

Synthèse et caractérisation électrochimique du poly(3,4-éthylendioxythiophène) en milieu micellaire aqueux

par **Alexandre LIMA***

UMR 6503 - Équipe Electrocatayse

Université de Poitiers

40, avenue du Recteur Pineau - 86022 Poitiers Cedex

alexandre.lima@caramail.com

et **Saïd SADKI**

Laboratoire de Recherche sur les Polymères et les Matériaux Électroactifs

Université de Cergy-Pontoise

5, mail Gay-Lussac - 95031 Cergy-Pontoise Cedex

said.sadki@chim.u-cergy.fr

RÉSUMÉ

Nous abordons dans cet article une synthèse électrochimique d'un polymère conducteur électronique : le poly(3,4-éthylendioxythiophène). Voulant réaliser en milieu aqueux la polymérisation de ce monomère peu soluble, nous avons eu recours à l'utilisation d'un tensioactif ; nous proposons donc naturellement la détermination de la concentration micellaire critique du tensioactif choisi. Une fois les conditions propices établies, la polymérisation est conduite électrochimiquement, par voltampérométrie cyclique. L'ensemble de ces manipulations se clôture par une caractérisation électrochimique du polymère obtenu à l'électrode de travail.

Cet ensemble d'expériences, qui doit permettre aux étudiants de se familiariser avec une classe de polymères souvent méconnue, peut faire l'objet d'une séance de travaux pratiques correspondant à un niveau de second cycle universitaire (typiquement en maîtrise de chimie, en CAPES de physique-chimie ou en agrégation).

1. INTRODUCTION

L'objectif de cet article est de proposer aux étudiants une polymérisation électrochimique d'un monomère dérivé du thiophène dans un milieu aqueux. Ce procédé conduit à la formation d'un polymère conducteur électronique. Cette classe de matériaux a déjà été abordée dans ce journal. Dans un article précédent, nous avons en effet proposé une synthèse chimique du polypyrrole en milieu aqueux [1]. L'originalité de notre synthèse réside dans le milieu réactionnel proposé : l'eau. Lorsqu'il est soluble, ce type de monomère organique est caractérisé par une faible solubilité dans l'eau. Dès lors, si l'on veut malgré tout réaliser cette électro-synthèse dans ce milieu, il faut d'abord augmenter la solubilité du monomère. Une possibilité pour y arriver consiste à ajouter un tensioactif au milieu aqueux. Nous verrons au long de cet article que non seulement le tensioactif permet une meilleure dissolution du monomère dans l'eau, mais aussi qu'il révèle un comportement catalytique vis-à-vis de la polymérisation.

* Auteur à qui la correspondance doit être envoyée.

Le monomère que nous utilisons ici se distingue de ceux habituellement étudiés : il s'agit du 3,4-éthylendioxythiophène (EDOT). Nous verrons qu'il donne naissance à un polymère plus régulier que les polymères conducteurs plus classiques (comme le polypyrrole ou la polyaniline).

Cet exposé se décomposera en trois étapes : dans un premier temps, nous caractériserons le tensioactif en mesurant sa Concentration Micellaire Critique (CMC), grâce à une technique de conductimétrie. Puis, nous proposerons une voie de synthèse du poly (3,4-éthylendioxythiophène) (PEDOT) dans un milieu aqueux micellaire. Enfin, toujours dans l'eau, nous chercherons à caractériser par voltampérométrie cyclique le polymère synthétisé.

Ce travail permettra à des étudiants en fin de second cycle universitaire d'aborder le thème des polymères conducteurs. Ayant déjà évoqué la polymérisation chimique, nous présentons cette fois une polymérisation électrochimique, ce qui leur permet de se familiariser avec l'usage de la voltampérométrie cyclique.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Mesure de la CMC du tensioactif

Les molécules de tensioactif ont ceci de spécifique qu'elles sont amphiphiles : au sein de la même molécule se trouvent une chaîne hydrophobe et une tête hydrophile (cf. figure 1). Cette particularité confère une propriété singulière à ces composés : ils s'adsorbent aux interfaces de sorte que la tension superficielle existant entre deux phases diminue. Concrètement, lorsqu'un tensioactif est placé dans l'eau, ses molécules se rassemblent aux interfaces de façon à ce que la partie hydrophile soit dans l'eau et la partie hydrophobe dans le milieu extérieur. Ce milieu extérieur à l'eau peut être l'air ou encore un autre liquide, comme une phase organique. Le tensioactif joue alors un rôle de liaison entre les deux milieux, ce qui a pour effet de diminuer la tension interfaciale entre les deux milieux.

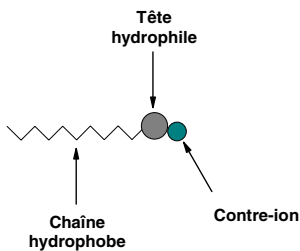


Figure 1

Lorsque la concentration de la solution aqueuse en tensioactif est suffisante pour saturer les interfaces, les molécules en excès se rassemblent au sein de la solution en agrégats de molécules orientées. Les parties hydrophiles sont tournées vers l'eau. Ces agrégats sont appelés micelles et la concentration de saturation est appelée Concentration Micellaire Critique (CMC). La CMC est une caractéristique d'un tensioactif. Elle dépend de la nature chimique du tensioactif et de facteurs externes comme la concentration en électrolytes, le pH ou encore la température.

Lorsque la CMC est atteinte et que les micelles commencent à se former en solution, certaines propriétés de la solution changent sensiblement. Par exemple, l'évolution de propriétés comme la tension interfaciale ou la conductivité électrique de la solution est différente selon que l'on se place avant ou après la CMC.

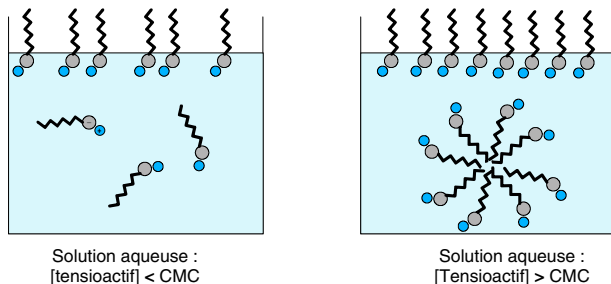


Figure 2

Comme précisé en introduction, nous réalisons cette synthèse en milieu micellaire, plus propice à la dispersion en phase aqueuse du monomère organique insoluble. Le tensioactif doit être employé à une concentration supérieure à sa CMC : il faut donc avant tout déterminer cette dernière.

Celui que nous proposons de caractériser est parmi les plus courants et les moins coûteux : il s'agit du Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) (cf. figure 3). Si nécessaire, quelques propriétés physiques sont disponibles en annexe.

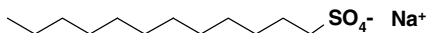


Figure 3

La CMC du SDS est déterminée par la mesure de la conductivité de solutions de SDS de concentrations croissantes. Au préalable le conductimètre est calibré à partir de solutions de KCl de concentrations connues à 25°C. La conductivité de l'eau distillée que nous utilisons doit être inférieure à 50 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Une solution mère de SDS à $20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est préparée. A partir de cette solution, des solutions de SDS sont préparées par dilution de manière à encadrer la CMC. Toutes les solutions sont thermostatées à 25°C. La figure 4 présente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS. La CMC est obtenue à l'intersection des deux droites. La valeur expérimentale est $8,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur théorique de $8,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [2].

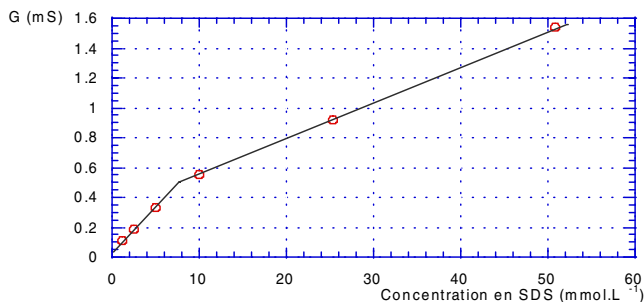


Figure 4

2.2. La polymérisation électrochimique de l'EDOT

Notre monomère, le 3,4-éthylendioxythiophène, est un produit commercialisé par Bayer (cf. figure 5).

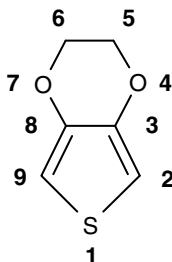


Figure 5

L'une de ses particularités est que les positions 3 et 8 sont occupées par une chaîne substituante oxygénée. La polymérisation se fait donc préférentiellement sur les positions 2 et 9. Le polymère obtenu est ainsi plus régulier que d'autres polymères conducteurs tels que le polythiophène et le polypyrrole [3].

Le principal inconvénient de ce monomère est qu'il est peu soluble dans l'eau. Dans ces conditions, vouloir réaliser une polymérisation électrochimique dans l'eau peut se révéler délicat. C'est pourquoi nous proposons l'ajout d'un tensioactif de manière à permettre une meilleure dissolution du monomère. De plus, certains auteurs font état d'un comportement catalytique du tensioactif pendant la polymérisation; ce comportement se manifeste par une diminution du potentiel d'oxydation du monomère ainsi que par une augmentation de la vitesse de polymérisation [3, 4, 5].

Pour réaliser la polymérisation, nous utilisons un montage électrochimique classique à trois électrodes. Il comprend une Électrode de référence au Calomel Saturé (ECS) (Radiometer Copenhagen XR110 JP). L'électrode de travail consiste en un disque de platine de 2 mm de diamètre. La contre-électrode est une plaque de carbone vitreux. Les mesures électrochimiques sont assurées par un potentiostat

(Tacussel PRT 20-2X) couplé à un intégrateur (Tacussel IG6-N). Toutes les courbes sont enregistrées grâce à une table traçante X-Y (DELFT BV BD94 de Kipp et Zonen).

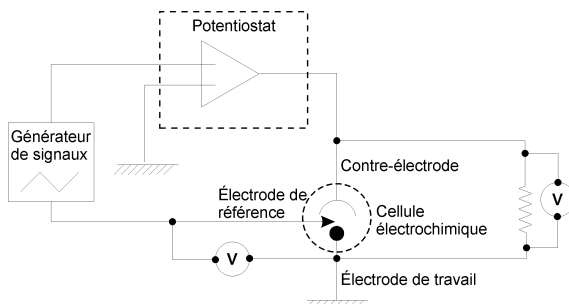


Figure 6

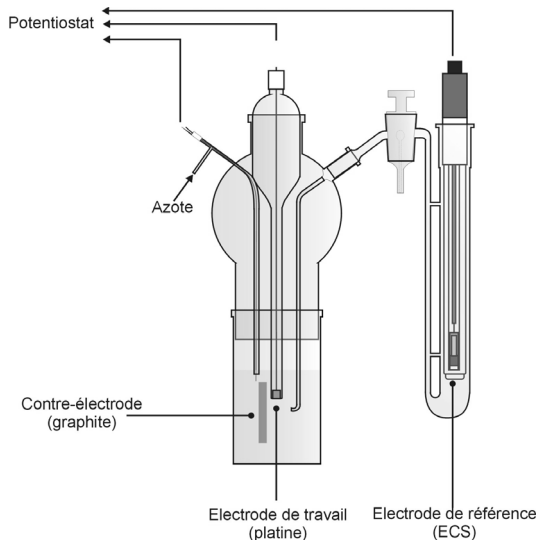


Figure 7 : Exemple de cellule à trois électrodes (ici avec un pont de Luggin pour séparer l'électrode de référence de la solution électrolytique). L'évacuation de l'azote n'est pas représentée ici car elle se trouve en arrière-plan de ce schéma.

Dans la cellule électrochimique, nous introduisons une solution préparée de la façon suivante : à de l'eau fraîchement distillée est ajouté du dodécylsulfate de sodium et le monomère à la concentration de 10^{-2} M. À ce stade de l'expérience, la CMC du tensioactif a été déterminée (au paragraphe précédent). Nous veillons donc à choisir une concentration supérieure à la CMC, de manière à travailler en milieu micellaire : par exemple 10^{-2} M. La solution obtenue est ensuite désaérée à l'azote pendant au moins vingt minutes de manière à évacuer l'oxygène dissous en solution.

A mesure que le polymère croît, il est dopé. Le processus de dopage est nécessaire pour que le polymère soit un conducteur électronique. Il consiste en l'oxydation partielle du polymère (pic 1 sur le voltampérogramme de la figure 9). Le polymère est alors chargé positivement et un contre-ion est nécessaire pour assurer l'électroneutralité de l'édifice :

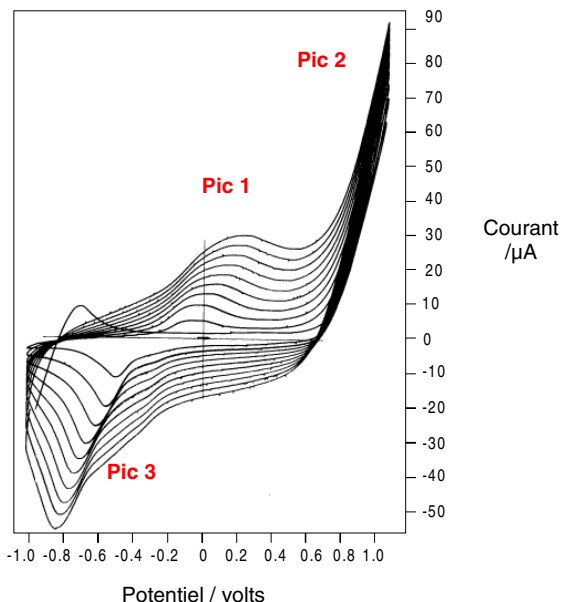


Figure 9

Lorsque le polymère est réduit, il perd sa charge positive : il est alors dédopé. Le paragraphe suivant, qui traite de la caractérisation électrochimique du PEDOT, permet de mieux comprendre le processus de dopage/dédopage du polymère.

2.3. La caractérisation électrochimique du PEDOT

Pour les mesures électrochimiques que nous allons décrire, nous reprenons le même montage que précédemment. La technique que nous avons retenue est la voltampérométrie cyclique sur le film de PEDOT en présence d'un électrolyte : le nitrate de lithium (LiNO_3). Dans une autre cellule électrochimique (ou dans la même, après lavage), on introduit une solution aqueuse contenant LiNO_3 0,1 M. Puis l'électrode sur laquelle a été déposé le polymère est délicatement rincée à l'eau distillée et placée dans la cellule. La solution doit être désaérée à l'azote pendant vingt minutes avant utilisation.

La voltampérométrie cyclique est alors menée entre $-1,0 \text{ V}$ et $+0,8 \text{ V}$ / ECS. Le but sera ici d'observer l'influence de la vitesse de balayage de potentiels sur la valeur

des pics de courant. Nous ferons varier la vitesse entre 100 et 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Sur la figure 10, une série de voltampérogrammes montrant cette influence.

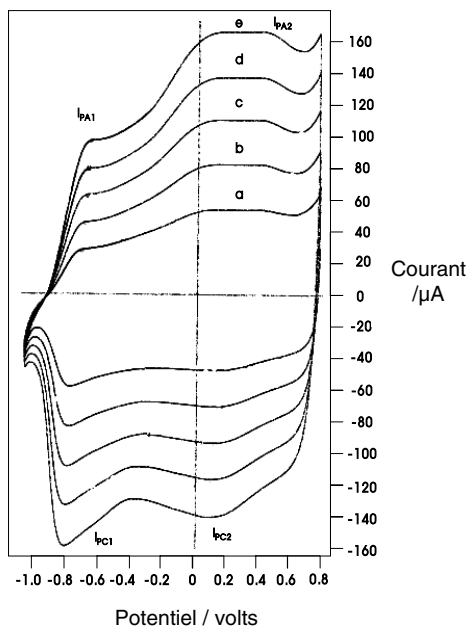


Figure 10 : Voltampérogrammes typiques d'une électrode modifiée par du PEDOT dans une solution aqueuse contenant du nitrate de lithium 0,1 M, entre $-1,0$ et $+0,8$ V / ECS, pour différentes vitesses de balayage : a) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, b) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, c) $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, d) $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'existence de ces deux couples de pics de courant est comparable à ce qui a été observé dans le cas du polypyrrole et a été expliquée dans ce cas [6]. Lors de sa formation, le polymère conducteur apparaît sous sa forme dopée, c'est-à-dire oxydée. Partiellement chargé positivement, il intègre un contre ion, le dopant. Ce dopant est ici le tensioactif : le dodécylsulfate. Lorsque le film passe de son état dopé à son état dédopé et neutre au cours du cyclage, il ne peut relâcher le dopant, trop volumineux. Pour assurer l'électroneutralité de l'édifice, un cation s'insère alors dans la matrice du polymère. Dans notre cas, le cation présent en solution est le lithium (Li^+). Son insertion est caractérisée par le pic de courant cathodique i_{PC1} . Notons que ce pic de réduction est analogue au pic 3 observé pendant la polymérisation (cf. figure 9) et qui correspond à la réduction du polymère (et à la fixation d'ion Na^+). Lorsque le film est à nouveau oxydé, il peut soit relâcher Li^+ , ce qui donne lieu au pic de courant anodique i_{PA1} , soit incorporer un anion, ce qui donne lieu au pic de courant anodique i_{PA2} . Le seul anion disponible en solution est ici le nitrate (NO_3^-). Le dernier pic i_{PC2} est quant à lui lié au relâchage de NO_3^- lors de la réduction suivante. Globalement, le schéma de dopage du PEDOT s'écrit comme suit (cf. figure 11).

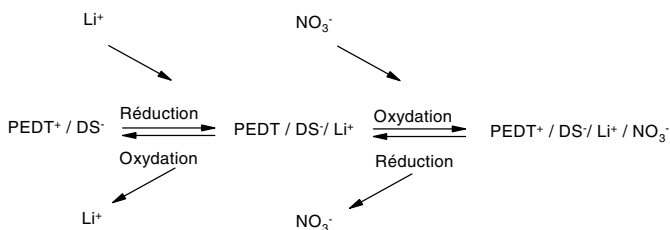


Figure 11

L'observation plus détaillée des voltampérogrammes montre que les intensités des pics de courant varient linéairement avec la vitesse de balayage. Ce résultat est caractéristique des films minces immobilisés à l'électrode.

3. CONCLUSION

A travers la polymérisation en phase aqueuse du 3,4-éthylendioxythiophène, nous avons pu aborder différents thèmes : celui des polymères conducteurs électroniques bien sûr, mais aussi celui des tensioactifs; ce dernier thème constitue d'ailleurs une discipline à lui seul. Par ailleurs, nous avons mis en œuvre plusieurs techniques analytiques : la conductimétrie et l'électrochimie au travers de la voltampérométrie cyclique.

En ce qui concerne les polymères conducteurs, l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimiques du PEDOT en milieu écologique, l'eau, a été mis en évidence.

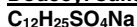
De plus, en ce qui concerne le dopage, nous avons mis en évidence l'importance de l'effet stérique du dopant dans ce processus. La méthode de la mesure de la CMC par conductimétrie est quant à elle une méthode simple et précise.

Annexe

LES RÉACTIFS

1. *Le tensioactif*

Dodécyl sulfate de sodium (SDS)



Registry number : 151-21-3

Origine : Acros organics

Masse moléculaire : 288,38 g.mol⁻¹

Point de fusion : 204-207°C

Pureté : 99 %

Nocif.

2. *Le monomère*

3,4-Ethylène dioxithiophène (EDOT)

(2,3-dihydro-Thieno(3,4-b)-1,4-dioxyn)



Registry number : 126213-50-1

Origine : Bayer (Baytron®)

Masse moléculaire : 142,17 g.mol⁻¹

Pureté : 98 % en masse

Densité : 1,334 à 20°C

Tension de vapeur : 10 mbar à 90°C

Point de fusion: 9,7°C

Point d'ébullition : 225°C à 1013 mbar

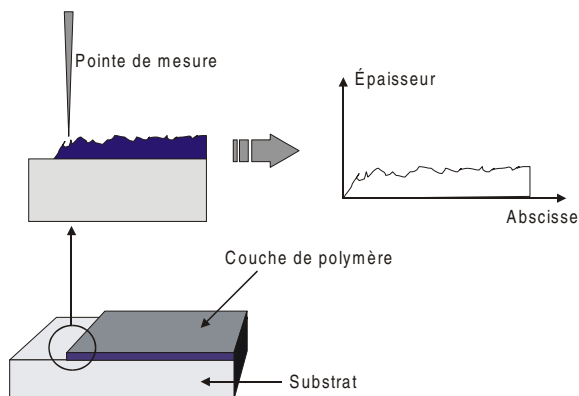
Point flash :104°C

Liquide jaune pâle (odeur désagréable)

toxicité : irritant pour la
peau et les yeux.

Notes sur la profilométrie

Cette technique permet de mesurer l'épaisseur d'un dépôt sur un substrat. Elle permet aussi d'observer le profil du dépôt. Ces mesures sont basées sur un principe mécanique : une pointe de diamant de 5 µm de diamètre est déplacée sur quelques millimètres de la surface du substrat nu vers le film que l'on veut examiner. Ses mouvements horizontaux et verticaux sont enregistrés et donnent le profil de la surface examinée.



BIBLIOGRAPHIE

1. A. LIMA, S. SADKI, C. CHEVROT, BUP **92** n° 802, 465-471, mars 1998.
2. P.C. HIEMENZ, R. RAJAGOPALAN, *Principles of colloid and surface chemistry*, third ed., Marcel Dekker, 360, 1997.
3. N. SAKMECHE, J.-J. AARON, M. FALL, S. AEIYACH, M. JOUINI, J.-C. LACROIX and P.-C. LACAZE, *Chem. Commun.*, 2723, 1996.
4. R. JOHN, M.J. JOHN, G.G. WALLACE and H. ZAHO, in M. Aldissi (Ed.), *Electrochemistry in Colloids and Dispersions*, VCH, New York, 225, 1992.
5. N. SAKMECHE, E.A. BAZZAOUI, M. FALL, S. AEIYACH, M. JOUINI, J.C. LACROIX, J.J. AARON and P.C. LACAZE, *Synth. Met.*, 84, 191, 1997.
6. M.-A. De PAOLI, R.C.D. PERES, S. PANERO, B. SCROSATI, *Electrochimica Acta*, 37(7), 1173, 1992.