractérisés par une bande large et intense avec un maximum d'absorption qui varie avec la longueur de la chaîne de polymère. Cette dernière est reliée avec la structure du monomère et sa méthode de sa synthèse.

La (figure.II.13) représente les spectres UV-visible du film du polythiophène déposé électrochimiquement sur une lame d'ITO. L'analyse a été réalisée respectivement, (a) en absence de TTF, (b) après un long cyclage de l'électrode dans la solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/ \text{LiClO}_4$  (0.1 M) contenant  $10^{-3}$  M de TTF entre -0.1 et 1.2 V/ECS.

On remarque que les deux spectres sont caractérisées par une bande principale d'absorption à une longueur d'onde = 366 nm qui est caractéristique du terthiophène déposé sur la plaque d'ITO.

Cependant, dans le cas de spectre (b) nous remarquons la présence d'un épaulement à faible longueur d'onde qui apparaît à 510 nm, celle-ci n'est uniquement observé que dans le cas du film de polymère cyclé dans une solution de TTF suggère la présence de ce dans le film, les deux autres sont observées à aux environ de 480 nm et 525 nm.

On remarque également la diminution de l'absorbance de film de polythiophène dopé par TTF comparable à celle de spectre de polyterthiophène non dopé. Cette diminution de l'absorbance montre une variation des propriétés de polyterthiophène par incorporation avec TTF.



**Figure.II.13:** Spectres UV- visibles de polymère électrodéposé sur une lame d'ITO (a) et Polyththiophène modifié par TTF sur ITO (b).

### **Conclusion :**

Nous avons étudié le comportement électrochimique de polyterthiophène modifié par incorporation d'un composé organique donneur d'électron le TTF. La caractérisation a été effectuée par voltampérométrie cyclique, méthodes d'impédance et par spectroscopie d'absorption UV-visible.

La voltampérométrie cyclique nous a permis d'avoir des informations sur le comportement électrochimique de TTF et le terthiophène séparément et d'analyser le comportement électrochimique des électrodes modifiées : (PTh + TTF) obtenues dans un système solvant/électrolyte support. Les résultats montrent qu'une incorporation du TTF dans le polymère organique conducteur a bien eu lieu. Ceci a été caractérisé par la présence de deux couples redox réversibles correspondant à l'oxydation et la réduction de l'un ou l'autre des composés organiques étudiés.

Une augmentation du courant des pics de réduction du TTF en même temps que celui du film de polyterthiophène montre bien que le développement sur le l'électrode de ce dernier peut se faire en présence de TTF. Ces derniers peuvent se trouver à l'état libre à l'intérieur du film, mais une réaction chimique de greffage sur la chaîne du polymère et le TTF est aussi possible, ce qui conduit dans ce cas à un polymère substitué le long de la chaîne par le TTF.

L'étude effectuée par spectroscopie d'impédance, des électrodes modifiées par incorporation du TTF montre deux demi-cercles avec différents potentiels pour chaque composé organique, caractéristique peut être à un processus à deux transferts. Les résultats montrent aussi une diminution de la résistance de système en présence de dopant. Le spectre UV-visibles d'électrode modifiée montre dans tous les cas une adsorption à  $\lambda = 366$  nm du terthiophène suivi par d'autres épaulements à des longueurs d'onde plus élevées suggérant d'une part la présence des chaînes d'oligomères plus longs dans les films et d'autre part la présence de d'autres composés organiques qui sont adsorbés physiquement à l'intérieur du film et à l'interface platine/polymère organique conducteur.

**Références bibliographiques :**

- [1] Louise Hudon, *Énergie et matériaux* 1650 boul – lionel – bolet. c. p 1020 Varennes (Québec) Canada J3×152 mis a jour 3/05/2001.
- [2] Géoffrey pourtois, Mac Diarmid, A. Heeger, *J.Chem. Soc. Comm* (1977) 578.
- [3] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa, G.P.Gardini, *J.Chem. Soc. Chem. Comm* (1979) 635.
- [4] G.Tourillon, F.Garnier *J. Electroanal. Chem.* 135(1982) 173.
- [5] J.F. FAUVARQUE, journée technique du jeudi 26 mars SFiP, (1992).
- [6] J. Heinze *Topics in current chemistry*, 152 (1990) 1.
- [7] T.A. Skotheim *Handbook of conducting polymers*, Ed, Marcel Dekker. New York, Vol 1 (1986).
- [8] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P.Gardini, and J.F. Kwak, *Synth. Met.* 1: 329 (1979).
- [9] O. Hammeriche, V.D.Parker *Adv. Phys. Org.Chem.*,20 (1984) 55.
- [10] E.M. Genies, G.Bidan, A.F. Diaz *J.Electroanal. Chem*, 149 (1983) 101.
- [12] A. Assach, C. Svensson, M.willander and Inganäs. *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 195.
- [13] A.T Sumura, H. Koazula and T.Amdo. *Synth. Met.* 25 (1984) 11.
- [14] J. PLANES, *Composites à base de polymères conducteurs électroniques: Transport, Microstructures, propriétés mécaniques*, THESE DOCTORAT, Université Joseph Fourier Grenoble 1.(2000).
- [15] G.Tourillon, F.Garnier *J.Electroanal. Chem*, 161 (1984) 51.
- [16] C. Odin, N. Nechtshein *Synth. Met.*, 44 (1991) 177.
- [17] G. Tourillon, F. Garnier *J. Phys. Chem.* 87,(1983),2289
- [18] G. Tourillom, P.C. Lacaze, et J.E. Dubois *J.Electroanal. Chem.* 100, (1979)247
- [19] N.Maouche *Mémoire de Magister UFA – Sétif* (2000)
-

## *Références bibliographiques*

---

- [20] J. Tanguy .N. Mermillod, M.Hoclet J. Electrochem. Soc. Electrochemical. Science and Technology., N°4 134 (1987).795. J. Tanguy .N. Mermillod, M. Hoclet Synth. Met., 18 (1987) 7.
- [21] Journal of the Electrochemical society, 149 (11) A1393- A1399 (2002).
- [22] D. Delabouglise, M. Hymene, G.Horowitz, A.Yasser, F. Garnier, Adv. Meter. 4 (1992) 107.
- [23] J. Bard, .L. R. Faulkner Electrochimie, Principes, Méthodes et applications, Ed, Masson, (1986).
- [24] Grundberg, Technique de l'Ingénieur M8 (1908-2290-9)1989 Métallurgie des métaux non ferreux.
- [25] Gabrielli, Technique de l'Ingénieur P2210 p1-18(4-1994) Méthodes Electrochimiques– Méthodes d'impédances
-



## Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé les techniques de voltampérométrie cyclique, méthodes d'impédance et spectroscopie d'absorption UV-visible pour l'étude électrochimique du tétrathiafulvalène (TTF) sur une électrode modifiée par un film de polymère organique conducteur, le polytertiophène.

Les résultats expérimentaux obtenus par la technique voltampérométrie cyclique montrent qu'une incorporation du TTF dans le polymère organique conducteur a bien eu lieu. Ceci a été caractérisé par la présence de deux couples redox réversibles correspondant à l'oxydation et la réduction de l'un ou l'autre des composés organiques étudiés.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance, des électrodes modifiées par incorporation du TTF montrent deux demi-cercles avec différents potentiels pour chaque composé organique, caractéristique peut être à un processus à deux transferts et une diminution de la résistance de système en présence de dopant.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption des électrodes modifiées montrent dans tous les cas une adsorption à  $\lambda = 366$  nm du terthiophène suivi par d'autres épaulements à des longueurs d'onde plus élevées.

**Mots clés :** Incorporation, TTF, Terthiophène, Impédance, Electrochimie.

## Summary

In this work, we used the techniques of cyclic voltammetry, impedance spectroscopy methods and UV-visible absorption for the electrochemical study of tetrathiafulvalene (TTF) an electrode modified film conductive organic polymer, the polytertiophene.

The experimental results obtained by cyclic voltammetry technique that embedded TTF in the conductive organic polymer has occurred. This was characterized by the presence of two reversible redox couple corresponds to the oxidation and reduction of either the organic compounds studied.

The results obtained by impedance spectroscopy, modified by incorporating the electrodes by TTF show two-circles with different potential for each organic compound can be characteristic of a process and a two-transfer resistance reduction system in the presence of doping.

The results obtained by absorption spectroscopy modified electrodes show in all cases adsorption at  $\lambda = 366$  nm terthiophene followed by other shoulders at higher wavelengths.

**Key words :** Incorporation, TTF, Terthiophene, Impedance, Electrochemistry.