

A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline...

par Sébastien PICART

Laboratoire de chimie des actinides du CEA Marcoule
30207 Bagnols-sur-Cèze

Fabien MIOMANDRE

Département de chimie de l'ENS Cachan
94235 Cachan

mioman@ppsm.ens-cachan.fr

et Vincent LAUNAY

Département de chimie de l'ENS Montrouge
92120 Montrouge

RÉSUMÉ

Il s'agit d'illustrer la synthèse électrochimique et les principales propriétés de la polyaniline, matériau appartenant à la famille des polymères conducteurs électroniques. Dans la première partie, sont présentées les caractéristiques générales de la polyaniline, ainsi que certaines spécificités. Les manipulations proposées dans la seconde partie sont réalisables par des étudiants de premier cycle au cours d'une séance de TP.

1. INTRODUCTION

La polyaniline fait partie de la famille des polymères conducteurs électroniques intrinsèques [1] (PCE). Véritables plastiques électroconducteurs, ils se distinguent des composites polymères chargés par une poudre de carbone, dits polymères conducteurs électroniques extrinsèques⁽¹⁾.

Effectivement, ces polymères tirent leur propriété conductrice de leur structure électronique particulière. La conductivité est liée à l'existence d'un squelette conjugué unidimensionnel. L'alternance de simples et de doubles liaisons (ou de doublets libres d'un azote comme dans la polyaniline) permet la formation d'une « superorbitale » à l'origine de la conduction électronique.

Le polyacétylène, les chaînes polyaromatiques et polyhétérocycliques ou les structures comportant un pont hétéroatome (polyaniline) présentent une telle structure et constituent la famille des PCE (cf. figure 1).

Parmi ces polymères, la polyaniline (PANi) présente l'avantage d'être stable vis-à-

(1) Cette terminologie est déjà employée dans le cadre des semi-conducteurs inorganiques.

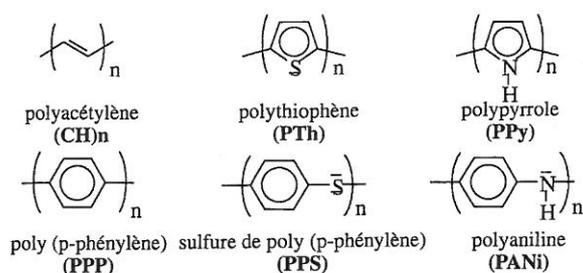


Figure 1 : Structure des principaux polymères conducteurs et leur abréviation.

vis de l'oxydation et de l'humidité de l'air, et se prête donc bien à une étude simple en laboratoire.

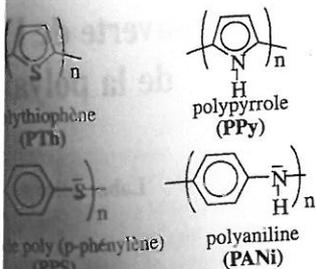
Cet article aura donc pour objectif de démontrer que l'étude de la polyaniline peut être une introduction originale à l'enseignement de l'électrochimie et de la chimie macromoléculaire. Les différentes possibilités de synthèse et de caractérisation de ce polymère seront présentées, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental, de façon à compléter certains articles déjà parus sur le sujet [2-3-4].

2. DESCRIPTION DE LA POLYANILINE

2.1. Historique

La synthèse des premiers oligomères de l'aniline, appelés communément « noirs d'aniline », remonte au milieu du XIX^e siècle. Ces produits colorants furent caractérisés en vue de leur utilisation pour la teinture du coton. Ce n'est qu'au début du XX^e siècle que la structure de ces noirs d'aniline fut élucidée par Willstätter et Green. De leurs travaux sur l'octamère de l'aniline est restée la terminologie désormais admise des différents produits d'oxydation de l'aniline : leucoéméraldine pour l'octamère à l'état réduit, éméraldine pour l'état semi-oxydé et pernigraniline pour la forme complètement oxydée (cf. figure 2). Cette nomenclature est actuellement utilisée pour décrire les séquences de la polyaniline.

Mais, la polyaniline est dotée de très mauvaises propriétés mécaniques (elle est presque totalement amorphe) et se met difficilement en forme (infusible et insoluble dans les solvants classiques). Ces faits expliquent qu'elle soit tombée dans l'oubli jusqu'au début des années 60. A cette époque, ADAMS et JOSEFOWICZ [5] apportent de nouvelles précisions sur les processus d'oxydation et de protonation de la polyaniline. Ces travaux ont été repris dans les années 80 quand VOLKOV, BARD, MACDIARMID et GENIÈS [6] exploitent les propriétés de conduction électronique de la polyaniline. Ce fut le début d'un engouement nouveau pour l'étude de ce polymère qui, par le faible coût du monomère et la grande stabilité du matériau, est aujourd'hui le polymère conducteur dont les applications sont les plus prometteuses (cf. § 2.7.).



ces polymères conducteurs et leur abréviation.

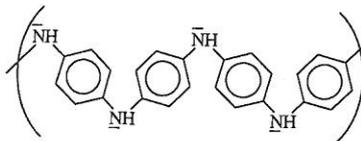
l'aut. et se prête donc bien à une étude simple en

de démontrer que l'étude de la polyaniline peut
 par l'intermédiaire de l'électrochimie et de la chimie macro-
 de synthèse et de caractérisation de ce polymère
 de la théorie qu'expérimental, de façon à com-
 [2-3-4].

line, appelés communément « noirs »
 produits colorants furent caractérisés
 Ce n'est qu'au début du XX^e siècle
 Willstätter et Green. De leurs tra-
 vie désormais admise des diffé-
 pour l'octamère à l'état réduit,
 la forme complètement oxydée
 pour décrire les séquences de
 mécaniques (elle est
 soluble et insoluble dans
 dans l'oubli jusqu'au
 apportent de nouvelles
 line. Ces travaux
 et GENIES [6]
 Ce fut le début
 du mono-
 leur dont les

2.2. Structure

La polyaniline est un poly(cycle aromatique) comportant des cycles benzéniques reliés entre eux dans la position para par des atomes d'azote (structure idéale) :



Le polymère est issu du couplage tête à queue de radicaux de l'aniline formés par oxydation du monomère, et existe sous trois états d'oxydation, formes stables qui peuvent être protonées ou non (cf. figure 2).

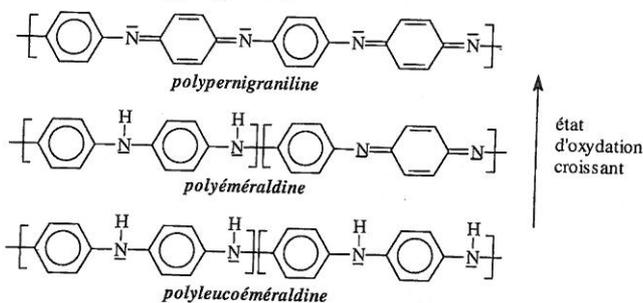


Figure 2 : Différents états d'oxydation de la polyaniline et leur dénomination.

Parmi ces différentes formes du polymère, seul change l'état d'oxydation de l'azote : son nombre d'oxydation moyen passe de -1 (polyleucoéméraldine) à -0,5 (polyéméraldine) puis 0 (polypernigraniline).

2.3. Synthèse

La synthèse de la polyaniline s'effectue généralement par couplage oxydant de l'aniline grâce à un oxydant chimique approprié ou par oxydation électrochimique sur électrode inerte. Deux voies de synthèse peuvent donc être adoptées : chimique ou électrochimique.

2.3.1. Synthèse chimique

L'aniline peut être oxydée par un oxydant inorganique, tel que le peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Le milieu réactionnel le plus souvent utilisé est aqueux et acide, en particulier acide sulfurique ou acide chlorhydrique avec un pH compris entre 0 et 2. La concentration en monomère varie de 10^{-2} à 1 mol/L. La température de la réaction est régulée à 0 °C dans le but de limiter les réactions parasites.

Après le mélange de l'oxydant et du monomère, il apparaît une coloration bleue au

bout d'un certain temps d'induction⁽²⁾. Un précipité de polyaniline se dépose, alors que les oligomères à courte chaîne restent en solution. Le polymère est extrait du milieu réactionnel par filtration, lavé puis séché.

2.3.2. Synthèse électrochimique

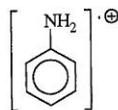
Il s'agit de la méthode que nous avons choisi d'illustrer dans la partie expérimentale (cf. § 3.). La méthode consiste en l'oxydation anodique de l'aniline sur électrode métallique inerte (type platine), à potentiel ou intensité contrôlé.

Théoriquement, deux électrons sont nécessaires pour oxyder l'aniline en polyleuco-éméraldine. Cependant, le polymère s'oxyde en même temps que le monomère, ce qui requiert une fraction d'électron supplémentaire (en tout, on admet qu'il faut 2,7 électrons par unité monomère pour réaliser la polymérisation, les 0,7 électrons supplémentaires conduisant à une forme oxydée intermédiaire entre polyéméraldine et polypernigraniline).

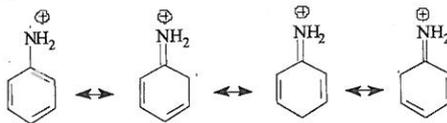
Si on la compare à la méthode chimique, la synthèse électrochimique offre l'avantage d'être « propre », car elle permet d'éviter toute étape d'extraction du mélange monomère-oxydant-solvant. Un deuxième avantage est de pouvoir suivre l'évolution de la polymérisation en temps réel (par voltampérométrie cyclique par exemple).

2.4. Mécanisme de la polymérisation oxydante [7]

Il est actuellement admis que la première étape d'oxydation de l'aniline conduit à la formation du radical cation de l'aniline, quel que soit le pH de la solution. Elle constitue l'étape limitante de la polymérisation.



Ce radical cation peut être décrit par quatre formes mésomères :



(2) Cette coloration bleue rappelle le Würster's Blue du radical cation obtenu par oxydation de la N, N, N', N' tétraméthylparaphénylènediamine.

Un précipité de polyaniline se dépose, alors que la solution. Le polymère est extrait du milieu réactionnel.

On choisit d'illustrer dans la partie expérimentale l'oxydation anodique de l'aniline sur électrode à potentiel ou intensité contrôlée.

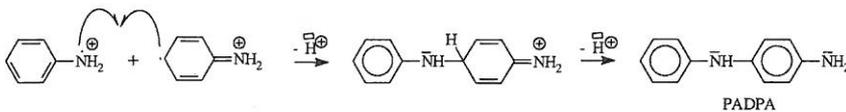
Il est nécessaire pour oxyder l'aniline en polyleucoéméraldine en même temps que le monomère, ce qui implique (en tout, on admet qu'il faut 2,7 électrons par unité de monomère, les 0,7 électrons supplémentaires sont dus à la formation de la chaîne entre polyéméraldine et polypernigraniline).

La synthèse électrochimique offre l'avantage d'être une étape d'extraction du mélange monomère et de pouvoir suivre l'évolution de la chaîne cyclique par exemple).

Les oxydants [7]

La réduction de l'aniline conduit à la formation de la chaîne cyclique par exemple).

Le mécanisme de polymérisation de l'aniline en milieu acide se poursuit par la formation d'un intermédiaire, la para-aminodiphénylamine (PADPA), lors du couplage tête-queue de deux radicaux cations de l'aniline :



Il se réalise alors une succession de réactions avec l'oxydation du dimère, formation du tétramère et, selon le même modèle, formation de l'octamère jusqu'au polymère sous sa forme éméraldine.

Seuls les milieux acides (aqueux ou organique) se prêtent à cette synthèse et sont favorables à l'enchaînement tête à queue.

2.5. Dopage [8]

Pour rendre le polymère conducteur, il est nécessaire de le doper. Le dopage implique le retrait (oxydation) ou l'ajout (réduction) d'électrons au système π délocalisé du squelette polymère. Pour des raisons d'électronéutralité, des contre-ions (appelés dopants) sont insérés dans la matrice polymère. Dans le cas d'un dopage p (par oxydation, plus fréquent que le dopage n), on observe majoritairement une entrée d'anions dans le polymère, d'où la formation d'un sel polymère.

La polyaniline tient une place à part en ce qui concerne le mécanisme du dopage : en effet, nous allons voir que son état conducteur est accessible soit par oxydation, soit par protonation (cf. figure 3).

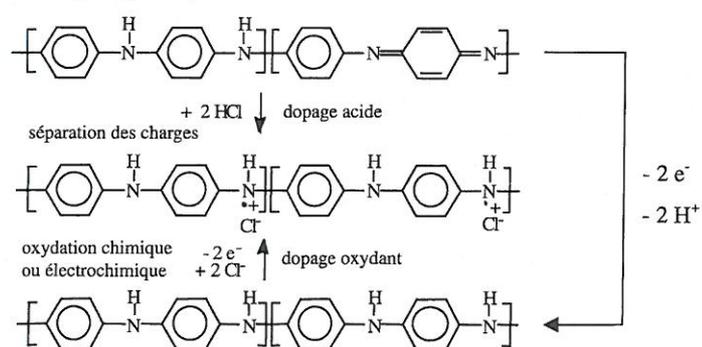


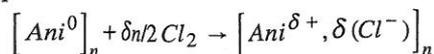
Figure 3 : Mécanismes de dopage de la polyaniline : la forme conductrice est la polyéméraldine protonée (au centre), qui peut être obtenue soit par oxydation de la polyleucoéméraldine (en bas), soit par protonation de la polyéméraldine (en haut).

2.5.1. Dopage rédox

La polyaniline subit un dopage p par oxydation du système π du squelette polymère,

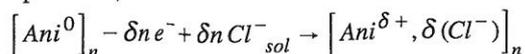
qui peut être réalisé selon un procédé chimique ou électrochimique.

Chimiquement, la polyaniline réduite est traitée par un agent oxydant comme le chlore (ou l'iode qui est moins toxique). Une charge positive délocalisée est créée sur la chaîne polymère et le contre-ion dopant chlorure est introduit pour équilibrer la charge sur le squelette organique :



où $[Ani^0]_n$ représente la forme leucoéméraldine.

Selon le même concept, le dopage peut être accompli par oxydation anodique électrochimique d'un film de polyaniline totalement réduit (forme leucoéméraldine base) avec insertion de contre-ions présents dans l'électrolyte pour former la polyaniline semi-oxydée (éméraldine protonée) :



Les valeurs courantes de δ sont généralement comprises entre 0,6 et 0,75.

2.5.2. Dopage acido-basique

Ce type de dopage diffère du précédent par le fait que le nombre d'électrons du polymère ne varie pas. Le traitement de la polyéméraldine base par un acide fort, tel que HCl ou H₂SO₄ permet la protonation de tous les sites imine pour donner les sels éméraldine. NECHTSCHIEIN et coll. [9] ont mesuré l'acidité du polymère et ont attribué une valeur de pKa de 2,5 aux sites amine de la forme réduite et une valeur de pKa de 5,5 aux sites imine de la forme oxydée.

Remarque : seule la forme oxydée protonée est conductrice. Ainsi, l'acidité du milieu influe grandement sur les propriétés électroniques du matériau.

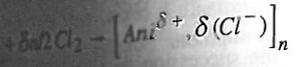
2.6. Propriétés

2.6.1. Propriétés rédox

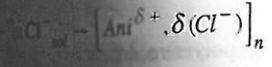
Celles-ci peuvent être mises en évidence grâce à la voltampérométrie cyclique (cf. figure 4).

Le mécanisme d'oxydoréduction de la polyaniline met en jeu deux étapes de transfert de charge, comme le montre la figure 2. La première étape d'oxydation de la polyaniline fait passer le polymère de l'état leucoéméraldine à l'état éméraldine protonée et correspond au premier pic d'oxydation sur le voltammogramme (+ 0,2 V/ECS). La deuxième étape est l'oxydation progressive mais incomplète de la polyéméraldine en polypernigraniline ; elle est décrite par un deuxième pic anodique à + 0,55 V/ECS.

procédé chimique ou électrochimique.
 aniline réduite est traitée par un agent oxydant comme le
 (toxic) Une charge positive délocalisée est créée sur la
 dopant chlorure est introduit pour équilibrer la charge



leucoéméraldine.
 peut être accompli par oxydation anodique élec-
 totalement réduit (forme leucoéméraldine base)
 dans l'électrolyte pour former la polyaniline semi-



comprises entre 0,6 et 0,75.

le fait que le nombre d'électrons du
 énéraldine base par un acide fort, tel que
 les sites imine pour donner les sels éné-
 du polymère et ont attribué une
 et une valeur de pKa de 5,5 aux

conductrice. Ainsi, l'acidité du
 du matériau.

voltampérométrie cyclique

deux étapes de trans-
 oxydation de la poly-
 énéraldine protonée et
 (4.82 V/ECS). La
 énéraldine en
 4.85 V/ECS.

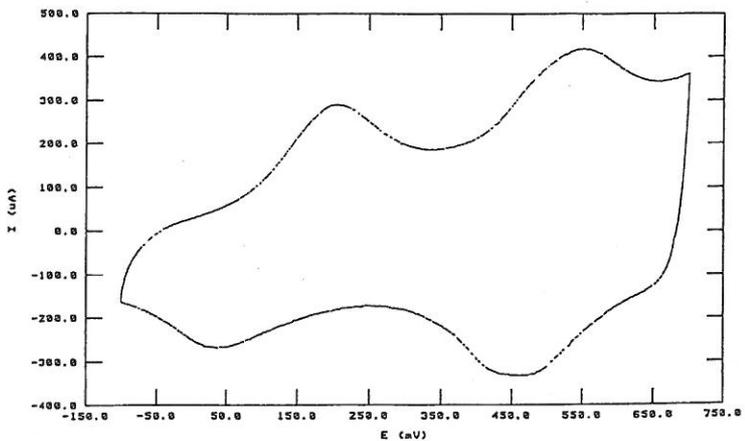


Figure 4 : Voltampérométrie cyclique de PANi sur ITO (verre conducteur) en milieu HCl 0,1 M (vitesse de balayage : 20 mV/s).

2.6.2. Conductivité

L'oxydation du polymère met en jeu la formation de polarons⁽³⁾, c'est-à-dire de sites radicalaux cations, couplés à une déformation locale de la chaîne macromoléculaire. Ces sites, de charge +e et de spin 1/2, ont pu être détectés par spectroscopie RPE [10]. Les polarons se combinent par la suite pour donner des dications nommés bipolarons [11]. Ce type de conduction est caractéristique des systèmes désordonnés, pour lesquels les porteurs de charges sont localisés et le transport des porteurs se fait grâce aux vibrations du réseau (mécanisme de « hopping »)⁽⁴⁾.

2.6.3. Électrochromisme

Le passage de la polyaniline de l'état réduit isolant (leucoéméraldine) à l'état oxydé conducteur (éméraldine protonée) s'accompagne d'un changement de couleur (de l'incolore au bleu), dû au déplacement des bandes d'absorption électronique. En effet, l'apparition des niveaux polaroniques et/ou bipolaroniques conduit à l'existence de transitions électroniques de moindre énergie (maximum d'absorption vers 700 nm), d'où un déca-ge vers le bleu de la couleur du matériau.

2.7. Applications

Les domaines d'application des polymères conducteurs électroniques sont particu-lièrement variés : revêtements antistatiques, batteries, diodes électroluminescentes, tran-

(3) Polaron : en terme chimique, le polaron est un radical cation de spin 1/2 associé à une déformation de réseau ; il induit la présence d'un état électronique localisé dans la bande interdite (gap).
 (4) Pour plus de détails, voir par exemple *Solids and Surface* de R. HOFFMANN, VCH Publishers (1988).

sistors, capteurs... pour ne citer que les principaux.

Du fait de ses propriétés spécifiques, la polyaniline a connu des développements industriels principalement dans trois secteurs :

- le blindage électromagnétique, grâce à la réalisation de composites (fibres PANi - Kevlar, alliages PANi - PMMA, ...);
- les piles et accumulateurs (Bridgestone a commercialisé une batterie rechargeable PANi - lithium);
- les revêtements électrochromes pour la réalisation de « fenêtres intelligentes » : la polyaniline y est généralement associée à un matériau inorganique tel que WO_3 .

3. MANIPULATION

3.1. Matériel et produits

La liste du matériel et des produits utilisés pour les manipulations est rassemblée dans le tableau ci-dessous :

Matériel	Produits
Montage de distillation	Acide chlorhydrique molaire
Générateur de courant ou potentiostat	Aniline
Ampèremètre	Alcool technique
Millivoltmètre	Diéthyl éther technique
Fritté, réducteur et fiole à vide	
Électrode au calomel saturé	
Électrode de travail en platine (plaque)	
Contre-électrode de platine (fil)	
Câbles électriques et pinces crocodiles	
4 épingles	

Remarque : il est préférable de distiller l'aniline commerciale, qui a une couleur brune (couleur liée à la présence d'oligomères formés par oxydation par l'air). La distillation se réalise sous pression réduite (trompe à vide, 15-20 mm Hg) : on récupère un liquide incolore dont la température d'ébullition est 98 °C à cette pression. L'aniline étant un produit toxique [12], cette distillation doit être effectuée sous la hotte.

3.2. Synthèse électrochimique

On désire synthétiser une quantité importante de polymère (de l'ordre de 100 mg) en une heure. La synthèse intentionnée est la méthode la plus adaptée : elle est rapide, ne requiert que peu d'attention et donne un polymère de bonne pureté facile à traiter.

principaux.
 es, la polyaniline a connu des développements
 eurs :
 la réalisation de composites (fibres PANi - Kev-
 one a commercialisé une batterie rechargeable
 la réalisation de « fenêtres intelligentes » : la
 à un matériau inorganique tel que WO₃.

analysés pour les manipulations est rassem-

Produits

chlorhydrique molaire

technique

éthyl technique

acide, qui a une couleur
 (par l'air). La distil-
 Hg : on récupère un
 aniline étant

de 100 mg)
 est rapide,
 à traiter.

PLP n° 832

On utilise un générateur de courant (Sodilec 20 V/0,6 V)⁽⁵⁾ et trois électrodes : une électrode de travail en platine de grande surface (22 cm² environ), un fil de platine de 10 cm de long en guise de contre-électrode et une électrode de référence au calomel saturé (Radiometer). On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à l'aide d'un millivoltmètre (Tacussel mini 80) et l'intensité traversant le circuit électrode de travail - électrode auxiliaire avec un ampèremètre (Metrix 309A). On se fixe d'atteindre un courant de 100 mA ce qui correspond à une densité de courant de 4,6 mA/cm² (il est conseillé de ne pas dépasser 10 mA/cm²).

On se place en milieu aqueux acide HCl 1 mol/L⁽⁶⁾ et aniline 0,1 mol/L : dans 100 mL d'HCl molaire, on verse 0,91 mL d'aniline fraîchement distillée. L'aniline se dissout dans l'eau acide sous forme de chlorure d'anilinium. Pour amorcer la synthèse, on impose une intensité de l'ordre de 10 à 20 mA. C'est l'étape de nucléation : la ddp augmente au-delà du seuil d'oxydation du monomère (proche de 1 V/ECS), ce qui permet « d'ancrer » le polymère à la surface de l'électrode. La deuxième étape de synthèse proprement dite commence alors : le potentiel diminue. On augmente l'intensité progressivement jusqu'à atteindre 100 mA au bout de quinze minutes : la ddp est alors de l'ordre de 850 mV. Au bout d'une heure, elle a chuté à 730 mV pour un courant maintenu à 100 mA. On observe alors la formation d'un film vert bleu sombre qui s'épaissit au fur et à mesure de la synthèse pour donner une poudre insoluble. La solution se teinte en violet ce qui témoigne de la présence d'oligomères solubles dans le milieu de synthèse. On constate également un important dégagement gazeux à la contre-électrode, correspondant à la réduction des protons en dihydrogène ; les protons libérés à l'anode sont consommés à la cathode : l'acidité du milieu ne varie pas.

On récupère alors le polymère par filtration de la solution de synthèse et décollage de la surface de l'électrode. Cette poudre est d'abord lavée à l'alcool plusieurs fois puis à l'éther (comme le polymère se déprotone en milieu aqueux neutre, le lavage à l'eau est déconseillé) et enfin laissée à sécher. On collecte 96 mg de polymère sec. Le rendement⁽⁷⁾ est estimé à $96/150 = 64\%$. Ce modeste rendement s'explique par les pertes lors du décrochage du film et du filtrage, ainsi que par la formation d'oligomères solubles.

3.3. Caractérisation du polymère synthétisé

3.3.1. Spectroscopie IR

On peut caractériser le produit obtenu grâce à son spectre IR (cf. figure 5). La bande

(5) Un potentiostat (Radiometer POL 110) est davantage adapté mais on peut s'en passer.

(6) L'acide étant totalement dissocié, il joue le rôle de support électrolyte.

(7) Calcul du rendement : la quantité d'e charge délivrée en une heure est $3600 \times 0,1 = 360\text{C}$, soit $3,7 \cdot 10^{-3}\text{F}$. $2,7\text{F}$ sont nécessaires pour la synthèse d'une mole de polyaniline. Le polymère sous la forme émeraaldine sel incorpore un ion dopant chlorure pour deux unités aniline : la masse molaire de la PANi dopée est $91 + 35,5/2 \approx 109\text{g/mol}$. La masse théorique de polymère synthétisée est donc :

$$3,7 \cdot 10^{-3} \times 109 / 2,7 = 150\text{ mg}$$

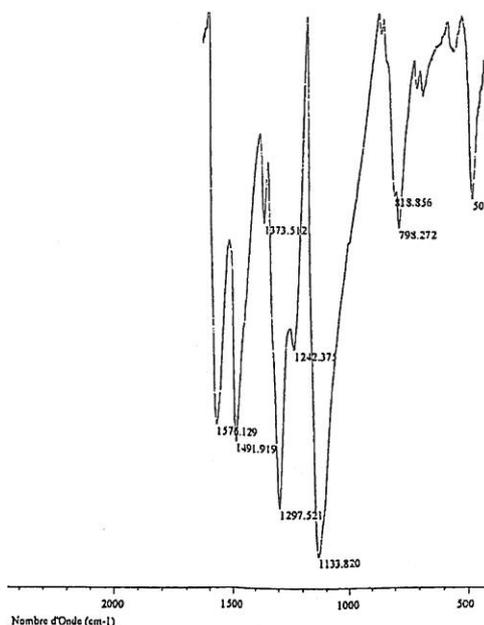


Figure 5 : Spectre IR de la PANi dopée.

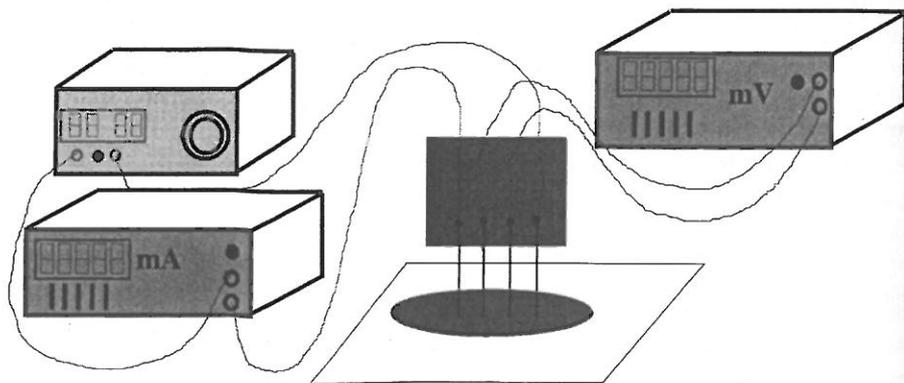
d'absorption située vers $800\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ est typique de l'enchaînement tête à queue entre les unités anilines (bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents) [13]. La présence de fonctions imine protonée est mise en évidence par la bande située vers 1580 cm^{-1} . On montre ainsi que la polyaniline est obtenue directement à l'état oxydé (forme émeraude protonée).

Remarque : au-delà de 2000 cm^{-1} , le spectre n'est plus exploitable, car il apparaît une large bande due à l'absorption électronique du polymère.

3.3.2. Mesures de conductivité

Le montage dit « des 4 pointes » permet de mesurer la conductivité de

poudres de polyaniline préalablement pressées en pastilles de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Il peut être réalisé simplement à l'aide de quatre épingle soudées à des fils électriques et fixées sur un support. L'ensemble du montage est représenté sur le schéma ci-dessous.



Grâce à une alimentation stabilisée, on impose le courant I circulant entre les pointes externes, et on mesure la tension correspondante U entre les pointes internes. On s'arrange pour que la distance d entre les pointes soit supérieure d'un ordre de grandeur

d'absorption située vers 800-820 cm^{-1} est typique de l'enchaînement tête à queue entre les unités anilines (bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents) [13]. La présence de fonctions imine protonée est mise en évidence par la bande située vers 1580 cm^{-1} . On montre ainsi que la polyaniline est obtenue directement à l'état oxydé (forme émeraude protonée).

Remarque : au-delà de 2000 cm^{-1} , le spectre n'est plus exploitable, car il apparaît une large bande due à l'absorption électronique du polymère.

3.3.2. Mesures de conductivité

Le montage dit « des 4 pointes » permet de mesurer la conductivité de pastilles de quelques dixièmes de millimètre à l'aide de quatre épingles soudées à un ensemble du montage est représenté sur le



circulant entre les
pointes internes. On
mesure de grandeur

RUP n° 832

à l'épaisseur e de la pastille. Si cette condition est respectée, la conductivité est donnée par la relation [14] :

$$\sigma = \frac{\ln 2 I}{\pi e U}$$

Dans le montage réalisé, la distance entre les pointes est égale à 2 mm.

Plusieurs pastilles de PANi dopée ont été testées, d'épaisseurs comprises entre 0,1 et 0,3 mm (mesurées au pied à coulisse). La résistance mesurée est toujours de l'ordre de 1 Ω , ce qui correspond à une conductivité d'une dizaine de S/cm, soit un ordre de grandeur comparable à celui des semi-conducteurs inorganiques dopés.

Les pastilles de PANi dédopée (par immersion dans une solution d'ammoniaque concentrée) ont des résistances très élevées, inaccessibles par le montage « 4 pointes » ; cependant, un ordre de grandeur de $10^{12} \Omega$ a été obtenu à l'ohm-mètre, correspondant à une conductivité de 10^{-11} S/cm environ.

La variation de conductivité en fonction du taux de dopage est donc considérable, puisqu'elle correspond à environ douze ordres de grandeur !

3.3.3. Mise en évidence des propriétés d'électrochromisme

Il est possible de visualiser le changement de couleur se produisant lors du dopage de la polyaniline, en plaçant un bécher contenant la solution d'électrolyte et le montage à trois électrodes sur la vitre d'un rétroprojecteur. Il faut réaliser la synthèse électrochimique sur une électrode de travail transparente ; on utilise classiquement une électrode d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) préalablement décapée par un traitement à la potasse concentrée, puis rincée dans l'éthanol. Les conditions de synthèse sont sensiblement les mêmes que sur platine. On s'arrange ensuite pour incliner l'électrode de travail à 45° dans le bécher, et on fixe les deux autres électrodes sur les parois, de façon à ne pas gêner l'observation. Lorsqu'on impose ensuite un balayage de potentiel entre -0,2 V et 0,8 V, on visualise nettement le passage de l'état réduit leucoéméraldine (incolore) à l'état émeraude oxydé (bleu foncé). La réversibilité du phénomène est également mise en évidence au cours du balayage retour.

CONCLUSION

Nous avons voulu montrer que la polyaniline pouvait être synthétisée rapidement par voie électrochimique, et que ses principales propriétés (conductivité, électrochromisme) pouvaient être mises en évidence au travers de montages simples. On peut ainsi se familiariser d'une part avec des matériaux originaux tels que les polymères conducteurs intrinsèques, mais également avec les potentialités offertes par l'électrochimie en matière de synthèse et de caractérisation de matériaux organiques [15].

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Johann JEZEQUEL et Éric GUINEVEU de l'ENS Montrouge pour leur aide technique lors de la réalisation des expériences.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BIDAN G. *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, Développements et applications des polymères conducteurs électroniques*. Édité par le Groupe Français d'études et applications des Polymères, 1994, vol. 9, p. 137-254.
- [2] SHERMAN B. C., EULER W. B. et FORCÉ R. R. Polyaniline - A Conducting Polymer. *J. Chem. Ed.*, 1994, 71, p. A94.
- [3] HAURAT-BENTOLILLA S. Voltammétrie cyclique : synthèse et caractérisation d'un film conducteur de polyaniline. *Chimie tout*, 1995, chap. 14, p. 145.
- [4] LIMA A., SADKI S., KHAM K. et CHEVROT C. Synthèse et caractérisation d'un polymère conducteur : le polypyrrôle. *BUP*, mars 1998, vol. 92, n° 802(1), p. 465-471.
- [5] DE SURVILLE R., JOZEFOWICZ M., YU L. T., PERICHON J. et BUVET R. Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochimica Acta*, 1968, 13, p. 1451.
- [6] GENIÈS E. M., LAPKOWSKI M. et TSINTAVIS C. La polyaniline : préparations, propriétés et applications. *New J. Chem.*, 1988, 12, p. 181.
- [7] GENIÈS E. M., SYED A.A. et TSINTAVIS C. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium. Redox and kinetic properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, p. 181.
- [8] MACDIARMID A. G. Conjugated Polymers and Related Materials, *The polyanilines : a novel class of conducting polymers*, édité par W. R. SALANECK, I. LUNDSTRÖM et B. RANBY, Oxford University Press, 1993, p. 73.
- [9] MENARDO C., NECHTSCHIEIN M., ROUSSEAU A. et TRAVERS J. P. *Synth. Met.*, 1988, 25, 311.
- [10] GENIÈS E. M. & LAPKOWSKI M. J. *Electroanal. Chem.*, 1987, 236, 199.
- [11] BRÉDAS J. L. et STREET G. B. Polarons and Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, p. 309-315.
- [12] Fiche toxicologique INRS n° 19, Cahier de notes documentaires n° 134, 1^{er} trimestre 1989.
- [13] BELLAMY L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. Wiley & Sons, 1962, p. 65.
- [14] La méthode de Valdès. Notice technique société JIPELEC, Grenoble.
- [15] Numéro spécial «Électrochimie organique». *L'Actualité chimique*, août-septembre 1998.