REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Polymères

Synthèse par voie électrochimique d'un film de polypyrrole et amélioration de sa conductivité électrique

Soutenu le 24/06/2023

Réalisé par :

Manel BOUBEKA

Angham BOUNEMRA

Maroua KECHICHEB

Encadré par :

Charif DEHCHAR

Année Universitaire 2022-2023

Dédicaces

Je présente cette œuvre à mes parents, qui m'ont toujours soutenu pendant mes années scolaires, ainsi qu'à l'esprit de mon cher frère, que Dieu ait sa miséricorde, à mes frères et sœurs ‹ A tous personne ayant contribué de prés ou de loin A la réalisation de ce travail.

Maroua KECHICHEB

Dédicaces

Je présente cette œuvre à mes parents, qui m'ont toujours soutenu pendant mes années scolaires, à mes frères et sœurs ,A tous personne ayant contribué de prés ou de loin A la réalisation de ce travail.

Manel BOUBEKA

Dédicaces

Je présente cette œuvre à mes parents, qui m'ont toujours soutenu pendant mes années scolaires, à mes frères et sœurs , A tous personne ayant contribué de prés ou de loin A la réalisation de ce travail.

Angham BOUNEMRA

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la force et le courage pour réaliser ce modeste travail, atteindre notre but et réaliser ainsi un rêve.

Nous remercions vivement les membres de jury qui nous honorent en jugeant notre mémoire de fin d'étude.

Nous tenons aussi à remercier chaleureusement notre encadreur monsieur dahchar charif.

Nous n'oublierons pas de remercier tous nos enseignants du département de génie des procédés, pour les efforts qu'ils ont fournis durant notre cursus afin de nous amener jusqu'au bout de la formation.

Enfin, grand merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés.

Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

ملخص: يهدف هذا البحث إلى تحسين الناقلية الكهربائية للبوليبايرول، وهو بوليمر ناقل يتم دراسته على نطاق واسع. ولتحقيق ذلك، تم تحضير طبقة رقيقة من البوليبايرول باستخدام طرق كهروكيميائية مختلفة. بعد ذلك، تم تعديل الطبقة عن طريق إدخال جسيمات النحاس المعدنية. لتقييم الخواص الهيكلية والمورفولوجية للطبقة تم استخدام التوصيفات الفيزيكوكيميائية باستخدام MEB و AFM. أكدت قياسات الناقلية الكهربائية، باستخدام طريقة النقاط الأربع والمطيافية الكهروكيميائية، تحسنًا كبيرًا في ناقلية البوليبايرول بعد إدخال النحاس. يساهم هذا البحث في تحسين الخواص الكهربائية للبوليبايرول من أجل تطبيقات محتملة في مجالات مختلفة.

كامات مفتاحية: النحاس، الناقلية الكهربائية، إرجاع كهروكيميائي، البوليبايرول.

Résumé : Ce mémoire propose d'améliorer la conductivité électrique du polypyrrole, un polymère conducteur largement étudié. Pour ce faire, un film mince de polypyrrole a été élaboré en utilisant différentes méthodes électrochimiques. Par la suite, ce film a été modifié en insérant des particules de cuivre métallique. Les caractérisations physicochimiques par MEB et AFM ont été utilisées pour évaluer les propriétés structurales et morphologiques du film. Les mesures de conductivité électrique, réalisées à l'aide de la méthode des quatre pointes et des impédances électrochimiques, ont confirmé une amélioration significative de la conductivité du polypyrrole après l'insertion du cuivre. Cette recherche contribue ainsi à l'amélioration des propriétés électriques du polypyrrole pour des applications potentielles dans différents domaines.

Mots-clés : Cuivre, conductivité électrique, électrodéposition, polypyrrole.

Abstract: This work aims to enhance the electrical conductivity of polypyrrole, a widely studied conductive polymer. To achieve this, a thin film of polypyrrole was synthesized using various electrochemical methods. This film was then modified by inserting metallic copper particles. Physicochemical characterizations using SEM and AFM were employed to assess the structural and morphological properties of the film. Electrical conductivity measurements, conducted using the four-point probe method and electrochemical impedance, confirmed a significant improvement in the conductivity of polypyrrole after copper insertion. This research thus contributes to enhancing the electrical properties of polypyrrole for potential applications in various fields.

Key-words: Copper, electrical conductivity, electrodeposition, polypyrrole.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale 1

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

I.1. Introduction 3
I.2. Polymères organiques conducteurs (POCs) 3
I.2.1. Rappel historique 3
I.2.2. Conductivité électrique des polymères conducteurs 4
- Mécanismes de conduction des POCs 5
- Amélioration de la conduction des POCs 6
I.2.3. Principales classes des polymères conducteurs 6
a) Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) 6
b) Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) 7
c) Les polymères conducteurs ioniques 8
I.2.4. Applications des polymères conducteurs 9
I.3. Le polypyrrole (PPy) 10
I.3.1. Synthèse du PPy 10
a) Polymérisation chimique 10
b) Polymérisation électrochimique (électropolymérisation) 10
- Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole 10
I.3.2. Films composites PPy-particules métalliques 12
I.4. Conclusion 12

CHAPITRE 2 : Partie expérimentale

II.1. Introduction 14
II.2. Protocole expérimental et produits chimiques 14
II.2.1. Choix et préparation des substrats 14
II.2.2. Déposition des films de polypyrrole 15
II.2.3. Electrodéposition du cuivre 16
II.3. Techniques expérimentales et équipements utilisés 16
II.4.1. Techniques électrochimiques 16
- Voltammétrie cyclique (CV) 16
- Chronoampérométrie (CA) 18
- Chronopotentiométrie (CP) 18

- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 18
- Dispositif électrochimique 19
II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 20
II.4.3. Microscopie à force atomique (AFM) 22
II.4.4. Méthode des quatre pointes 22
I.5. Conclusion 23

CHAPITRE 3 : Résultats et discussion

III.1. Introduction 24
III.2. Synthèse et caractérisation du polypyrrole 24
III.2.1. Stabilité de la solution du monomère 24
III.2.2. Electropolymérisation du pyrrole par voltammétrie cyclique 25
III.2.3. Electropolymérisation du pyrrole par chronopotentiométrie 26
III.2.4. Caractérisation par MEB du film de PPy 28
III.2.5. Caractérisation par AFM du film de PPy 28
III.3. Electrodéposition du cuivre sur le PPy 29
III.3.1. Stabilité de la solution d'électrodéposition 30
III.3.2. Réaction de réduction des ions cuivre (Cu^{2+}) 30
III.3.3. Electrodéposition du cuivre en mode potentiostatique 31
III.3.4. Caractérisation par MEB du film composite Cu-PPy 32
III.3.5. Caractérisation par AFM du film Cu-PPy 33
III.4. Caractérisation de la conductivité électrique 34
III.4.1. Méthode des quatre pointes 34
III.4.2. Méthodes des impédances électrochimiques 35
III.5. Conclusion 36
Conclusion générale 37
Références bibliographiques 38

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Structure chimique des principaux POCs.

Figure I.2 : Échelle de conductivité électrique des matériaux.

Figure I.3 : Chaine principale d'un polymère conjugué.

Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère conducteur extrinsèque.

Figure I.5 : Conductivité électrique d'un polymère conducteur en fonction de la fraction des inclusions conductrices.

Figure I.6 : Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole proposé par Diaz [34].

CHAPITRE 2

Figure II.1 : Plaques de silicium utilisées comme substrats.

Figure II.2 : Structure chimique du pyrrole (Py).

Figure II.3 : Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25 °C.

Figure II.4 : Variation du potentiel appliqué en fonction du temps en voltammétrie cyclique.

Figure II.5 : Allure générale d'un voltammogramme et ses grandeurs caractéristiques.

Figure II.6: Dispositif électrochimique utilisé pour réaliser notre travail.

Figure II.7 : Cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes.

Figure II.8 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB.

Figure II.9 : MEB utilisé pour caractériser nos échantillons.

Figure II.10 : Schéma du principe de fonctionnement de la méthode des quatre pointes.

CHAPITRE 3

Figure III.1 : Voltammogramme cyclique enregistré sur le substrat de Si dans la solution de $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M. Vitesse de balayage = 50 mV/s.

Figure III.2 : Voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode de Si dans le milieu $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de balayage = 50 mV/s.

Figure III.3 : Voltammogramme cyclique relatif à l'électropolymérisation du pyrrole sur silicium dans $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M contenant 5 mM de pyrrole. Nombre de cycles = 10 cycles successifs**.** Vitesse de balayage = 50 mV/s.

Figure III.4 : Courbe potentiométrique de l'électropolymérisation en mode galvanostatique du pyrrole sur silicium dans $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M contenant 5 mM de pyrrole. Densité de courant imposée : 0,4 mA/cm^2. Durée de l'essai : 400 s.

Figure III.5 : Dépôts de PPy réalisés en mode galvanostatique sur les substrats de silicium.

Figure III.6 : Micrographie MEB du film de PPy déposé sur silicium en mode potentiodynamique (10 cycles successifs). Agrandissement ×6000.

Figure III.7 : Images AFM 2D et 3D du film de PPy élaboré selon deux méthodes différentes d'électrodéposition : (a) par électrodéposition en mode potentiodynamique (voltammétrie cyclique), et (b) par électrodéposition en mode galvanostatique (courant imposé).

Figure III.8 : Courbe de voltammétrie cyclique enregistré sur l'électrode PPy/Si dans la solution KCl. Vitesse de scan = 20 mV/s.

Figure III.9 : Courbe de voltammétrie cyclique enregistré sur l'électrode PPy/Si dans la solution $CuCl_2$/KCl. Vitesse de scan = 20 mV/s.

Figure III.10 : Courbe courant-temps de l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode PPy/Si dans la solution $CuCl_2$/KCl. Potentiel imposé = -1,1 V.

Figure III.11 : Photographie des dépôts de PPy modifiés par le cuivre.

Figure III.12 : (a) Image MEB du film composite Cu-PPy. (b): Microstructure d'une particule de cuivre (agrandissement ×10000).

Figure III.13 : Images AFM 2D et 3D du film composite Cu-PPy.

Figure III.14 : Digrammes d'impédance dans le plan de Nyquist du film de PPy et du film composite Cu-PPy.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 2

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du wafer de silicium.

CHAPITRE 3

Tableau III.1 : Conductivité électrique du film de PPy et du film composite Cu-PPy. Durée de déposition du cuivre = 60 s.

Tableau III.2 : Paramètres électriques obtenus à partir des digrammes d'impédance du film de PPy et du film composite Cu-PPy.

Notations :

PPy : Le polypyrrole

POCs : polymères organiques conducteurs

PA : polyacétylène

PT : polythiophène

PF : polyfuranne

PANI : polyaniline

OLED : diodes électroluminescentes organiques

OPV : cellules solaires organiques

PCI : polymères conducteurs intrinsèques

PCE : polymères conducteurs extrinsèques

TBAP : perchlorate de tétrabutylammonium

TEAP : perchlorate de tétraéthylammonium

CV : Voltammétrie cyclique

CA : Chronoampérométrie

CP : Chronopotentiométrie

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

MEB : Microscopie électronique à balayage

AFM : Microscopie à force atomique

Introduction générale

Introduction générale

Le polypyrrole (PPy) est l'un des polymères organiques conducteurs les plus connus et les plus étudiés [1]. Grâce à sa conductivité électrique remarquable, il présente un grand potentiel d'application dans divers domaines tels que l'électronique, la conversion d'énergie et l'électrochimie [2].

Cependant, malgré ses propriétés prometteuses, le polypyrrole présente des limitations en termes de conductivité électrique, ce qui limite son utilisation dans certaines applications pratiques. C'est pourquoi la recherche se concentre sur des méthodes visant à améliorer sa conductivité [3].

Une des approches pour améliorer la conductivité électrique du polypyrrole consiste à insérer des particules métalliques, telles que le cuivre, dans sa structure. L'ajout de ces particules peut améliorer la mobilité des charges électriques, facilitant ainsi le transfert d'électrons et augmentant la conductivité globale du matériau [4].

Ce mémoire se propose donc d'explorer cette approche en détail, en élaborant un film mince de polypyrrole et en l'associant à des particules de cuivre métallique. Les différentes techniques électrochimiques utilisées pour la fabrication du film seront présentées, ainsi que les caractérisations physicochimiques réalisées pour évaluer les propriétés structurales et morphologiques du matériau. Les mesures de conductivité électrique seront également effectuées pour déterminer l'impact de l'insertion des particules de cuivre sur la conductivité du polypyrrole.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les polymères conducteurs, en se concentrant sur le polypyrrole. Il aborde l'histoire, le mode de conduction, les différentes classes de polymères conducteurs, ainsi que l'effet des films composites sur leur conductivité.

Le deuxième chapitre décrit en détail les conditions et les méthodes expérimentales utilisées pour élaborer et caractériser le film de polypyrrole et le film composite cuivre-polypyrrole.

Le dernier chapitre rassemble les résultats obtenus, incluant l'élaboration, la caractérisation physicochimique et les mesures de conductivité électrique des films de polypyrrole modifiés par le cuivre.

Le mémoire se conclut par une synthèse générale des principaux résultats obtenus et des perspectives pour de futures recherches.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Les polymères organiques conducteurs (POCs), également connus sous le nom de polymères conducteurs ou polymères électroactifs, sont des matériaux qui présentent à la fois des propriétés de conductivité électrique et la structure chimique d'un polymère. Ces matériaux ont suscité un intérêt considérable dans les domaines de la science des matériaux et de l'électronique en raison de leur combinaison unique de propriétés.

Ce premier chapitre vise à fournir un aperçu bibliographique de cette classe de polymères, en mettant en évidence leur importance, leur structure, leur mécanisme de conduction et leurs applications. Ce chapitre s'intéresse dans sa seconde partie à l'un des polymères conducteurs les plus connus, le polypyrrole, en abordant plus particulièrement ses méthodes de synthèse ainsi que l'amélioration de sa conductivité électrique par la formation de films composites polymère-métal.

I.2. Polymères organiques conducteurs (POCs)

I.2.1. Rappel historique

L'histoire des polymères organiques conducteurs remonte aux années 1970, représentant une percée significative dans le domaine des matériaux conducteurs. Pendant cette période, les travaux pionniers d'Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont abouti à la synthèse et à la caractérisation du polyacétylène (PA) (figure I.1a), considéré comme le précurseur des POCs. Leur découverte a mis en évidence la possibilité de dopage du polyacétylène, moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [5].

En 1979, Diaz et ces collaborateurs ont réussi à produire le premier film flexible et stable, à savoir le polypyrrole (PPy) (figure I.1b), qui présente une conductivité élevée de l'ordre de 100 S/cm. Ce polymère est synthétisé par polymérisation du réactif sur une électrode de platine lors d'une oxydation anodique dans l'acétonitrile [6].

En 1982, Tourillon et Garnier ont démontré que l'oxydation anodique de cycles hétérocycliques pentagonaux conduit à la formation de films de polythiophène (PT) (figure I.1c), de polyfuranne (PF) (figure I.1d) ou de polypyrrole (PPy) [7]. Toutes les macromoléculaires considérées présentent en commun l'existence de chaines de doubles

liaisons conjuguées. Dans la même période, d'autres polymères ayant des propriétés similaires, tels que la polyaniline (PANI) (figure I.1e), ont été découverts [8].

Dans les années 1990 et 2000, les études sur les POCs se sont poursuivies, avec un accent sur l'amélioration des propriétés électriques et la compréhension des mécanismes de conduction. Des progrès significatifs ont été réalisés dans la synthèse de polymères conjugués et la relation structure-propriété [9].

Au cours des années 2010 et 2020, les POCs ont continué à évoluer et à trouver des applications pratiques. Les recherches ont visé à améliorer leur stabilité, leur solubilité, leur durabilité et leur performance dans des dispositifs tels que les cellules solaires organiques, les transistors organiques, les capteurs et les supercondensateurs [10].

Aujourd'hui, les POCs sont reconnus comme une classe de matériaux prometteurs dans le domaine de l'électronique organique, offrant des possibilités d'innovation et de développement de nouvelles technologies. Les efforts de recherche se poursuivent pour améliorer leurs propriétés et élargir leur utilisation dans une large gamme d'applications.

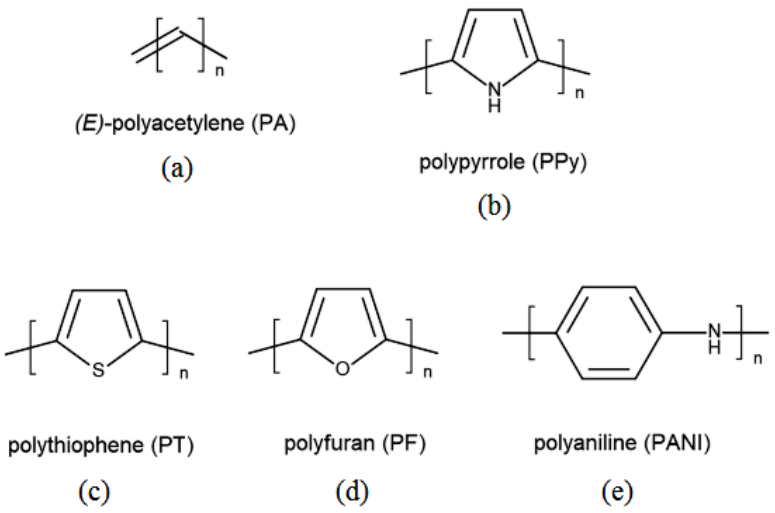

Figure I.1 : Structure chimique des principaux POCs.

I.2.2. Conductivité électrique des polymères conducteurs

À la différence des polymères « non-conducteurs », les POCs ont la capacité de conduire l'électricité. Cette propriété de conduction électrique est due à la présence de porteurs de charge dans leur structure. Ces porteurs de charge peuvent être des électrons ou des trous

(absence d'électron), qui se déplacent à travers le matériau pour permettre la conduction électrique [11].

La conductivité électrique des POCs peut varier sur une large plage, allant de conductivités relativement faibles de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-6} S/cm jusqu'à des valeurs plus élevées de l'ordre de 1 à 10^{2} S/cm (figure I.2), selon la structure et le traitement des polymères, qui déterminent la mobilité des charges à l'intérieur du matériau [12].

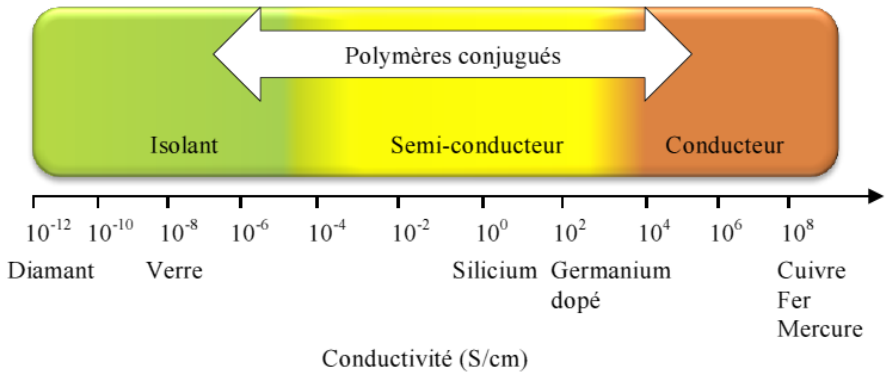

Figure I.2 : Échelle de conductivité électrique des matériaux.

Il convient de souligner que bien que la conductivité des polymères organiques conducteurs soit inférieure à celle des métaux et des semi-conducteurs inorganiques, elle peut néanmoins être adéquate pour certaines applications électroniques spécifiques. Ces applications incluent les capteurs, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et les cellules solaires organiques (OPV) [13].

- **Mécanismes de conduction des POCs**

La conduction dans les POCs peut se produire selon deux mécanismes principaux : la conduction intrachaîne et la conduction interchaîne.

a) Conduction intrachaîne :

Les POCs conjugués, tels que le polyacétylène, le polypyrrole et le polythiophène, présentent une structure de chaînes moléculaires avec une alternance de liaisons simples et doubles le long de la chaîne. Grâce à ce phénomène de délocalisation électronique, les

électrons peuvent se déplacer le long des chaînes moléculaires. Ce mode de conduction est communément appelé "conduction de type bande".

b) Conduction interchaîne :

Outre la conduction intrachaîne, les POCs peuvent également présenter une conduction interchaîne. Les chaînes moléculaires des POCs peuvent s'entrecroiser ou former des agrégats, créant des voies de conduction supplémentaires entre les chaînes. Cette conduction interchaîne peut se produire par des processus de sauts d'électrons ou de trous entre les chaînes.

- Amélioration de la conduction des POCs

Il est important de souligner que la conductivité des POCs peut être améliorée grâce à diverses méthodes, notamment le dopage, la modification chimique, la formation de composites et de mélanges, entre autres. Dans la suite de ce chapitre, nous aborderons plus en détail le cas spécifique de la formation de composites polypyrrole-métal, qui constitue l'objet de notre étude.

I.2.3. Principales classes des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leurs propriétés et de leurs structures. Voici quelques-unes des classes fréquemment rencontrées dans la littérature :

a) Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des matériaux qui présentent naturellement une conductivité électrique sans nécessiter de dopage. Leur structure moléculaire est basée sur des unités répétitives conjuguées, permettant la délocalisation électronique le long de la chaîne (figure I.3).

Des exemples de polymères conducteurs intrinsèques sont : la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène. Bien que leur conductivité puisse être plus faible que celle des polymères dopés, ces polymères offrent des avantages tels que leur facilité de synthèse et leur stabilité chimique. Ils trouvent des applications dans des domaines tels que l'électronique organique, les batteries et les cellules solaires organiques.

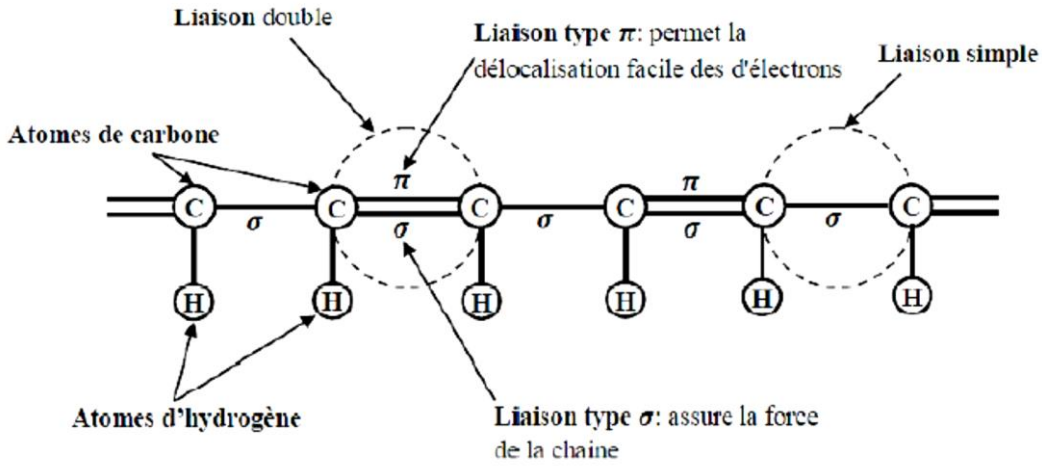

Figure I.3 : Chaine principale d'un polymère conjugué.

b) Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Les polymères conducteurs extrinsèques, appelés aussi composites, sont des polymères qui nécessitent un dopage ou une modification chimique supplémentaire afin d'améliorer leur conductivité électrique. Ils sont généralement dopés en introduisant des agents chimiques appelés dopants dans le matériau (figure I.4), ce qui modifie la concentration de charges et la mobilité des porteurs de charge. Ces dopants peuvent être des particules conductrices (noir de carbone, particules métalliques, etc.), des acides, des bases, des oxydants ou des réducteurs.

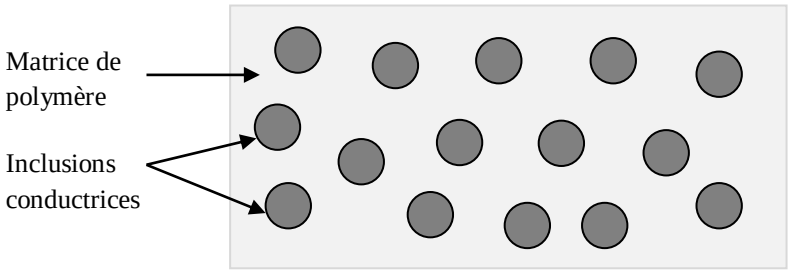

Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère conducteur extrinsèque.

Dans cette catégorie de polymères conducteurs, la conductivité électrique est assurée par la formation de chemins conducteurs à partir des charges conductrices. La transition de l'état isolant à l'état conducteur est expliquée par la théorie de la percolation, qui explique comment la conductivité électrique émerge à partir de l'interconnexion des charges à travers le réseau

du polymère lorsque la concentration de ces charges conductrices atteint une valeur critique (figure I.5).

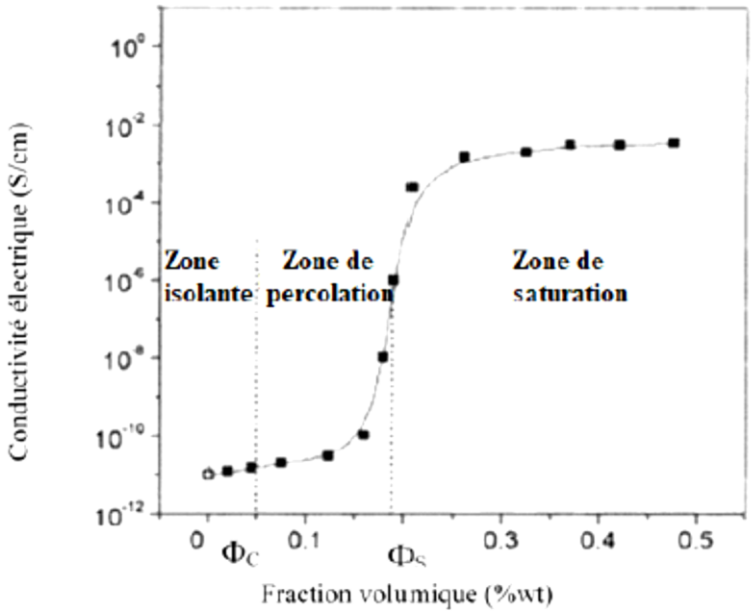

Figure I.5 : Conductivité électrique d'un polymère conducteur en fonction de la fraction des inclusions conductrices.

Les PCE offrent une plus grande flexibilité en termes de contrôle de la conductivité, mais peuvent être sensibles à l'environnement. Ils sont utilisés dans des domaines tels que l'électronique flexible et les dispositifs optoélectroniques.

c) Les polymères conducteurs ioniques

Cette catégorie regroupe des polymères qui permettent la conductivité électrique grâce à la migration d'ions à travers leur structure. Ces polymères contiennent des groupes fonctionnels qui interagissent avec les ions et facilitent leur mouvement. Les groupes fonctionnels, qui peuvent être des groupes acides, des groupes basiques ou des hétéroatomes tels que O, S, P, N, fournissent des sites de coordination et de complexation pour les ions, permettant ainsi leur transport à travers la matrice polymère [14]. Ces matériaux sont utilisés dans des domaines tels que les batteries, les capteurs et les dispositifs électrochimiques.

I.2.4. Applications des polymères conducteurs

Les propriétés uniques des polymères conducteurs, telles que la flexibilité, la légèreté et la facilité de traitement, en font des matériaux prometteurs pour de nombreux domaines d'application.

Parmi les applications notables des polymères conducteurs, on peut mentionner la fabrication de batteries organiques rechargeables [15-17]. Les POCs offrent des possibilités prometteuses en tant que matériaux d'électrode pour les batteries, offrant des performances améliorées en termes de stockage d'énergie et de durée de vie.

Un autre domaine d'application important est la protection contre la corrosion des métaux [18, 19]. Les revêtements à base de polymères conducteurs sont utilisés pour prévenir la corrosion des métaux, offrant une barrière protectrice efficace et durable.

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [20] bénéficient également des propriétés des polymères conducteurs. Ces matériaux sont utilisés dans la fabrication d'écrans, de panneaux d'affichage et d'éclairage à faible consommation d'énergie.

Les cellules photovoltaïques basées sur des polymères semi-conducteurs [21] constituent une autre application clé des POCs. Ces cellules solaires organiques offrent une alternative légère et flexible aux cellules solaires traditionnelles, permettant l'intégration dans des applications telles que les dispositifs portables et les surfaces courbes.

Les POCs ont également été largement explorés dans le développement de capteurs chimiques et biologiques [22, 23]. Leurs propriétés sensibles aux changements environnementaux, tels que la conductivité ou l'absorption de lumière, en font des matériaux adaptés pour détecter et mesurer diverses substances et analytes.

Enfin, les POCs sont utilisés dans une gamme de dispositifs électrochromes et optoélectroniques [24]. Ces dispositifs incluent des fenêtres intelligentes, des miroirs électrochromes et des affichages à contraste élevé, où les propriétés des polymères conducteurs sont exploitées pour créer des changements de couleur ou de transmission de lumière contrôlés.

En résumé, le champ d'application de cette classe de matériaux est vaste et peut être encore élargi grâce à des améliorations continues de leurs propriétés, notamment leur conductivité

électrique. En augmentant la conductivité électrique des polymères conducteurs, de nouvelles possibilités s'ouvrent pour des applications plus avancées dans divers domaines.

I.3. Le polypyrrole (PPy)

I.3.1. Synthèse du PPy

Le polypyrrole, tout comme d'autres polymères conducteurs, peut être produit par des méthodes de synthèse chimique ou électrochimique. Ces deux approches offrent des voies différentes pour obtenir le matériau avec des propriétés spécifiques adaptées à différentes applications.

a) Polymérisation chimique

La synthèse chimique du polypyrrole implique généralement la polymérisation d'une solution contenant un monomère de pyrrole et un agent d'oxydation qui est couramment le Fe^{3+} [25]. Cependant, d'autres agents oxydants peuvent également être utilisés pour cette réaction [26, 27].

Le principal avantage du procédé chimique est sa capacité à produire de grandes quantités de polypyrrole à faible coût. L'inconvénient majeur de ce procédé est la production du polypyrrole dans le volume de la solution, ce qui entraîne un revêtement partiel du matériau immergé dans la solution. Cela peut limiter les applications du PPy en raison de ses propriétés mécaniques médiocres et de sa faible conductivité électrique [28, 29].

b) Polymérisation électrochimique (électropolymérisation)

L'électropolymérisation est la méthode la plus couramment utilisée pour synthétiser des films de PPy et de ses dérivés. Elle offre des avantages tels qu'un contrôle facile de l'épaisseur, des propriétés mécaniques améliorées et une conductivité plus élevée. Des études ont démontré que les propriétés finales des films déposés sur différents substrats peuvent varier [30].

- **Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole**

La synthèse électrochimique du polypyrrole peut être réalisée par oxydation du monomère de pyrrole (Py) à courant ou à potentiel constant, ou par balayage de potentiel [31-33]. Le mécanisme le plus fréquemment rapporté dans la littérature pour expliquer

l'électropolymérisation du pyrrole est celui proposé initialement par Diaz et Castillo [34] et ensuite par Henry et ses collaborateurs [35]. Ce mécanisme, illustré dans la figure I.6, comprend plusieurs étapes.

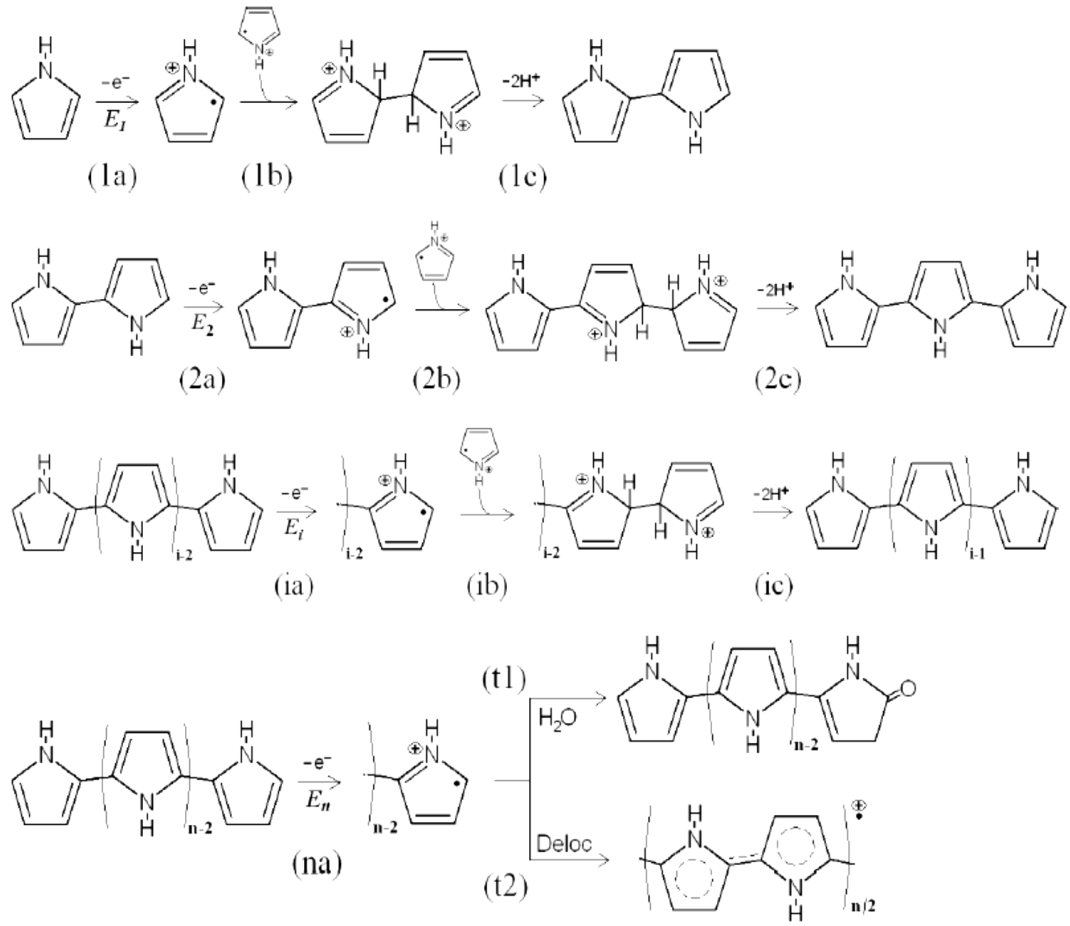

Figure I.6 : Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole proposé par Diaz [34].

La première étape de l'électropolymérisation du pyrrole commence par la formation de cations radicalaires par oxydation du monomère à la surface de l'électrode. Ainsi, le monomère à l'interface est principalement présent sous forme de radicaux cations. La forte concentration de ces radicaux cations conduit à un couplage radical-radical. Ce processus se produit au niveau de la position α de chaque radical, formant un dimère cation (1b), qui perd ensuite deux protons pour donner un dimère neutre (1c). Ce dernier se transforme ensuite en un dimère oxydé, générant d'autres espèces radicalaires (2a), qui se couplent ensuite avec un autre monomère radical pour former un trimère (2b et 2c). La croissance de la chaîne se poursuit par cette séquence de propagation (ia, ib et ic) jusqu'à l'obtention du polymère final.

La croissance de la chaîne peut se terminer soit par réaction (t1) du cation radical macromoléculaire avec de l'eau ou des anions hydroxyde, soit par une diminution de la réactivité du cation radicalaire (t2) en raison de sa délocalisation sur une plus grande distance lorsque la chaîne polymère se développe.

I.3.2. Films composites PPy-particules métalliques

Les composites à base de polypyrrole, intégrant des métaux de transition ou des nanoparticules d'oxyde sont de plus en plus utilisés en raison de leur large éventail d'applications. Ils sont employés dans des domaines tels que la catalyse, le stockage d'énergie, la microélectronique et la protection contre la corrosion [36]. L'ajout de particules métalliques à la matrice de ce polymère permet d'améliorer significativement sa conductivité en combinant les propriétés des deux composants [37].

La synthèse des composites PPy-métal peut être réalisée selon diverses méthodes, dont l'électrodéposition qui est largement utilisée en raison de son faible coût et de sa facilité d'utilisation [38]. Cette méthode repose sur des réactions d'oxydoréduction entre les monomères et les ions métalliques en solution. Elle permet de contrôler le potentiel de l'électrode, l'intensité de courant et le temps d'électrodéposition, ce qui influence la composition et la structure des composites formés [39].

Il est important de souligner que les propriétés chimiques et physiques des particules métalliques incorporées dépendent de leur taille et de leur distribution dans la matrice polymérique. Contrairement aux techniques de dépôt « sec », l'électrodéposition permet d'obtenir des distributions uniformes et homogènes de particules de taille similaire, bien que cela nécessite un contrôle précis de nombreux paramètres et conditions de croissance pour assurer la reproductibilité [40].

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de fournir un aperçu succinct d'une vaste famille de polymères, à savoir les polymères conducteurs. Nous avons abordé différents aspects tels que les types de polymères conducteurs, leur synthèse, leurs applications et leur conductivité électrique. Nous avons également souligné que l'incorporation de particules métalliques dans la matrice d'un polymère conducteur permet d'élargir considérablement son champ d'applications en améliorant sa conductivité électrique. Dans la suite de notre étude, nous

allons adopter cette approche afin d'améliorer la conductivité du polypyrrole en y ajoutant des particules métalliques de cuivre.

CHAPITRE 2

Partie expérimentale

II.1. Introduction

Ce chapitre donne une brève description des techniques et des équipements expérimentaux utilisés dans cette étude. Il fournit également des détails sur les produits chimiques, les électrodes utilisées et les procédures expérimentales mises en œuvre.

II.2. Protocole expérimental et produits chimiques

Dans cette section, nous présentons en détail les compositions des différentes solutions utilisées, ainsi que les traitements et les procédures expérimentaux employés pour réaliser la synthèse électrochimique des films de polypyrrole.

II.2.1. Choix et préparation des substrats

Dans notre travail, pour synthétiser les films de polypyrrole, nous avons opté pour l'utilisation de wafers de silicium monocristallin du type n, que nous avons découpés à l'aide d'un stylo coupe-verre en pièces rectangulaires de surface 0,5 cm^2 en moyenne (figure II.1). Le choix de ce type de silicium comme substrat est justifié par ses caractéristiques physiques intéressantes, telles qu'indiquées dans le tableau II.1, ainsi que sa stabilité électrochimique dans la solution de polymérisation. En effet, lors de la synthèse électrochimique des films de polypyrrole, le processus d'oxydation ne doit pas affecter simultanément le substrat utilisé.

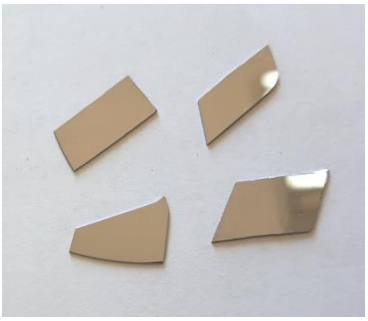

Figure II.1 : Plaques de silicium utilisées comme substrats.

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du wafer de silicium.

Epaisseur	Type	Orientation	Résistivité	Rugosité (RMS)
360 µm	N (n-Si)	(111)	1 mΩ.cm	1 nm

La qualité de la surface du substrat (rugosité, propreté, etc.) est essentielle pour obtenir des films polymères bien adhérents et reproductibles [41]. Par conséquent, avant de procéder à la déposition du polypyrrole, les substrats de silicium sont dégraissés par l'acétone et l'éthanol respectivement pendant 15 minutes, puis soigneusement lavés avec de l'eau distillée. Ensuite, ils sont soumis à une attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF) à 10% massique, pendant environ 10 min. Ce traitement vise à créer à la surface du silicium une certaine rugosité de sorte à faciliter l'ancrage des premiers germes de polymère formés, ce qui permet d'améliorer l'adhérence du film polymérique.

Suite à ce traitement chimique, les substrats sont soumis à un nettoyage par ultrasons dans de l'acétone pendant environ 10 minutes. Cette procédure a pour but d'éliminer toute trace d'acide fluorhydrique ainsi que toute autre impureté éventuelle présente sur les substrats.

II.2.2. Déposition des films de polypyrrole

La déposition des films de polypyrrole (PPy) sur les substrats de silicium a été réalisée dans un milieu organique constitué de 20 ml d'acétonitrile (CH_3CN) comme solvant, dans lequel 0,2 g de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) (à une concentration d'environ 0,1 M) sont dissous. Le perchlorate de lithium est utilisé comme sel support pour améliorer la conductivité ionique de la solution, favorisant ainsi la réaction de déposition du polypyrrole. Le monomère utilisé dans ce processus est le pyrrole (Py), de formule chimique C_4H_5N. Durant le processus de polymérisation, le monomère Py subit une réaction d'électrooxydation (de polycondensation) pour se transformer en polypyrrole, qui se présente sous la forme d'un film noir étalé sur la surface du substrat. La figure II.2 rappelle la structure chimique du pyrrole.

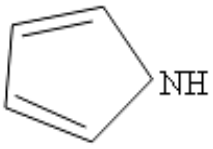

Figure II.2 : Structure chimique du pyrrole (Py).

Selon certains travaux de la littérature [42], d'autres sels support, autre que le $LiClO_4$, tels que le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) et le perchlorate de tétraéthylammonium

(TEAP), peuvent également être utilisés sans que cela n'affecte la procédure d'électropolymérisation du pyrrole.

II.2.3. Electrodéposition du cuivre

L'incorporation des particules de cuivre métallique (Cu) dans les films de PPy est réalisée dans un milieu aqueux contenant une concentration de 0,1 M de chlorure de cuivre ($CuCl_2$), dissous dans une solution aqueuse de 1 M de chlorure de potassium (KCl). Le pH de la solution a été maintenu constant à 3 en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl). Ce paramètre a été ajusté en se basant sur le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du cuivre, illustré dans la figure II.3.

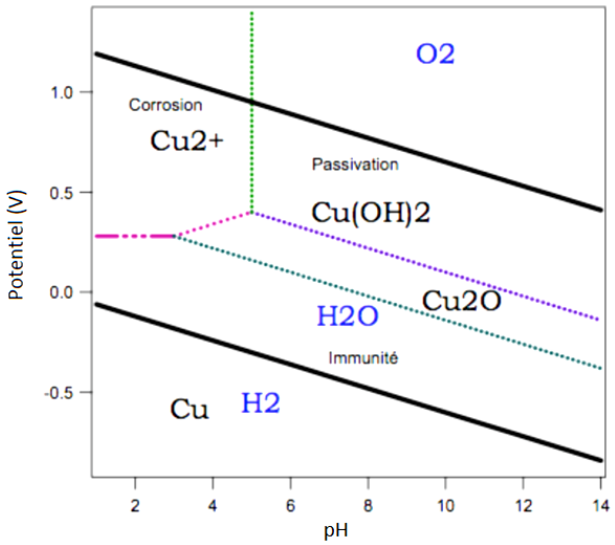

Figure II.3 : Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25 °C.

II.3. Techniques expérimentales et équipements utilisés

II.4.1. Techniques électrochimiques

- Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique, notée CV, est une technique basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire du potentiel entre deux limites : la limite cathodique (E_c) et la limite anodique (E_a), qui sont choisies par l'expérimentateur. Ce balayage en potentiel est réalisé de manière triangulaire comme illustré dans la figure II.4.

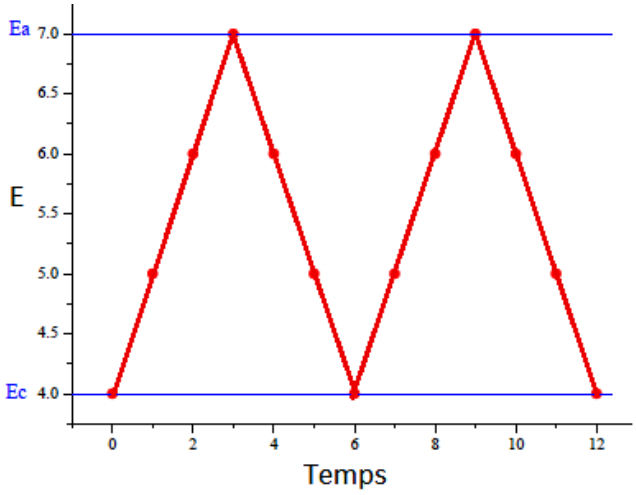

Figure II.4 : Variation du potentiel appliqué en fonction du temps en voltammétrie cyclique.

La vitesse de balayage, notée V et exprimée en unités de dE/dt, est un paramètre clé de cette technique. Plusieurs cycles successifs peuvent être effectués ; le balayage aller-retour complet du potentiel appliqué à la même vitesse s'appelle un cycle [43]. Le tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué est appelé voltammogramme (Figure II.5).

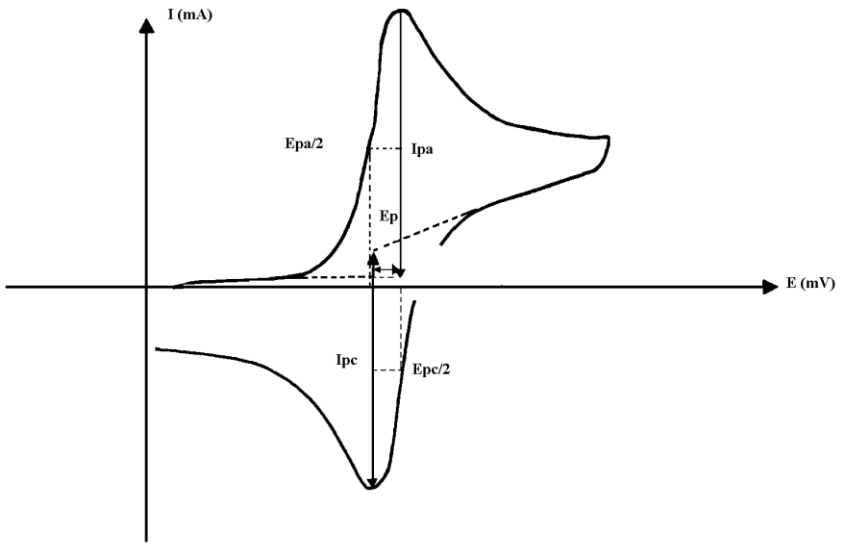

Figure II.5 : Allure générale d'un voltammogramme et ses grandeurs caractéristiques.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont :

- Les potentiels des pics anodique (E_a) et cathodique (E_c) ;

- Les courants des pics anodique (I_a) et cathodique (I_c).

Dans notre travail, cette technique électrochimique a été utilisée pour la synthèse du polypyrrole, ainsi que pour l'incorporation des particules de cuivre sur dans les films de polymère. Elle nous a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes électrochimiques, notamment la nucléation et la croissance des dépôts.

- **Chronoampérométrie (CA)**

Cette technique électrochimique est très utilisée pour la synthèse des polymères conducteurs ; elle consiste à fixer le potentiel appliqué à l'électrode de travail et mesurer les variations du courant au fil du temps [44]. Naturellement, il convient de fixer ce potentiel à celui de l'oxydation du monomère utilisé. Cela permet la formation d'espèces oxydées du monomère qui se couplent à la surface de l'électrode de travail. Lorsque la masse moléculaire du polymère atteint un seuil critique, il précipite sur l'électrode. Cependant, un temps de polymérisation excessif peut entraîner la formation de brins de polymères en solution, modifiant sa couleur. Il est important de ne pas dépasser le potentiel d'oxydation pour éviter une suroxydation et la dégradation du polymère [45].

- **Chronopotentiométrie (CP)**

La chronopotentiométrie (CP) est une méthode qui consiste à appliquer une densité de courant i et à mesurer la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. L'un des avantages de cette technique est qu'elle permet de fixer préalablement la quantité de charge Q impliquée dans la réaction de polymérisation du monomère, ce qui permet d'obtenir des films de polymères avec une épaisseur contrôlée. Selon la littérature [46, 47], une quantité de charge de 500 mC/cm² correspond à une épaisseur de 1 µm pour les films de polymère.

- **Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation électrochimique qui permet d'analyser la réponse électrique d'un matériau aux variations de fréquence d'un signal électrique appliqué. Cela permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie

imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge [48]. Cette technique électrochimique a été appliquée dans notre étude pour évaluer les performances électriques de nos films de polypyrrole avant et après incorporation des particules de cuivre.

- **Dispositif électrochimique**

Nos expériences électrochimiques ont été réalisées en utilisant une chaîne électrochimique comprenant une cellule électrochimique conventionnelle, trois électrodes, et un potentiostat-galvanostat de marque « BioLogic SP-300 », piloté par un ordinateur muni d'un logiciel « EC-Lab », qui permet d'enregistrer et traiter les courbes. La figure II.6 présente le montage du dispositif électrochimique utilisé dans notre travail.

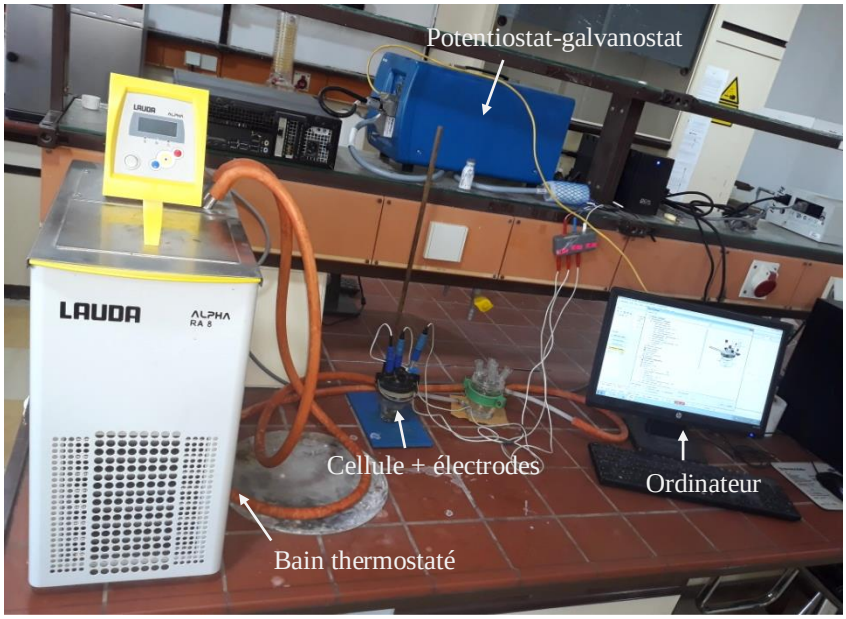

Figure II.6: Dispositif électrochimique utilisé pour réaliser notre travail.

La cellule électrochimique utilisée est présentée dans la figure II.7. Il s'agit d'une cellule conventionnelle en verre Pyrex d'une contenance de 20 ml. Son couvercle est doté de cinq orifices pour fixer les électrodes.

Les électrodes utilisées dans nos expériences sont les suivantes :

- Une électrode de travail (WE) : constituée par les plaques de silicium fixées à une pincette reliée à un fil en cuivre. Elle est utilisée comme l'électrode où se déroulent les réactions électrochimiques pendant nos expériences.
- Une contre-électrode : constituée d'un disque de platine (Pt) d'une surface active d'environ 0,5 cm^2. Le rôle de cette électrode est double : assurer la continuité du circuit électrique et empêcher la polarisation de l'électrode de travail.
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS) : elle sert de référence pour mesurer le potentiel de notre électrode de travail. Son potentiel est constant et connu (de l'ordre de 241 mV par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH). Tous les potentiels mesurés dans notre travail sont rapportés par rapport à cette électrode de référence.

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées à l'air libre et à température ambiante (~22 °C).

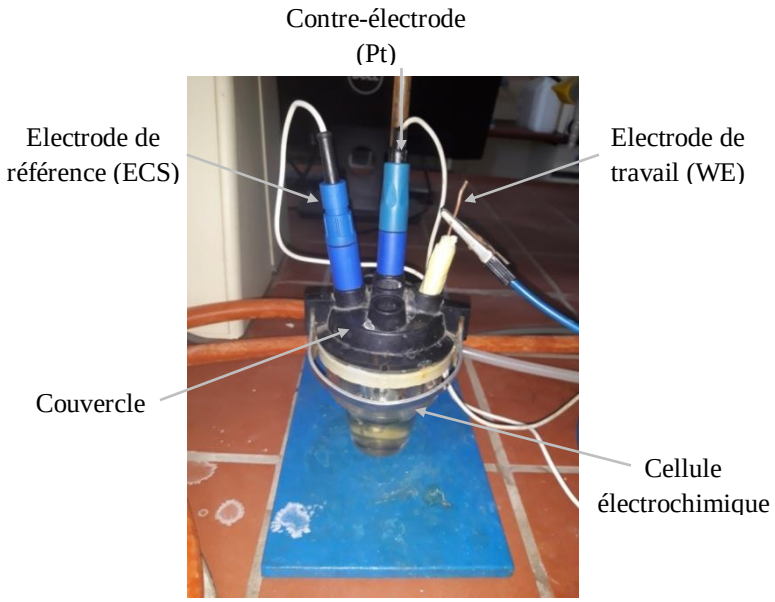

Figure II.7 : Cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes.

II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode très efficace pour l'observation de la morphologie de surfaces avec une grande résolution (de l'ordre de 0,01 µm) et à des grandissements pouvant dépasser 100000 fois [49]. Son principe repose sur

l'exploitation des interactions entre les électrons primaires de fortes énergies, générés par un filament de tungstène, et la surface de l'échantillon à analyser [50]. Lorsque les électrons primaires interagissent avec la surface, cela entraîne l'émission de divers signaux. La figure II.8 donne un schéma simple du principe de fonctionnement de cette technique.

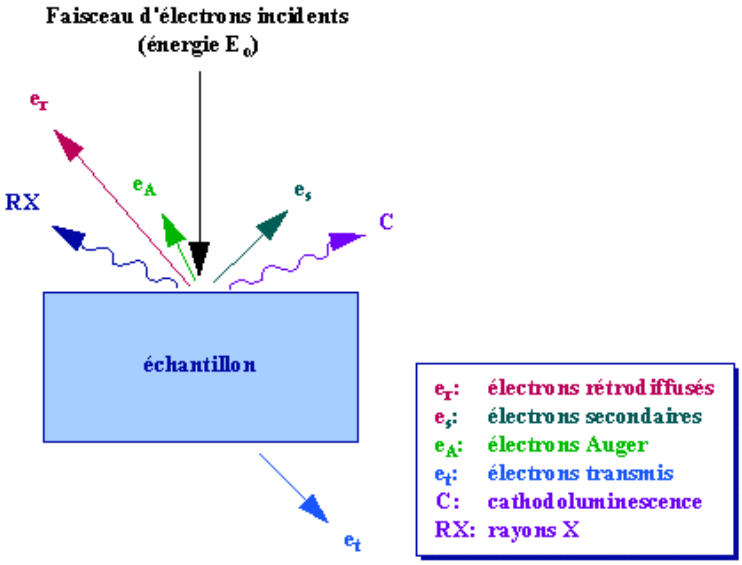

Figure II.8 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB.

L'appareillage utilisé pour caractériser nos échantillons est présenté dans la figure II.9. Il s'agit d'un MEB du modèle NeoScope JCM 5000.

Figure II.9 : MEB utilisé pour caractériser nos échantillons.

II.4.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation de surface qui utilise une sonde fine pour détecter les forces d'interaction à l'échelle atomique. Elle permet d'obtenir des images détaillées de la topographie de la surface et offre la possibilité de mesurer d'autres propriétés comme la rugosité et la conductivité électrique. Les images AFM de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope du type MFP 3D Asylum Research Instrument, utilisé en mode contact avec une fréquence de résonance moyenne de la pointe de 0,5 Hz/s.

II.4.4. Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes, également connue sous le nom de méthode à quatre contacts, est une technique de mesure électrique utilisée pour caractériser la résistance électrique d'un matériau ou d'un échantillon. Cette méthode utilise quatre contacts distincts : deux des contacts appliquent un courant constant à l'échantillon, tandis que les deux autres contacts mesurent la tension aux extrémités de l'échantillon [51-53]. Cette configuration élimine l'effet des résistances de contact et permet de mesurer avec précision la résistance intrinsèque du matériau (figure II.10).

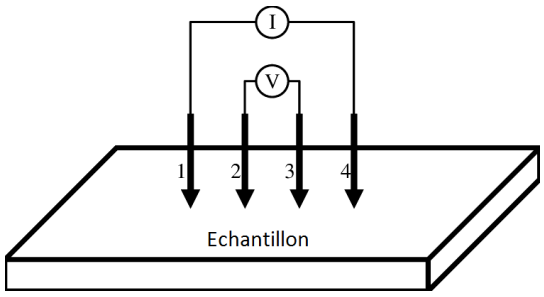

Figure II.10 : Schéma du principe de fonctionnement de la méthode des quatre pointes.

Les mesures de conductivité électrique de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un dispositif quatre pointes à l'Université Sétif-1.

I.5. Conclusion

En conclusion de cette partie expérimentale, nous avons décrit les différentes méthodes et techniques utilisées pour la réalisation et la caractérisation des échantillons. Nous avons présenté en détail les procédures expérimentales, y compris la préparation des solutions, le traitement des substrats, la synthèse des films de polypyrrole et l'incorporation des particules de cuivre. Les techniques électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour étudier les propriétés électrochimiques des échantillons. Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées à l'aide d'un dispositif à quatre pointes. Ces expériences ont permis d'obtenir des résultats pertinents et de caractériser les échantillons de manière approfondie. Les données obtenues serviront de base solide pour l'analyse et la discussion des résultats dans la partie suivante de notre travail.

CHAPITRE 3

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude portant sur l'électrosynthèse du polypyrrole, en décrivant les paramètres expérimentaux utilisés, tels que la concentration du monomère, le temps de polymérisation, le potentiel appliqué, etc. Nous décrivons ensuite l'insertion de cuivre par électrodéposition dans le polypyrrole. Nous abordons enfin la caractérisation de la conductivité électrique du polypyrrole et du matériau composite cuivre-polypyrrole réalisées à l'aide de différentes techniques, telles que la méthode des quatre pointes et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.2. Synthèse et caractérisation du polypyrrole

Dans notre étude, nous avons réalisé la synthèse du polypyrrole (PPy) sous forme d'un film mince déposé sur un substrat en silicium en utilisant la méthode de polymérisation électrochimique du monomère pyrrole (Py) à partir d'une solution organique d'acétonitrile. Cette section fournit une description détaillée des conditions expérimentales et des étapes impliquées dans cette synthèse.

III.2.1. Stabilité de la solution du monomère

Pour déterminer le domaine de stabilité de la solution du monomère, nous avons effectué une voltammétrie cyclique sur le substrat de Si dans la solution de $CH_3CN/LiClO_3$ 0,1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

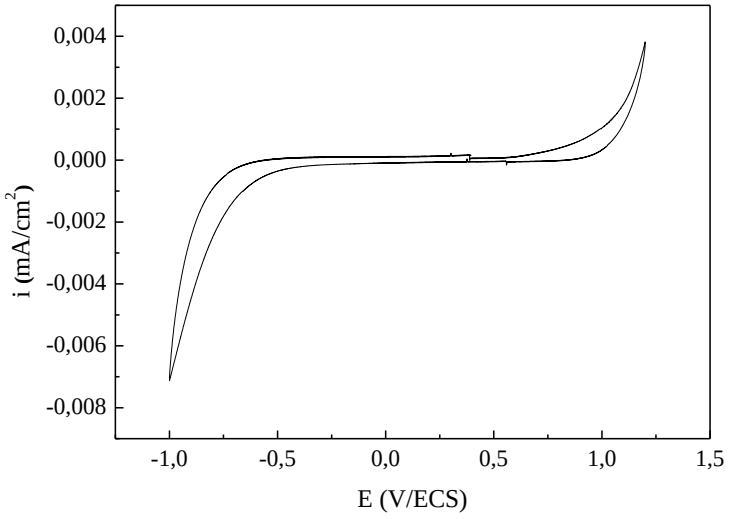

Figure III.1 : Voltammogramme cyclique enregistré sur le substrat de Si dans la solution de $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M. Vitesse de balayage = 50 mV/s.

Le voltammogramme cyclique obtenu (figure III.1) montre l'absence de pics d'oxydation et de réduction dans le domaine entre -0,7 et 0,9 V, indiquant un large domaine de stabilité de notre sel support et solvant.

III.2.2. Electropolymérisation du pyrrole par voltammétrie cyclique

Dans le but de déterminer les conditions opératoires permettant la polymérisation du monomère pyrrole à la surface de notre substrat en silicium, telles que le potentiel d'oxydation, le domaine potentiodynamique et le courant à imposer, nous avons étudié par enregistré un voltammogramme cyclique sur l'électrode de silicium dans la solution $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M contenant 5 mM de pyrrole. La courbe obtenue est présentée dans la figure III.2.

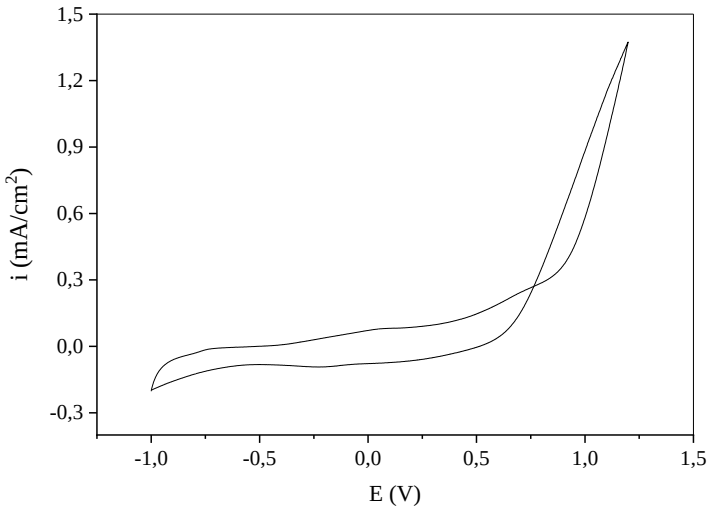

Figure III.2 : Voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode de Si dans le milieu $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M contenant 5 mM de pyrrole. Vitesse de balayage = 50 mV/s.

Lors du balayage de potentiel positif, un pic intense est observé autour de 0,9 V, ce qui correspond à l'oxydation du monomère (Py) en son radical cation, conduisant à la formation du dimère adsorbé à la surface de l'électrode. Lors du balayage retour, on constate un croissement des deux branches de la courbe à 0,75 V caractéristique des phénomènes de nucléation-croissance du polypyrrole [54]. On constate également un petit épaulement situé a -0,3 V caractéristique de la réduction du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation.

Au cours de l'enregistrement successif des voltammogrammes comme il est présenté dans la figure III.3, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus positives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus négatives. Ce déplacement de potentiel est accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant des pics d'oxydation et de réduction (élargissement du cycle). Cette augmentation des courants d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de polypyrrole à la surface de l'électrode de silicium [55].

Un film noir couvrant toute la surface de silicium a été formé. Le polypyrrole obtenu est sous sa forme conductrice oxydée [56].

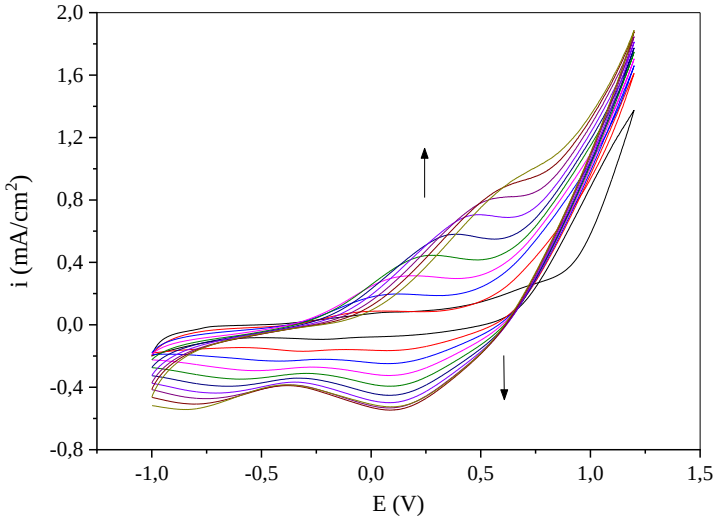

Figure III.3 : Voltammogramme cyclique relatif à l'électropolymérisation du pyrrole sur silicium dans $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M contenant 5 mM de pyrrole. Nombre de cycles = 10 cycles successifs**.** Vitesse de balayage = 50 mV/s.

III.2.3. Electropolymérisation du pyrrole par chronopotentiométrie

Dans le but de former un film de polypyrrole épais sur le substrat de silicium, l'électropolymérisation du pyrrole a été réalisée en mode galvanostatique, en imposant une densité de courant de 0,4 mA/cm^2 pendant 400 s. La quantité de charge impliquée de cette polymérisation est de 160 mC/cm^2. Lors de cette expérience, un film de polypyrrole de couleur noire et dont la couche augmente avec le temps de déposition est observé à la surface de l'électrode. L'épaisseur du film de polypyrrole formé est estimée à environ 300 nm. La courbe potentiel-temps correspondante est illustrée sur la figure III.4.

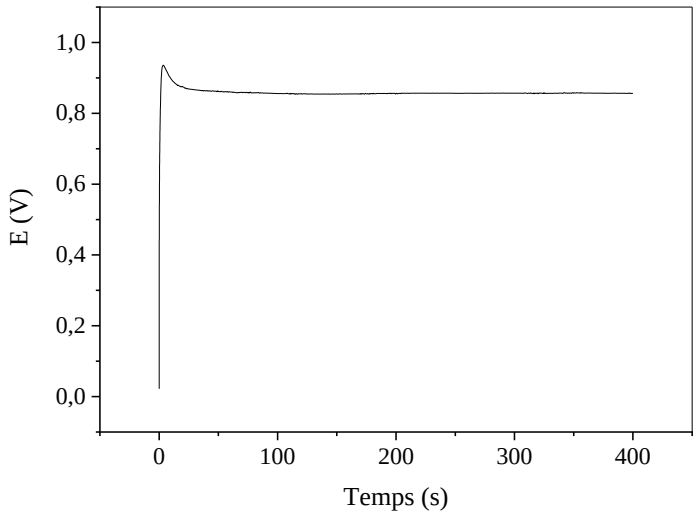

Figure III.4 : Courbe potentiométrique de l'électropolymérisation en mode galvanostatique du pyrrole sur silicium dans $CH_3CN/LiClO_4$ 0,1 M contenant 5 mM de pyrrole. Densité de courant imposée : 0,4 mA/cm^2. Durée de l'essai : 400 s.

La courbe enregistrée révèle un processus en trois étapes distinctes : dans un premier temps, le potentiel de l'électrode augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette augmentation de potentiel est attribuée au phénomène de charge de la double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte [57]. Une fois que le potentiel atteint sa valeur maximale, correspondant au potentiel d'oxydation du monomère (0,9 V), le phénomène de nucléation du polypyrrole commence. Ensuite, le potentiel diminue progressivement avec le temps pour atteindre un plateau stable, indiquant un régime stationnaire où l'électrodéposition du polypyrrole se poursuit de manière continue à la surface de l'électrode [58].

La figure III.5 présente une photographie illustrant les films de polypyrrole formés par ce mode de dépôt sur les parties immergées du substrat en silicium.

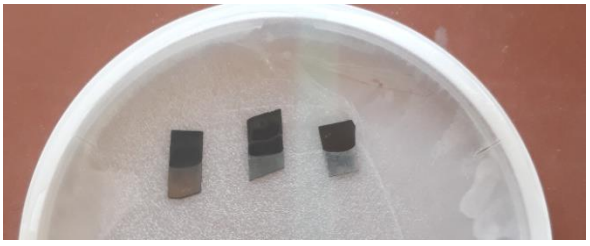

Figure III.5 : Dépôts de PPy réalisés en mode galvanostatique sur les substrats de silicium.

III.2.4. Caractérisation par MEB du film de PPy

La figure III.6 présente une image obtenue par microscope électronique à balayage (MEB) du film de polypyrrole formé sur du silicium en utilisant la méthode potentiodynamique après 10 cycles successifs. On peut observer que la surface du polypyrrole présente une morphologie globulaire, composée de grains homogènes d'une taille variant entre 1 et 2 µm. Cette microstructure est caractéristique des polymères conducteurs déposés à l'aide de cette technique de synthèse sur différents substrats [59].

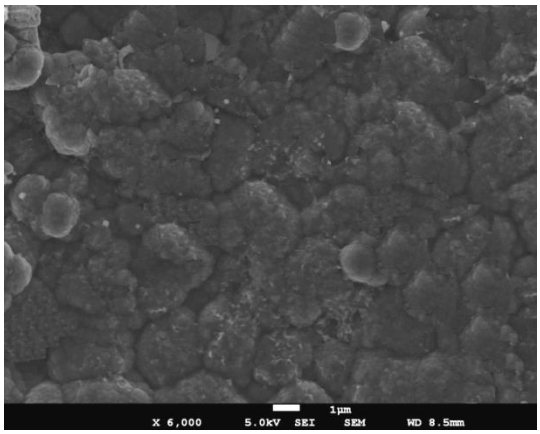

Figure III.6 : Micrographie MEB du film de PPy déposé sur silicium en mode potentiodynamique (10 cycles successifs). Agrandissement ×6000.

III.2.5. Caractérisation par AFM du film de PPy

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) a été effectuée sur les deux films de polypyrrole, synthétisés en mode potentiodynamique (après 10 cycles) et en mode galvanostatique (courant imposé = 0,4 mA/cm^2), afin de comparer leurs différences morphologiques. Les images AFM correspondantes sont présentées dans la figure III.7a et b.

L'examen de ces images révèle plusieurs différences morphologiques :

Le film de PPy obtenu en mode potentiodynamique présente une surface relativement lisse, à l'exception de quelques agrégats d'une hauteur moyenne d'environ 120 nm. De plus, la structure globulaire visible dans l'image MEB (figure III.6) n'est pas clairement observée en AFM.

En revanche, le film obtenu en mode galvanostatique est rugueux et présente une structure caractérisée par la présence de toroïdes émergeant à la surface du polymère. Cette

structure, fréquemment observée dans la littérature, contribue à l'augmentation de la rugosité du film de PPy [60].

La morphologie torroïdale du film de PPy obtenu en mode galvanostatique présente des avantages pour de nombreuses applications dans le domaine de l'électrochimie, notamment pour l'élaboration d'électrodes dotées d'une grande surface spécifique [61].

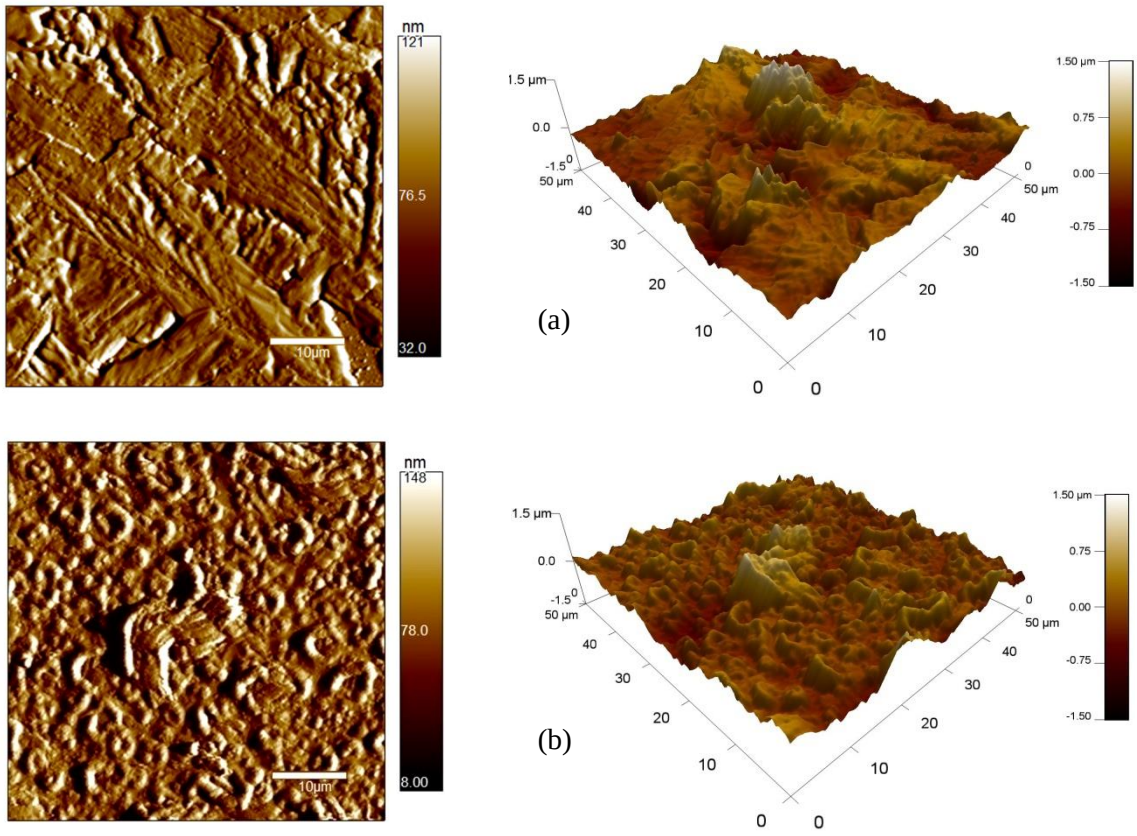

Figure III.7 : Images AFM 2D et 3D du film de PPy élaboré selon deux méthodes différentes d'électrodéposition : (a) par électrodéposition en mode potentiodynamique (voltammétrie cyclique), et (b) par électrodéposition en mode galvanostatique (courant imposé).

III.3. Electrodéposition du cuivre sur le PPy

Après avoir réalisé l'électrosynthèse du polypyrrole sur silicium, nous avons procédé à la formation de films composites cuivre-polypyrrole, en supposant que la présence des particules de cuivre à la surface ou à l'intérieur de la matrice polymérique pourrait améliorer sa conductivité électrique. L'incorporation des particules de cuivre dans le film de PPy a été

réalisée en utilisant la méthode d'électrodéposition à partir d'une solution de 1 M KCl contenant 0,1 M de $CuCl_2$. Les résultats de cette étude sont présentés dans cette section de notre travail.

III.3.1. Stabilité de la solution d'électrodéposition

La courbe de voltammétrie cyclique présentée dans la figure III.8 correspond à l'enregistrement potentiodynamique effectué sur l'électrode PPy/Si dans une solution de KCl 1 M en l'absence d'ions Cu^{2+}. À l'exception des deux pics caractéristiques liés au dégagement d'oxygène à 1,3 V et d'hydrogène à -1,3 V, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé dans le domaine de potentiel situé entre ces deux valeurs. Cela indique que le film de PPy est stable dans le solvant KCl et sur une large gamme de potentiel.

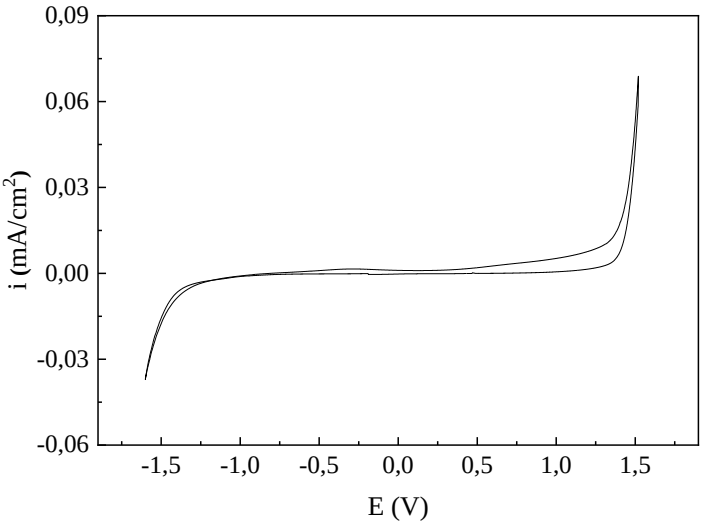

Figure III.8 : Courbe de voltammétrie cyclique enregistré sur l'électrode PPy/Si dans la solution KCl. Vitesse de scan = 20 mV/s.

III.3.2. Réaction de réduction des ions cuivre (Cu^{2+})

Le voltammogramme cyclique présenté dans la figure III.9 illustre le comportement électrochimique des ions cuivre (Cu^{2+}) sur le film de polypyrrole dans une solution de KCl 1 M contenant 0,1 M de $CuCl_2$. L'ajout des cations cuivre dans la solution entraîne l'apparition d'un courant cathodique qui commence vers -0,6 V et devient progressivement

plus intense avec le temps, formant ainsi un pic large. Ce pic est attribué à la réduction des ions cuivre selon l'équation suivante :

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu^0 \qquad \textbf{Eq.III.1}$$

Lors du balayage inverse, on observe un chevauchement des courbes, ce qui est caractéristique du processus de nucléation-croissance du cuivre à la surface de l'électrode. Le pic anodique observé autour de 0,6 V est associé à la dissolution du dépôt de cuivre par oxydation.

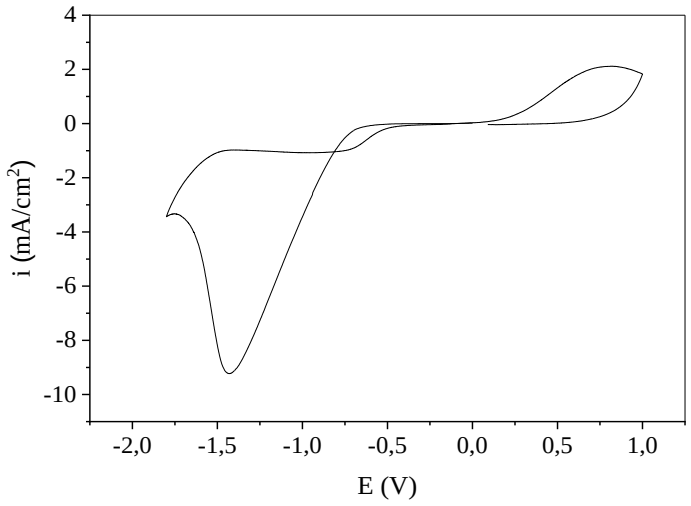

Figure III.9 : Courbe de voltammétrie cyclique enregistré sur l'électrode PPy/Si dans la solution $CuCl_2$/KCl. Vitesse de scan = 20 mV/s.

III.3.3. Electrodéposition du cuivre en mode potentiostatique

Le processus d'incorporation des particules de cuivre dans le film de polypyrrole a été réalisé par électrodéposition en mode potentiostatique pendant 60 s dans la solution de KCl 1 M contenant 0,1 M $CuCl_2$. Le potentiel imposé à l'électrode a été fixé à -1,1 V, correspondant au début de la réduction des ions cuivre sur le film de PPy. Ce potentiel a été choisi en se basant sur le voltammogramme illustré dans la figure III.9. La courbe courant-temps obtenue, présentée dans la figure III.10, montre une allure en trois étapes :

Le courant augmente rapidement et atteint une valeur maximale (i_{max}) durant un temps (t_{max}) très court, indiquant la formation des premiers germes de cuivre métallique à la surface du polypyrrole. Ensuite, le courant diminue progressivement avant de se stabiliser,

décrivant un comportement de type Cottrell qui suggère que le processus d'électrodéposition du cuivre sur le polypyrrole est contrôlé par la diffusion [62].

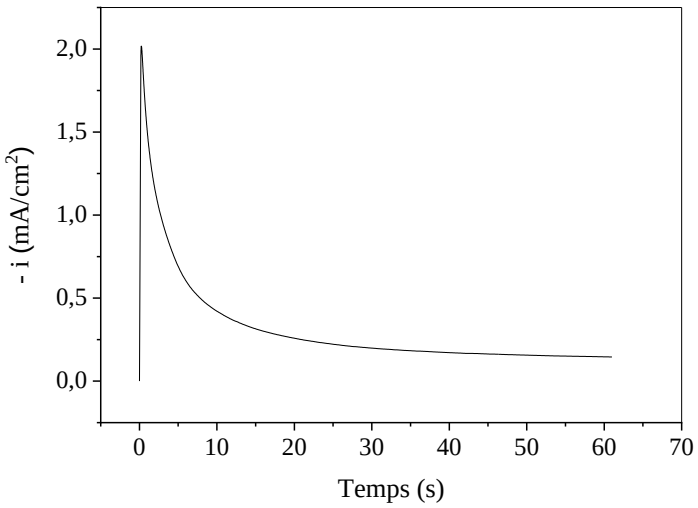

Figure III.10 : Courbe courant-temps de l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode PPy/Si dans la solution $CuCl_2$/KCl. Potentiel imposé = -1,1 V.

La figure III.11 présente une photographie des films composites cuivre-polypyrrole obtenus par électrodéposition. On peut clairement distinguer la couleur rouge brique caractéristique du cuivre métallique sur les films noirs de PPy.

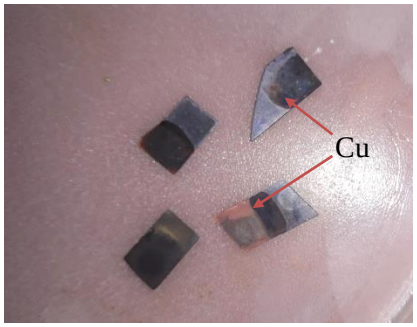

Figure III.11 : Photographie des dépôts de PPy modifiés par le cuivre.

III.3.4. Caractérisation par MEB du film composite Cu-PPy

L'observation par MEB des films composites cuivre-polypyrrole nous a permis de caractériser la microstructure des particules de cuivre formées, ainsi que d'évaluer leur densité, leur taille et leur distribution à la surface du PPy.

L'image MEB présentée dans la figure III.12a montre la présence de particules de cuivre d'une taille micrométrique d'environ 1 µm, qui sont réparties de manière homogène sur toute la surface du PPy. Cette caractéristique est cruciale pour garantir une homogénéité des propriétés du film composite, notamment sa conductivité électrique. Un autre aspect notable est la dispersion individuelle des particules à la surface, ce qui signifie qu'il n'y a pas de formation d'agrégats pouvant entraîner une hétérogénéité des propriétés.

L'agrandissement de l'image MEB (figure III.12b) révèle que les particules de cuivre présentent une structure semblable à celle d'une rose du désert ou d'une étoile ("star-like structure" en anglais). Cette microstructure, caractéristique du cuivre métallique, a été observée et décrite dans d'autres travaux de la littérature [63].

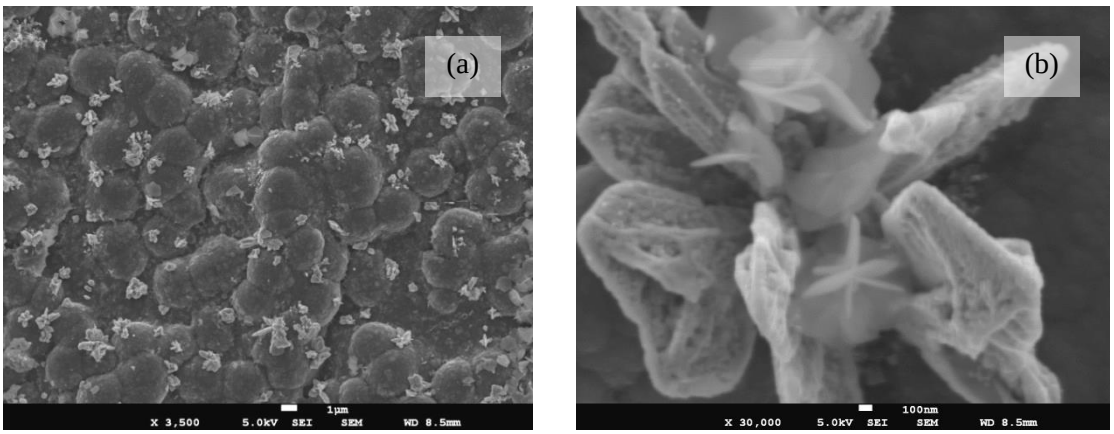

Figure III.12 : (a) Image MEB du film composite Cu-PPy. (b): Microstructure d'une particule de cuivre (agrandissement ×10000).

III.3.5. Caractérisation par AFM du film Cu-PPy

Afin de compléter notre caractérisation morphologique des films composites cuivre-polypyrrole, nous avons effectué une analyse topographique à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). La figure III.13 présente les résultats de cette observation AFM en 2D et en 3D. On peut observer que le film composite Cu-PPy est très homogène et ne présente pas d'agrégats, confirmant ainsi l'observation faite par MEB (figure III.12). Un autre aspect important est la rugosité relativement faible du film composite par rapport au film de PPy sans cuivre (figure III.7). Cela suggère que les particules de cuivre sont incorporées à différentes profondeurs dans le film de PPy.

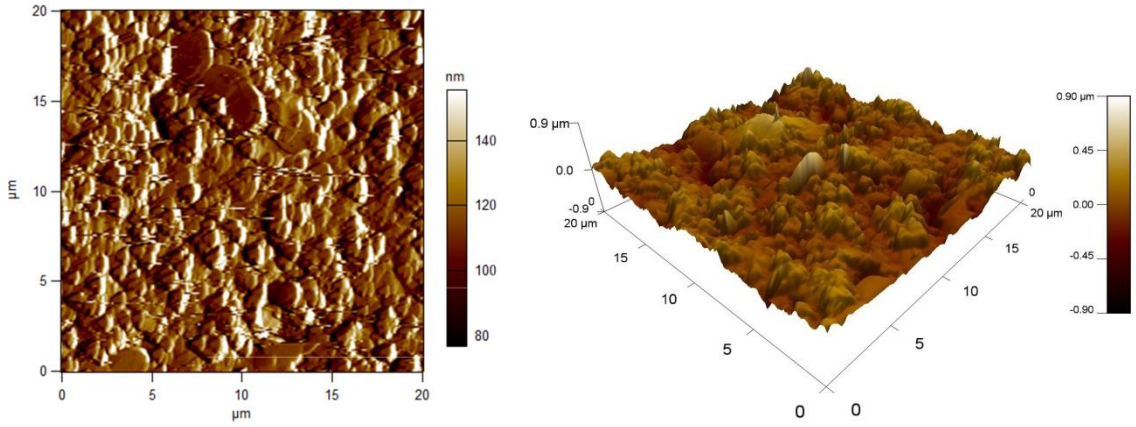

Figure III.13 : Images AFM 2D et 3D du film composite Cu-PPy.

III.4. Caractérisation de la conductivité électrique

III.4.1. Méthode des quatre pointes

Les valeurs de conductivité électrique du film de polypyrrole et du film composite cuivre-polypyrrole, mesurées à l'aide de la méthode des quatre pointes, sont présentées dans le tableau III.1. Ces valeurs indiquent une amélioration remarquable de la conductivité électrique du film de PPy après incorporation des particules de cuivre.

Tableau III.1 : Conductivité électrique du film de PPy et du film composite Cu-PPy. Durée de déposition du cuivre = 60 s.

Matériau	Conductivité (S/cm)
PPy	176
Cu-PPy	286

Selon la littérature, la présence de particules métalliques dans la matrice polymérique facilite le déplacement des électrons le long de la chaîne polymérique grâce aux liaisons conjuguées, ce qui contribue à l'amélioration de la conductivité électrique. De plus, l'incorporation de ces particules favorise une augmentation de la surface spécifique, ce qui permet également une plus grande mobilité des électrons [64].

III.4.2. Méthodes des impédances électrochimiques

En plus de la méthode des quatre pointes, les conductivités électriques du film de PPy et du film composite Cu-PPy ont également été évaluées en utilisant la spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE). Les mesures d'impédances ont été effectuées dans une solution de KCl de 1 M. La figure III.14 présente les diagrammes de Nyquist correspondants aux deux matériaux, enregistrés au potentiel d'abandon, sur une plage de fréquence allant de 100 kHz à 20 mHz.

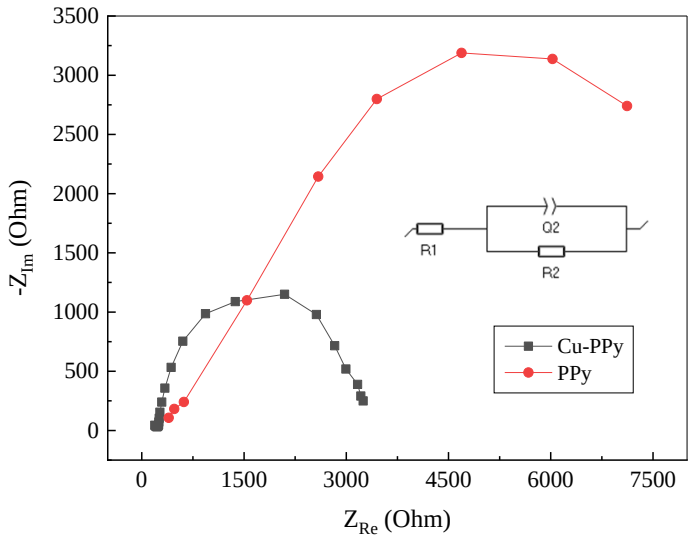

Figure III.14 : Digrammes d'impédance dans le plan de Nyquist du film de PPy et du film composite Cu-PPy.

Les diagrammes d'impédance obtenus présentent une forme de demi-cercle capacitif qui n'est pas parfaitement circulaire pour le film de PPy, tandis que le demi-cercle est plus prononcé pour le film composite cuivre-polypyrrole. Cette observation est attribuée à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, généralement causée par l'hétérogénéité de la surface de l'électrode [65]. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la surface de l'électrode, ce qui est en accord avec les images AFM des deux films (figures III.7 et III.13). Ce type de diagramme est souvent expliqué par un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène [66].

Plusieurs circuits électriques équivalents ont été testés, le circuit qui correspond le mieux à ces diagrammes est présenté en encart de la figure III.14. Ce circuit est composé d'une

résistance R1 représentant la résistance en solution, en série avec une autre résistance R2 caractérisant les phénomènes de transfert de charge à l'interface polymère-électrolyte, ainsi qu'un élément à phase constante (Q2) modélisant la capacité de la double couche électrique.

Les conductivités électriques du film de PPy et du film composite Cu-PPy ont été évaluées en comparant les valeurs de la résistance de transfert de charge (R2). Selon les données du tableau III.2, qui regroupe les paramètres électriques déduits des diagrammes d'impédance, on constate que la résistance de transfert de charge du PPy a diminué de manière significative après l'incorporation des particules de cuivre métallique. Cela indique une amélioration de la conductivité électrique du film de PPy.

Tableau III.2 : Paramètres électriques obtenus à partir des digrammes d'impédance du film de PPy et du film composite Cu-PPy.

Matériau	R1 (kOhm)	R2 (kOhm)	Q2 (F)
Film de PPy	1,189	6,682	$1,881.10^{-6}$
Film composite Cu-PPy	2,423	2,906	$1,295.10^{-6}$

III.5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont mis en évidence l'efficacité de la méthode d'électrodéposition du cuivre pour améliorer la conductivité électrique du polypyrrole. Les caractérisations au microscope électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) des films composites formés ont confirmé que l'insertion du cuivre par électrodéposition permet une distribution homogène des particules métalliques et réduit la rugosité de la surface du polypyrrole. Cette approche expérimentale offre ainsi la possibilité d'obtenir des films composites présentant des propriétés homogènes et une conductivité électrique améliorée.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire s'articulait sur l'amélioration de la conductivité électrique du polypyrrole en insérant des particules de cuivre métallique. Tout d'abord, le film de polypyrrole a été synthétisé sur un substrat en silicium type n (111) en milieu organique ($CH_3CN/LiClO_4$) par oxydation électrochimique du monomère pyrrole. Cette oxydation du monomère a été effectuée selon deux modes, à savoir en mode potentiodynamique et en mode galvanostatique. Ensuite, des particules de cuivre métalliques ont été incorporées dans ce film polymère par électrodéposition en milieu aqueux ($KCl/CuCl_2$).

Les principaux résultats obtenus lors de cette étude sont comme suit :

- Les films de polypyrrole synthétisés par les méthodes galvanostatique et potentiodynamique ont montré des différences morphologiques, avec des structures toroïdales observées dans le premier cas.

- La caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) a confirmé l'électrodéposition de microparticules de cuivre d'une taille d'environ 1 µm, avec une microstructure en forme d'étoile et une distribution homogène.

- L'utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) a révélé une diminution de la rugosité du film de polypyrrole après l'insertion du cuivre, suggérant une incorporation du cuivre à différentes profondeurs dans le film de polypyrrole.

- Les mesures de conductivité électrique, réalisées par la méthode des quatre pointes et par impédance électrochimique, sont cohérentes et ont démontré une amélioration significative de la conductivité du polypyrrole suite à l'insertion du cuivre.

Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de l'approche expérimentale adoptée dans cette étude, en démontrant l'effet positif de l'insertion de particules de cuivre sur les propriétés conductrices du polypyrrole. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les conditions de synthèse des films de polypyrrole modifiés, en vue de leur utilisation dans des applications requérant une conductivité électrique très élevée.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] A. C. Cascalheira, S. Aeiyach, P. C. Lacaze, L. M. Abrantes, Electrochim. Acta, 48 (2003) 2523.

[2] A. J. C. Da Silva, F. A. R. Nogueira, O. A. S. Araùjo, J. G. da Silva Junior, M. Navarro, J. Tonholo, A. S. Ribeiro, Synth. Met. 159 (2009) 2269.

[3] Y. C. Liu, B. J. Hwang, Thin solid films, 339 (1999) 233.

[4] H. Karami, A. R. Nezhad, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 8905.

[5] Géoffrey pourtois, Mac Diarmid, A. Heeger, J.Chem. Soc. Comm (1977) 578.

[6] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa, G.P.Gardini, J.Chem. Soc. Chem. Comm (1979) 635.

[7]G.Tourillon, F.Garnier J. Electroanal. Chem. 135(1982) 173.

[8] MEZDOUR Dounia zed. Contribution à l'étude des propriétés électriques

dans les matériaux hétérogènes. 18/ 01/2011 : Université Mentouri de Constantine,page 4.

[9] THEODORE olla. Ingénierie moléculaire de polymères semi-conducteurs halogénés. 30 aout 2019.

[10] K. Yoshino, S. Hayashi, R.-I. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 1984, 23, L899.

[11] J.R. Smith, Springer, Cham. 2 (2023).

[12]. Baughman, R. H.; Shaklette., L. W. Synth. Met. 1987, 17, 173–181.

[13] Safoula, G.; Napo, K.; Bernede, J. C.; Touihri, S.; Alimi, K. Eur. Polym. J. 2001, 37, 843–849.

[14] C. Querner, thèse de doctorat, Synthèse et inorganiques à base d'architectures □-

Conjuguées et de nano cristaux de semi-conducteurs II-VI Université du Joseph Fourier, 2005.

[15] Z. Mandić, M. K. Roković, T. Pokupčić, Electrochim. Acta, 54 (2009) 2941.

[16] T. Nakajima, T. Kawagoe, Synth. Met. , 28 (1989) 629.

[17] J-C. Dubois, P. Michel, Polymères conducteurs,Techniques de l'ingénieur, 1 (1993) E1860.1.

[18] A. Mollahosseini, E. Noroozian, Synth. Met. , 159 (2009) 1247.

[19] J. Petitjean, J. Tanguy, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, S. Aeiyach, M. Delamar, P. C. Lacaze, Electroanal. Chem., 581(2005) 111.

[20] J. Xu, Y. Yang, J. Yu, Y. Jiang, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 4329.

[21] B. Fan, X. Mei, K. Sun, J. Ouyang, Appl. Phys. Lett., 93(2008) 143103.

[22] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev., 100 (2000) 2537.

[23] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, Biosens. Bioelectron.,17 (2002) 345.

[24] L. Jourdan, O. Schütze, T. Legrand, E-G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, Materials and Manufacturing Processes, 24 (2009) 350.

[25] A. A. Diagne, thèse de Doctorat 3ème cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2007).

[26] M. M. Castillo-Ortega, M. B. Inoue, M. Inoue, Synth.Met., 28 (1989) 65.

[27] A. Mohammadi, I. Lundstrom, W.R. Salaneck and O. Inganas, Synth. Met., 21 (1987) 169.

[28] W. Zheng, PhD thesis, University of Wollongong, (2011).

[29] D. Sangian, Master of Engineering, by Research, University of Wollongong, (2012).

[30] S. Hra, T. Zama, W. Takashima and K. Kaneto, Smart materials and structures, 15 (2005) 1501.

[31] W. Prissanaroon-Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones, A. Sirivat, Sensors and Actuators B: Chemical, 135 (2008) 366.

[32] J. Tietje-Girault, C. Ponce de León and F. C. Walsh, Surf. Coat. Tech., 201 (2007) 6025.

[33] A. S. Liu, M. A. S. Oliveira, Materials Research, 10 (2007) 205.

[34] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W-Y Lee, J. Electroanal. Chem., 129 (1981) 115.

[35] M. C. Henry, C. C. Hsueh, B. P. Timko, M. S. Freund, J. Electrochem. Soc., 148(2001) D155.

[36] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, Electrochem. Commun., 12 (2010) 624.

[37] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, Thin Solid Films, 515 (2006) 1992.

[38] J. L. Reddinger and J. R. Reynolds, Synth. Met., 84 (1997) 225.

[39] T. Rapecki, Z. Stojek, M. Donten, Electrochim. Acta, 106 (2013) 264.

[40] X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heinig, and K. T. Leung, Langmuir, 20 (2004) 5109.

[41] I. Chikouche, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2015).

[42] C. Dehchar, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2017).

[43] A. Bahloul, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2011).

[44] L. Lamiri, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2017).

[45] J. Wiley, S. Chichester, Instrumental Methods in Electrochemistry, Southampton electrochemistry group, Edit. England. (1985)178-229.

[46] U. P. Garcia, J. G. Ibanez, N. Batina, International Journal of Electrochemical Science, 6 (2011) 5172-5188.

[47] Y. C. Liu, B. J. Hwang, W. J. Jian, R. Santhanam, Thin Solid Films, 374 (2000) 85-91.

[48] V. Charbonneau, mémoire de Maître ès Sciences, Université de Sherbrooke Québec, (2020).

[49] C. Barroo, Z.J. Wang, R. Schlögl, et al. Nat Catal, 3 (2020) 30-39.

[50] B.J. Inkson, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, (2016) 17-43.

[51] N. Bohli, thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, (2009).

[52] A. Ricaud, Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1997).

[53] A. Bouraiou, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2009).

[54] L-Z. Fan, J. Maier, Electrochem.Commun., 8 (2006) 937.

[55] A. Madani, B. Nessark, R. Boukherroub, M. M. Chehimi, J. Elechtroanal. Chem., 650 (2011) 176.

[56] J. C. Moutet, A. Zouaoui, Electrochim. Acta, 46 (2001) 4035.

[57] N. Sheng, M. Ueda, T. Ohtsuka. Progress in Organic Coatings 76 (2013) 328-334.

[58] I. Fernández, M. Trueba, C. A. Núñez, J. Rieumont. Revista CENIC Ciencias Químicas 33 (2002) 121-125.

[59] T. Patoisa, B. Lakard, S. Monneya, X. Roizardb, P. Fieveta. Synthetic Metals 161 (2011) 2498-2505.

[60] L. Oularbi, thèse de Doctorat, Sorbonne Université, (2018).

[61] L. Seid, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2015).

[62] A. Sahari, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, Surface Review and Letters, 12 (2005) 391.

[63] O. Belgherbi et al., Enzyme-Free Glucose Sensor Based on Star-Like Copper Particles Polyaniline Composite Film, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30 (2020) 2499-2508.

[64] P. Herrasti, A. I. Del Rio, J. Recio, Electrochimica. Acta, 52 (2007) 6496.

[65] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S. Abd El Rehim, W.M. Kamel, Corros. Sci. 69 (2013) 110-122.

[66] S. Deng, X. Li, X. Xi, Corros. Sci. 80 (2014) 276-289.