

Généralités sur les polymères organiques conducteurs

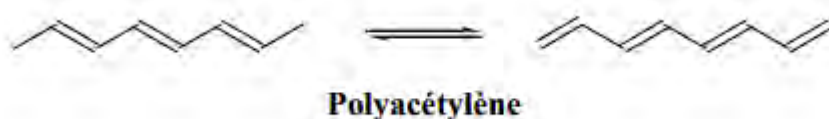
C'est dans les années 20 qu'Hermann Staudinger[1] a démontré l'existence des macromolécules (polymères). A cette époque, la structure moléculaire et les liaisons chimiques d'un polymère ne furent pas totalement comprises. De plus, les mesures de masse moléculaire élevées étaient interprétées comme étant dues à l'aggrégation de petites molécules en particules colloïdales[2].

Durant plusieurs décennies, les polymères conducteurs PC n'étaient considérés que comme des matériaux isolants utilisés comme emballage, gaine électrique, vêtement, etc.

La présence d'un système d'électrons π délocalisé sur un grand nombre d'unités monomères forme un système conjugué linéaire (SCL) plus ou moins étendu. Ce qui constitue le point commun des polymères conducteurs et des semi-conducteurs organiques. Ils peuvent combiner ainsi les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux.

Tout a commencé, en 1967, par l'obtention accidentelle de polyacétylène sous forme de film. Une concentration très élevée en catalyseur a donné un film au lieu d'une poudre noire[3]. Plus tard, il a été montré qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène par un phénomène de dopage faisant alors passer le polymère de l'état isolant à l'état conducteur [4].

Le polyacétylène représente le modèle le plus simple de système conjugué linéaire, il possède une alternance parfaite de simples et de doubles liaisons.



Pour des raisons d'instabilité, de nombreux autres systèmes conjugués associant des motifs aromatiques plus stables ont été développés.

C'est pour cela que ces polymères ont été beaucoup étudiés, ces dernières années, en plus de leurs immenses applications potentielles qui peuvent découler de leurs propriétés conductrices ou semi-conductrices.

Les polymères organiques à base de polyparaphénylène [5,6,7], de poly aniline[8] de polythiophène[9,10] et de poly para vinylène [11] ont été ainsi synthétisés par des méthodes chimiques et électrochimiques. Des oligomères à base de thiophène furent très largement étudiés [9,10,12]. Par contre, les polymères conducteurs comprenant des systèmes hétéro-atomiques et

aromatiques condensés tels que les polythiényothiophènes(PTT)[13], les polythiénobenzothiophènes(PTBT) [14,15 ,16], les polyindoles (PI) et les polythiéoindoles (PTI)[17,18] n'ont pas fait l'objet de nombreuses recherches. Néanmoins, ces molécules présentent un grand intérêt car ils possèdent un système d'électron π fortement délocalisé. Les applications dont ils pourraient faire l'objet à l'avenir au vu de leurs propriétés de conduction lorsqu'ils sont dopés ou dans leur état neutre suscitent un intérêt croissant et constituent la base de l'électronique plastique. Ainsi, les POC constituent des matériaux de base dans les transistors à effet de champ [19], des diodes électroluminescentes [20] ou des cellules photovoltaïques [21].

1.1 Propriétés électroniques des POC

Les électrons sont délocalisés le long des chaînes conjuguées des polymères conducteurs par une superposition d'orbitales P , ce qui aboutit à un système étendu avec une bande de valence pleine.

Dans le cas idéal d'une délocalisation des électrons π le long d'un système conjugué linéaire très étendu, toutes les distances $C-C$ devraient avoir la même longueur. L'allongement de la chaîne s'accompagnerait d'un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO, avec une diminution de la largeur de la bande interdite qui devrait entraîner l'apparition d'un caractère métallique[22].

Peirls [23] a démontré, à travers ses travaux sur les polymères organiques conducteurs (POC), qu'il y a ouverture de la bande interdite au gap, entre la bande de valence et la bande de conduction due au couplage électron-phonon.

A l'état neutre, les systèmes conjugués linéaires présentent souvent un gap supérieur à **1,5eV**, caractéristique des semi-conducteurs [24,25]. La figure 1 représente l'accroissement de la taille d'un oligo-thiophène conduisant à un gap limite pour les polymères de longueur infinie [26].

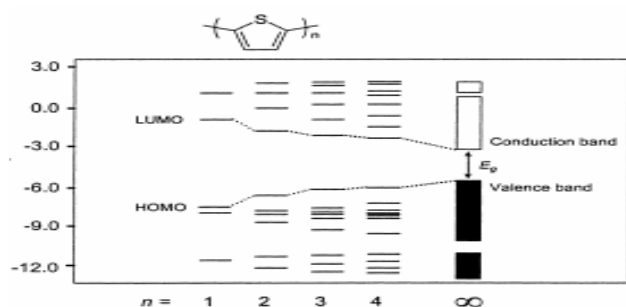


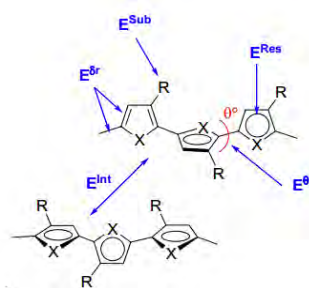
Fig 1 : Diagramme de l'évolution du gap avec l'accroissement de la longueur du polythiophène

1.2 Largeur du gap énergétique des POC:

Depuis une vingtaine d'années, les recherches réalisées, ont permis le développement de systèmes de plus en plus élaborés. Le choix du motif est déterminant et on comprend maintenant mieux les enjeux de sa conception. Il se doit de conduire à des polymères conjugués possédant des propriétés électroniques en corrélation avec les applications spécifiques envisagées. A cet effet, divers paramètres tels que les longueurs d'onde d'absorption et d'émission, et les potentiels d'oxydation et de réduction doivent être maîtrisés; et sont devenus des enjeux majeurs.

Afin de mieux comprendre ces paramètres structuraux et électroniques qui permettent de réduire la largeur du gap: E_g , Roncali a mis en évidence cinq facteurs déterminants [27,28]:

- Le degré d'alternance des simples et des doubles liaisons ($E^{\delta r}$)
- la planéité du système conjugué (E^{θ})
- L'énergie de résonance du cycle aromatique (E^{Res})
- les effets électroniques d'éventuels substituants (E^{Sub})
- Les interactions inter chaînes dans la phase solide (E^{Int})



$$E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{Int}$$

Fig2 : Différentes contributions intervenant sur la largeur du gap dans les systèmes polyaromatiques

2. Synthèse des polymères organiques conducteurs

Depuis une vingtaine d'années, on distingue différentes voies de synthèses (chimique et électrochimique) pour les polymères conducteurs en particulier les polythiophènes.

Dans ces modes de synthèse, l'oxydation du monomère conduit le plus souvent à la formation du polymère dans un état oxydé et conducteur dû à des phénomènes de couplage des radicaux-cations issus de cette oxydation. Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la formation et les propriétés physico-chimiques des films de polymères [29,30].

- la température de synthèse
- la nature du solvant
- la nature de l'électrolyte support
- potentiel d'oxydation

2.1 Synthèse chimique :

Elle, est généralement, effectuée en solution. Elle nécessite la présence d'un oxydant ayant une valeur de potentiel d'oxydation supérieure à celle du monomère qui se doit d'être en contact direct avec l'oxydant permettant, ainsi, la formation du polymère. L'avantage de cette technique réside dans l'obtention d'une grande quantité de polymères à l'état dopé.

Du fait de la difficulté d'étudier un système avec un catalyseur hétérogène fortement oxydant qui rend difficile la caractérisation des polymères rigides, le mécanisme de polymérisation oxydante n'est pas encore clairement déterminé. Cependant, le mécanisme par cation radicalaire [31] est communément admis comme la voie de synthèse la plus probable pour les PT. L'inconvénient majeur de cette méthode, de synthèse chimique, est qu'elle présente des oligomères avec d'importants degrés d'impuretés. Ainsi l'intérêt de trouver une autre voie de synthèse plus fiable s'est avéré nécessaire.

2.2. Synthèse électrochimique :

2.2.1 Généralités

Une cellule électrochimique est constituée de deux électrodes au moins, chacune à deux états de charge différents. A chaque électrode se trouvent des espèces électrochimiquement actives c'est à-dire quel'on peut réduire ou oxyder. Un potentiel d'équilibre s'établit à chaque électrode, dépendant du couple redox présent. Un couple redox est constitué d'un oxydant et d'un réducteur, le passage de l'un à l'autre s'effectuant par perte ou gain d'électrons $Ox + n e^- \rightleftharpoons Red$

Une méthode courante d'analyse des propriétés électrochimiques d'une espèce redox est la voltammétrie cyclique à partir d'un montage à trois électrodes. En effet, en plus d'une électrode de travail et d'une contre-électrode entre lesquelles circule le courant, on ajoute une électrode de référence dont le potentiel constant permet de contrôler précisément le potentiel appliqué à l'électrode de travail.

2.2.1.1 La voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique consiste à soumettre l'électrode de travail à une rampe de potentiel, et à mesurer le courant. Cette technique permet de suivre les différents processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode, en fonction du potentiel appliqué. D'autres paramètres peuvent être modifiés, comme la vitesse de balayage et la zone de potentiel explorée. L'analyse des voltammogrammes cycliques permet alors de déterminer les potentiels redox des couples impliqués, mais aussi des coefficients de diffusion d'espèces [32].

Le voltammogramme cyclique d'un tel processus est illustré à la figure 3. Les points B et D correspondent à respectivement l'oxydation et à la réduction. A la suite de ces réactions un gradient de concentration est développé à la surface de l'électrode pour les deux espèces. Ainsi, on obtient « un

processus de diffusion contrôlée par un transfert de masse» d'espèces Ox de l'électrolyte à la surface de l'électrode [32]. Dans les études électrochimiques, un tel transport est nommé comme "transfert de charge ionique" ou "transfert de masse".

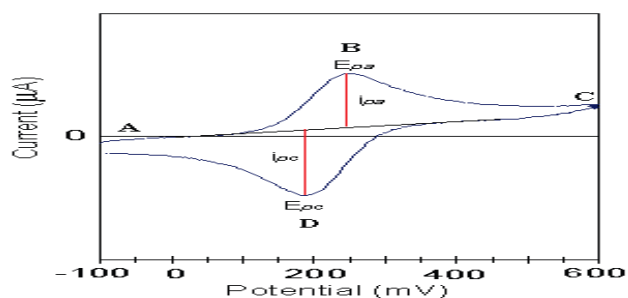


Fig3 : Voltammogramme cyclique pour un couple redox qui subit un seul processus d'oxydo-réduction.

Fondamentalement, trois types de phénomènes de transfert de masse existent pour les espèces ioniques dans les électrolytes à proximité des électrodes:

(1) le transport par diffusion dans les gradients de concentration, (2) le transport par migration des ions de charges opposées sous champ électrique de l'électrode, et (3) transport par convection grâce à une agitation physique de l'électrolyte [33,34].

Pour une étude détaillée de transfert de masse dans des films, il faut, d'abord, passer par la compréhension des principales techniques de caractérisation utilisées. Parmi les méthodes courantes d'analyses électrochimiques, nous avons, outre, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.

2.2.1.2 La méthode chronoampérométrie :

Cette méthode consiste à imposer un potentiel pendant un temps t et à enregistrer les valeurs du courant pendant ce temps. Ce potentiel doit permettre d'amorcer l'oxydation du monomère, favorisant ainsi la formation de radicaux-cations qui se combinent pour former les films de polymères sur l'électrode de travail. La valeur du potentiel et la durée de la polarisation sont fixées en fonction de la réaction cathodique étudiée FIG 4.

Le processus électrochimique est en théorie divisé en trois étapes [35] :

- **La nucléation** correspondant à la charge de la double couche et à la formation des premiers radicaux-cations. Elle se matérialise par la chute du courant.
- **Le couplage** des radicaux cations qui croissent, par une augmentation du courant.
- **Le dépôt et la croissance** des films qui se traduisent par une stabilisation du courant vers une valeur limite appelée courant limite.

2.2.1.3 La méthode chronopotentiométrie :

Elle consiste à imposer une densité de courant sur l'électrode (anode) pendant un temps t et à enregistrer l'évolution du potentiel. Les courbes obtenues présentent la variation du potentiel en

fonction du temps. Une analyse détaillée de ces courbes permet, pour une réaction simple, de déterminer les paliers de potentiels correspondant aux étapes d'oxydation et de réduction. Cette méthode permet de connaître la quantité théorique de produits formés via la quantité de charge électrique FIG 5. **Cas du 7-méthoxybensothiénosélénophène par exemple**

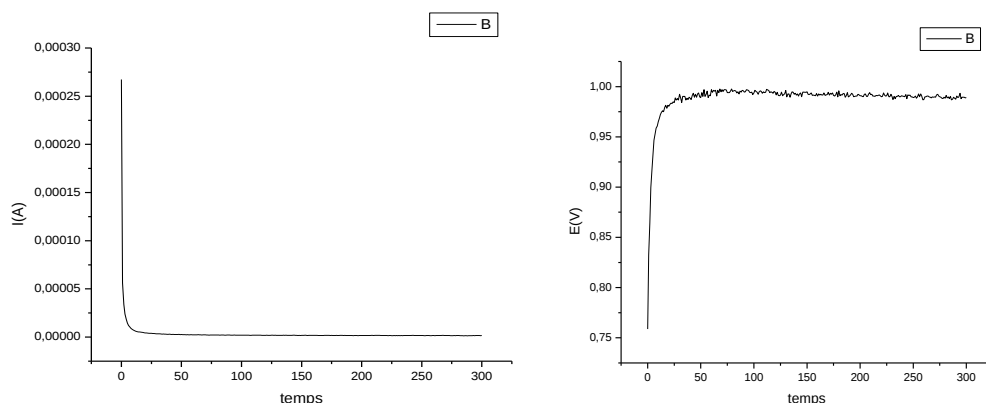


FIG4 Allure de courbe chronoampérométrique FIG5 Allure de courbe chronopotentiométrique

En outre, le choix du milieu, en particulier le solvant et la nature de l'électrolyte (sel de fond) doit être judicieux pour l'électro-synthèse des PC possédant des propriétés physico-chimiques optimales.

2.2.2 Etude de l'effet du milieu sur la synthèse des polymères organiques conducteurs

Le processus de formation des polymères requiert la maîtrise de certains paramètres tels que :

- la nature du monomère, sa concentration et son potentiel d'oxydation qui doit être atteint dans le solvant utilisé et inférieur au potentiel de dissolution de l'électrode;
- la nature du sel de fond et sa concentration ;
- la nature du solvant (caractère acide, basique ou neutre) ;
- la nature du substrat métallique sur lequel se dépose le film (platine, fer...) ;
- la densité de courant, le potentiel de polymérisation et la vitesse de balayage, selon la technique utilisée.

En outre, les oligomères synthétisés doivent avoir un potentiel d'oxydation plus faible que celui du monomère être peu ou pas solubles et sans interactions avec le solvant utilisé pour que le processus de polymérisation puisse continuer.

2.2.2 .1. Nature du milieu :

Le choix du milieu d'électropolymérisation (milieu organique, aqueux ou micellaire) doit se faire de manière judicieuse puisqu'il influe également sur le processus de formation des films et la

qualité de ces polymères. De même, les structures et les propriétés physico-chimiques des polymères obtenus diffèrent selon la nature du milieu.

Fall et al. ont essayé d'utiliser les milieux aqueux pour l'électrosynthèse de polyméthoxy-thiophène [36]. Les résultats de leurs travaux nous ont paru très intéressants pour justifier notre choix sur le milieu d'électrosynthèse ; il s'est avéré que l'électropolymérisation en milieu aqueux semble très difficile pour plusieurs raisons :

- la solubilité du thiophène et de ses dérivés est très faible dans l'eau ;
- le potentiel d'oxydation du thiophène (2,2V/ECS dans l'acétonitrile) est très supérieur à celui de l'eau (1,23V/ECS) ;
- le processus d'électropolymérisation est inhibé par l'eau, car les radicaux thiényle formés réagissent rapidement en milieu nucléophile.

Ainsi le problème de la solubilité des monomères dans ces milieux aqueux est un facteur limitant pour l'électrosynthèse du polythiophène. Vu la toxicité des solvants organiques, des milieux micellaires aqueux ont été développés afin d'augmenter la solubilité des monomères [37], d'améliorer les propriétés physico-chimiques des polymères dans ces milieux. Par contre les solvants organiques sont généralement utilisés dans la littérature pour l'électrosynthèse du thiophène et de ses dérivés.

2.2.2.1.1. Effet solvant

La dissolution du monomère s'est avérée meilleure dans les solvants suffisamment polaires, mais aussi, la formation de films à conductivités élevées. L'acidité du solvant organique ou inorganique constitue l'un des paramètres importants qui déterminent le type d'électropolymérisation ; parmi les différentes catégories de solvants nous avons :

- **Solvants à caractère acide** : ils sont caractérisés par une faible nucléophilie. Dans ces solvants, le processus de formation des films est meilleur. En effet, les solvants très acides, comme le SO₂ liquide, sont bien connus pour favoriser les processus d'électropolymérisation de type cationique [38].
- **Solvants à caractère neutre** : ils ont une nucléophilie modérée. Les films s'y forment mais avec des conductivités faibles.
- **Solvants à caractère basique** : dans ces solvants, les films ne se forment pratiquement pas car les sites nucléophiles présents près de l'électrode vont gêner le couplage des radicaux-cations.