

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)  
Structure de Recherche : Laboratoire Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E)  
Discipline : Chimie  
Spécialité : Nanomatériaux

Présentée et soutenue le : **28/12/2018**

Par

**Soukaina FOULAL**

**Synthèse et caractérisation des nanoparticules de conducteurs moléculaires à base de la molécule Tétrathiafulvalène**

## JURY

Abdelaziz SABBAR	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Président
Souad EL HAJJAJI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Directeur de Thèse
Dominique De CARO	PES, Université de Toulouse, INPT	Co-Directeur de Thèse
Larbi LAANAB	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Examineur
Boujemaa JABER	PES, CNRST (UATRS), Rabat	Rapporteur
Lotfi RGHIOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Rapporteur

Année Universitaire : 2018/2019

## DEDICACES

À ma très chère mère Mme Amina

Je ne trouve pas les mots pour traduire tout ce que je ressens envers une mère exceptionnelle dont j'ai la fierté d'être la fille. Tu t'es toujours donné beaucoup de mal pour m'offrir le meilleur de toi-même. Ta noblesse et ta bonté sont sans limites. Je n'ai jamais manqué de rien auprès de toi. Que ce travail soit un hommage aux énormes sacrifices que tu t'es imposé afin d'assurer mon bien être. Puisse ce jour être la récompense de tous tes efforts et l'exaucement de tes prières tant formulés.

À mon cher père M. Maâti

Aucune dédicace ne saurait traduire la profondeur des sentiments d'affection, d'estime et de respect envers un être cher. J'ai vécu dans l'admiration de ta grande personne, tu es pour moi le symbole de l'honnête, de la justice et de la bonté. Puisse ton existence, pleine de droiture, de franchise et de sagesse me servir d'exemple dans l'exercice de ma profession. Ce modeste travail paraît bien dérisoire pour traduire mon amour envers un père merveilleux.

À mes très chers frères Rachid, Hicham, et Yassine

Aucun mot, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, ma considération et l'amour que j'éprouve envers vous. Votre grand cœur et votre conscience du devoir fraternel me serviront d'exemple toute ma vie. Ce travail n'est que le fruit de vos conseils précieux et de vos encouragements. Puisse dieu vous accorde santé, bonheur et longue vie.

À mes très chères sœurs Majdouline et Laila

Que cette dédicace soit l'expression de mon affection et ma reconnaissance de l'aide précieuse que vous m'avez apportée. Que dieu vous protège et vous aide à concrétiser vos espérances.

À mon oncle Fouad.

À Toutes mes tantes : Milouda, Fatna, Saâdia, Rabia, Nadia.

## REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués, pour une partie, au Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux et Environnement, équipe « Physicochimie des matériaux et environnement » de la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat sous la direction du Professeur Souad EL HAJJAJI et, pour une autre partie, dans l'équipe « Molécules et Matériaux » du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse sous l'encadrement du Professeur Dominique De CARO.

En premier lieu, je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, Professeur Souad EL HAJJAJI, pour m'avoir acceptée dans son Laboratoire et pour m'avoir encadrée. Je la remercie également pour m'avoir fait confiance durant ces années. Sa constante disponibilité, ses judicieux conseils, et son soutien permanent ont été déterminants dans l'aboutissement de ce travail. Sa très grande compétence et sa grande rigueur scientifique demeureront pour moi une source importante d'inspiration.

Je tiens également à remercier Monsieur Dominique De CARO, Professeur à la Faculté Paul Sabatier III non seulement pour avoir pris part à co-diriger cette thèse, mais surtout pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour m'avoir initiée à la science des matériaux moléculaires. Je le remercie aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour tous les moyens qui m'a offert pour accomplir ce travail.

Que Monsieur Abdelaziz SABBAR, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance en me faisant le grand honneur de présider ce jury.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Larbi LAANAB, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Rabat pour sa participation valeureuse en tant qu'examineur et membre de jury.

Je remercie profondément Monsieur Lotfi RGHIQUI, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Rabat pour sa contribution en tant que rapporteur et membre de jury. Je le remercie également pour toutes les explications qu'il m'a données concernant la spectroscopie Raman.

Que le professeur de l'enseignement supérieur Boujemaa JABER, rapporteur de cette thèse trouve ici l'expression de ma gratitude.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Mohammed LFERDE, professeur à la faculté des sciences de Rabat et ex-directeur de notre école doctorale pour m'avoir donné l'opportunité de bénéficier de nombreuses formations durant toutes mes années de thèse.

Merci au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique pour la bourse qu'il m'a octroyé ainsi qu'à l'Agence Universitaire de la Francophonie pour toutes les formations.

Que A. BAJDI, I. CHTIOUI, K. JACOBÉ, et C. FAULMANN qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Merci aux amies et doctorantes de laboratoire E. Chaymaa, A. Zahra, B. Imane, R. Mariem, E. Mariem, H. Maryama, D. Dahbya, A. Karima, H. Lina, R. Boutaina, B. Bouchra, E. Laila, H. Charifa et M. Chaymaa. Beaucoup de courage dans la suite de vos travaux pour toutes celles qui sont encore au laboratoire.

## Résumé

Des nanoparticules de trois conducteurs moléculaires, à savoir TTF-TCNQ, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et TTFCl<sub>0,77</sub>, ont été préparées en solution organique en présence d'espèces ioniques ou non ioniques portant un groupe alkyle à longue chaîne, agissant comme agents régulateurs de croissance. La taille, la morphologie et l'état de dispersion des nanoparticules dépendent de la nature de l'agent régulateur de croissance et de la température de réaction. En présence du liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] à -50 °C, les micrographies électroniques montrent que les nano-objets TTF-TCNQ sont fréquemment allongés, tandis que les nanoparticules TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sont agrégées. En présence d'une imine ou une amine à longue chaîne alkyle neutre à température ambiante, les nanoparticules TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sont sphériques et bien dispersées (diamètre moyen <20 nm), tandis que les nanoparticules TTF-TCNQ sont souvent agglomérées (40-90 nm en diamètre). Selon les études thermoanalytiques, les nanoparticules préparées sont stables thermiquement jusqu'à environ 200 °C et leur décomposition est généralement un processus en plusieurs étapes. En présence de dodécylamine, des micrographies électroniques mettent en évidence des nanoparticules TTFCl<sub>0,77</sub> sphériques et relativement bien dispersées présentant un diamètre moyen d'environ 10 nm. Cependant, en présence de N-octylfurfurylimine, un mélange de nanoparticules et de bâtonnets est formé. Les meilleurs résultats sont obtenus en présence de 1-octanamine, N-(2-thiénylméthylène). Des nanoparticules TTFCl<sub>0,77</sub> sphériques, présentant des tailles de 4 à 12 nm, sont observées. Les nanopoudres présentaient une conductivité à température ambiante de 0,01-0,1 S.cm<sup>-1</sup>.

Mots-clés: Nanoparticules, Conducteur moléculaire, Tétrathiafulvalène, Molécules amphiphiles neutres, DMIT, Liquide ionique.

## Abstract

Nanoparticles of three molecule-based conductors, namely TTF-TCNQ, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and TTFCl<sub>0,77</sub>, have been prepared in organic solution in the presence of ionic or nonionic species bearing a long-chain alkyl group, acting as growth-controlling agents. The size, morphology, and state of dispersion of the nanoparticles depended on the nature of the growth-controlling agent and the reaction temperature. In the presence of the ionic liquid [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] at -50 °C, electron micrographs evidence that TTF-TCNQ nano-objects are frequently elongated, whereas TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nanoparticles are aggregated. In the presence of a neutral long-chain alkyl-based imine or amine at room temperature, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nanoparticles are spherical and well dispersed (mean diameter <20 nm), while TTF-TCNQ nanoparticles are agglomerated (40-90 nm in diameter). According to the thermoanalytical investigations, the prepared nanoparticles are stable thermally up to approximately 200 °C, and their decomposition is generally a multi-step process. In the presence of dodecylamine, electron micrographs evidence spherical and relatively well-dispersed TTFCl<sub>0,77</sub> nanoparticles exhibiting a mean diameter of about 10 nm. However, in the presence of N-octylfurfurylimine, a mixture of nanoparticles and sticks is formed. The best results are obtained in the presence of 1-octanamine, N-(2-thienylmethylene). Spherical TTFCl<sub>0,77</sub> nanoparticles exhibiting sizes in the 4–12 nm range are observed. The nanopowders exhibited room temperature conductivity in the range of 0.01-0.1 S.cm<sup>-1</sup>.

Keywords: Nanoparticles, Molecular Conductor, Tetrathiafulvalene, Neutral Amphiphilic Molecules, DMIT, Ionic Liquid.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: Synthèse bibliographique</b> .....	<b>3</b>
<b>I. Introduction aux conducteurs moléculaires</b> .....	<b>4</b>
I.1. Qu'est-ce qu'un conducteur moléculaire ? .....	4
I.2. Théorie de la conduction des matériaux moléculaires .....	4
<b>II. Généralités sur les supraconducteurs moléculaires</b> .....	<b>6</b>
II.1. Qu'est-ce que la supraconductivité? .....	6
II.2. Supraconducteurs quasi-unidimensionnels .....	8
<b>III. Tétrathiafulvalène à l'origine de matériaux (supra)conducteurs moléculaires</b> .....	<b>9</b>
III.1. Tétrathiafulvalène: Structure, propriétés et applications .....	9
III.2. Développement historique des conducteurs moléculaires à base de TTF .....	10
III.3. Conducteur à transfert de charge TTF-TCNQ .....	12
III.4. Sels d'halogénures de tétrathiafulvalène à valence mixte .....	14
III.5. Matériaux supraconducteurs métallo-organiques .....	18
<b>IV. Mise en forme des conducteurs moléculaires</b> .....	<b>21</b>
IV.1. Films minces .....	21
IV.2. Nanofils .....	23
IV.3. Nanoparticules .....	25
<b>V. Conclusion</b> .....	<b>34</b>
<b>CHAPITRE II: Détails expérimentaux et techniques de caractérisation</b> .....	<b>35</b>
<b>I. Réactifs et solvants</b> .....	<b>36</b>
I.1. Réactifs .....	36
I.2. Solvants .....	36
<b>II. Méthodes de synthèses</b> .....	<b>36</b>
II.1. Synthèse de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] .....	36
II.2. Synthèse de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> en présence de <i>N</i> -octylfurfuryl-imine (voie chimique) .....	37
II.3. Synthèse de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> en présence de <i>N</i> -octylfurfuryl-imine (voie électrochimique) .....	37
II.4. Synthèse de TTF-TCNQ en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] .....	38
II.5. Synthèse de TTF-TCNQ en présence des molécules amphiphiles neutres .....	39
II.6. Synthèse de TTFCl <sub>0,77</sub> en présence de structurants neutres .....	41
<b>III. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>42</b>
III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	42
III.2. Spectroscopie Raman .....	43

III.3. Microscopie électronique en transmission (MET) -----	43
III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) -----	45
III.5. Conductivité sur poudre -----	45
III.6. Diffraction des rayons X (DRX) -----	46
III.7. Méthodes d'analyse thermiques couplées avec la spectrométrie de masse -----	47
<b>CHAPITRE III: Synthèse des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> -----</b>	<b>49</b>
<b>I. Introduction-----</b>	<b>50</b>
<b>II. TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence du liquide ionique 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide -----</b>	<b>50</b>
II.1. Microscopie électronique en transmission -----	50
II.2. Caractérisations spectroscopiques-----	52
II.2.1. Spectroscopie infrarouge -----	52
II.2.2. Spectroscopie Raman -----	53
II.3. Conductivité sur poudre-----	55
II.4. Etude thermoanalytique de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -----	55
II.4.1. Analyses thermogravimétrique et calorimétrique différentielle à balayage -----	55
II.4.2. Analyse par spectrométrie de masse -----	57
II.4.3. Conclusion -----	59
<b>III. Synthèse des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de N-octylfurfuryl-imine par voie chimique et électrochimique-----</b>	<b>59</b>
III.1. Microscopie électronique en transmission -----	60
III.2. Caractérisations spectroscopiques-----	61
III.3. Conductivité sur poudre -----	61
<b>IV. Conclusion -----</b>	<b>62</b>
<b>CHAPITRE IV: Synthèse et caractérisation des nano-objets de TTF-TCNQ-----</b>	<b>63</b>
<b>I. Introduction-----</b>	<b>64</b>
<b>II. Synthèse de nano-objets de TTF-TCNQ en présence de [HDMIM][CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N-----</b>	<b>64</b>
II.1. Microscopie électronique en transmission -----	64
II.2. Caractérisations spectroscopiques-----	66
II.2.1. Spectroscopie Infrarouge -----	66
II.2.2. Spectroscopie Raman -----	67
II.3. Conductivité sur poudre-----	69
II.4. Etude thermique de TTF-TCNQ -----	70
II.4.1. Analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle à balayage TG-DTG-DSC-----	70
II.4.2. Analyse par spectrométrie de masse -----	72

<b>III. Etude de la structuration du conducteur moléculaire TTF-TCNQ en présence de molécules amphiphiles</b> -----	<b>74</b>
III.1. Caractérisations microscopiques -----	74
III.2. Caractérisations spectroscopiques-----	79
III.3. Conductivité sur poudre -----	79
<b>IV. Conclusion</b> -----	<b>80</b>
<b><i>CHAPITRE V: Synthèse et caractérisation des nanoparticules de TTFCl<sub>0,77</sub> en présence de structurants neutres</i></b> -----	<b>81</b>
<b>I. Introduction</b> -----	<b>82</b>
<b>II. Etude de la structuration de TTFCl<sub>0,77</sub> en présences d'amines</b> -----	<b>83</b>
II.1. Microscopie électronique en transmission-----	84
II.2. Caractérisation spectroscopiques -----	85
II.2.1. Spectroscopie Infrarouge -----	85
II.2.2. Spectroscopie Raman -----	87
II.3. Diffraction des rayons X-----	88
<b>III. Etude de la structuration de TTFCl<sub>0,77</sub> en présences d'imines</b> -----	<b>89</b>
III.1. Microscopie électronique à transmission -----	90
III.2. Caractérisations spectroscopique-----	93
III.3. Diffraction des rayons X-----	93
<b>IV. Conductivité électrique</b> -----	<b>94</b>
<b>V. Conclusion</b> -----	<b>95</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> -----	<b>96</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> -----	<b>98</b>

## LISTE DES FIGURES

---

Figure I-1: Schéma de transfert de charge entre deux molécules (donneur et accepteur).....	5
Figure I-2: Schéma du phénomène d'oxydation partielle d'une assemblée de molécules.....	6
Figure I-3: Effet Meissner dans un supraconducteur .....	7
Figure I-4: Représentation de l'interaction électron-exciton du modèle de W.A. Little.....	9
Figure I-5: Les trois états d'oxydation du TTF.....	10
Figure I-6: Les états de réduction du TCNQ.....	12
Figure I-7: Structure moléculaire des molécules TTF et TCNQ et structure cristalline schématique du TTF-TCNQ [31].....	13
Figure I-8: (a) la structure cristalline de TTF-TCNQ déterminé par diffraction des rayons X, (b) la relation angulaire entre les molécules TTF et TCNQ [39]. .....	14
Figure I-9: Résumé des phases observées pour les halogénures de TTF, en fonction de $\rho$ (à partir de la référence [43]). .....	15
Figure I-10: Voie de synthèse du complexe stable $[\text{Zn}(\text{dmit})_2][\text{R}_4\text{N}]_2$ .....	18
Figure I-11: Structure moléculaire de tetrathiafulvalène (à gauche) Ni-4,5-dimercapto-1,3-dithiol-2-thione ( $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ) (à droite) .....	19
Figure I-12: Structures tridimensionnelles de la maille du $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (à gauche) et empilements 2D des unités adjacentes de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ montrant les interactions S...S (à droite) [44]. .....	19
Figure I-13: Projection de la structure dans le plan (ac) du $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ [56]. .....	20
Figure I-14: Structure moléculaire de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ .....	22
Figure I-15: Micrographies MEB des dépôts de $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ élaborés à $1.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ (a: $\text{TTF}/\text{Ni} = 3$ ; b: $\text{TTF}/\text{Ni} = 0.75$ ) [68]. .....	23
Figure I-16: Micrographie MEB des nano-fils de $[\text{TTF}][\text{TCNQ}]$ sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation en solution (a) et fagot de nanofils de $[\text{TTF}][\text{TCNQ}]$ observé par TEM (b)[73]. .....	24
Figure I-17: Micrographies MEB des nano-fils sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation dans une solution de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ puis de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ [74]. .....	24
Figure I-18: Structures moléculaires de pérylène et $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ . .....	25
Figure I-19: Structure moléculaire de EDT-TTFVO. ....	25
Figure I-20: Structures moléculaires du cation $\text{BMIM}^+$ (à gauche) et du cation $\text{DMIM}^+$ (à droite). .....	26

Figure I-21: Micrographies électroniques de nanoparticules de [TTF][TCNQ] préparées en présence de [BMIM][BF <sub>4</sub> ] à 25°C [4].	27
Figure I-22: Micrographies MET de nanoparticules de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparées par voie chimique en présence de [BMIM][BF <sub>4</sub> ] à 25°C (à gauche) et à -80°C (à droite) [4].	27
Figure I-23: Micrographie électronique de nanoparticules de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparées par voie électrochimique en présence de [BMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] à 25°C [81].	28
Figure I-24: Micrographies électroniques de (a) TTFCl <sub>0,77</sub> , de (b) TTFBr <sub>0,59</sub> , de (c) BEDT-TTFCl <sub>0,66</sub> et de (d) BEDT-TTFBr <sub>0,5</sub> préparés en présence de sels d'ammoniums quaternaires à longues chaînes alkyles [2] [7].	29
Figure I-25: Micrographies électroniques de (TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> préparées en présence de [(CH <sub>3</sub> )(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> N]ClO <sub>4</sub> (à gauche) et de (TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> préparées en présence de [BMIM][PF <sub>6</sub> ] (à droite) [1].	30
Figure I-26 : Structures moléculaires de (a) polyéthylène glycol et (b) triton X.	30
Figure I-27: Nanoparticules de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparées en présence de PEG 400[7].	31
Figure I-28 : Structure moléculaire de PEDOT	31
Figure I-29: Micrographie électronique de TTFBr stabilisées par PEDOT [5].	31
Figure I-30: Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> stabilisées par l'oléate de méthyle [82].	32
Figure I-31 : Formule moléculaire de la N-octylfurfurylimine	32
Figure I-32: Micrographie MET de nanoparticules de (TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> en présence de N-octylfurfurylimine (5 équivalents) [82].	32
Figure I-33 : Formule moléculaire de la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène).	33
Figure I-34: Micrographie électronique de (BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> préparées en présence de 1-octanamine, N-(2-thiénylméthylène) [8,82].	33
Figure I-35: Nanoparticules de [TTF][TCNQ] en présence d'octylamine (a) [10] image AFM des nanoparticules de TTF-TCNQ obtenues quand TCNQ-OA est réagi avec TTF, TCNQ et N-octylamine (1:1:0.5) (b) [83].	34
Figure I-36: Images MET de nanoparticules de TTF-TCNQ préparées en présence de N-dodécylammonium lactobionate [7].	34
Figure II-1: Schéma d'une cellule d'électrocristallisation à deux compartiments	38
Figure II-2: Schéma de la colonne d'un microscope électronique à transmission	44
Figure II-3: Presse de conductivité	46

Figure III-1: Formule moléculaire de HDMIM <sup>+</sup> . .....	50
Figure III-2: Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (3 équivalents) ((a) 25 °C;(b) -50 °C). .....	52
Figure III-3: Spectre Infrarouge de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] ( 3M eq. à -50° C). .....	53
Figure III-4: Spectre Raman de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] ( 3M eq. à -50° C). .....	54
Figure III-5: Courbe TG-DTG-DSC du conducteur moléculaire TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (rapport molaire 3) à -50 °C. ....	56
Figure III-6: Courbe TG-DTG-DSC du conducteur moléculaire TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (rapport molaire 3) à 25°C.....	56
Figure III-7: Courants d'ion (variation de concentration) de quelques fragments sélectionnés tracés en fonction de la température.....	58
Figure III-8: Spectre de masse des produits volatils émis à 446 °C du conducteur moléculaire TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (rapport molaire 3) à -50 ° C. ....	59
Figure III-9: Micrographie électronique (a) et histogramme de taille (b) de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de N-octylfurfuryl-imine (3 équivalents) par voie chimique.....	60
Figure III-10: Micrographie électronique (a) et histogramme de taille (b) de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> préparé en présence de N-octylfurfuryl-imine (3 équivalents) par voie électrochimique.....	61
Figure IV-1 : Micrographies électroniques de TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] ((a) 25°C, (b) -50°C). .....	66
Figure IV-2: Spectre Infrarouge de TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] ( 3M eq. à -50° C). .....	67
Figure IV-3: Spectre Raman de TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] ( 3M eq. à -50° C).....	69
Figure IV-4: Mode d'empilement dans TTF-TCNQ.....	70
Figure IV-5: Courbes TG-DTG-DSC du conducteur moléculaire TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (3 M eq.) à 25 °C. ....	72
Figure IV-6: Courbes TG-DTG-DSC du conducteur moléculaire TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (3 M eq.) à -50 °C.....	72
Figure IV-7: Courants d'ion (variation de la concentration) de quelques fragments sélectionnés tracé en fonction de température.....	73

Figure IV-8: Spectre de masse des produits volatils émis à 236°C du conducteur moléculaire TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (rapport molaire 3) à -50 °C. ...	74
Figure IV-9 : Micrographie MET de TTF-TCNQ préparé en présence de 3 M éq. de N-octylfurfurylimine vs TTF à gauche et image AFM de TTF-TCNQ préparé en présence de 6 M éq. de N-octylfurfurylimine vs TTF à droite. ....	77
Figure IV-10 : Les images MEB de TTF-TCNQ préparées en présence de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène): a) 1M eq. vs TCNQ à 25 °C, b) 3 M eq. vs TCNQ à 25 °C, c) 1M eq. vs TTF à -15 °C. ....	78
Figure IV-11 : Micrographies MEB de nanoparticules de TTF-TCNQ formées à l'aide de N,N-diméthyl-octylamine : a) 1M eq. vs TCNQ; b) 2 M eq. vs TCNQ ; c) 4 M eq. vs TCNQ ; d) 1M eq. vs TTF; e) 2M eq. vs TTF; f) 4M eq. vs TTF.(barre d'échelle = 1 µm) .....	79
Figure V-1: Nanoparticules de TTFCl <sub>0,77</sub> préparées en présence de [(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub> N]Cl [2] .....	82
Figure V-2: Micrographie électronique et histogramme des tailles pour TTFCl <sub>0,77</sub> préparé en présence de dodécylamine (3 éq./TTF). ....	85
Figure V-3: Spectre infrarouge de l'échantillon SF-AB25 .....	86
Figure V-4: Spectre de Raman de l'échantillon SF-AB08.....	88
Figure V-5: Diagramme de rayons X de l'échantillon SF-AB08 et de la référence SM9 [2]..	89
Figure V-6: Formules moléculaires de la N-octylfurfurylimine (à gauche) et de la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (à droite).....	89
Figure V-7 : Micrographies électroniques pour TTFCl <sub>0,77</sub> préparé en présence de N-octylfurfurylimine , a) 1 éq./TTF, b) 10 éq./TTF; c) 3 éq./TTF.....	92
Figure V-8 : Histogramme des tailles pour TTFCl <sub>0,77</sub> préparé en présence de N-octylfurfurylimine (3 éq./TTF).....	92
Figure V-9: Micrographies électroniques et histogramme des tailles pour TTFCl <sub>0,77</sub> préparé en présence de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (1 éq./TTF en haut ; 3 éq./TTF en bas) .....	93
Figure V-10: Diagrammes de rayons X des nanoparticules de TTFCl <sub>0,77</sub> préparées en présence de (a) 1-octanamine,N-(2-thiénylméthylène) ( 3 équivalents), (b) [(CH <sub>3</sub> )(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> N]Cl (SM09) [9].....	94

## **LISTE DES TABLEAUX**

---

Tableau I-1: Données de mailles pour les halogénures de TTF*[43].	16
Tableau I- 2: Préparation des sels de TTF à valence mixte par électrocristallisation: [TTF] <sub>o</sub> et [X] <sub>o</sub> sont respectivement les concentrations initiales de TTF et X <sup>-</sup> ; ES est l'électrolyte support; i le courant appliqué; E la tension appliquée, PTEA perchlorate de tétraéthylammonium [49].	17
Tableau I-3: Les supraconducteurs au complexe M(dmit) <sub>2</sub>	19
Tableau II-1: Conditions expérimentales de la synthèse de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N].	37
Tableau II-2: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF-TCNQ. A : TTF+[HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N], B : TCNQ	39
Tableau II- 3 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-octylfurfurylimine. A: TTF+N-octylfurfurylimine, B: TCNQ	40
Tableau II- 4 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène). A : TTF, B : TCNQ	40
Tableau II- 5 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N,Ndiméthyl-octylamine. A : TTF, B : TCNQ	41
Tableau II-6: Conditions expérimentales pour la synthèse de TTFCl <sub>0,77</sub> en présence d'une amine	42
Tableau II-7: Conditions expérimentales pour la synthèse de TTFCl <sub>0,77</sub> en présence d'une imine	42
Tableau III-1: Conditions expérimentales de la synthèse de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] et morphologies observées par MET.	51
Tableau III- 2 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique du TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .	57
Tableau IV-1: Conditions expérimentales de la synthèse de TTF-TCNQ en présence de [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] et morphologies observées par MET. A : TTF+[HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N], B : TCNQ	65
Tableau IV-2: Fréquences IR de TTF·TCNQ nanoparticulaire (F = forte, m = moyenne, f = faible, tf = très faible, ép = épaulement)	67
Tableau IV-3: Fréquences Raman de TTF-TCNQ nanoparticulaire.	69

Tableau IV-4: Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-octylfurfurylimine et morphologies observées. A: TTF+N-octylfurfurylimine, B: TCNQ.....	75
Tableau IV-5 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) et morphologies observées. A : TTF, B : TCNQ .....	75
Tableau IV-6 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N,Ndiméthyl-octylamine et morphologies observées. A : TTF, B : TCNQ .....	76
Tableau V-1: Conditions expérimentales pour la synthèse électrochimique de TTFCl <sub>0,77</sub> en présence d'amines (l'électrolyte support est [(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N]Cl). .....	83
Tableau V-2: Résultats de l'analyse MET des échantillons préparés en présence d'amines...	84
Tableau V-3: Attributions des signaux infrarouge de SF-AB25 .....	86
Tableau V-4: Conditions expérimentales pour la synthèse électrochimique de TTFCl <sub>0,77</sub> en présence d'imines (l'électrolyte support est [(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N]Cl).....	90
Tableau V-5: Résultats de l'analyse MET des échantillons préparés en présence d'imines ...	91

## PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABREVIATIONS

TTF: Tétrathiafulvalène

TCNQ: Tétracyanoquinodiméthane

Dmit: Dimercapto-1,3-dithiole-2-thione

[HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]: 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

BEDT-TTF: Biséthylènedithiotétrathiafulvalène

TMTSF: Tétraméthyltétrasélénafulvalène

THF: Tétrahydrofurane

MET: Microscopie électronique en transmission

ATG: Analyse thermogravimétrique

DTG: Dérivée de la variation de masse

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage

DRX: Diffraction des rayons X

IR: Infrarouge

D, A: Donneur, Accepteur

$\rho$ : Taux de transfert de charge

$\sigma$ : Conductivité électrique

K: Kelvin

$\Omega$ : Ohm

S: Siemens

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis des dizaines d'années, le secteur de l'électronique connaît une forte mutation au gré de l'apparition de nouveaux matériaux conducteurs d'électricité. Issus de recherches intensives, les conducteurs moléculaires peuvent être intégrés dans des dispositifs de micro ou nanoélectroniques. Ces matériaux semblent s'imposer comme une alternative digne d'intérêt aux matériaux conventionnels, en raison de leur synthèse relativement aisée, leur faible densité ainsi que leurs propriétés physiques originales. Cependant, leur intégration dans ces dispositifs nécessite leur mise en forme ou leur obtention sous forme de nano-poudre susceptible d'être dispersée dans des solvants organiques courants.

La synthèse par voie chimique ou électrochimique de poudres contenant des nanoparticules sphériques des conducteurs moléculaires a déjà fait l'objet de nombreuses études [1–8]. La stratégie de synthèse de ces matériaux sous forme de nanoparticules repose sur l'ajout dans le milieu réactionnel d'un agent régulateur de croissance. Ce dernier peut être un polymère, une molécule amphiphile, un liquide ionique ou une paire d'ion. Cependant, dans certains cas, et notamment pour les systèmes TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, TTF-TCNQ, TTFCl<sub>0,77</sub>, connus par leurs propriétés physiques attrayantes, les nanoparticules obtenues ne présentent pas toujours une taille, une morphologie ou un état de dispersion bien contrôlés. En effet, les nanoparticules des conducteurs moléculaires TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et TTF-TCNQ formées en présence des liquides ioniques à base du cation butylméthylimidazolium ont été dotées d'un diamètre moyen relativement large ou elles ont été mélangées avec des microstructures allongées [3,4,9]. En outre, les poudres de TTF-TCNQ obtenues suite à l'ajout de la molécule amphiphile neutre octylamine au milieu réactionnel ont été caractérisées par une conductivité très faible ( $<10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>), du fait d'une couche d'octylamine adsorbée à la surface des particules [10]. Par ailleurs, les nanoparticules du conducteur moléculaire TTFCl<sub>0,77</sub> synthétisées grâce à l'utilisation du sel d'ammonium quaternaire à longue chaîne alkyle [(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>N]Cl ont présenté une distribution de taille inhomogène [2].

Dans le but de préparer des nanoparticules sphériques et bien dispersées ayant une taille moyenne inférieure à 15 nm, un sel d'imidazolium à longue chaîne d'alkyl a été proposé dans cette étude. De plus, au vu de leur faible coût et de leur capacité à contraindre la taille des conducteurs moléculaires à base de la brique TMTSF ou BEDT-TTF sous formes de nanoparticules sphériques et bien dispersées, des molécules amphiphiles neutres ont été

utilisées dans ce travail comme agents régulateurs de croissance pour les trois systèmes précités TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, TTF-TCNQ, TTFCl<sub>0,77</sub>.

Ce manuscrit est une présentation des résultats obtenus concernant l'étude de la nanostructuration et la caractérisation des systèmes TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, TTF-TCNQ, TTFCl<sub>0,77</sub> en présence d'un liquide ionique ou des molécules amphiphiles neutres de longue chaîne d'alkyl ([HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], *N*-octylfurfuryl-imine, *N*-1-octanamine *N*-(2-thiénylméthylène), octylamine, dodécylamine,). Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente de façon introductive quelques notions théoriques concernant la conductivité et la supraconductivité des matériaux moléculaires. Ensuite, une description des matériaux choisis est exposée. Puis, l'intérêt de la mise en forme des matériaux moléculaires et les différents travaux effectués en vue de les obtenir sous forme de films minces, nanofils et nanoparticules sont détaillés.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des conditions de synthèses menées et les différentes techniques de caractérisations utilisées.

Le troisième chapitre couvre la caractérisation par microscopie électronique en transmission des nanoparticules élaborées par voie chimique ou électrochimiques du conducteurs organométallique TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, dont la synthèse se fait en présence soit du liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] ou de la molécule amphiphile *N*-octylfurfurylimine. Les résultats d'analyse des nanopoudres obtenues par la spectroscopie IR et Raman ainsi que l'étude thermiques et électriques sont également détaillés dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre traite les caractérisations microscopiques des nanoparticules de TTF-TCNQ obtenues en présence du liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] ou de molécules amphiphiles, y compris *N*-octylfurfuryl-imine, *N*-1-octanamine *N*-(2-thiénylméthylène), *N,N*-diméthyl-octylamine. Les résultats issus des analyses spectroscopiques, thermiques et électriques sont également évoqués.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation (microscopique, spectroscopique et diffractométrique) des nanoparticules de TTFCl<sub>0,77</sub> formées en présence des molécules amphiphiles à longue chaîne alkyl d'amine ou d'imines. Leurs propriétés électriques sont également évaluées.

## CHAPITRE I: *Synthèse bibliographique*

## **I. Introduction aux conducteurs moléculaires**

### **I.1. Qu'est-ce qu'un conducteur moléculaire ?**

Le transport du courant électrique a été longtemps considéré comme l'apanage des métaux puisque dans les molécules organiques, les électrons impliqués dans les liaisons confèrent un caractère isolant. Cependant, la découverte en 1954 du caractère conducteur du bromure de pérylène ( $\sigma_{TA} = 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [11] a profondément bouleversé cette vision des choses, et depuis, l'élaboration et l'étude des conducteurs moléculaires occupent une position importante au sein des sciences moléculaires, notamment après la suggestion de Little que l'arrangement des chaînes conductrices en forme de blocs dans une direction donnée pourrait faire apparaître la supraconductivité dans ces matériaux [12]. À ce jour, un grand nombre de molécules, en particulier le tétrathiafulvalène, a conduit à l'obtention des matériaux conducteurs et, dans certains cas, des supraconducteurs.

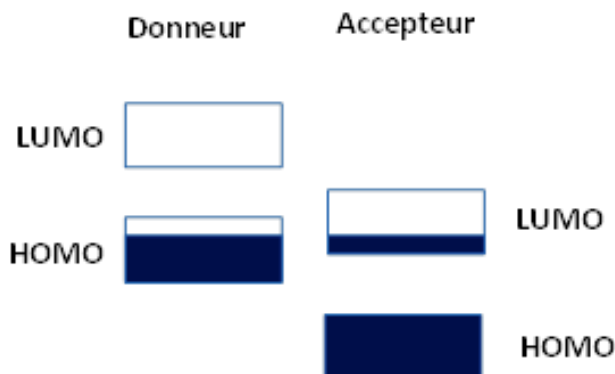
Généralement, les conducteurs moléculaires sont des matériaux cristallins formés uniquement de molécules ou de molécules et d'ions (organiques ou inorganiques). Ils sont construits en forme de blocs de chaînes moléculaires dont les orbitales moléculaires  $\pi$  présentent un excellent recouvrement intermoléculaire dans tout le cristal permettant ainsi la délocalisation des électrons. La modification d'une des molécules constitutives (substitution d'atomes, ajout de groupements fonctionnels,...) conduit à une structure et à des propriétés (optiques, conductrices, magnétiques) très variées et radicalement différentes du solide moléculaire.

Ces matériaux peuvent être rangés en deux grandes familles; les complexes de transfert de charge (CTC) et les sels de cations radicaux (SCR). Les CTC sont généralement obtenus par interaction en solution entre un donneur d'électrons D et un accepteur A, tandis que les SCR sont obtenus soit par voie chimique par action d'un oxydant, soit par électrocrystallisation.

### **I.2. Théorie de la conduction des matériaux moléculaires**

Dans les métaux organiques, le modèle théorique des processus impliqués dans les propriétés conductrices est connu sous le nom de théorie des bandes. L'obtention d'un métal moléculaire nécessite la création d'une bande externe partiellement occupée. Ceci peut être réalisé au travers de deux mécanismes [13]:

1. Par transfert de charge partiel d'une molécule, appelée donneur, vers une autre molécule, dite accepteur (Figure I-1). La bande de valence initialement pleine du donneur se vide partiellement au profit de l'accepteur dont la bande de conduction (initialement vide) se remplit partiellement. Ce sont les dérivés dits à transfert de charge.

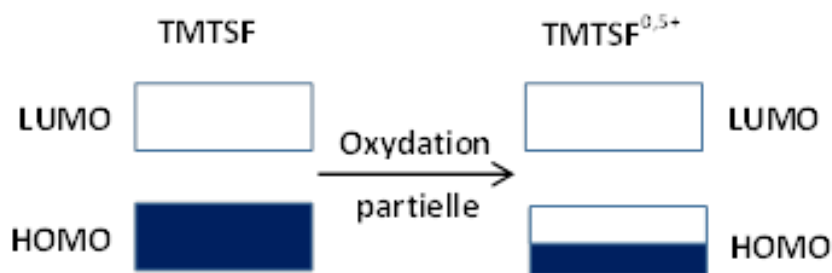


**Figure I-1: Schéma de transfert de charge entre deux molécules (donneur et accepteur).**

Selon la valeur du taux de transfert de charge, trois situations électroniques différentes peuvent être distinguées (D désigne le donneur et A l'accepteur) :

- **Transfert de charge nul ( $\rho = 0$ )** : le complexe moléculaire est non ionisé ( $D^0A^0$ ) et par conséquent isolant.
- **Transfert de charge complet ( $\rho = 1$ )** : le complexe moléculaire est totalement ionisé ( $D^+A^-$ ). La délocalisation électronique implique le passage par des états doublements chargés défavorables, ces répulsions coulombiennes inhibent ce transfert électronique et génèrent un complexe semi-conducteur ou isolant.
- **Transfert de charge partiel ( $0 < \rho < 1$ )** : le complexe moléculaire contient deux entités partiellement ionisées  $D^{\rho+}A^{\rho-}$ . Les répulsions coulombiennes se trouvent ainsi limitées et la délocalisation électronique s'effectue aisément et, par conséquent, le complexe obtenu est un conducteur. Le taux de transfert de charge ( $\rho$ ) peut être déterminé par diverses méthodes, spectroscopiques (IR, Raman) ou bien structurales (méthodes des longueurs de liaisons, diffusion diffuse des rayons X ou des neutrons). Les systèmes [TTF][TCNQ] et [TTF][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (dmit<sup>2-</sup>: 1,3-dithiole-2-thione-4,5- dithiolate) sont deux exemples de conducteurs métalliques à transfert de charge. Dans le premier, le taux de transfert de charge déterminé par exemple par la position de la bande de vibration de valence  $\nu_{CN}$  du TCNQ, est de 0,59. En tenant compte des charges partielles, la formule de ce composé est donc [TTF<sup>0,59+</sup>][TCNQ<sup>0,59-</sup>]. Dans le second, des calculs de structure de bandes associés à des études de diffusion diffuse des rayons X, ont permis d'établir la formule (TTF<sup>0,8+</sup>)[Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>0,4-</sup>]<sub>2</sub>.

2. Par oxydation partielle : une fraction des électrons est enlevée des niveaux de plus grande énergie d'une molécule riche en électron  $\pi$ . Ceci mène à la formation des systèmes à état d'oxydation fractionnaire, tels que les sels de Bechgaard. En effet, dans  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  par exemple, l'anion  $\text{PF}_6^-$  étant monovalent, chaque entité TMTSF est alors formellement chargée 0,5+ (Figure I-2). Ces composés sont également appelés à valence mixte. En effet, dans  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , nous venons de dire que la charge formelle de TMTSF est 0,5+. Cependant, dans la réalité, un des deux TMTSF est chargé +1 et l'autre est neutre. Or, ces deux entités s'échangent de façon continue un électron, d'où la dénomination de valence mixte. Dans ces composés, la conductivité n'est assurée que le long des empilements des molécules riches en électrons  $\pi$ . Le contre ion, le plus souvent un anion inorganique, assure simplement la neutralité électrique du sel. Cependant, comme les contre ions se placent entre les colonnes de molécules riches en électrons  $\pi$ , ils peuvent, du fait de leur volume et de leur géométrie, influencer la régularité de ces empilements et, de ce fait, modifier les propriétés de conduction du matériau final.



**Figure I-2: Schéma du phénomène d'oxydation partielle d'une assemblée de molécules.**

De façon générale, les conducteurs à valence mixte peuvent s'écrire  $D_nX_m$  où D désigne une molécule riche en électrons  $\pi$  qui est un bon donneur d'électrons (généralement de la famille des TTF) et X un anion inorganique. Si la stœchiométrie est telle que  $n > m$ , le matériau est conducteur. C'est le cas du sel à valence mixte  $\text{TTFCl}_{0,77}$  et de bien d'autres sels qui possèdent la stœchiométrie  $D_2X$ , comme  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  dont nous avons déjà parlé. Par contre, le sel  $\text{TTFX}$  (pour lequel  $n = m = 1$ ), assimilable à un composé ionique à charges entières ( $\text{TTF}^+$ ,  $\text{X}^-$ ) et dont le donneur est totalement oxydé, sont des isolants.

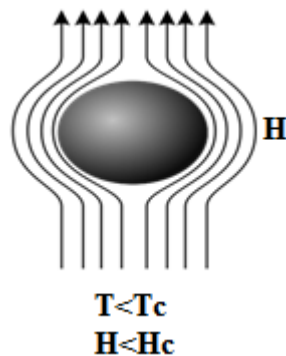
## II. Généralités sur les supraconducteurs moléculaires

### II.1. Qu'est-ce que la supraconductivité?

La supraconductivité est une propriété de la matière découverte en 1911 par Heike Kamerlingh Onnes (prix Nobel de physique en 1913), caractérisée par l'absence de résistance

électrique. En dessous d'une certaine température  $T_c$ , dite critique, la résistance de certains matériaux disparaît brutalement.

Au cours de la série d'expériences réalisés à la suite de cette découverte, Kamerlingh Onnes étudie l'effet d'un champ magnétique sur l'état supraconducteur. Lorsque le champ magnétique atteint une valeur supérieure à la valeur  $H_c$  (T) dite critique, il détruit brutalement l'état supraconducteur, et le système repasse dans son état résistif. En revanche, tant que le champ magnétique appliqué est inférieur à  $H_c$  (T), le supraconducteur repousse totalement le champ magnétique, créant l'effet dit Meissner-Ochsenfel, qui donne lieu à la lévitation magnétique d'un supraconducteur au-dessous d'un aimant [14] (Figure I-3).



**Figure I-3: Effet Meissner dans un supraconducteur**

Une théorie microscopique (BCS) [15] a été émise en 1957 par John Bardeen, Leon N. Cooper et John Schrieffer (tous trois prix Nobel de physique en 1972) pour expliquer la supraconductivité : « Les électrons, dans certains matériaux, et en dessous d'une température critique se condensent dans un état quantique tel qu'ils peuvent se déplacer ensemble collectivement et de façon cohérente ».

Il était déjà connu que l'énergie des niveaux de vibrations du réseau cristallin diminuait avec la température favorisant la circulation des électrons mais ne permettait pas de comprendre l'apparition de la supraconductivité. La théorie BCS propose une explication. Le passage d'un électron (charge négative) à travers le réseau cristallin (charge positive) le déforme. Cette déformation induit l'émission de phonons. Ces phonons exercent des forces sur les électrons, qui en compensant les forces de répulsion, et permettent l'apparition de paires d'électrons (paires de Cooper). Ces paires se déplacent alors dans le réseau de façon ordonnée et cohérente sans rencontrer de résistance au sein du supraconducteur. Cette interaction entre le réseau et les électrons place le conducteur dans un état d'énergie plus faible.

En 1962, les premiers fils supraconducteurs (un alliage de niobium-titane) sont commercialisés par Westinghouse. La même année, Brian Josephson prévoit théoriquement qu'un courant peut circuler à travers un isolant mince séparant deux supraconducteurs [16]; ce phénomène qui porte son nom, l'effet Josephson, lui permettait d'avoir le prix Nobel en 1973.

En 1986, Johannes Bednorz et Karl Müller ont découvert une supraconductivité à une température de 35 K dans des matériaux de structure pérovskite de cuivre à base de lanthane [17] (Prix Nobel de physique, 1987).

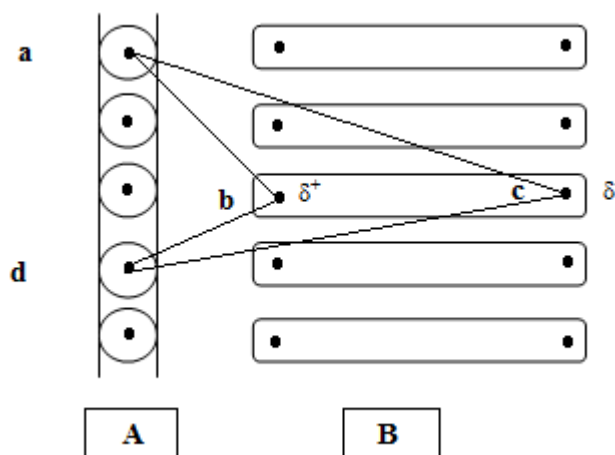
Très rapidement en remplaçant le lanthane par de l'yttrium, c'est-à-dire en produisant de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , la température critique est montée à 92 K [18], dépassant la température de l'azote liquide qui est de 77 K. Beaucoup de cuprates supraconducteurs ont été produits par la suite et les mécanismes de cette supraconductivité sont encore à découvrir. Malheureusement, ces matériaux sont des céramiques et ne peuvent être travaillés aisément. De plus, ils perdent facilement leur supraconductivité à fort champ et donc les applications se font attendre. Les recherches se poursuivent pour diminuer la sensibilité aux champs et pour augmenter la température critique.

### II.2. Supraconducteurs quasi-unidimensionnels

Les tentatives de synthèse de supraconducteurs organiques unidimensionnels trouvent leur origine dans une suggestion de W.A Little pour l'obtention de supraconducteurs à haute température critique [12]. Il proposa que des chaînes de polymères organiques conductrices le long desquelles seraient attachés des complexes hautement polarisables pourraient être supraconductrices à des températures supérieures à celle de l'ambiante. Little, en s'inspirant de la théorie BCS, suggéra que la supraconduction dans ces matériaux se fait par un mécanisme appelé mécanisme d'excitation (excitation électronique intramoléculaire ou intra-atomique) dans lesquels des excitons jouent le rôle de phonons.

La structure monodimensionnelle d'un supraconducteur organique dans lequel Little définit l'excitation excitonique [19] peut être schématisé dans la Figure I-4. La colonne A est une arête conductrice. La colonne B est une série de molécules polarisables. Si on considère un électron dans la colonne A, en **a**, sa charge induit une polarisation des chaînes B (pour une seule molécule, en **b** et **c**, les charges respectives sont  $\delta^+$  et  $\delta^-$ ). Cette polarisation crée une force d'attraction coulombienne sur un autre électron situé en **d** et provoque la vibration de l'entité polarisable, définissant l'interaction électron-exciton. Ce modèle permettra d'étudier le composé conducteur  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot \text{H}_2\text{O}$  synthétisé par W. Knop en 1842 [20,21]. Dans

ce composé, l'arête conductrice est définie par l'empilement des atomes de platine ; les entités polarisables sont les groupes CN.



**Figure I-4: Représentation de l'interaction électron-exciton du modèle de W.A. Little**

Bien que ce type de polymère imaginé par Little n'ait pas encore synthétisé, cette proposition a eu un impact très important sur le domaine de recherche des conducteurs et supraconducteurs moléculaires.

### III. Tétrathiafulvalène à l'origine de matériaux (supra)conducteurs moléculaires

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé organique remarquable de par la simplicité de sa structure et la diversité de ses applications. Depuis près d'une quarantaine d'années, ce donneur d'électrons- $\pi$  a stimulé la recherche autour de matériaux cristallins conducteurs voire supraconducteurs [22].

#### III.1. Tétrathiafulvalène: Structure, propriétés et applications

Le tétrathiafulvalène, généralement abrégé en TTF, est une molécule constituée de deux hétérocycles 1,3-dithiols. Son intérêt principal réside dans son pouvoir donneur d'électron (Figure I-5). Les deux états  $TTF^+$  et  $TTF^{2+}$  obtenus suite à une oxydation du TTF sont stables grâce à la présence de 1 ou 2 sextets aromatiques, au demeurant absents dans le TTF neutre.



[4,5] démontrent qu'en associant le donneur TTF avec un accepteur TCNQ on formait un complexe à transfert de charge cristallin présentant un comportement métallique avec une conductivité électrique  $\sigma = 600 \text{ S. cm}^{-1}$  à température ambiante [36], cette conductivité augmente jusqu'à  $\sigma_{\text{max}} > 10^6 \text{ S. cm}^{-1}$  lorsque la température diminue à 58 K, ce qui est comparable à la conductivité du cuivre à température ambiante  $6 \cdot 10^5 \text{ S. cm}^{-1}$  [37]. Cependant, comme l'avait prédit Peierls pour les conducteurs mono- ou quasi monodimensionnels, une transition métal-isolant est observée à plus basses températures [38]. Ce comportement est en général associé à une distorsion du réseau cristallin menant à la formation de dimères de TTF d'une part, et de TCNQ, d'autre part [22].

Depuis, d'innombrables travaux ont été consacrés à la préparation de matériaux de plus grande dimensionnalité permettant d'éviter cette transition [22]. Les efforts ont essentiellement porté sur des modifications structurales du motif de base TTF à travers trois grandes tendances:

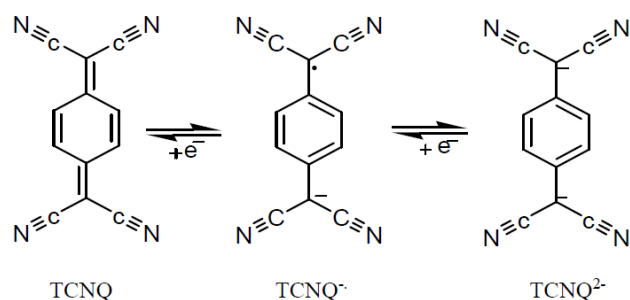
1. Utilisation de chalcogènes à orbitales plus diffuses ; la présence de chalcogènes plus volumineux que le soufre (sélénium, tellure) dans le cœur fulvalène ou à sa périphérie améliore les contacts interchaînes entre donneurs et permet, une fois encore, l'accès à des matériaux de plus grande dimensionnalité. Cette méthode s'est soldée par la découverte des premiers supraconducteurs moléculaires, à base de tétraméthylsélénafulvalène, par le groupe franco-danois de Jérôme et Bechgaard au début des années 1980 [39].
2. Substitution des quatre atomes d'hydrogène du TTF par des substituants riches en chalcogènes dans le même but, ce qui s'est traduit par l'obtention des sels franchement 2D, notamment ceux dérivant du fameux bis(éthylène-dithio) tétrathiafulvalène [40] (BEDT-TTF) dont l'un détient le record actuel de température critique de supraconductivité dans cette série,  $T_c = 12 \text{ K}$ .
3. Remplacement de la double liaison centrale du TTF par des systèmes conjugués plus étendus. Cette approche vise à la fois :
  - Une meilleure stabilisation des états oxydés,
  - Une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques,
  - Une dimensionnalité accrue des matériaux par multiplications liantes  $\pi$  et le renforcement des contacts inter- et intrachaînes par diminution des répulsions coulombiennes grâce à des densités de charge atténués.

Ces premiers résultats furent à l'origine de nombreuses recherches visant à trouver de nouveaux partenaires pour oxyder le donneur. Cependant, l'oxydation chimique reste une voie

limitée pour la formation de matériaux conducteurs car seul un petit nombre d'oxydants peuvent ensuite s'associer au TTF<sup>+</sup> pour former des sels cristallins. Une avancée majeure dans ce domaine a été le développement de l'électrocristallisation, qui consiste en l'oxydation électrochimique du donneur qui cocrystallise à l'électrode avec l'anion désiré, présent en solution. Elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de qualité suffisante pour les différentes mesures physiques et physico-chimiques (structure cristalline, conductivité, magnétisme...). Cette méthode est de loin la plus utilisée [41] puisqu'elle offre le choix parmi la vaste bibliothèque d'anions disponibles [42]. Le rôle du contre-ion a notamment été largement étudié avec divers dérivés de tétrachalcogénofulvalène [43,44]. Selon leur charge, leur forme [45], leur éventuelle chiralité [46] et leurs possibles propriétés magnétiques [47], les anions associés ont en effet un rôle crucial dans l'empilement des radicaux-cations et influencent par conséquent les propriétés conductrices de ces matériaux [22].

### III.3. Conducteur à transfert de charge TTF-TCNQ

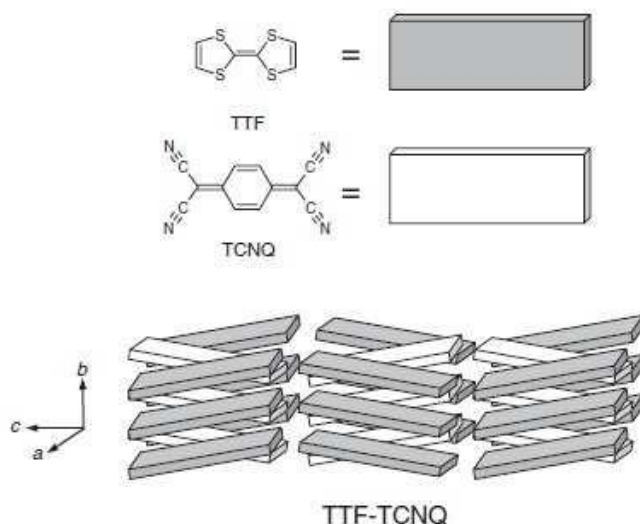
L'accepteur qui a historiquement montré la meilleure compatibilité avec les propriétés rédox du TTF est sans conteste le 7, 7, 8, 8 - tétracyano-p-quinodiméthane [48] ou plus simplement tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). TCNQ est une molécule planaire, diamagnétique et électriquement neutre. Elle est plus apte à recevoir un électron qu'à en donner [49]. Elle se réduit facilement en radical anion (TCNQ<sup>•-</sup>) puis en dianion (TCNQ<sup>2-</sup>) (Figure I-6).



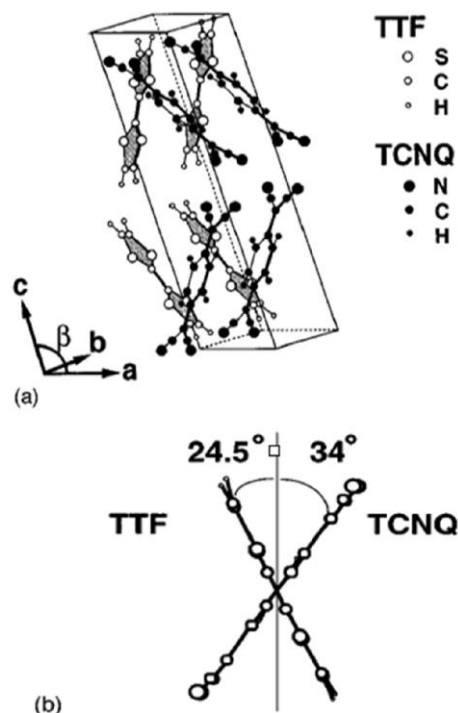
**Figure I-6: Les états de réduction du TCNQ.**

Les molécules TTF et TCNQ forment le complexe à transfert de charge tétrathiafulvalènetétracyanoquinodiméthane ou TTF-TCNQ. Le transfert de charge du donneur TTF vers l'accepteur TCNQ est favorisé par la grande stabilité des formes chargées des deux espèces (caractère aromatique).

Le TTF-TCNQ est un complexe cristallisé dans le système monoclinique, sa maille élémentaire appartient au groupe d'espace  $P21/c$ , avec les paramètres de maille suivant  $a = 1.2298$  nm,  $b = 0.3819$  nm,  $c = 1.8468$  nm et  $\beta = 104.46^\circ$  [50]. En cristallisant, les molécules de TTF et TCNQ forment des empilements distincts (Figure I-7) le long de l'axe cristallographique  $b$  [50,51]. Les molécules planes TTF et TCNQ forment un angle de  $58.5^\circ$  l'une par rapport à l'autre. Ils sont dirigés à l'opposé de  $24,5^\circ$  et  $34,0^\circ$ , respectivement (Figure I-8) [50]. Les orbitales moléculaires  $\pi$  perpendiculaires au plan des molécules externes partiellement remplies se recouvrent formant une bande d'énergie. Ces bandes partiellement remplies peuvent engendrer par la suite un comportement métallique. Malgré le fait que TTF-TCNQ forme un cristal 3D, c'est un conducteur quasi-1D. Ceci est dû au fait que, les orbitales dans la direction de l'empilement de chaînes interagissent fortement et très peu dans les directions transverses [49].



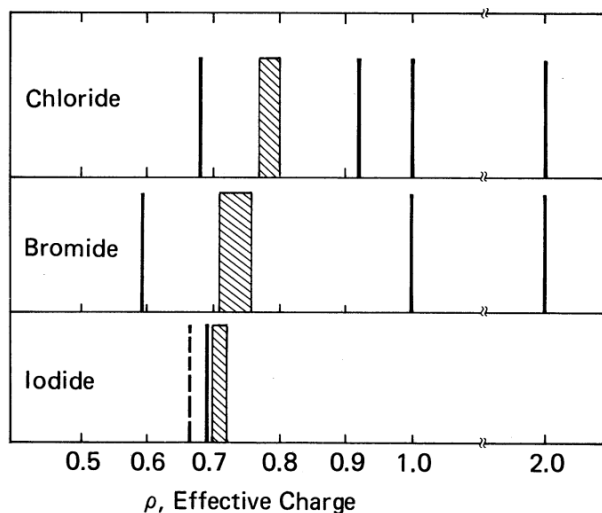
**Figure I-7: Structure moléculaire des molécules TTF et TCNQ et structure cristalline schématique du TTF-TCNQ [31].**



**Figure I-8: (a) la structure cristalline de TTF-TCNQ déterminé par diffraction des rayons X, (b) la relation angulaire entre les molécules TTF et TCNQ [50].**

#### III.4. Sels d'halogénures de tétrathiafulvalène à valence mixte

Les sels d'halogénures de TTF représentent une classe extrêmement intéressante et importante de matériaux organiques à valence mixtes, tant du point de vue chimique que cristallographique [52,53]. Le TTF réagit avec les halogènes [54] pour donner des sels ayant des rapports anion: TTF de 2: 1 ((TTF)<sub>2</sub>X) et 1: 1 ((TTF)X) ainsi que diverses phases dans lesquelles le rapport anion: TTF est inférieur à un (TTF)X <sub>$\rho$</sub>  ( $\rho < 1$ ). Les phases formées par les sels d'halogénure sont résumées dans la Figure I-9 [54].



**Figure I-9: Résumé des phases observées pour les halogénures de TTF, en fonction de  $\rho$  (à partir de la référence [54]).**

Les composés d'halogénure de TTF les plus intéressants sont ceux avec  $\rho < 1$ , car ceux-ci sont fortement conducteurs d'électricité ( $\sigma \approx 100-500 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et présentent nécessairement des sites TTF de valence mixte. Or, les sels totalement ionisés d'halogénures de TTF tels que (TTF)Br et (TTF)Cl sont essentiellement isolants. Selon Scott et al [54] la conductivité relativement élevée ( $\sigma \sim 0,25 \text{ S.cm}^{-1}$ ), initialement rapportée par Wudl [55] pour (TTF)Cl, provient des échantillons impurs et contaminés par des phases à valence mixte de ce système montrées sur la Figure I-9. Ces derniers composés sont classés en phases de sous-réseaux d'halogénures ordonnés et désordonnés, où l'on trouve  $0,7 < \rho$  (ordonné)  $< 0,8$  et  $\rho$  (désordonné)  $< 0,7$  (Tableau I-1).

Tableau I-1: Données de mailles pour les halogénures de TTF\*[54].

	Chlorides	Bromides	Iodides
Dication salts	(TTF)Cl <sub>2</sub> a = 13.56 c = 10.10 N = 8; I4 <sub>1</sub> /acd	(TTF)Br <sub>2</sub> a = 13.78 c = 10.56 N = 8; I4 <sub>1</sub> /acd	Not obsd
Monocation salts	(TTF)Cl a = 11.073 b = 11.218 c = 13.95 N = 8; PbCa	(TTF)Br a = 11.242 b = 11.366 c = 14.143 N = 8; PbCa	Not obsd
Ordered mixed valence salts	(TTF)Cl <sub>0.77</sub> a = 10.77 b = 3.56 c = 22.10	(TTF)Br <sub>0.76</sub> sublattice: TTF      Br a = 15.617    17.368 b = 15.627    15.623 c = 3.572    4.538 β = 91.23°    116.01°	(TTF)I <sub>0.72</sub> sublattice: TTF      I a = 15.988    8.19 b = 16.114    16.11 c = 3.558    4.871 90.96°    102.82°
Disordered mixed valence salts	(TTF)Cl <sub>0.68 ± 0.02</sub> a = 11.12 c = 3.595 Å	(TTF)Br <sub>0.59 ± 0.02</sub> a = 11.05 c = 3.562	(TTF)I <sub>0.69 ± 0.02</sub> a = 11.34 c = 3.77

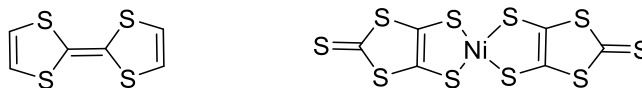
\*En Å, écart-type maximum ±0.0596. N = nombre de motifs/maille.

Les sels d'halogénure de TTF peuvent être préparés par différentes méthodes: oxydation directe de TTF par l'accepteur ajouté (par exemple Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) [54], réaction de l'ion halogénure avec des solutions TTF<sup>+</sup>/TTF<sup>0</sup> générées électrochimiquement de la valeur désirée de ρ [56], ou réaction de métathèse du fluoroborate TTF<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec l'anion correspondant [57]. En plus de lesdites procédures, qui souvent ne permettent pas un contrôle exact de la stoechiométrie des sels préparés, les halogénures de TTF peuvent être obtenus par électrocristallisation [58,59]: cette méthode offre de meilleures conditions pour contrôler la croissance cristalline (Tableau I- 2) [60].

**Tableau I- 2: Préparation des sels de TTF à valence mixte par électrocristallisation: [TTF]<sub>0</sub> et [X]<sub>0</sub> sont respectivement les concentrations initiales de TTF et X; ES est l'électrolyte support; i le courant appliqué; E la tension appliquée, PTEA perchlorate de tétraéthylammonium [60].**

Produit	[TTF] <sub>0</sub> / M	[X <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> / [TTF] <sub>0</sub>	ES/M	i/μA	E/V (ECS)	Taille/mm	σ/ Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
TTFCI <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1		0.30	≈ 3 x 0.1 x 0.1	45
TTFCI <sub>0.7</sub> (+TTFCI)	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1		0.75		
TTFCI <sub>0.7</sub> (+TTFCI)	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1		1.0		
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.05	PTEA 0.1	20		≈ 4 x 0.1 x 0.1	510
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.2	PTEA 0.1	20		≈ 4 x 0.1 x 0.1	
TTFBr <sub>0.7</sub>	10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1	20		≈ 4 x 0.1 x 0.1	520
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1	50		≈ 4 x 0.1 x 0.1	
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	2	PTEA 0.1	50		≈ 4 x 0.1 x 0.1	
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 1	50		≈ 4 x 0.2 x 0.1	500
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	TBAP 1	50		Poudre	
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	LiClO <sub>4</sub> 1	50		Poudre	
TTFBr <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1		0.40	≈ 2 x 0.1 x 0.1	230
TTFBr <sub>0.7</sub> (+ TTFBr)	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1		0.50	≈ 3 x 0.15 x 0.1	120
TTFBr <sub>0.7</sub> (+ TTFBr)	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1		0.75	≈ 2 x 0.1 x 0.1	200
TTFI <sub>0.7</sub>	5 X 10 <sup>-3</sup>	0.7	PTEA 0.1		0.30	≈ 3 x 0.1 x 0.1	260



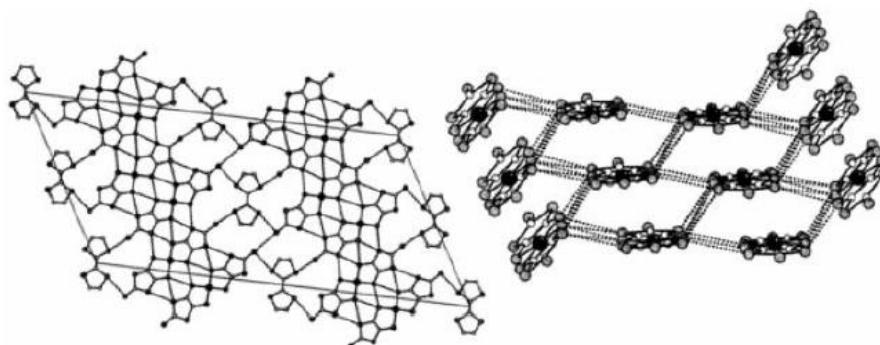


**Figure I-11: Structure moléculaire de tetrathiafulvalène (à gauche) Ni-4,5-dimercapto-1,3-dithiol-2-thione (Ni(dmit)<sub>2</sub>) (à droite)**

**Tableau I-3: Les supraconducteurs au complexe M(dmit)<sub>2</sub>**

Complexes	$\sigma_{RT}/1\text{bar}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	T <sub>c</sub> (K)	Pression (Kbar)	Référence
TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	300	1,62	7,0	[65]
$\alpha$ -TTF[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	800	1,7	22,0	[66]
$\alpha'$ -TTF[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	600	5,93	24,0	[67]
$\beta$ -[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N][Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	60	5,0	7,0	[68,69]
$\beta'$ -[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P][Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	10	4	6,9	[70]
$\beta$ -[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N][Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	30	6,2	6,5	[71]
$\alpha$ -[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N][Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	10-80	4,0	2,4	[72]
$\alpha$ -[EDT-TTF][Ni(dmit) <sub>2</sub> ]	100	1,3	Ambiante	[73]

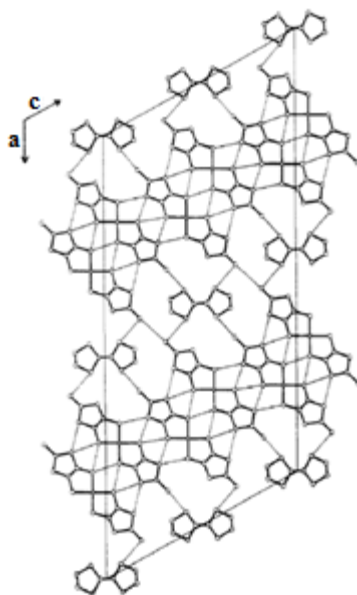
L'élaboration du supraconducteur moléculaire [TTF][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> a été réalisé en ayant recours à la technique de diffusion lente à partir des solutions saturées de (TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et de [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>] [74]. Les monocristaux de [TTF][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aux morphologies de fines aiguilles ont présenté une structure qui peut être décrite comme des empilements ségrégués de molécules du donneur TTF et de molécules du complexe Ni(dmit)<sub>2</sub> (Figure I-12) [64].



**Figure I-12: Structures tridimensionnelles de la maille du [TTF][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (à gauche) et empilements 2D des unités adjacentes de Ni(dmit)<sub>2</sub> montrant les interactions S...S (à droite) [44].**

La structure cristalline du [TTF][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> a été déterminée par diffraction de rayons X. Le cristal possède une symétrie monoclinique et cristallise dans le groupe d'espace C 2/c. Le

motif cristallin du  $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  est formé d'un ion  $\text{Ni}(\text{dmit})_2^{-\rho/2}$  en position centrale et d'un demi-ion  $\text{TTF}^{+\rho}$  (Figure I-13), le milieu de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  étant un centre de symétrie et  $\rho$  le taux de transfert de charge entre TTF et  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ . Les différents éléments de symétrie donnent huit ions  $\text{Ni}(\text{dmit})_2^{-\rho/2}$  et quatre ions TTF par maille élémentaire. Les conformations des ions  $\text{TTF}^{+\rho}$  et  $\text{Ni}(\text{dmit})_2^{-\rho/2}$  sont invariantes avec la température. Dans le plan  $ac$ , des molécules de TTF alternent avec des blocs de molécules de  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  le long de l'axe cristallographique  $a$ . Ces molécules s'empilent dans la direction cristallographique  $b$  pour donner naissance à des colonnes de cations TTF alternées avec des anions  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ . Cet axe  $b$  est l'axe d'allongement du cristal. Les premières études structurales du  $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  faites par P. Cassoux et al. [75] indiquaient un réseau cristallin tridimensionnel à cause de l'arrangement proche des molécules de  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  et des liaisons courtes S---S inter et intrachaines. Cependant, les mesures de transport et le calcul de la structure de bandes électroniques mettent en évidence un comportement fortement 1D. La disposition des chaînes semble confirmer cette hypothèse [49].



**Figure I-13: Projection de la structure dans le plan (ac) du  $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  [56].**

Les premières mesures de transport faites sur  $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  par Bousseau et al. [74] montrent que sa conductivité le long de l'axe des chaînes à température et pression ambiante est relativement élevée, où elle est de l'ordre de  $300 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [49]. Ce composé montre un comportement métallique jusqu'aux basses températures. La supraconductivité a été mise en évidence dans  $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  par Brossard et al. [65] à  $T_c = 1.6 \text{ K}$  avec une pression de 7kbar [49].

## **IV. Mise en forme des conducteurs moléculaires**

Sous forme de monocristaux, les conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène ont seulement quelques applications industrielles (bien que leurs propriétés physiques soient mises en valeur), et ce du fait de leur fragilité mécanique et aussi de la difficulté de les obtenir de taille convenable et en quantité suffisante. La mise en forme de ces matériaux constitue donc, une étape essentielle pour leur intégration dans des dispositifs électroniques de future génération tels que des transistors à effet de champ, diodes électroluminescentes, capteurs chimiques ou électrochimiques et modules thermoélectriques. En effet, durant les deux dernières décennies, un effort considérable de recherche a été dédié à l'élaboration de ces systèmes sous forme de films minces, nanofils ou nanoparticules.

### **IV.1. Films minces**

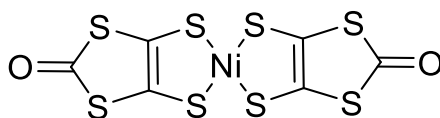
Il existe, dans la littérature, de nombreuses méthodes ayant prouvé leur efficacité en matière d'obtention des films minces de conducteurs moléculaires. Celles-ci peuvent être résumées en deux grandes familles: méthodes ayant recours aux réactions en phase gazeuse et autres aux réactions en solution. Pour que les réactions puissent avoir lieu en phase gazeuse, la caractéristique la plus importante que les molécules précurseur doivent avoir est leur capacité à être vaporisées. Les précurseurs doivent également être transportés sans décomposition de la zone d'évaporation à la zone de dépôt. Les techniques les plus appliquées dans ce cas sont la PVD (Physical Vapor Deposition soit Dépôt Physique en phase Vapeur) et la CVD (Chemical Vapor Deposition soit Dépôt Chimique en phase Vapeur). Or, pour que les réactions puissent être réalisées en solution, les précurseurs doivent être solubles. Ici on distingue deux principales méthodes de mise en œuvre beaucoup plus facile: Celle de Langmuir-Blodgett et l'électrodéposition. Le travail à température ambiante et à pression atmosphérique rendent ces techniques moins coûteuses que celles par voie sèche.

A notre connaissance, les premiers essais pour faire croître des films de matériaux moléculaires remontent à l'année 1975, date à laquelle Chaudhari et al réussissent à élaborer des films de conducteur TTF-TCNQ grâce à la technique d'évaporation thermique sous haut vide ( $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  torr) [76].

Par la suite, des films minces de divers conducteurs moléculaires ont été obtenus par la technique d'électrodéposition. Cette technique autorise la formation d'un dépôt de matériau conducteur sur la surface d'un substrat. Ce processus se déroule dans une cellule en verre à deux compartiments séparés par un verre fritté de porosité contrôlée. Le ou les réactifs,

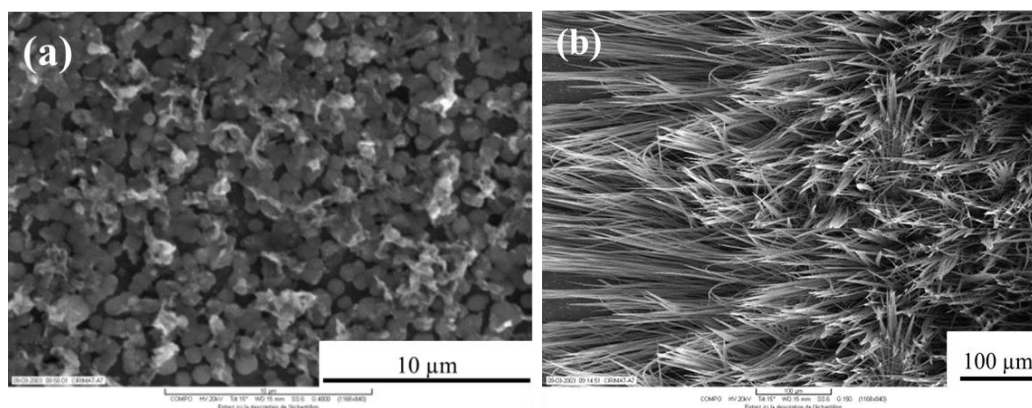
l'électrolyte support et le solvant organique (ou un mélange de solvants organiques de polarité différentes) sont introduits dans cette cellule. L'anode est la surface conductrice qui doit subir le traitement et la cathode est un fil de platine ou d'or. La réaction électrolytique peut être conduite dans des conditions potentiostatiques ou galvanostatiques. Comme la vitesse de croissance est extrêmement importante, les conditions galvanostatiques sont appliquées préférentiellement.

A notre connaissance, la préparation des premiers films de conducteurs moléculaires par ladite technique a été réalisée par M. D. Ward en 1995 [77]. Ce dernier a déposé électrolytiquement la phase  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  à potentiel constant ( $\sim 650$  mV/ Ag/AgCl) sur un substrat de graphite pyrolytique. En 1996, D.B. Zhua a décrit, quant à lui, la synthèse des premiers films minces d'un conducteur moléculaire ayant un complexe de coordination [78]. Ces films de  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_{0,9}[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$  ( $\text{dmid}^{2-}$  : 1,3-dithiol-2-one-4,5-dithiolate) (Figure I-14) obtenus sur une surface de platine, en employant une densité de courant de  $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , montrent un comportement de type semi-métallique.



**Figure I-14: Structure moléculaire de [Ni(dmid) $_2$ ]**

Pour faciliter l'étude des propriétés de transport électrique des films et accroître leur adhérence au substrat, de Caro et al ont développé une méthode permettant la préparation des films minces par électrodéposition sur un wafer de semi-conducteur intrinsèque de type silicium traité en surface [79]. Au cours de ce travail, des films minces de la phase supraconductrice TTF[Ni(dmit) $_2$ ] $_2$  ont été élaborés en variant le rapport molaire TTF/Ni (Figure I-15). Pour un rapport molaire TTF/Ni=3, ils ont obtenu un film dense constitué de grains grossièrement sphériques avec des tailles allant de  $0,6$  à  $1 \mu\text{m}$  (Figure I-15-a), tandis que pour un rapport molaire TTF/Ni =  $0,75$ , des fibres de longueur supérieur à  $100 \mu\text{m}$  et de largeur de  $1$  à  $5 \mu\text{m}$  (Figure I-15-b) ont été observés. Ces derniers présentent une transition supraconductrice dans des conditions de température et de pression similaires à celles connues pour les monocristaux [64].



**Figure I-15: Micrographies MEB des dépôts de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> élaborés à 1.5 µA cm<sup>-2</sup> (a: TTF/Ni = 3; b: TTF/Ni = 0.75) [79].**

En outre, cette technique a permis non seulement de préparer des films minces mais également des nano-fils et des nano-fibres de conducteurs moléculaires sauf qu'ils ont été généralement mélangés avec des microstructures.

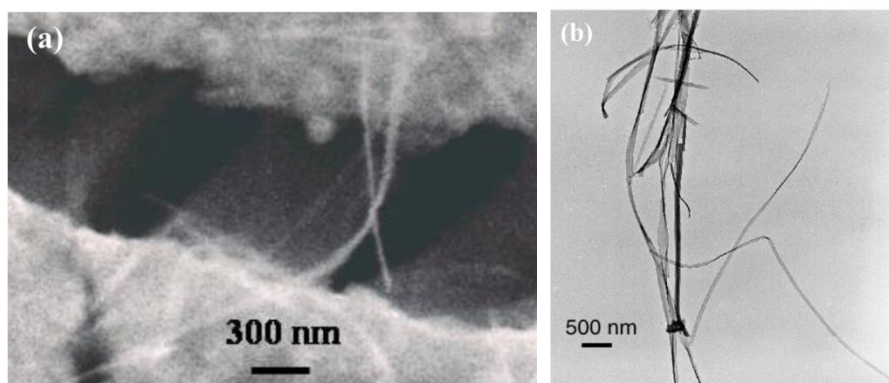
#### IV.2. Nanofils

Dans la course à la diminution de la taille des conducteurs moléculaires, un grand intérêt a été consacré au développement des méthodes d'élaboration des nanofils.

Grâce à la technique de Langmuir-Blodgett, des nanofils orientés des conducteurs à transfert de charge, à base de TTF ou F<sub>4</sub>TCNQ, ont été préparés en utilisant le mica comme substrat [80]. La conductivité des nanofils obtenus a été estimée de 10<sup>-3</sup> s/cm. En ayant recours à la technique d'électrodéposition à courant constant, Cui et al [81] ont réussi à fabriquer des nanofils orientés de [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmi)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, en utilisant l'oxyde d'aluminium poreux comme substrat. Autres matériaux tels que (EDT-TTF(CONHMe)<sub>2</sub>) et (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> ont été recristallisés sous la forme de nanofils ayant une largeur de 300 nm et des épaisseurs supérieures à 30 nm, et ce en faisant appel à la méthode de « drop casting » [82]. En outre, la technique d'évaporation thermique sous champ électrique intense a permis d'obtenir des nanofils orientés du métal organique TTF-TCNQ élaborés sur un substrat de verre [83]. Cependant, cette technique assez sophistiquée est applicable que dans le cas des molécules neutres mais elle est inutile pour les complexes de coordination ioniques peu ou pas sublimables.

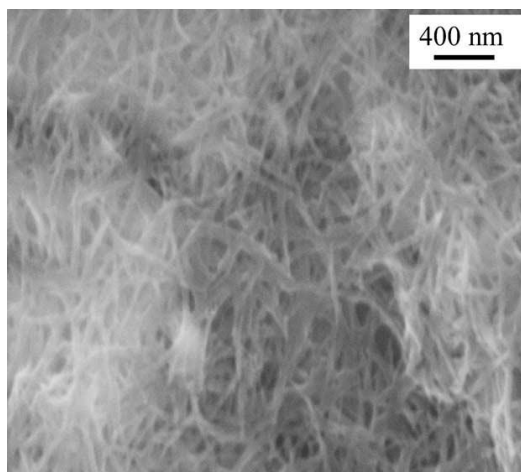
Des méthodes de mise en œuvre relativement facile ont été développées pour la préparation sélective de nano-fils des conducteurs à transfert de charge et à valence mixte. La technique d'adsorption en solution a été utilisée pour l'obtention des nanofils de TTF-TCNQ

[84] et  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  [85] en utilisant comme substrat un acier austénitique à couche de conversion. Ce substrat est reconnu par ses excellentes propriétés d'adsorption dues à sa surface nano-structurées. Les nano-fils de TTF-TCNQ (Figure I-16) ont été obtenus par immersion du substrat dans une solution d'acétonitrile contenant TTF puis dans une autre solution contenant l'acétonitrile et TCNQ.



**Figure I-16: Micrographie MEB des nano-fils de  $[\text{TTF}][\text{TCNQ}]$  sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation en solution (a) et fagot de nanofils de  $[\text{TTF}][\text{TCNQ}]$  observé par TEM (b)[84].**

Les nanofils de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  (Figure I-17), quant à eux, ont été préparés en immergeant le substrat dans une solution de  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  dans l'acétonitrile puis dans une autre solution du même solvant contenant  $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ .



**Figure I-17: Micrographies MEB des nano-fils sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation dans une solution de  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  puis de  $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$  [85].**

Il est à noter que bien que cette technique offre la possibilité d'accéder à des nanofils bien isolés, la quantité produite reste relativement faible.

Grâce à la technique d'électrodéposition, Savy et al [86] ont pu synthétiser une quantité assez grande de nano-fils. Ils ont utilisé comme substrat le silicium orienté doté de nanocavités en surface pour la préparation des nanofils du dérivé  $\text{Per}_2\text{Au}(\text{mnt})_2$  et le silicium fonctionnalisé par une membrane phospholipidique pour l'obtention des nanofils du sel à valence mixte  $(\text{EDT-TTFVO}_4)(\text{FeCl}_4)_2$ .

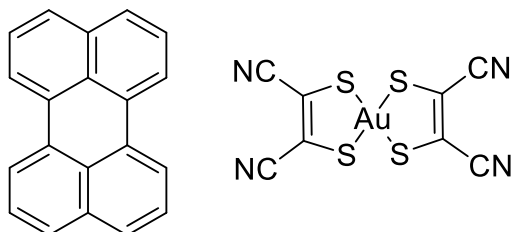


Figure I-18: Structures moléculaires de pérylène et  $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ .

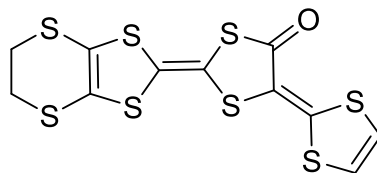


Figure I-19: Structure moléculaire de EDT-TTFVO.

Par ailleurs, plusieurs procédures décrivant la préparation de sels d'halogénure de TTF sous forme de nanofils ont été publiées [87–89]. Par exemple, Ren et al ont décrit la synthèse de nanofils de  $\text{TTFCl}_{0.72}$  en utilisant des électrodes de nanotubes de carbone [88]. De plus, Naka et al ont développé une méthode intéressante pour organiser les nanofils de  $\text{TTFCl}_{0.78}$  et l'or métallique [87]. En outre, des nanocristaux de bromure de tétrathiafulvalène  $\text{TTFBr}_x$  ( $x = 0,74-0,79$ ) ont été préparés sous forme de fils ayant des largeurs de 30 nm à 600 nm sur des nanoparticules de platine par oxydation électrochimique [89].

### IV.3. Nanoparticules

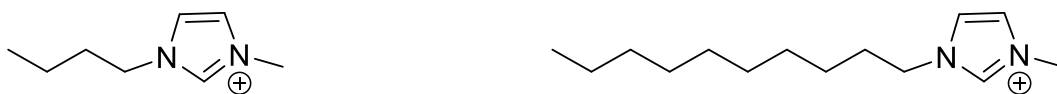
Les nanoparticules sphériques de conducteurs moléculaires ont été longtemps considérées comme une forme difficile à obtenir, au vu de la structure monodimensionnelle de ces matériaux.

A notre connaissance, les premiers essais pour faire croître des nano-cristaux grossièrement sphériques de conducteur moléculaire ont fait appel à la technique de précipitation [90]. Cette technique a permis d'accéder à des nano-cristaux de  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  de taille comprise entre 80 et 250 nm.

Depuis une dizaine d'années, les nanoparticules de conducteurs moléculaires suscitent l'engouement de l'équipe Molécules et Matériaux de Toulouse. Cette dernière a mis au point l'élaboration en solution des nanoparticules de conducteurs basés sur les briques TTF, TMTSF, ou BEDT-TTF [1–5,7–10,91,92]. La stratégie de synthèse a été inspirée des travaux réalisés pour l'obtention de nanoparticules métalliques. Cette stratégie consiste en l'ajout au milieu réactionnel d'un agent régulateur de croissance. Celui-ci contrôle la nucléation et la croissance des conducteurs moléculaires sous la forme de nanoparticules en se liant chimiquement à la surface des particules via des liaisons de type donneur-accepteur. De plus, cet agent permet d'empêcher l'agglomération des particules grâce aux phénomènes de répulsion stérique ou électrostatique ou aux deux.

Dans ce groupe, deux voies de synthèses ont été principalement développées : la voie chimique et celle électrochimique, et la régulation de la taille à des dimensions nanométriques s'est effectuée à l'aide de liquides ioniques, de polymères, de molécules amphiphiles neutres ou de paires d'ion.

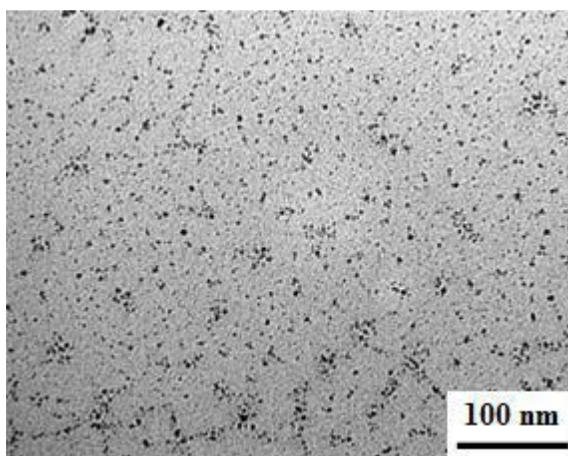
Les liquides ioniques dérivés de sels d'imidazolium constituent les premiers structurants ioniques évalués pour la synthèse des nanoparticules de conducteurs à transfert de charge [3,4]. Des nanoparticules de TTF-TCNQ et TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ont été élaborées dans un mélange solvant/[BMIM][X] ou [DMIM][X] (BMIM<sup>+</sup> : cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, DMIM<sup>+</sup> : cation 1-décyl-3-méthylimidazolium, X<sup>-</sup> : anion inorganique) (Figure I-20). Les liquides ioniques possédant le cation BMIM<sup>+</sup> ont montré une meilleure structuration des particules par rapport à ceux possédant le cation DMIM<sup>+</sup> [4].



**Figure I-20: Structures moléculaires du cation BMIM<sup>+</sup> (à gauche) et du cation DMIM<sup>+</sup> (à droite).**

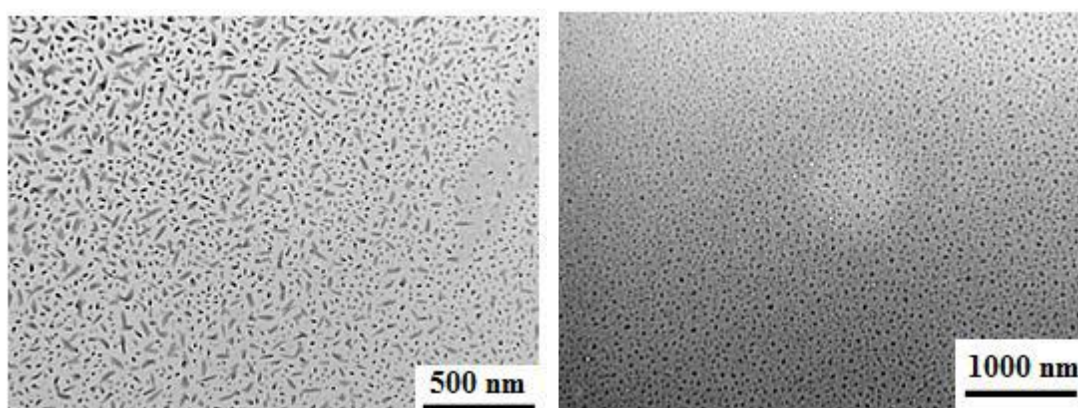
Dans le cas de TTF-TCNQ, des modifications au niveau de la taille moyenne, la morphologie et l'état de dispersion des nanoparticules ont été observées en changeant la température de la réaction, le rapport volumique liquide ionique/solvant et la nature de l'anion X. L'utilisation d'un rapport volumique [BMIM][BF<sub>4</sub>]/CH<sub>3</sub>CN égal à 0,04 à 25 °C conduit à la formation des nanoparticules assez petites de TTF-TCNQ (diamètres de 2 à 5,5 nm souvent agrégées en petits amas de 5 à 20 particules) (Figure I-21) [4]. Or, des nanoparticules bien dispersées mais plus volumineuses (diamètre moyen de 40 nm) ont été obtenues pour un

rapport volumique [BMIM][BF<sub>4</sub>]/CH<sub>3</sub>CN égal à 0,4 [3]. De même, l'emploi de basses températures (-80°C) et l'utilisation de l'anion (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> au lieu de BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ont permis la préparation des nanoparticules bien dispersées ayant un diamètre moyen de 40 nm [93].



**Figure I-21: Micrographies électroniques de nanoparticules de [TTF][TCNQ] préparées en présence de [BMIM][BF<sub>4</sub>] à 25°C [4].**

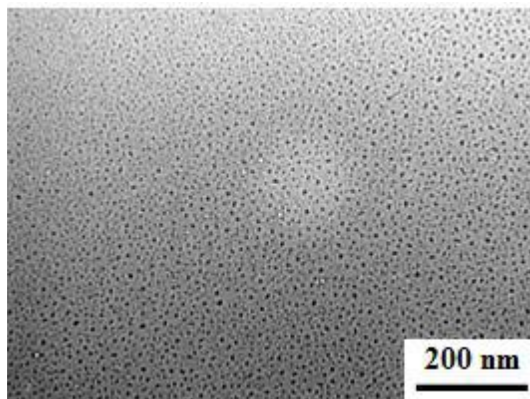
Quant au complexe TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, deux voies de synthèse ont été mises au point pour l'élaboration des nanoparticules. D'abord, la voie chimique a permis la préparation, en présence de [BMIM][BF<sub>4</sub>] à 25°C, d'un mélange de nanoparticules sphériques et ellipsoïdales. A -80 °C, des nanoparticules grossièrement sphériques et bien dispersées présentant des diamètres de 20 à 50 nm ont été obtenues (Figure I-22) [4].



**Figure I-22: Micrographies MET de nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparées par voie chimique en présence de [BMIM][BF<sub>4</sub>] à 25°C (à gauche) et à -80°C (à droite) [4].**

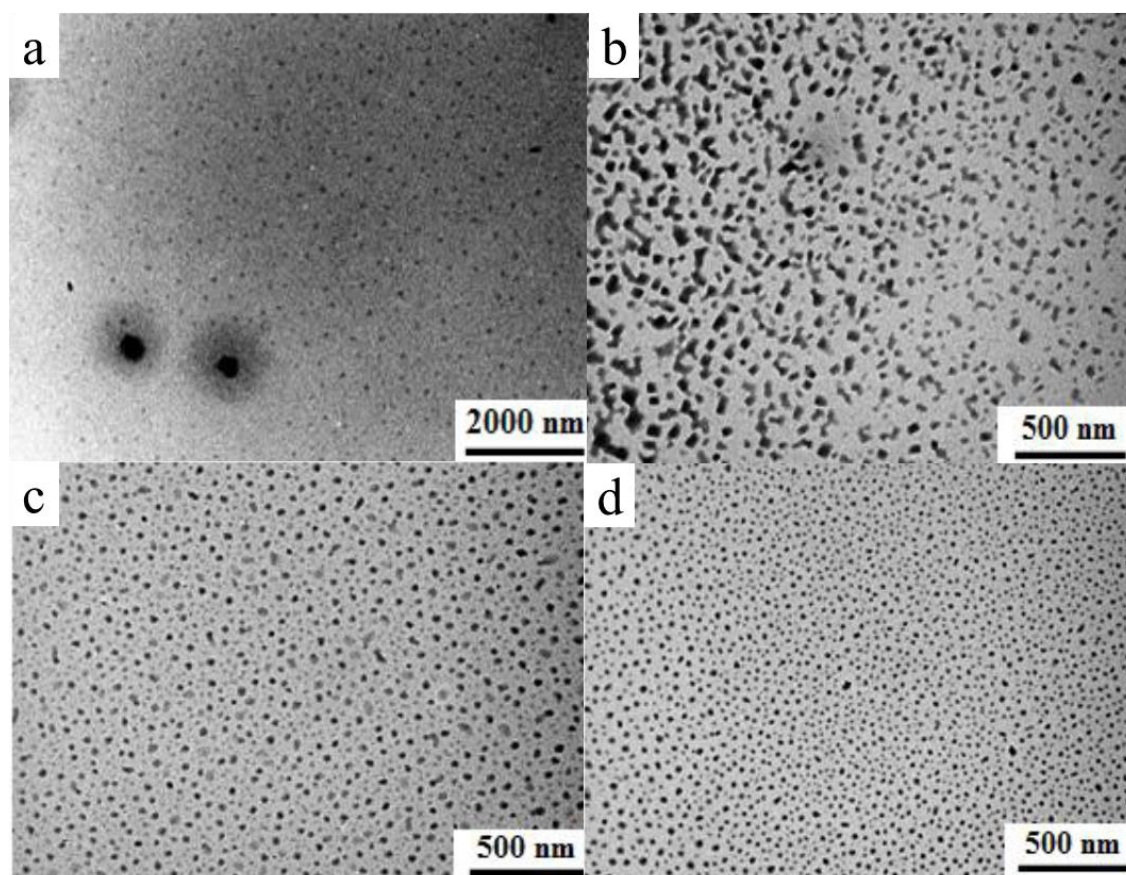
Quand la voie électrochimique est employée, des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bien dispersées et beaucoup plus petites ont été préparées en présence de [BMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]. Ces nanoparticules, obtenues à température ambiante, en employant

une densité de courant de  $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sont dotées d'une forme sphérique présentant un diamètre moyen de 10 à 15 nm (Figure I-23) [92].



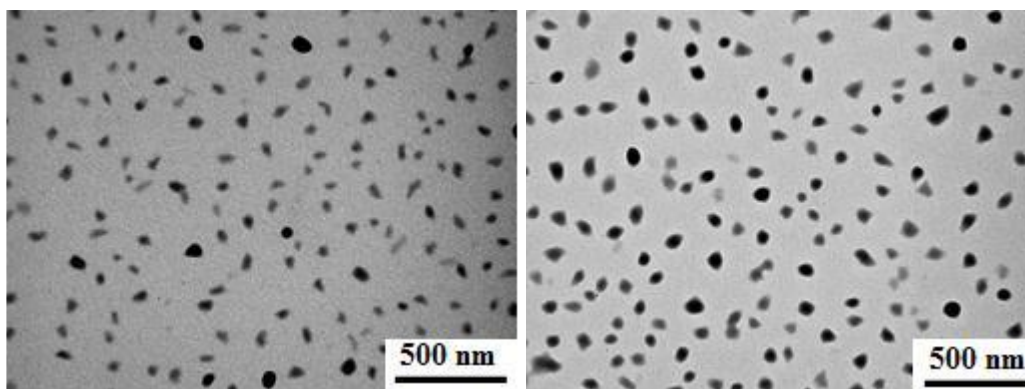
**Figure I-23: Micrographie électronique de nanoparticules de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  préparées par voie électrochimique en présence de  $[\text{BMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  à  $25^\circ\text{C}$  [92].**

Si la présence en solution des sels d'imidazolium a permis l'obtention des nanoparticules de conducteurs à transfert de charge, l'ajout des sels d'ammonium quaternaire au milieu d'électrocristallisation a abouti à la formation des nanoparticules de divers conducteurs à valence mixte. Ces sels ont été utilisées lors de l'oxydation du donneur pour assurer un triple rôle: structurant, électrolyte support et donneur de l'anion  $X^-$ . Des nanoparticules de conducteurs moléculaires dérivés de TTF ou BEDT-TTF ont été synthétisées, en appliquant un courant de  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , en présence de  $[(\text{CH}_3)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{X}$  et  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}]\text{X}$  ( $X = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ). Les nanoparticules de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  [2],  $\text{TTFBr}_{0,59}$ ,  $\text{BEDT-TTFCl}_{0,66}$  et  $\text{BEDT-TTFBr}_{0,5}$  [7] obtenues ont été dotées d'une morphologie grossièrement sphérique et d'un état de dispersion relativement contrôlé mais pour  $\text{TTFBr}_{0,59}$  des formes irrégulières ont été observées (Figure I-24).



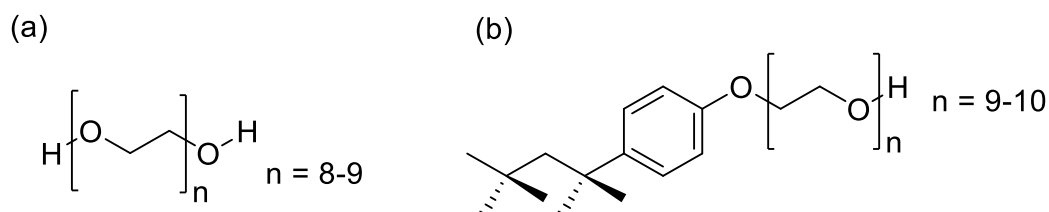
**Figure I-24: Micrographies électroniques de (a) TTFCl<sub>0,77</sub>, de (b) TTFBr<sub>0,59</sub>, de (c) BEDT-TTFCl<sub>0,66</sub> et de (d) BEDT-TTFBr<sub>0,5</sub> préparés en présence de sels d'ammoniums quaternaires à longues chaînes alkyles [2] [7].**

Les premiers nano-cristaux des sels de Bechgaard ont été préparés grâce à l'emploi de structurants ioniques à savoir les sels d'imidazolium et l'ammonium quaternaire [1]. L'oxydation ( $\sim 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) du TMTSF en présence de [BMIM][PF<sub>6</sub>] et [(CH<sub>3</sub>)(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>N]ClO<sub>4</sub> conduit à la formation des premiers nano-cristaux de (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> et (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. Ceux-ci présentent des formes irrégulières de taille comprise entre 20 et 75 nm selon les images obtenus par la microscopie électronique en transmission. En revanche, l'analyse des nanoparticules de (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> par HRTEM montre qu'ils étaient des agglomérats constitués de plusieurs petites particules de diamètre compris entre 3 et 5 nm [92].

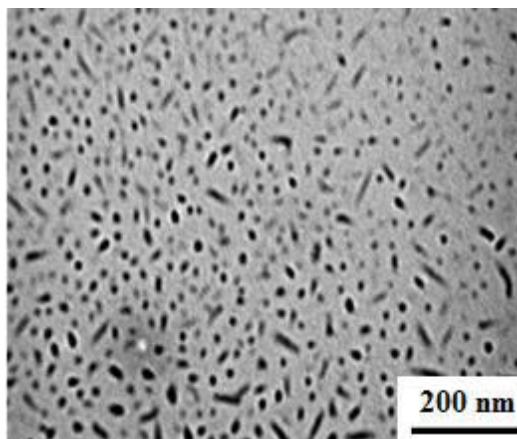


**Figure I-25: Micrographies électroniques de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  préparées en présence de  $[(\text{CH}_3)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{ClO}_4$  (à gauche) et de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  préparées en présence de  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  (à droite) [1].**

Les polymères, quant à eux, ont offert la possibilité d'accéder à des nanoparticules de divers conducteurs moléculaires. En présence de triton X, le composé TTF-TCNQ a été obtenu sous forme de nanoparticules présentant un diamètre moyen de 30 nm [7]. Or, l'utilisation du polyéthylène glycol a autorisé l'obtention des nanoparticules de TTF $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  de taille comprise entre 20 et 40 nm [7] (Figure I-27).

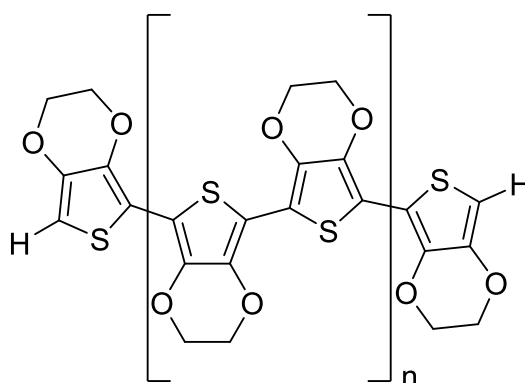


**Figure I-26 : Structures moléculaires de (a) polyéthylène glycol et (b) triton X.**

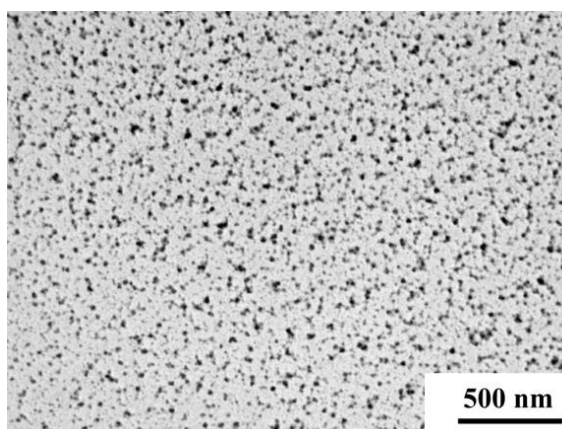


**Figure I-27: Nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparées en présence de PEG 400[7].**

Par ailleurs, l'emploi de PEDOT a conduit à la stabilisation en solution des nanoparticules de TTFBr [5]. Ces dernières montrent des diamètres qui varient entre 5 et 40 nm mais la majorité présente un diamètre inférieur à 20 nm (Figure I-29).



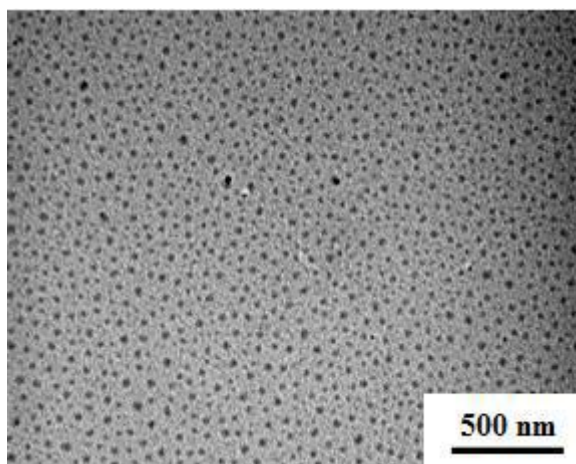
**Figure I-28 : Structure moléculaire de PEDOT**



**Figure I-29: Micrographie électronique de TTFBr stabilisées par PEDOT [5].**

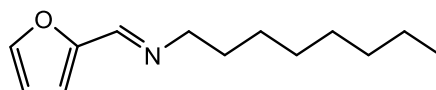
Les molécules amphiphiles neutres dotées d'une tête polaire et une queue apolaire ont également été utilisées, par ce groupe, pour la préparation des nanoparticules.

Grâce à l'utilisation de l'oléate de méthyle, il parvient à synthétiser des nanoparticules bien dispersées et grossièrement sphériques de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (Figure I-30) [93]. Celles-ci présentaient une distribution de taille relativement large de 5 à 35 nm, avec un diamètre moyen de 17 nm.

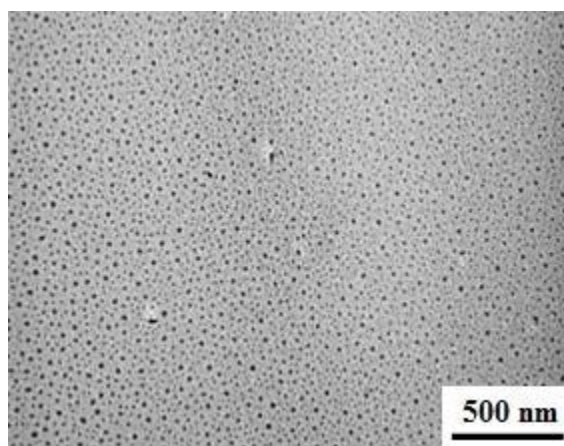


**Figure I-30: Micrographie électronique de nanoparticules de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  stabilisées par l'oléate de méthyle [93].**

En présence de la molécule N-octylfurfurylimine (Figure I-31), des nanoparticules de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  de taille réduites (diamètre de 5 à 20 nm) ont été obtenues (Figure I-32) [93].



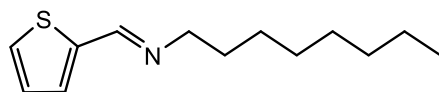
**Figure I-31 : Formule moléculaire de la N-octylfurfurylimine**



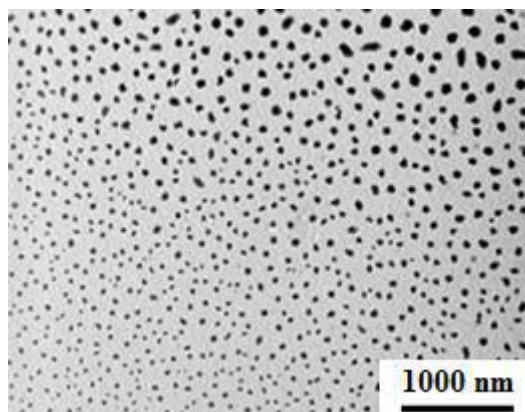
**Figure I-32: Micrographie MET de nanoparticules de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  en présence de N-octylfurfurylimine (5 équivalents) [93].**

De plus, la molécule N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (Figure I-33) a permis la stabilisation des nanoparticules de  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  grâce à des interactions de type  $\pi$  et celles de van der waals S---S (entre les atomes de soufre de la molécule BEDT-TTF et celui de N-1-

octanamine N-(2-thiénylméthylène)) (Figure I-34) [8,93]. Les nanoparticules obtenues présentaient un diamètre moyen de 25 nm et une distribution de taille de 15 à 40 nm.

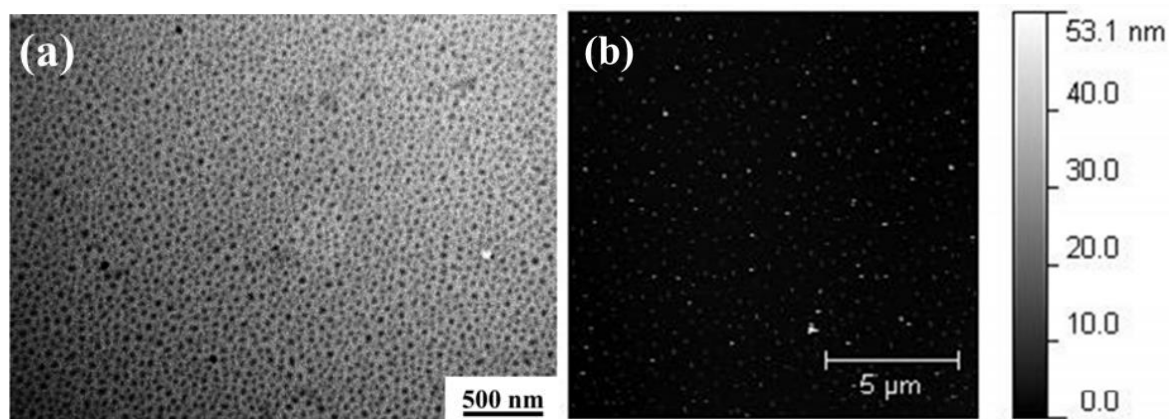


**Figure I-33 : Formule moléculaire de la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène).**



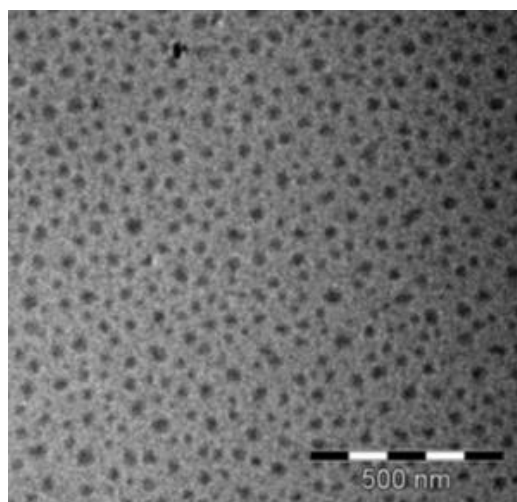
**Figure I-34: Micrographie électronique de (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> préparées en présence de 1-octanamine, N-(2-thiénylméthylène) [8,93].**

En outre, la molécule amphiphile octylamine a donné naissance à des nanoparticules solubles de TTF-TCNQ de diamètre moyen de 20 nm, suite à une interaction de l'octylamine avec les molécules TCNQ de surface des nanoparticules de TTF-TCNQ (Figure I-35-a), ce qui il en résulte la première solution colloïdale stable d'un conducteur moléculaire [10]. Quand TCNQ-Octylamine réagit avec TTF, TCNQ et n-octylamine, des nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm ont été observées (Figure I-35-b).



**Figure I-35: Nanoparticules de [TTF][TCNQ] en présence d'octylamine (a) [10] image AFM des nanoparticules de TTF-TCNQ obtenues quand TCNQ-OA est réagi avec TTF, TCNQ et N-octylamine (1:1:0.5) (b) [94].**

Finalement, la paire d'ion N-dodécylammonium lactobionate a montré un rôle efficace dans le contrôle de la croissance du conducteur à transfert de charge TTF-TCNQ sous forme de nanoparticules grossièrement sphériques. Ces dernières présentaient une taille moyenne de 20 nm (Figure I-36) [7].



**Figure I-36: Images MET de nanoparticules de TTF-TCNQ préparées en présence de N-dodécylammonium lactobionate [7].**

## V. Conclusion

Ce chapitre met en évidence les propriétés physiques que présentent les conducteurs moléculaires TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, TTF-TCNQ, TTFCl<sub>0,77</sub>, ainsi que les différentes formes que peuvent prendre ces matériaux à savoir les films minces, les nanofils et les nanoparticules.

De cette synthèse bibliographique, nous pouvons conclure que l'obtention de poudre contenant des nanoparticules sphériques bien dispersées et ayant des distributions en taille assez étroite est une tâche qui nécessite le bon choix du structurant, sa concentration, ainsi que la température de réaction.

CHAPITRE II: *Détails expérimentaux et techniques  
de caractérisation*

## **I. Réactifs et solvants**

### **I.1. Réactifs**

Tétrathiafulvalène : TTF (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), Aldrich (pureté : 97 %), n° CAS 31366-25-3.

Tétracyanoquinodiméthane: TCNQ (C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>), Aldrich (pureté: 98 %), n° CAS 1518-16-7

TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> : fourni par le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse

### **I.2. Solvants**

Les solvants : acétone, acétonitrile et tétrahydrofurane ont été distillés sous atmosphère contrôlée d'argon avant utilisation, et ce, dans le cas de la synthèse des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, TTFCl<sub>0,77</sub>, ainsi que TTF-TCNQ préparées en présence du liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N].

## **II. Méthodes de synthèses**

### **II.1. Synthèse de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]**

La synthèse de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] a été menée en suivant ces étapes: dans un tube de Schlenk, 60 mg (0,08 mmol) de (TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 146 mg de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (0.24 mmol ; soit 3 éq./((TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) ont été dissouts dans 5 mL d'acétonitrile. La suspension rouge-brun obtenue a été maintenue sous agitation durant 2 heures. Dans un second tube de Schlenk, 115 mg de [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (0,16 mmol) a été dissout dans 12 mL d'acétone. La solution verte limpide ainsi obtenue a été transférée goutte à goutte dans la solution de (TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> à -50 °C (ou à 25°C). Ceci conduit à la formation immédiate d'un précipité noir fin. L'agitation a été maintenue sur une période de 2 h à -50 ° C (ou à 25°C). La suspension a été ensuite laissée se réchauffer à température ambiante. Le solide noir a été séparé par filtration, lavé avec 3 à 5 ml d'acétonitrile et finalement séché sous vide. La poudre noire résultante est stable à l'air (rendement: 60%).

**Tableau II-1: Conditions expérimentales de la synthèse de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N].**

Référence	Masse de [HDMIM] [(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] (mg)	Rapport molaire [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]/ TTF	Température (°C)
SF-AS 13	49	1	25
SF-AS 14	146	3	25
SF-AS 15	49	1	-50
SF-AS 16	146	3	-50

## II.2. Synthèse de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de *N*-octylfurfuryl-imine (voie chimique).

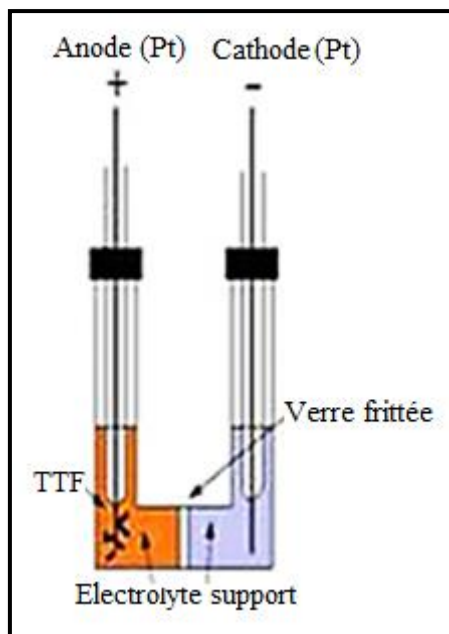
La synthèse des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de *N*-octylfurfuryl-imine a été faite comme suit: une solution verte limpide de 46 mg de [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (0,066 mmol) dans 10 ml d'acétone a été ajoutée goutte à goutte à une solution rouge-brun de 26 mg de (TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,033 mmol) et 23 µL de *N*-octylfurfuryl-imine (0,099 mmol) dans 4 mL d'acétonitrile à 25 °C. Ceci conduit à la formation immédiate d'un précipité noir fin. L'agitation a été maintenue pendant une période de 6 heures à 25 °C. Le solide noir a été filtré, lavé avec 3 à 5 mL d'acétonitrile, et enfin séché sous vide. La poudre noire résultante est stable à l'air (rendement: 55%).

## II.3. Synthèse de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de *N*-octylfurfuryl-imine (voie électrochimique)

La synthèse de nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> par voie électrochimique a eu lieu dans une cellule d'électrocrystallisation (Figure II-1) munie de deux électrodes en platine, placées dans deux compartiments identiques (anodique et cathodique), séparés par un verre fritté. Ce dernier de porosité 3 a été utilisé afin de limiter la diffusion des espèces d'un compartiment à l'autre. Pour éliminer les défauts de surface et les impuretés adsorbées, les électrodes ont subi un traitement chimique. Celui-ci consiste à plonger les électrodes dans de l'eau régale, puis de les rincer à l'eau distillée.

Dans la cellule d'électrolyse, TTF (10 mg; 0,05 mmol), [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (70 mg, 0,10 mmol), *N*-octylfurfuryl-imine (34 µL; 0,150 mmol) et 12 mL d'acétonitrile ont été introduits dans le compartiment anodique (siège de l'oxydation). Dans le compartiment cathodique, [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (10 mg, 0,014 mmol) et 12 mL l'acétonitrile ont été introduits. La

synthèse des nanoparticules a été réalisée dans des conditions galvanostatique ( $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) pendant 2 jours à température ambiante. Durant l'électrolyse, le contenu de la cellule était vigoureusement agité avec un agitateur magnétique. La poudre noire a été recueillie à partir de l'anode, lavée avec 2 à 5 ml de l'acétonitrile, et enfin séchée sous vide. La poudre noire résultante est stable à l'air (rendement: 55%).



**Figure II-1: Schéma d'une cellule d'électrocrystallisation à deux compartiments**

### II.4. Synthèse de TTF-TCNQ en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]

La procédure de synthèse de TTF-TCNQ en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] peut être décrite comme suit: une solution jaune limpide de 90 mg de TTF (0,44 mmol) et 780 mg de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (1,32 mmol, soit 3 éq./TTF) dans 20 mL d'acétonitrile a été préparée dans un tube de schlenk. Dans un autre tube de schlenk, une solution verte limpide de 90 mg de TCNQ (0,44 mmol) dans 20 mL d'acétonitrile a été préparée. La solution de TTF a été alors transférée par canule dans la solution de TCNQ (ou vice-versa) à température égale à 25 °C ou à -50 °C. Un précipité noir fin a été obtenu dès que la solution TTF/[HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] est ajoutée sous agitation. L'agitation a été maintenue sur une période de 2 h à -50 °C ou à 25°C. Ensuite, la suspension a été laissée se réchauffer à température ambiante, en cas de synthèse à basse température. Le solide noir a été séparé par filtration, lavé avec 3 à 10 ml d'acétonitrile et finalement séché sous vide. La poudre noire résultante est stable à l'air (rendement: 94%).

**Tableau II-2: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF-TCNQ. A : TTF+[HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], B : TCNQ**

Référence	Rapport molaire [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]/T TF	Type d'ajout	Température (°C)
SF-AS 6	1	B sur A	25
SF-AS 7	3	B sur A	25
SF-AS 8	1	A sur B	25
SF-AS 9	3	A sur B	25
SF-AS 12	3	A sur B	-50

### II.5. Synthèse de TTF-TCNQ en présence des molécules amphiphiles neutres

Les étapes de la synthèse de TTF-TCNQ que ce soit en présence de N-octylfurfurylimine, N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) ou N,N-diméthyl-octylamine ont été décrites comme suit : 23 mg de TTF a été placé dans une fiole puis 5mL de solvant a été ajouté, une solution jaune vive a été obtenue. Dans une autre fiole, 23 mg de TCNQ et 5mL de solvant ont été introduits. Après une agitation vigoureuse, une solution verte limpide a été obtenue. L'addition de la solution de TTF à celle de TCNQ (ou l'inverse) a été réalisée d'une manière lente (goutte à goutte). Les masses des molécules amphiphiles utilisées, le type d'ajout des solutions ainsi que les solvants employés ont été décrites dans les tableaux suivants : Tableau II- 3, Tableau II- 4 et Tableau II- 5.

**Tableau II- 3 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-octylfurfurylimine. A: TTF+N-octylfurfurylimine, B: TCNQ**

Référence	Rapport molaire N-octylfurfurylimine/ TTF	Type d'ajout	Agitation	Température (°C)	Solvant
SF3	3	A sur B	Sans	25	THF
SF4	3	A sur B	Avec	25	THF
SF5	3	B sur A	Sans	25	THF
SF6	3	B sur A	Avec	25	THF
SF7	3	A sur B	Avec	25	TTF/acétone TCNQ/acétonitrile
SF8	3	B sur A	Avec	25	TTF/acétone TCNQ/acétonitrile
SF9	6	A sur B	Avec	25	TTF/acétone TCNQ/acétonitrile

**Tableau II- 4 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène). A : TTF, B : TCNQ**

Référence	Rapport molaire N-1-octanamine N-(2- thiénylméthylène)/ A ou B	Type d'ajout	Température (°C)	Solvant
SF69	1/TCNQ	A sur B	25	THF
SF70	3/TCNQ	A sur B	25	THF
SF46	1/TTF	B sur A	-15	Acétonitrile

**Tableau II- 5 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N,Ndiméthyl-octylamine. A : TTF, B : TCNQ**

Référence	Rapport molaire N,Ndiméthyl-octylamine/ A ou B	Type d'ajout	Température (°C)	Solvant
SF56	1/ TCNQ	A sur B	25	THF
SF71	2/TCNQ	A sur B	25	THF
SF72	4/TCNQ	A sur B	25	THF
SF73	1/TTF	B sur A	25	THF
SF74	2/TTF	B sur A	25	THF
SF75	4/TTF	B sur A	25	THF

### II.6. Synthèse de TTFCl<sub>0,77</sub> en présence de structurants neutres

Dans une cellule d'électrocristallisation, 50 mg de TTF (0,245 mmol), le structurant, l'électrolyte support [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]Cl et 10 mL de THF ont été placés dans le compartiment anodique (siège de l'oxydation) (voir le Tableau II-6 et le Tableau II-7 pour les quantités de matière). Dans le compartiment cathodique, l'électrolyte support [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]Cl et 10 mL de THF ont été introduits. L'électrolyte support a été introduit dans un rapport molaire de l'ordre de 4 par rapport au TTF, soit une masse de 270 mg. La cellule a été laissée sous agitation pendant 10 minutes pour solubiliser l'électrolyte support. L'électrocristallisation s'est effectuée sous un courant de 100 µA pendant 72 heures à l'aide d'un potentiostat modèle 1480/A. Au cours de l'électrocristallisation, la solution dans le compartiment anodique passe de l'orange au brun et une poudre noire est obtenue sur l'anode. Cette dernière a été récupérée par filtration, lavée avec 2×5 mL de THF et 5 mL d'éther puis séchée 10 h sous vide dynamique. Les rendements ont été de l'ordre de 40%.

**Tableau II-6: Conditions expérimentales pour la synthèse de TTFCl<sub>0,77</sub> en présence d'une amine**

Structurant	Référence	Rapport molaire Structurant/TTF	Masse (mg)	Volume (mL)
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>2</sub> octylamine	SF-AB14	1/1	31,6	0,41
	SF-AB09	3/1	94,8	1,25
	SF-AB18	10/1	316,2	4,10
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub> dodécylamine	SF-AB15	1/1	45,3	-
	SF-AB08	3/1	136,0	-
	SF-AB19	10/1	453,4	-

**Tableau II-7: Conditions expérimentales pour la synthèse de TTFCl<sub>0,77</sub> en présence d'une imine**

Structurant	Référence	Rapport molaire Structurant/TTF	Masse (mg)	Volume (μL)
<i>N</i> -octylfurfurylimine	SF-AB16	1/1	50,7	55,4
	SF-AB11	3/1	152,1	166,0
	SF-AB20	10/1	507,3	554,0
N-1-octanamine N- (2-thiénylméthylène)	SF-AB17	1/1	55,9	55,8
	SF-AB13	3/1	167,6	167,0
	SF-AB21	10/1	558,8	558,0

### III. Techniques de caractérisation

#### III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de caractérisation qui permet d'accéder à des informations sur la nature des liaisons chimiques. Cette technique est fondée sur l'absorption de rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. En effet, lorsque le rayonnement est à une longueur d'onde proche de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière l'absorbe et une diminution de l'intensité transmise est enregistrée. Ceci est traduit dans le spectre par une bande d'absorption dont la position est caractéristique de la liaison mise en jeu car dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison. Cette absorption ne dépend pas que des vibrations de la molécule mais également de

sa géométrie et notamment de sa symétrie. Grâce à la théorie de groupe, les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent ainsi être définis pour une géométrie donnée.

Nos spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer Spectrum GX au Laboratoire de Chimie de Coordination. Le produit solide (sous forme de poudre) est dilué dans du KBr puis pressé sous forme de pastille montée dans un porte-échantillon, avant d'être soumis au rayonnement polychromatique IR.

### **III.2. Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle à l'instar de la spectroscopie infrarouge qui permet de caractériser simultanément la composition chimique d'un matériau, de son environnement ou encore de son degré d'oxydation. Contrairement à la FTIR, la spectroscopie Raman est considérée comme une spectroscopie de diffusion et non d'absorption. Les photons Raman sont émis suite à l'illumination d'un matériau par une source laser (UV-visible-IR) via un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsque les photons inélastiques émis gagnent ou perdent de l'énergie par rapport aux photons incidents, des raies anti-stokes et stokes apparaissent respectivement sur le spectre Raman. Les fréquences de ces raies donnent des renseignements sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

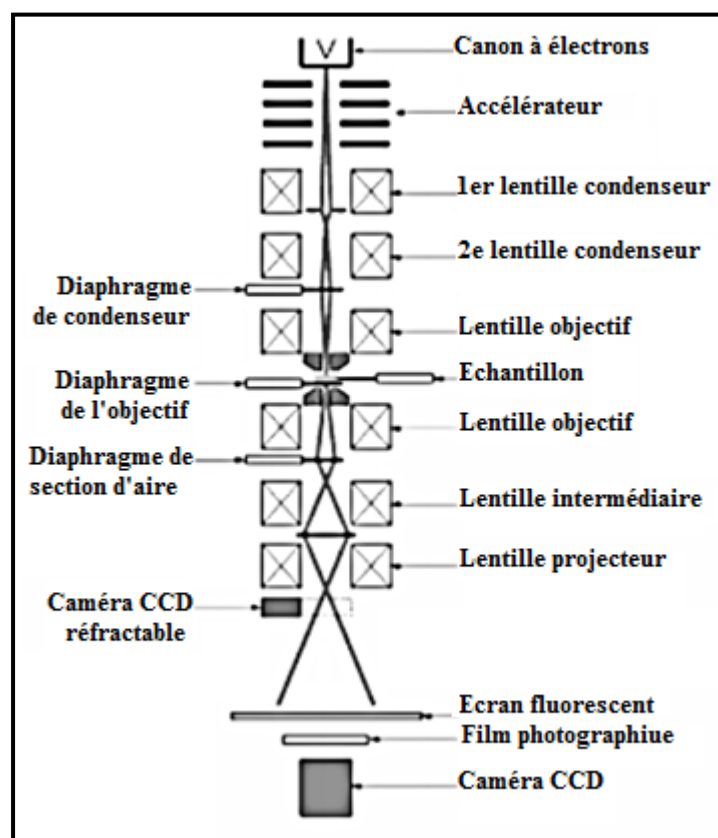
Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les deux autorisent l'étude des modes vibrationnels d'une molécule, mais selon la symétrie moléculaire, les règles de sélection pour les deux spectroscopies peuvent être différentes.

Les spectres Raman ont été réalisés au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Horiba-Jobin Yvon LabRAM-HR800 muni d'un microscope optique (\*100) qui autorise la focalisation du faisceau incident sur le dépôt. L'aire de la surface analysée est de l'ordre de  $1\mu\text{m}^2$ . La source laser He-Ne de longueur d'onde 632,8 nm possède une puissance de  $1,7 \cdot 10^6 \text{ W.cm}^2$ . Le détecteur d'onde est une caméra CDD Andor DU420-OE. Les spectres sont enregistrés à  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  en focalisant la source laser directement sur le solide déposé sur une plaque de verre.

### **III.3. Microscopie électronique en transmission (MET)**

Le microscope électronique en transmission est conçu pour observer et imager les échantillons. Le microscope électronique utilise un faisceau d'électrons au lieu de la lumière, exploitant la dualité onde-particule des électrons. Les électrons sont extraits d'un filament de tungstène chauffé à très haute température ( $1.500$  à  $2.700^\circ\text{C}$ ) et sont accélérés par

l'application d'une haute tension comprise entre 50.000 et 300.000 volts. Pour éviter la déviation de leur trajectoire, les électrons circulent dans une colonne dans laquelle un vide poussé ( $10^{-7}$ - $10^{-10}$  Torr) est maintenu par le biais d'un système de pompes. Des lentilles électromagnétiques se succèdent dans la colonne afin de contrôler leur trajet. Les lentilles condenseuses ont pour rôle la focalisation des électrons sur un échantillon extrêmement mince. La lentille objectif permet d'obtenir la première image agrandie de l'échantillon. Les lentilles intermédiaires font encore l'agrandissement de l'image et la projettent sur un écran fluorescent. Selon le microscope, le grossissement peut varier de 500 à 5.000.000x. Un hublot de visualisation autorise l'observation de l'image qui se forme sur l'écran.



**Figure II-2: Schéma de la colonne d'un microscope électronique à transmission**

Le microscope employé, dans notre cas, est le JEOL Model JEM 1011 de 100 kV de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. 4,5 Angströms représente sa résolution théorique. L'acquisition numérique des images est réalisée par le biais d'une caméra grand angle SIS (Megaview III) placée en haut de colonne. Les grilles de microscopie sont fabriquées de cuivre sur lequel a été déposée une couche de matière organique dans le but de favoriser l'adhérence des dépôts. Pour assurer la dissipation des charges électrostatiques, ces grilles ont été recouvertes d'une couche de carbone amorphe de 20 à 30 nm d'épaisseur.

Les échantillons ont été préparés comme suit : 0,5 mg de poudre ont été dispersés dans 3 mL d'éther éthylique. Deux gouttes de cette suspension sont alors déposées sur une grille de cuivre avec une pipette Pasteur. Les grilles sont séchées sous vide secondaire pendant 15 heures avant observation.

### III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Les différentes parties de l'instrument sont décrites : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs.

Les images MEB ont été prises à l'aide du microscope électronique à balayage FEI FEG 450 à MAScIR.

### III.5. Conductivité sur poudre

La mesure de la conductivité des poudres nanoparticulaires a été réalisée au Laboratoire de Chimie de Coordination. Le schéma de la presse de conductivité utilisé est illustré dans la Figure II-3. Après le broyage de l'échantillon, ce dernier est placé dans un cylindre en verre entre deux pistons métalliques liés à un multimètre, qui donne la valeur de la résistance de la pastille. Les mesures sont réalisées pour des pressions de plus en plus importantes exercées sur la pastille de 1 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur. Le principe de cette technique est d'envoyer un courant  $I$  (de l'ordre de 10 mA) dans l'échantillon et de mesurer la différence de potentiel  $V$  entre les pointes. Le rapport  $\Delta V/I$  donne la résistance  $R$  de la poudre. La résistivité  $\rho$  et la conductivité  $\sigma$  sont déduites de ce rapport par la formule :

$$\sigma = 1/\rho = l/(R \times S)$$

avec  $\sigma$  la conductivité ( $S \cdot cm^{-1}$ ),  $R$  la résistance de l'échantillon ( $\Omega$ ),  $l$  l'épaisseur de la pastille (cm) et  $S$  la section de la pastille ( $cm^2$ ).

Il est à noter que la valeur de la résistance obtenue n'est qu'approximative vu qu'elle résulte de plusieurs contributions inter et intra granulaires. Toutefois, cette technique nous permet d'acquérir des renseignements préliminaires et rapides sur l'ordre de grandeur de la conductivité du composé.

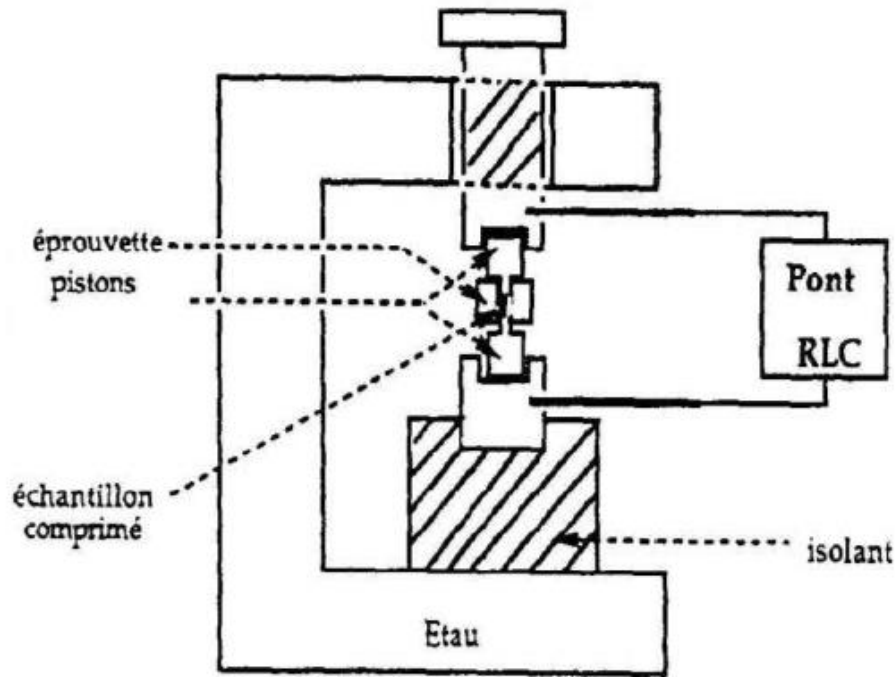


Figure II-3: Presse de conductivité

### III.6. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet la détermination des phases cristallines présentes dans un échantillon solide. La méthode consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon en fonction de l'angle  $\theta$  qui est entre les rayons incidents et l'échantillon. Les rayons diffractés sont fonction des familles des plans réticulaires, à chaque fois que la condition de diffraction est satisfaite. Cette loi est exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d.\sin(\theta) \text{ Avec :}$$

$n$  : l'ordre de la diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d$  : distance entre deux plans réticulaire

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X

A l'exception de l'échantillon SF-AB13, tous les diffractogrammes sur poudre enregistrés ont été réalisés au sein du LCC. L'appareil utilisé est un Panalytical MPDPro utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre (0,154059 nm). La configuration d'étude est en Bragg-Brentano.

Pour l'échantillon SF-AB13, la diffraction de rayon X sur poudre (DRX) a été effectuée en utilisant un diffractomètre Siemens D5000, de géométrie Bragg-Brentano avec un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$ , utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $K\alpha=1.54056 \text{ \AA}$ ).

### III.7. Méthodes d'analyse thermiques couplées avec la spectrométrie de masse

L'analyse thermique permet de mesurer différents paramètres (masse, flux thermique, différence de température) en fonction de la température sous atmosphère contrôlée (air, gaz inerte, hydrogène, vide).

La thermogravimétrie (ATG) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (déshydratation, décomposition, ...) ou un gain de masse (fixation de gaz).

La calorimétrie différentielle, appelée DSC, est une technique déterminant la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur (fusion, changement de phase, décomposition).

Ces différentes techniques peuvent être couplées afin d'observer une variation de masse et son effet thermique associé.

Un spectromètre de masse couplé avec les analyses thermiques fournit des renseignements sur les gaz dégagés durant les expériences.

Les mesures d'analyse thermique ont été enregistrées à l'aide d'un analyseur thermique SETARAM Labsys Evo TG-DSC, dans une atmosphère d'hélium de haute pureté (6.0) (débit  $90 \text{ ml min}^{-1}$ ), avec une vitesse de chauffage constant de  $15 \text{ K min}^{-1}$ , en utilisant des creusets d'alumine de  $100 \mu\text{L}$ . Les quantités d'échantillons pesées étaient de l'ordre de 3-5 mg. Les mesures ont été enregistrées dans la plage de température 30-1000 °C en utilisant un creuset de référence vide (pas de matériel réf. utilisé). Les résultats ont été traités en utilisant le traitement Calisto (v1.36) du logiciel du thermoanalyseur. De chaque mesure, une ligne de base enregistrée précédemment a été soustraite. Dans certains cas, sur les courbes de flux de chaleur, le filtre de lissage Savitzky et Golay (nombre de points moyennés 75-100) a été appliquée, afin de réduire le bruit de fond. Le filtre 'Peak' a été utilisé afin de mieux préserver la forme des pics de signal.

Parallèlement à la mesure TG-DSC, l'analyse des gaz / produits de décomposition émis a été effectué sur un système d'analyse de gaz Pfeiffer Vacuum OmniStar<sup>TM</sup> couplé au TG décrit ci-dessus. Les séparateurs de gaz et les lignes de transfert vers le spectromètre ont été thermostatées à 290 °C. Les mesures ont été effectuées dans le mode d'acquisition des cycles

SEM bargraph, dans lequel le courant ionique total, les spectres de graphiques à barres analogiques (pour la détermination de la structure), et le courant ionique séparé de chaque masse individuelle scannée (115 masse) ont été enregistrés. L'intervalle de masse numérisé était 5-120 uma, avec une vitesse de balayage de 50 ms uma<sup>-1</sup>. Le spectromètre a été utilisé en mode impact électronique.

CHAPITRE III: *Synthèse des nanoparticules de*  
*TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*

## I. Introduction

Les complexes métalliques dithiolène ont récemment été évalués comme composants actifs pour la fabrication de générateurs thermoélectriques organiques [95]. Les performances de ces générateurs peuvent être améliorées si la matière active est à l'échelle nanométrique et bien dispersée. Comme nous avons mentionné dans l'introduction, des nanoparticules de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  mélangées avec des microstructures ont été synthétisées en présence d'un liquide ionique contenant le cation  $\text{BMIM}^+$  [96].

Dans le but d'obtenir exclusivement des nanoparticules sphériques et bien dispersées ayant des tailles encore plus petites, nous avons évalué l'emploi d'un liquide ionique contenant un cation imidazolium ayant une chaîne carbonée beaucoup plus longue : le 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium ( $\text{HDMIM}^+$ ). Nous nous sommes également intéressés à l'utilisation de la molécule amphiphile neutre N-octylfurfurylimine.

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats des caractérisations microscopique et spectroscopique des nanoparticules conductrices obtenues, ainsi que les mesures électriques et les études thermoanalytiques de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

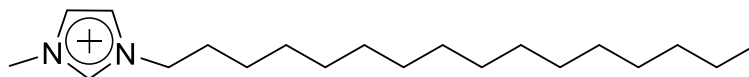


Figure III-1: Formule moléculaire de  $\text{HDMIM}^+$ .

## II. $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence du liquide ionique 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide

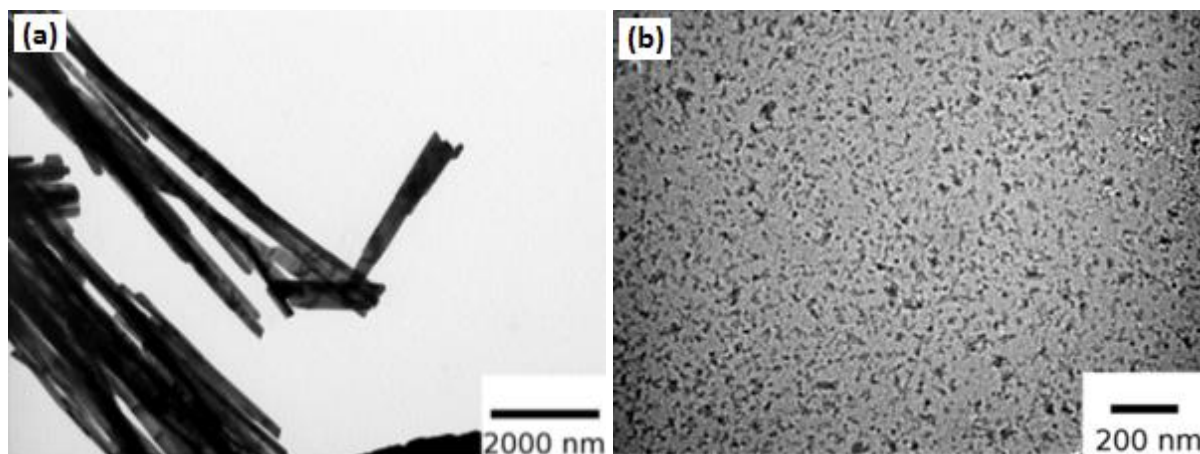
### II.1. Microscopie électronique en transmission

Le Tableau III-1 rassemble les conditions expérimentales de la synthèse de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  ainsi que les morphologies observées. Dans tous les cas, l'addition de la solution de  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ /acétone contenant le structurant  $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  à celle de  $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ /acétonitrile conduit à une poudre noire.

**Tableau III-1: Conditions expérimentales de la synthèse de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] et morphologies observées par MET.**

Référence	Rapport molaire TTF/ [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Type d'ajout	Température (°C)	Morphologie
SF-AS 13	1	Goutte à goutte	25	Bâtonnets
SF-AS 14	3	Goutte à goutte	25	Bâtonnets
SF-AS 15	1	Goutte à goutte	-50	Bâtonnets
SF-AS 16	3	Goutte à goutte	-50	Nanoparticules agglomérées

L'examen des échantillons par le microscope électronique en transmission révèle la présence de deux sortes de morphologie selon la température employée. La micrographie électronique de l'échantillon préparé à température ambiante en présence de 3 M eq. de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] par rapport au TTF met en évidence la présence de bâtonnets de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> de tailles micrométriques (Figure III-2-(a)). En revanche, la micrographie électronique de la poudre préparée à -50 °C en utilisant 3 M eq. de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] par rapport au TTF, révèle la présence des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dotées des diamètres entre 10 et 30 nm (Figure III-2-(b)) et d'un état de dispersion moins bien contrôlé que ceux observés avec le liquide ionique dérivé du cation BMIM<sup>+</sup>. La température très basse favorise donc, la formation de nano-cavités dans le liquide ionique, permettant ainsi la génération des nanoparticules.



**Figure III-2: Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (3 équivalents) ((a) 25 °C; (b) -50 °C).**

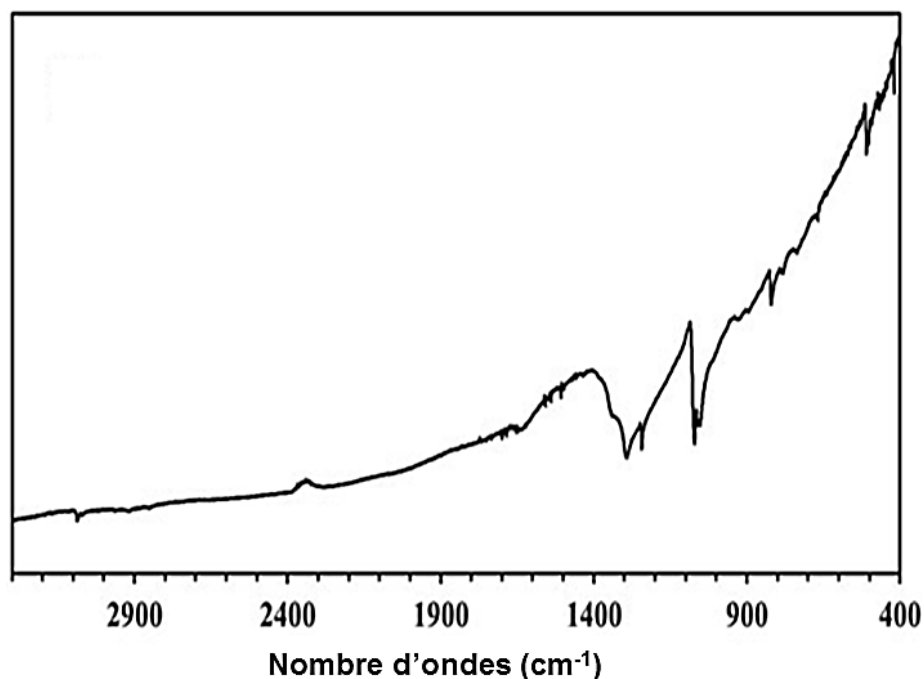
## II.2. Caractérisations spectroscopiques

### II.2.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la nano-poudre SF-AS 14 est illustré sur la Figure III-3. L'allure du spectre présente une diminution de la transmission entre 400 et 3000 cm<sup>-1</sup> caractéristique des matériaux conducteurs moléculaires. Ceci correspond à la bande plasmon due à la vibration collective des électrons de conduction.

Les bandes situées à 3087 et 818 cm<sup>-1</sup> sont dues respectivement aux vibrations d'élongation C-H éthylénique et C-S du TTF. Le doublet caractéristique des complexes renfermant l'entité M(dmit)<sub>2</sub>, présente deux maxima à 1071 et 1053 cm<sup>-1</sup>. La bande présentant la plus haute fréquence de ce doublet (1071 cm<sup>-1</sup>) est assignée à la vibration d'élongation du C-S, tandis que la plus basse (1053 cm<sup>-1</sup>) est attribuée à un signal de résonance de Fermi entre une harmonique de la vibration d'élongation C-S dans le fragment S<sub>2</sub>C=S de dmit et la vibration à 1071 cm<sup>-1</sup>. La bande à 509 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation symétrique C-S du groupement S<sub>2</sub>C=S du ligand dmit. De plus, les bandes de forte intensité dans la zone spectrale 1240-1340 cm<sup>-1</sup>, sont généralement dues à des modes de vibration C=C.

Finalement, on note l'absence de bandes de vibrations caractéristiques du sel d'imidazolium [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. Celui-ci jouerait donc en surface un rôle de structurant sans qu'il soit fortement lié en surface des nanoparticules.



**Figure III-3: Spectre Infrarouge de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] ( 3M eq. à -50° C).**

### II.2.2. Spectroscopie Raman

La Figure III-4 représente le spectre Raman enregistré à basse température (-196 °C), et ce, pour obtenir des bandes plus fines ainsi qu'améliorer le rapport signal/bruit. Le spectre obtenu ressemble à celui d'un monocristal de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [97], voire aux nanofils de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> déposés par électrolyse sur un substrat en silicium orienté (001) [98,99].

Dans la région 200-1400 cm<sup>-1</sup>, le spectre révèle des signaux du groupement Ni(dmit)<sub>2</sub> [100]. La bande à 1334 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode  $\nu_1(a_g)$  de la bande d'élongation C=C. La bande à 1061 cm<sup>-1</sup> correspond au mode  $\nu_2(a_g)$  de la bande d'élongation S=C. La vibration relativement faible à 947 cm<sup>-1</sup> est assignée au mode  $\nu_3(a_g)$  de la bande d'élongation C-S.

Dans la région autour de 500 cm<sup>-1</sup>, la bande la plus intense à 492 cm<sup>-1</sup> pourrait correspondre au mode  $\nu_4(a_g)$  de la liaison C=C du fragment S<sub>2</sub>C=CS<sub>2</sub> tandis que la moins intense à 484 cm<sup>-1</sup>  $\nu_5(a_g)$  est attribuée à la liaison C-S dans le fragment S<sub>2</sub>C=S. La bande intense à 361 cm<sup>-1</sup> correspond au mode d'élongation  $\nu_6(a_g)$  du Ni-S.

Le spectre Raman montre dans la région 1400-1520 cm<sup>-1</sup>, les fréquences de vibration de valence  $\nu_{c=c}$  de l'entité TTF [101]. Deux bandes situées à 1430 et 1509 cm<sup>-1</sup> ont été enregistrées. Celles-ci sont dues respectivement aux modes C=C totalement symétriques  $\nu_3(a_g)$  et  $\nu_2(a_g)$  de l'entité TTF.

D'après R. Bozio et al.[102] les bandes  $\nu_3(a_g)$  et  $\nu_2(a_g)$  sont très sensibles à la charge portée par le TTF. En effet, le mode de vibration  $\nu_3(a_g)$  (contribution de 71% de la liaison

centrale C=C) se trouve à  $1518\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^0$  et à  $1420\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^+$ . De même, le signal  $\nu_2(a_g)$  (contribution de 68% des liaisons C=C externes du TTF) se situe à  $1555\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^0$  et à  $1505\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^+$  [102]. Il est à noter qu'un déplacement d'environ  $100\text{ cm}^{-1}$  a eu lieu pour le mode présentant une contribution majoritaire des liaisons C=C centrale, et une variation d'environ  $50\text{ cm}^{-1}$  s'est produite pour le mode à fort caractère de liaison C=C externe. Ces importantes variations proviennent de la charge positive apparaissant sur le TTF, ce qui entraîne une diminution de la population électronique dans l'orbitale HOMO. L'affaiblissement de l'indice de liaison mène donc à des fréquences de vibration plus faibles

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où  $k$  désigne la constante de force qui diminue avec l'indice de liaison et  $\mu$  la

masse réduite du système vibratoire). Ce sont donc ces bandes de vibration qui déterminent la charge portée par le TTF. Grâce à la corrélation linéaire  $\nu_3(a_g) = f(\rho)$  établie pour les sels de TTF où  $\rho$  dénote le taux de transfert de charge [103], on détermine donc, à l'aide de la bande à  $1430\text{ cm}^{-1}$ , un taux de transfert de charge de  $\rho = 0,86$ , qui est relativement en bon accord avec celui obtenu par des calculs de structure de bande réalisés à partir des données structurales d'un monocristal de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ , à savoir  $\rho = 0,8$  [104]. On peut donc écrire pour la poudre une formule moléculaire tenant compte des charges partielles porté par les entités TTF et  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ , soit  $(\text{TTF}^{0,86+})\{\text{Ni}(\text{dmit})_2\}^{0,43-}$ .

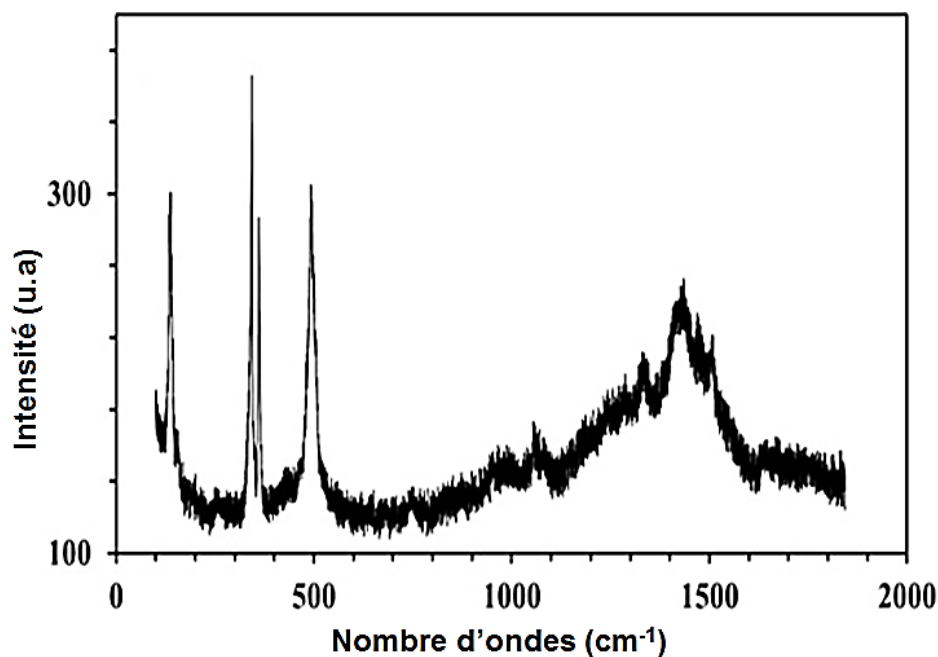


Figure III-4: Spectre Raman de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  préparé en présence de  $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  (3M eq. à  $-50^\circ\text{ C}$ ).

### **II.3. Conductivité sur poudre**

Les mesures effectuées sur (SF-AS 16) et celles sur les poudres constituées de bâtonnets sont similaires. Les mesures de la conductivité à température ambiante sur la poudre constituée de nanoparticules de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  a donné une valeur de  $0,6 \text{ S.cm}^{-1}$ . Il s'agit d'une valeur tout à fait caractéristique des poudres nano- ou microcristallines [4,9]. La conductivité sur monocristal de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  est de l'ordre de  $300 \text{ S.cm}^{-1}$  lorsque la mesure s'effectue dans la direction d'empilement des molécules. Dans notre cas, la mesure est statistique; elle résulte des contributions des conductivités le long de chaque axe mais également des contacts inter-grains.

### **II.4. Etude thermoanalytique de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$**

L'analyse thermique est un outil indispensable pour l'évaluation de la stabilité thermique et la dégradation des matériaux moléculaires organiques. Bhattacharjee et al. [105] ont utilisé l'analyse thermogravimétrique pour étudier la dégradation thermique d'un matériau moléculaire magnétique à ligand d'oxalate bimétallique  $\{\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_x$ . Ils ont constaté que la décomposition se fait en plusieurs étapes. Les produits chimiques et les voies de réaction ont été établis en utilisant les mesures thermogravimétriques complétés par les études IR et DRX en poudre. Dans notre étude, nous avons fait des mesures simultanées en utilisant un couplage de la thermogravimétrie-calorimétrie différentielle à balayage (TG-DSC) et la spectrométrie de masse (MS-EGA), et ce, pour déterminer les intervalles de décomposition, les étapes et les produits volatils de dégradation du conducteur moléculaire  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

#### ***II.4.1. Analyses thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage***

La Figure III-5 représente les diagrammes TG-DTG-DSC de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  préparés à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sous forme de bâtonnets, tandis que la Figure III-6 illustre les résultats des mesures thermiques des nanoparticules synthétisées à  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ . La courbe verte représente la variation de masse (TG), la courbe bleue est le flux de chaleur, tandis que la courbe violette correspond à la dérivée de la thermogravimétrie (DTG).

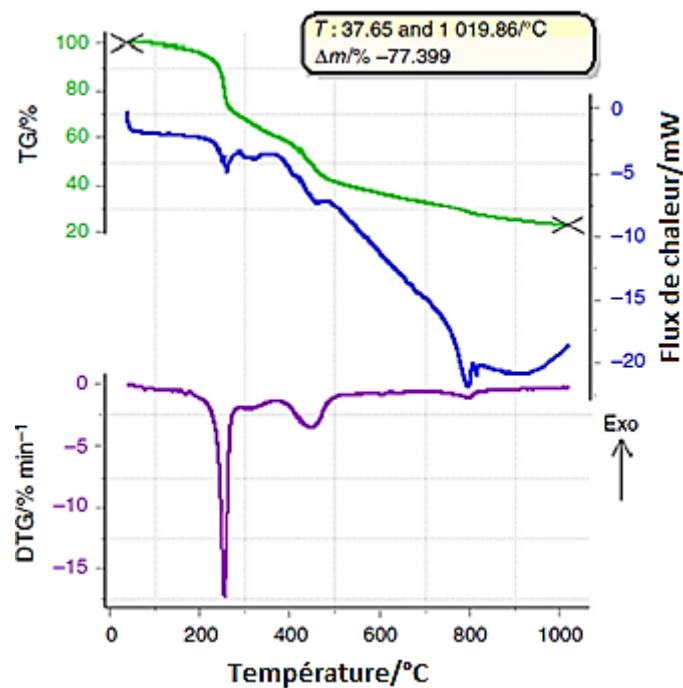


Figure III-5: Courbe TG-DTG-DSC du conducteur moléculaire TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (rapport molaire 3) à -50 °C.

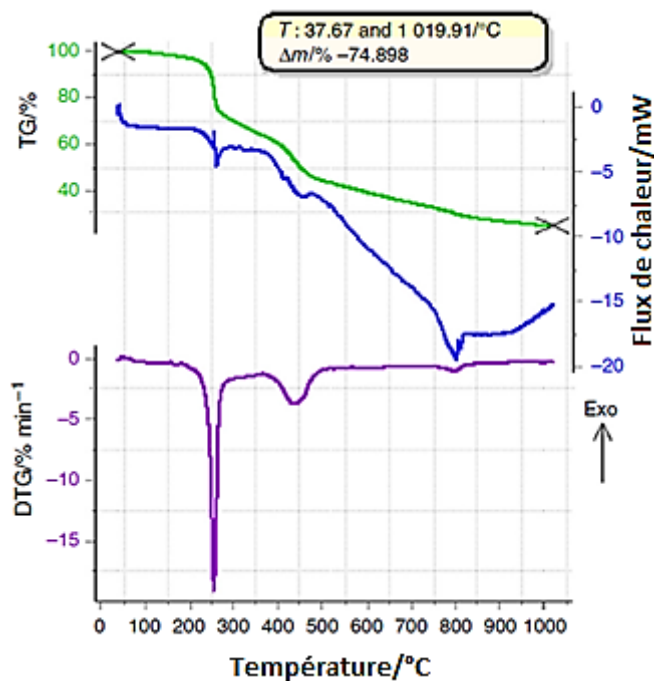


Figure III-6: Courbe TG-DTG-DSC du conducteur moléculaire TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (rapport molaire 3) à 25 °C.

Du point de vue thermique, les deux matériaux se comportent de la même manière. Dans les deux cas, cinq étapes de perte de masse peuvent être différenciées à partir des courbes TG et DTG. La deuxième et la troisième étape de perte de masse sont bien définies. La deuxième,

la troisième et la dernière étape sont accompagnées d'un pic endothermique petit et large. Les pertes de masse correspondantes pour chaque étape sont indiquées dans le Tableau III- 2.

**Tableau III- 2 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

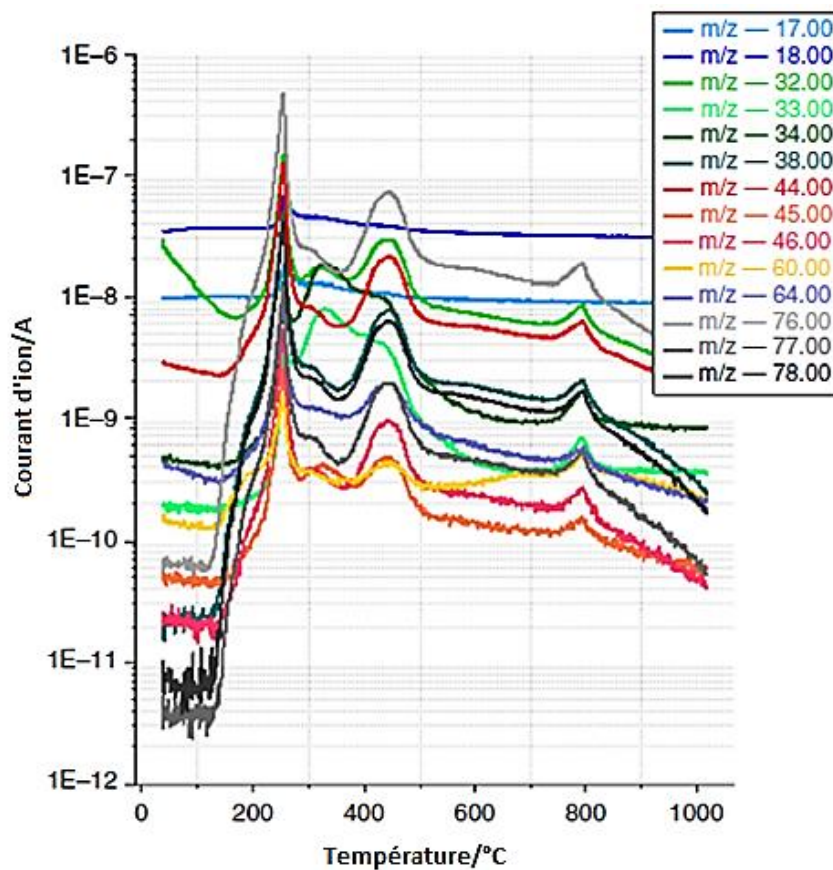
N° d'étape	Nanoparticules		Micro-bâtonnets	
	Intervalles de décomposition	Perte de masse	Intervalles de décomposition	Perte de masse
1	61,4 et 195,3°C	3,8%	74,2 et 194,1°C	2,7%
2	198,2 et 332,3°C	32,4%	198,9 et 330,7°C	30,3%
3	334,6 et 529,7°C	23,6%	331,9 et 528,9°C	23,9%
4	532,8 et 730,1°C	8,1%	530,5 et 735,1°C	9,1%
5	732,7 et 1016,7°C	8,9%	738 et 1014,2°C	8,4%
1-5	61,4 et 1016,7°C	77,4%	74,2 et 1014,2°C	74,9%

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure qu'une grande partie de l'échantillon a été perdue à la deuxième et à la troisième étape (environ 55%).

Du fait de la similarité des deux ensembles de résultats (Figure III-5 et Figure III-6), on peut conclure que la méthode de préparation, la taille et la forme des particules obtenues (c.-à-d. bâtonnets ou nanopoudre) n'influent pas sur le comportement thermique du matériau.

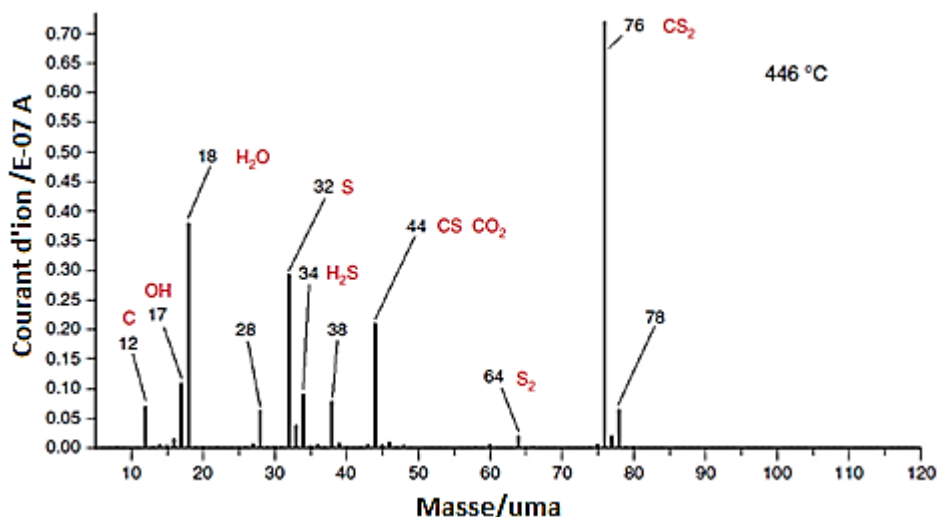
#### **II.4.2. Analyse par spectrométrie de masse**

Parallèlement à la mesure thermoanalytique, l'analyse des gaz ou produits volatils de décomposition a été réalisée par spectrométrie de masse. La Figure III-7 montre les courants ioniques (c'est-à-dire la variation de concentration) de certains fragments/molécules sélectionnés tracés en fonction de la température. En suivant les tracés des différents fragments identifiés (Figure III-7), on constate que la décomposition lente de l'échantillon commence à des températures assez basses (125 °C), avec libération du disulfure de carbone CS<sub>2</sub> (m/z-76). Ces résultats permettent de conclure que le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est moins stable thermiquement. On note également, qu'entre 290 et 390 °C, une forte évolution du H<sub>2</sub>S (m/z-34) se produit.



**Figure III-7: Courants d'ion (variation de concentration) de quelques fragments sélectionnés tracés en fonction de la température.**

En évaluant les résultats issus de l'analyse des produits gazeux par la spectrométrie de masse à 446 °C (Figure III-8), on constate que les principaux produits de décomposition sont constitués de divers composés soufrés, tels que le disulfure de carbone CS<sub>2</sub> (m/z-76, l'ion parent et le pic de base), le sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S (m/z-34) et la molécule diatomique de soufre (m/z-64).



**Figure III-8: Spectre de masse des produits volatils émis à 446 °C du conducteur moléculaire TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (rapport molaire 3) à -50 ° C.**

#### II.4.3. Conclusion

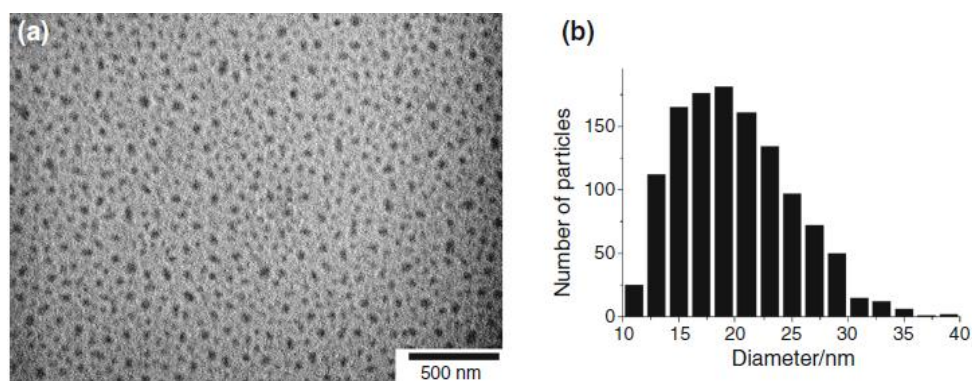
Dans cette étude, nous avons montré que le comportement thermique des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est similaire à celui des bâtonnets micrométriques. Nous avons également montré une bonne stabilité thermique des nanoparticules jusqu'à une température d'environ 120°C. Ceci constitue une étape importante dans l'objectif d'une utilisation de ces nano-objets dans des modules thermoélectriques organiques basés sur le dérivé TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, matériau semiconducteur de type p.

### III. Synthèse des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de N-octylfurfuryl-imine par voie chimique et électrochimique

La synthèse de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de N-octylfurfuryl-imine par voie chimique a été effectuée en suivant la même procédure décrite ci-dessus (en présence du sel d'imidazolium [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]). Le liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] a été simplement remplacé par la molécule amphiphile N-octylfurfuryl-imine et un rapport molaire N-octylfurfuryl-imine/TTF égale à 3 a été employé. Par ailleurs, l'électrocristallisation de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> a été réalisée en ayant recours à l'oxydation galvanostatique du TTF en présence de [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (agissant comme réactif et électrolyte de support) et de N-octylfurfuryl-imine ( rapport molaire de N-octylfurfuryl-imine / TTF égal à 3) sous une agitation magnétique vigoureuse. Après quelques heures, l'anode de platine a été recouverte par une poudre noire de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. L'électrocristallisation a été effectuée sur une période de 2 jours pour obtenir une plus grande quantité de produit.

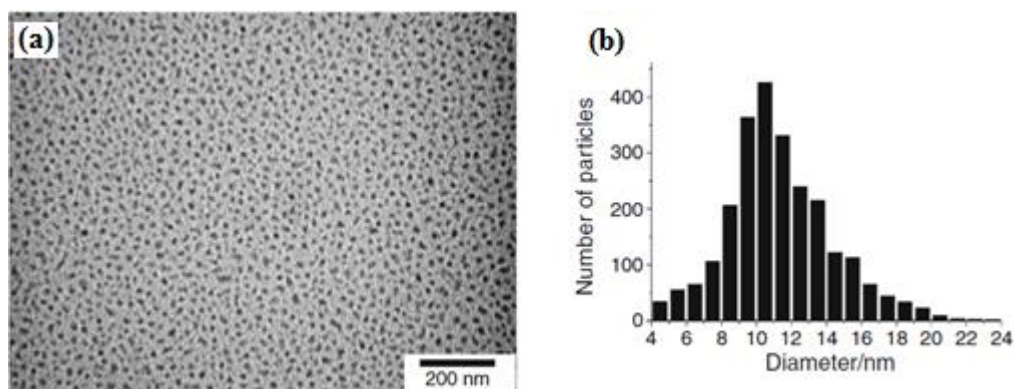
### III.1. Microscopie électronique en transmission

La micrographie électronique en transmission de la poudre de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  obtenue par voie chimique met en évidence des nanoparticules bien dispersées d'un diamètre moyen d'environ 20 nm (Figure III-9). Ces particules présentaient des diamètres similaires à ceux obtenus avec  $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  (3M eq. vs TTF à  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) (voir ci-dessus) [106]. Cependant, en utilisant N-octylfurfuryl-imine, aucun agglomérat de particules n'a été observé.



**Figure III-9: Micrographie électronique (a) et histogramme de taille (b) de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  préparé en présence de N-octylfurfuryl-imine (3 équivalents) par voie chimique.**

En revanche, la micrographie électronique en transmission de poudre obtenue par voie électrochimique en présence de 3 équivalents de N-octylfurfuryl-imine/TTF a montré des nanoparticules très bien dispersées présentant un diamètre moyen d'environ 12 nm (Figure III-10). Ce résultat était le plus satisfaisant en termes de morphologie (particules sphériques), d'état de dispersion (pas d'agglomérats) et de taille des particules (la plus petite jamais publiée pour  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ). Ceci est dû probablement à un empilement  $\pi$  efficace entre les cycles furfuryl et les anneaux pentagonaux à la fois de TTF et de  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  d'une part, et d'autre part à la chaîne octyle attachée à l'atome d'azote externe au cycle qui empêche l'agglomération des nanoparticules.



**Figure III-10: Micrographie électronique (a) et histogramme de taille (b) de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> préparé en présence de N-octylfurfuryl-imine (3 équivalents) par voie électrochimique.**

En conclusion, la voie électrochimique a offert la possibilité d'accéder à des nanoparticules TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> beaucoup plus petites que celles obtenues par voie chimique à la température ambiante. Ceci peut être dû au fait qu'à la surface de l'électrode, la croissance du matériau s'effectue d'une manière très lente ce qui mène à une meilleure structuration, tandis qu'en solution la précipitation est instantanée.

### III.2. Caractérisations spectroscopiques

Quel que soit la voie utilisée pour la synthèse de poudre nanoparticulaire de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, les spectres infrarouges et Raman enregistrés ont été similaires à ceux décrits dans le paragraphe précédent (liquide ionique comme structurant). Les spectres confirment bien la présence du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dans la poudre nanocristalline et l'absence de toute bande liée à la molécule amphiphile neutre N-octylfurfurylimine.

### III.3. Conductivité sur poudre

La conductivité sur poudre de l'échantillon obtenu par voie électrochimique en présence de N-octylfurfuryl-imine a été mesurée à température ambiante avec une presse de conductivité. La valeur mesurée est de 0,8 S.cm<sup>-1</sup>. Cette valeur est très proche de celle obtenue sur poudre compactée de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> élaborée sans ajout de structurant, qui est de 1 S.cm<sup>-1</sup>. En effet, nous avons pensé que la diminution de taille entraîne une diminution forte de la conductivité car il est plus difficile aux électrons de trouver des chemins de conduction efficaces, mais le résultat obtenu prouve que la nanostructuration ne modifie pas la conductivité. Ceci constitue un résultat important dans l'objectif d'une utilisation de ces nanoparticules dans des modules thermoélectriques organiques.

## **IV. Conclusion**

La synthèse de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  en présence du liquide ionique  $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  ou de la molécule amphiphile neutre N-octylfurfuryl-imine conduit bien à des nanoparticules. L'utilisation du sel d'imidazolium  $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  dans le milieu réactionnel a permis de contrôler la croissance de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  sous forme de nanoparticules de diamètres entre 10 et 30 nm. Cependant, ces résultats n'étaient pas tout à fait satisfaisants en termes d'état de dispersion et de contrôle de taille. En présence de la molécule amphiphile neutre N-octylfurfuryl-imine, des nanoparticules sphériques et bien dispersées de diamètre moyen de 20 nm ont été obtenues par voie chimique.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en synthétisant  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  en présence de l'entité amphiphile N-octylfurfuryl-imine dans le milieu d'électrocristallisation. Des nanoparticules sphériques présentant des tailles entre 4 et 12 nm avec une taille moyenne d'environ 8 nm ont été observées. Ce résultat a été considéré comme le plus satisfaisant du fait que les particules présentaient les plus petites tailles jamais publiées pour  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ . Par ailleurs, les résultats d'analyse thermique des nanoparticules de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  montrent que ces derniers sont stables jusqu'à une température d'environ 120°C .

**CHAPITRE IV: *Synthèse et caractérisation des nano-objets de TTF-TCNQ***

## **I. Introduction**

Le conducteur à transfert de charge TTF-TCNQ présentant un comportement de type métallique a été le conducteur moléculaire le plus étudié dans la littérature. Comme nous avons précisé dans le chapitre bibliographique, sa croissance sous forme de nanoparticules a fait l'objet de plusieurs publications depuis 2010. Cependant, les poudres décrites présentaient, soit un mélange de nanoparticules et de micro-bâtonnets, soit exclusivement des nanoparticules mais dont la conductivité à 25°C était très faible ( $<10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) du fait d'une couche d'octylamine adsorbée à la surface des particules. Dans l'objectif de préparer des nanoparticules de TTF-TCNQ bien dispersées ayant un diamètre moyen inférieur à 15 nm, nous avons évalué l'utilisation d'un liquide ionique à longue chaîne carbonée [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] ainsi que des molécules amphiphiles neutres à savoir *N*-octylfurfurylimine, *N*-1-octanamine *N*-(2-thiénylméthylène) et *N,N*-diméthyl-octylamine.

## **II. Synthèse de nano-objets de TTF-TCNQ en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]**

### **II.1. Microscopie électronique en transmission**

Le dérivé TTF-TCNQ s'obtient par voie chimique à partir des précurseurs neutres TTF et TCNQ. L'accepteur d'électrons TCNQ oxyde le TTF en solution; il en résulte la formation du composé à transfert de charge TTF-TCNQ dans lequel la charge partielle portée par le TTF est de 0,59+, soit la formule TTF<sup>0,59+</sup>-TCNQ<sup>0,59-</sup>.

Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF-TCNQ ainsi que les morphologies observées ont été regroupées dans le Tableau IV-1. Dans tous les cas, l'addition de la solution de TTF/acétonitrile contenant le structurant [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] à celle de TCNQ/acétonitrile conduit à un précipité noir que soit l'ordre d'addition (A sur B ou B sur A).

**Tableau IV-1: Conditions expérimentales de la synthèse de TTF-TCNQ en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] et morphologies observées par MET. A : TTF+[HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], B : TCNQ**

Référence	Rapport molaire [HDMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]/ TTF	Type d'ajout	Température (°C)	Morphologie
SF-AS 6	1	B sur A	25	Bâtonnets
SF-AS 7	3	B sur A	25	Bâtonnets
SF-AS 8	1	A sur B	25	Bâtonnets
SF-AS 9	3	A sur B	25	Bâtonnets
SF-AS 12	3	A sur B	-50	Nanoparticules

L'observation par le microscope en transmission des poudres de TTF-TCNQ préparées en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] montre que, selon la température employée, deux formes différentes sont obtenues. A température ambiante, l'addition goutte à goutte d'une solution de TTF dans [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]/acétonitrile à une solution d'acétonitrile de TCNQ a abouti à la formation des bâtonnets de TTF-TCNQ ayant des tailles micrométriques (Figure IV-1-a). En revanche, lorsque les mêmes réactions ont été menées à -50 °C, la micrographie électronique illustrée dans la Figure IV-1-b met en évidence un mélange de nanoparticules grossièrement sphériques (diamètres dans la gamme de 15 à 40 nm) et d'autres allongées (20-30 nm x 50-100 nm). En effet, les nano-domaines formés par les sels d'imidazolium sont beaucoup plus stables à basse température.

Il convient de noter que ni l'augmentation du rapport molaire de 1 à 3 du sel d'imidazolium par rapport au TTF à température ambiante, ni l'inversion d'ordre d'addition des réactifs n'ont abouti à la formation de TTF-TCNQ sous forme de nanoparticules.

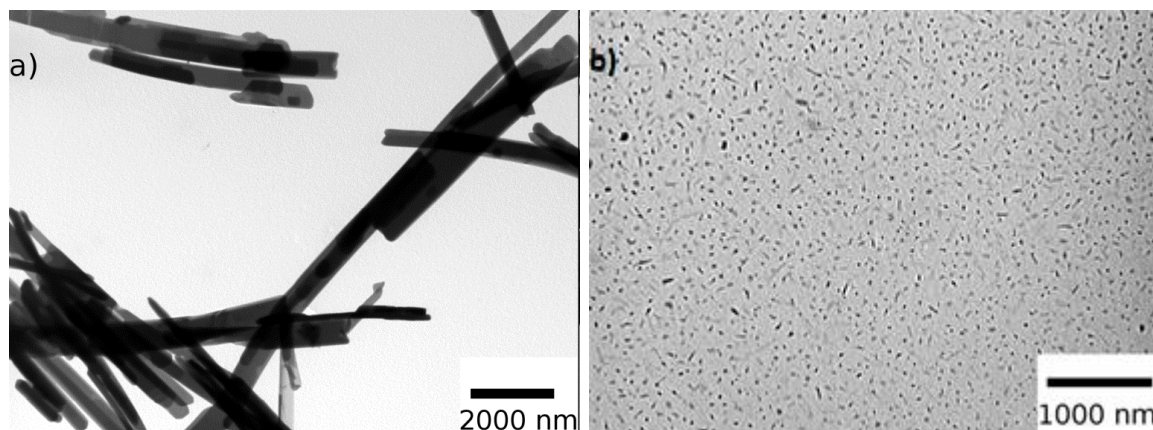


Figure IV-1 : Micrographies électroniques de TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] ((a) 25°C, (b) -50°C).

## II.2. Caractérisations spectroscopiques

### II.2.1. Spectroscopie Infrarouge

La Figure IV-2 représente le spectre infra-rouge des nano-objets obtenus. L'allure du spectre met en évidence une forte décroissance du pourcentage de transmission lorsque le nombre d'onde augmente. Comme il a été déjà mentionné, ce phénomène est caractéristique des composés conducteurs moléculaires (bande plasmon).

Les attributions des signaux de TTF-TCNQ ont été effectuées par comparaison avec la référence [107] (Tableau IV-2).

Les bandes situées à 3093 et 3073 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'extension Csp<sup>2</sup>-H. Dans la région 1400-1600 cm<sup>-1</sup>, il se situe les modes de vibration C=C. La discussion sur ces modes de vibration se fera dans le paragraphe II.2.2 en dessous du fait de leur plus forte intensité dans le spectre Raman.

Le taux de transfert de charge (entre donneur TTF et accepteur TCNQ) peut être facilement déduit de la position de la bande de vibration CN la plus intense. Elle se situe dans nos spectres à ~2204 cm<sup>-1</sup>. En utilisant la corrélation linéaire de  $\nu_{CN}$  pour TCNQ en fonction du degré de transfert de charge, une valeur de 0,56 est obtenue. Dans le cas des monocristaux de TTF-TCNQ, ce taux vaut 0,58 (déterminé à la fois par des calculs théoriques et par des études aux rayons X). Ceci démontre que le taux de transfert de charge pour les nano-objets est très similaire à celui obtenu pour les monocristaux.

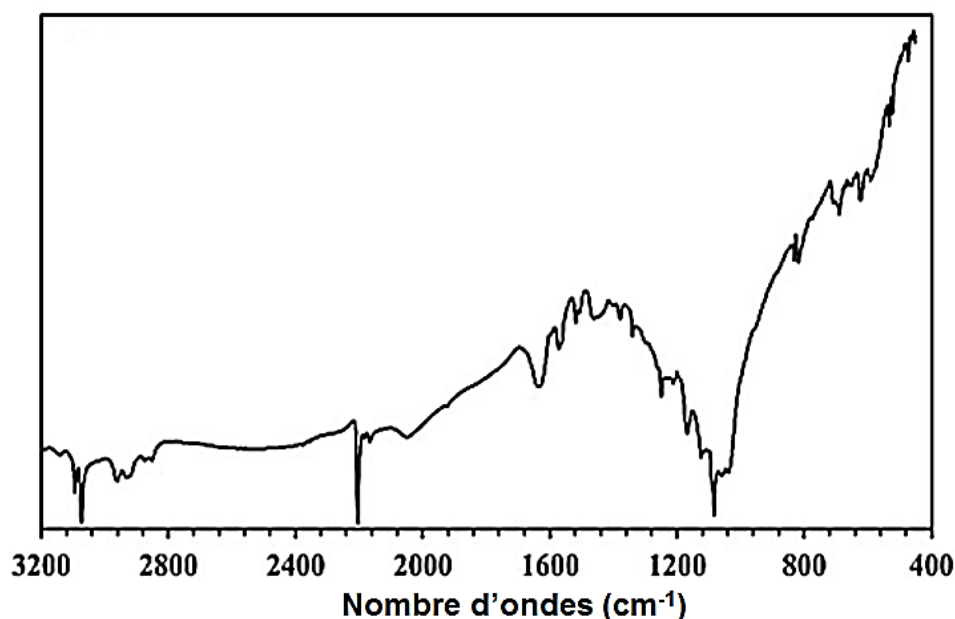
Par ailleurs, on observe deux vibrations  $\nu_{CN}$  supplémentaires et de faible intensité à 2165 et 2185 cm<sup>-1</sup>, relatives à des modes de vibration inactifs de TCNQ qui deviennent actifs lors de l'association de TCNQ avec TTF. On observe, à ~817 cm<sup>-1</sup>, la vibration d'extension  $\nu_{C-s}$ .

Finalement, dans la région  $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , on observe plusieurs bandes dont les attributions précises ne sont pas toujours connues ; elles correspondent vraisemblablement à des modes de déformation. Celle à  $1083\text{ cm}^{-1}$  est due au mode de déformation des fragments  $\text{CH}=\text{CH}$  du donneur TTF [97].

Le spectre montre les bandes caractéristiques de la phase TTF-TCNQ mais aucune absorption relative au liquide ionique n'a été observée.

**Tableau IV-2: Fréquences IR de TTF·TCNQ nanoparticulaire (F = forte, m = moyenne, f = faible, tf = très faible, ép = épaulement)**

Référence	$\nu_{\text{CH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{CN}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{CN}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta_{\text{S-C-H}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C-S}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
[107]	Non répertorié	2207 m	2190 ép	1552 f	1537 m	1481 f	1096 tf	786 m
SF-AS 12	3073 m 3093 f	2204 F	2182 tf	1571 m	1518 f	1463 f	1083 F	817 f



**Figure IV-2: Spectre Infrarouge de TTF-TCNQ préparé en présence de  $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  ( 3M eq. à  $-50^\circ\text{C}$ ).**

### II.2.2. Spectroscopie Raman

La Figure IV-3 représente le spectre Raman enregistré à basse température ( $-196^\circ\text{C}$ ) afin d'obtenir des bandes plus fines et d'améliorer le rapport signal/bruit. Ce spectre a été interprété à l'aide de la référence [108] (Tableau IV-3).

Bien que le composé étudié soit l'adduit TTF-TCNQ, il est possible de distinguer les bandes dues au TTF et celles dues au TCNQ (**Figure IV-3**). En effet, la bande de forte intensité située à  $494\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence  $\nu_{C-S}$  du TTF, tandis que la bande située à  $2210\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence  $\nu_{CN}$  de l'accepteur TCNQ.

Dans la région  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , on observe quatre bandes qui sont attribuées aux modes d'élongation C=C des motifs TTF et TCNQ. Les deux bandes (les moins intenses) situées à  $1460\text{ cm}^{-1}$  et  $1518\text{ cm}^{-1}$ , sont respectivement attribuées aux mode C=C totalement symétriques  $\nu_3(a_g)$  et  $\nu_2(a_g)$  de TTF [101], et celles les plus intenses à  $1420$  et  $1602\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées au fragment TCNQ. La première est relative au mode d'élongation  $\nu_4(a_g)$  des liaisons C=C du cycle, alors que la seconde est due au mode d'élongation  $\nu_3(a_g)$  des liaisons C=C hors du cycle.

R. Bozio et al. ont montré que les bandes  $\nu_3(a_g)$  et  $\nu_2(a_g)$  de l'entité TTF sont très sensibles au transfert de charge [102]. En effet, le signal  $\nu_3(a_g)$  (contribution de 71% de la liaison centrale C=C) se situe à  $1518\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^0$  et à  $1420\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^+$ . De même, le mode de vibration  $\nu_2(a_g)$  (contribution de 68% des liaisons C=C externes du TTF) se trouve à  $1555\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^0$  et à  $1505\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TTF}^+$  [102]. On remarque alors un déplacement d'environ  $100\text{ cm}^{-1}$  pour le mode présentant une contribution majoritaire des liaisons C=C centrale et une variation d'environ  $50\text{ cm}^{-1}$  pour le mode à fort caractère de liaison C=C externe. Pour l'entité TCNQ, on note que le mode d'élongation  $\nu_4(a_g)$  des liaisons C=C du cycle se situe à  $1459\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TCNQ}^0$  et à  $1401\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TCNQ}^-$  (déplacement d'environ  $60\text{ cm}^{-1}$ ), tandis que le mode d'élongation  $\nu_3(a_g)$  des liaisons C=C hors du cycle reste presque inchangée en passant du  $\text{TCNQ}^0$  au  $\text{TCNQ}^-$  [108].

En raison de ces variations de fréquence conséquentes, les bandes de vibration  $\nu_{C=C}$  sont celles qui permettent d'obtenir les renseignements les plus précis quant à la charge de TTF et de TCNQ. Les bandes utilisées pour établir les corrélations linéaires fréquence/taux de transfert de charge sont, d'une part, la bande ayant la plus forte contribution de liaison C=C centrale de TTF et, d'autre part, celle correspondant au mode de valence des liaisons C=C du cycle de TCNQ. En utilisant la corrélation linéaire  $\nu_3(a_g) = f(\rho)$  établie pour les sels de TTF où  $\rho$  désigne le taux de transfert de charge [103] ou la corrélation linéaire  $\nu_4(a_g) = f(\rho)$  établie pour les sels de TCNQ [97], on détermine  $\rho = 0,57$  dans le premier cas et  $\rho = 0,58$  dans le second cas. Ces résultats sont en accord avec celui obtenu par notre étude infrarouge.

Tableau IV-3: Fréquences Raman de TTF-TCNQ nanoparticulaire

TTF				TCNQ		
$\nu_3(a_g)_{C=C}$ (C=C centrale: 71%) ( $cm^{-1}$ )	$\nu_2(a_g)_{C=C}$ (C=C externe: 68%) ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{C-S}$ ( $cm^{-1}$ )	$\delta_{S-C-S}$ $\delta_{C-S-C}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_4(a_g)_{C=C}$ (C=C du cycle) ( $cm^{-1}$ )	$\nu_3(a_g)_{C=C}$ (C=C hors cycle) ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{CN}$ ( $cm^{-1}$ )
1460	1518	494	261	1420	1602	2210

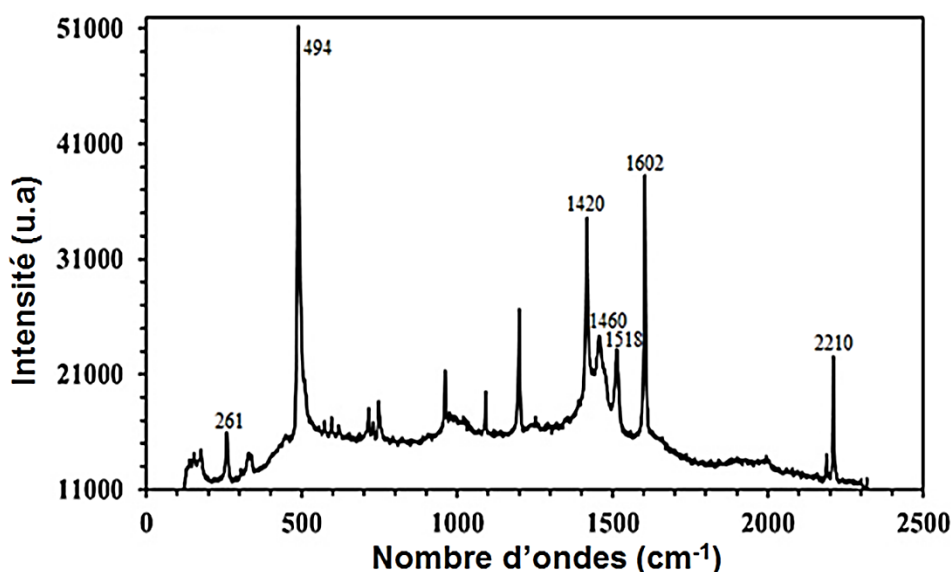


Figure IV-3: Spectre Raman de TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] ( 3M eq. à -50° C).

### II.3. Conductivité sur poudre

Les monocristaux du conducteur moléculaire TTF-TCNQ, typiquement monodimensionnel, présentent, à température ambiante, une conductivité  $\sigma_b$  de 600 S.cm<sup>-1</sup> le long de l'axe d'empilements des molécules dans la direction b,  $\sigma_c$  de 1 S.cm<sup>-1</sup> dans la direction c et  $\sigma_a$  de 10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> dans la direction a (Figure IV-4) [26]. Ce même composé sur poudre microcristalline présente une conductivité qui varie de 0,1 à 1 S.cm<sup>-1</sup> du fait de la distribution statistique des contributions de  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  et  $\sigma_c$  mais également des contacts inter-grains.

La mesure de la conductivité à température ambiante sur l'échantillon constitué de nanoparticules TTF-TCNQ a donné une valeur de 0,1 S cm<sup>-1</sup>. Elle est du même ordre de grandeur que ceux rapportés pour les poudres de nanoparticules TTF-TCNQ préparées en présence de [BMIM][BF<sub>4</sub>] ou [BMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] [3,4].

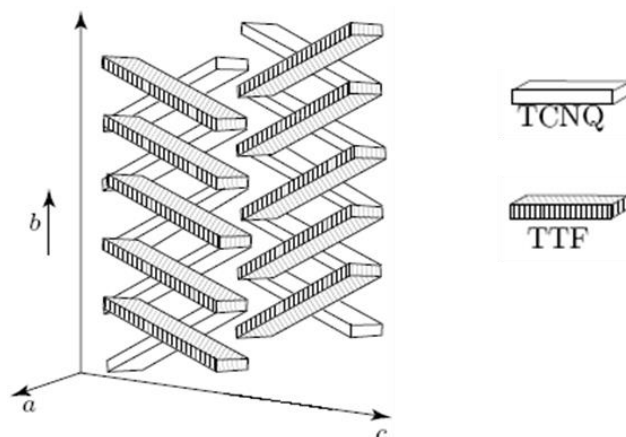


Figure IV-4: Mode d'empilement dans TTF-TCNQ

## II.4. Etude thermique de TTF-TCNQ

### II.4.1. Analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle à balayage TG-DTG-DSC

La Figure IV-5 représente les résultats des mesures thermiques pour TTF-TCNQ préparés sous forme de bâtonnets à 25 °C. La courbe verte correspond à la variation de masse (TG), la courbe bleue est le flux de chaleur, tandis que la courbe violette correspond à la dérivée de la thermogravimétrie (DTG).

D'après l'allure des courbes TG et DTG, l'échantillon se décompose en étapes plus ou moins différenciables. La première étape est entre 64,3 et 184,9 °C, avec une perte de masse de 4,4%. Cette perte correspond à l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée (d'après les mesures d'analyse des gaz émis par la spectrométrie de masse). L'étape suivante, de perte de masse de 9,9% est plus visible, elle se situe dans la région de température entre 187,3 et 274 °C. Ceci apparaît comme un pic fin sur la courbe DTG. Il est également accompagné d'un pic fin exothermique sur la courbe de flux de chaleur (point de départ 232,9 °C, maximum du pic 235,8 °C et la chaleur de décomposition 160 J g<sup>-1</sup>), qui est dû à une réaction de dégradation rapide. Entre 273,9 et 437,6 °C, une masse supplémentaire de 13,2% est perdue, tandis que dans la région 440,5 et 709,4 °C, une perte de 16,7% est enregistrée. Dans la dernière étape, entre 712,5 et 1013,7 °C, une diminution de la vitesse de la perte de masse (sur la courbe DTG) associée d'une perte de 13,2% s'est observée. La masse totale perdue dans la région étudiée est de 57,97%.

Les résultats des études thermoanalytiques pour les nanoparticules TTF-TCNQ préparées à -50 °C sont présentés dans la Figure IV-6.

En comparant les formes des trois courbes avec celles présentées sur la Figure IV-5, on peut constater qu'ils sont très similaires. En effet, les intervalles de perte de masse déterminés dans la mesure précédente sont en bonne concordance. Les intervalles de température et les pertes de masse correspondantes sont les suivants: étape 1-74,7 et 184,7 °C, perte de masse 3%, étape 2-189,2 et 260,2 °C, perte de masse 7,16%, étape 3-262,6 et 432 °C, perte de masse 13,7%, étape 4-435,7 et 684,4 °C, perte de masse 13,6% et étape 5-687,2 et 1017,4 °C, perte de masse 16,9%. Dans ce cas, la perte de masse totale est de 55,1%. Les paramètres du pic exothermique accompagnant la perte de masse dans la deuxième étape sont les suivants: point de départ 233,4 °C, maximum du pic 234,2 °C et chaleur de décomposition 166,2 J g<sup>-1</sup>.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut conclure que les matériaux étudiés sont thermiquement stables jusqu'à 180-190 °C, ce qui est en bon accord avec les résultats de de Caro et al.[10].

Comme a été évoqué précédemment, la morphologie des cristaux élaborés n'a aucun effet sur le comportement thermique du matériau.

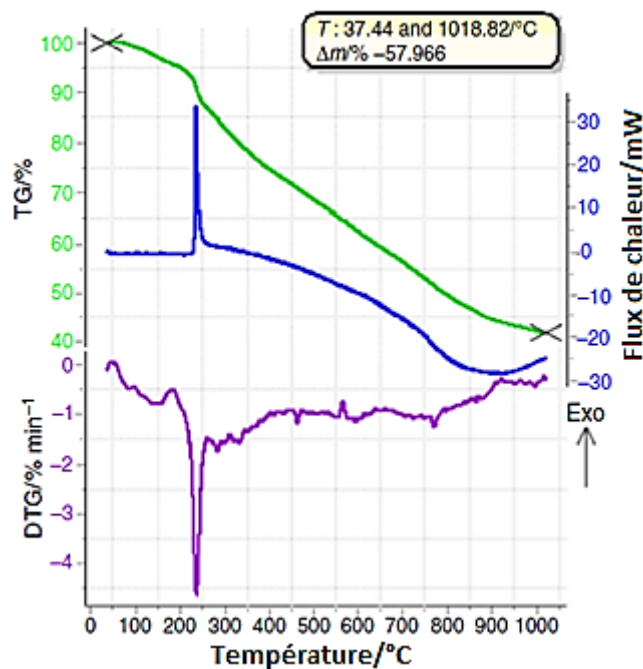


Figure IV-5: Courbes TG–DTG–DSC du conducteur moléculaire TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (3 M eq.) à 25 °C.

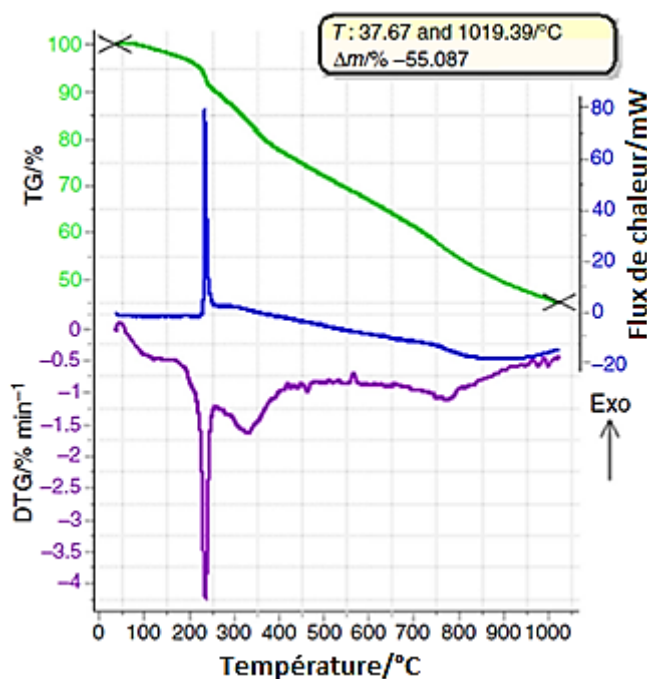


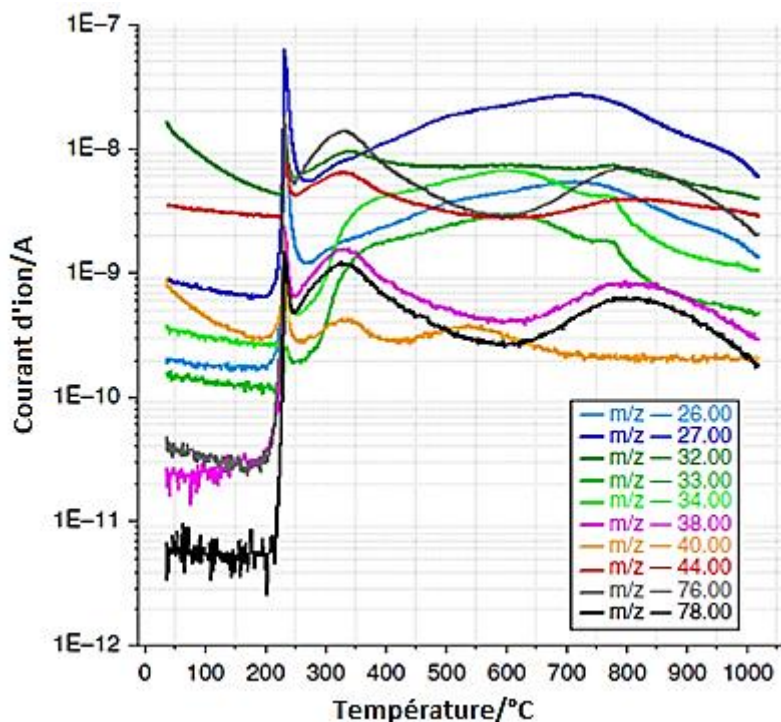
Figure IV-6: Courbes TG–DTG–DSC du conducteur moléculaire TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (3 M eq.) à -50 °C.

#### II.4.2. Analyse par spectrométrie de masse

Parallèlement à la mesure thermoanalytique, l'analyse des gaz ou produits volatils de décomposition a été réalisée par la spectrométrie de masse. La Figure IV-7 montre les

courants ioniques (c'est-à-dire la variation de concentration) de certains fragments/molécules sélectionnés tracés en fonction de la température.

Entre 200 et 250 °C, on observe une forte augmentation de l'intensité de toutes les courbes. Ceci correspond à la deuxième étape de perte de masse de la Figure IV-7.



**Figure IV-7: Courants d'ion (variation de la concentration) de quelques fragments sélectionnés tracés en fonction de température.**

En traçant le spectre de masse des produits volatils émis à 236 °C (Figure IV-8), où la vitesse de perte de masse est la plus élevée (ceci correspond au minimum de la courbe DTG), la formule de divers fragments/molécules peut être déduite. Ainsi, les produits de la dégradation thermique peuvent être identifiés. Comme le montre la Figure IV-8, m/z-78 correspond à la formule  $C_6H_6$ , qui est l'un des produits de dégradation de TCNQ, alors que m/z-76 correspond aux formules  $C_6H_4$  et/ou  $CS_2$ , la première résultante de TCNQ et la dernière de la rupture du TTF. On peut également observer un autre produit de décomposition très caractéristique, le CS (m/z-44, ion fille de  $CS_2$ ),  $CH_2CN$  (m / z-40), HCN et CN (m / z-27 et m/z-26, respectivement).

En suivant les courbes d'émission des différents fragments identifiés, on peut proposer un mécanisme de dégradation grossier.

Dans l'intervalle de 200 et 250 °C (Figure IV-8), l'intensité de tous les fragments/molécules augmente, ce qui signifie que la structure TTF-TCNQ s'est effondrée et s'est

quelque peu dégradée thermiquement. La dégradation continue à se produire avec libération de divers produits de dégradation caractéristiques.

Au cours de la troisième étape de perte de masse (entre 262,6 et 432 °C), les produits de dégradation du TTF et du TCNQ apparaissent, alors que dans la dernière étape de perte de masse, les produits volatils résultants du TCNQ dominant ( $m/z$ -78 et  $m/z$ -76). Les émissions maximales à ~ 710 °C correspondent aux fragments HCN et CN ( $m/z$ -27 et  $m/z$ -26) résultant du TCNQ.

La présence de produits de dégradation (par exemple composés fluorés), qui pourraient résulter de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], n'a pas été identifié, ce qui concorde avec les résultats obtenus à partir des mesures de spectroscopie de vibration.

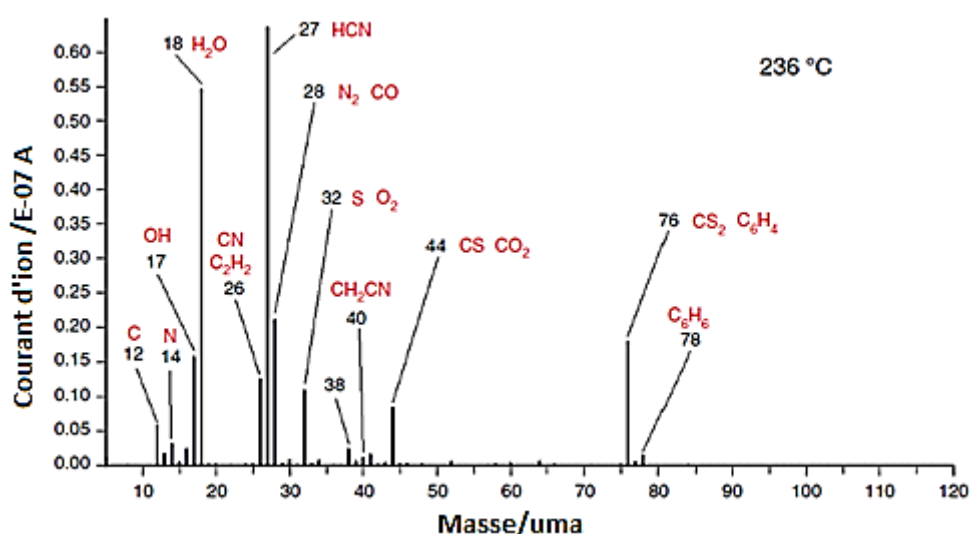


Figure IV-8: Spectre de masse des produits volatils émis à 236°C du conducteur moléculaire TTF-TCNQ préparé en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (rapport molaire 3) à -50 °C.

### III. Etude de la structuration du conducteur moléculaire TTF-TCNQ en présence de molécules amphiphiles

#### III.1. Caractérisations microscopiques

Les conditions expérimentales et les morphologies observées pour TTF-TCNQ synthétisé en présence des molécules amphiphiles *N*-octylfurfurylimine, *N*-1-octanamine *N*-(2-thiénylméthylène), *N,N*-diméthyl-octylamine ont été enregistrées dans les tableaux suivants: Tableau IV-4, Tableau IV-5 et Tableau IV-6.

**Tableau IV-4: Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-octylfurfurylimine et morphologies observées. A: TTF+N-octylfurfurylimine, B: TCNQ**

Référence	Rapport molaire N-octylfurfurylimine/TTF	Type d'ajout	Agitation	Température (°C)	Solvant	Morphologie
SF3	3	A sur B	Sans	25	THF	Bâtonnets
SF4	3	A sur B	Avec	25	THF	Bâtonnets
SF5	3	B sur A	Sans	25	THF	Bâtonnets
SF6	3	B sur A	Avec	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules fortement agglomérées
SF7	3	A sur B	Avec	25	TTF/acétone TCNQ/Acétonitrile	Bâtonnets
SF8	3	B sur A	Avec	25	TTF/acétone TCNQ/Acétonitrile	Bâtonnets
SF9	6	A sur B	Avec	25	TTF/acétone TCNQ/Acétonitrile	Nanoparticules sphériques

**Tableau IV-5 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N-1-octanamine N-(2-thiényméthylène) et morphologies observées. A : TTF, B : TCNQ**

Référence	Equivalent	Type d'ajout	Température (°C)	Solvant	Morphologie
SF69	1/TCNQ	A sur B	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules
SF70	3/TCNQ	A sur B	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules
SF46	1/TTF	B sur A	-15	Acétonitrile	Bâtonnets + Nanoparticules

**Tableau IV-6 : Conditions de synthèse de TTF-TCNQ en présence de N,Ndiméthyl-octylamine et morphologies observées. A : TTF, B : TCNQ**

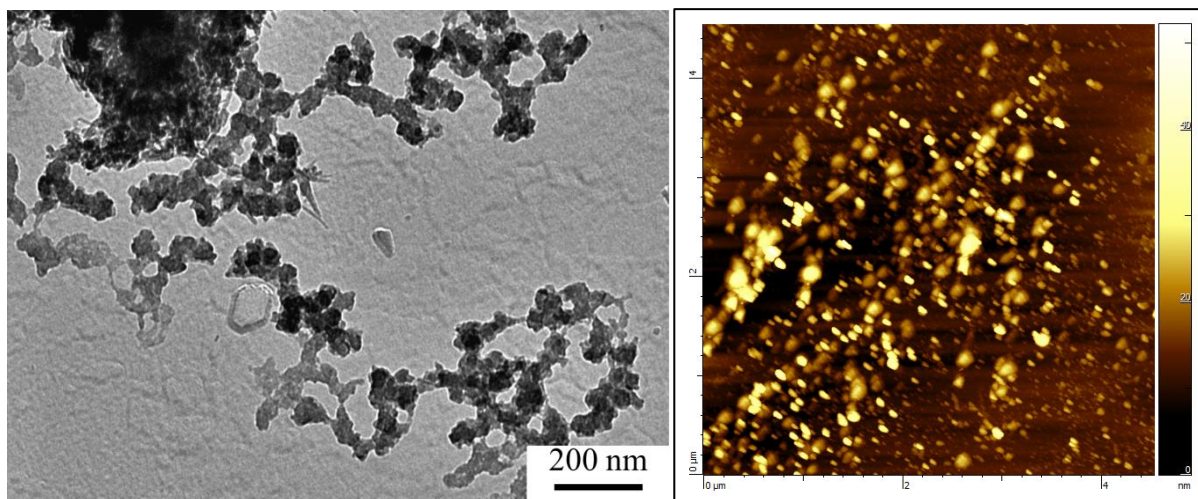
Référence	Equivalent	Type d'ajout	Température (°C)	Solvant	Morphologie
SF56	1/TCNQ	A sur B	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules
SF71	2/TCNQ	A sur B	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules
SF72	4/TCNQ	A sur B	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules
SF73	1/TTF	B sur A	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules
SF74	2/TTF	B sur A	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules
SF75	4/TTF	B sur A	25	THF	Bâtonnets + Nanoparticules

- **N-octylfurfurylimine**

L'observation microscopique de tous les échantillons de TTF-TCNQ synthétisés en présence de la molécule amphiphile N-octylfurfurylimine montre qu'ils sont constitués des bâtonnets de taille micrométrique sauf dans le cas des poudres notées SF6 et SF9.

La micrographie électronique de la poudre préparée en présence d'un rapport molaire de N-octylfurfurylimine/TTF égal à 3 (SF6) révèle la présence de nanoparticules fortement agglomérées (Figure IV-9 (a)).

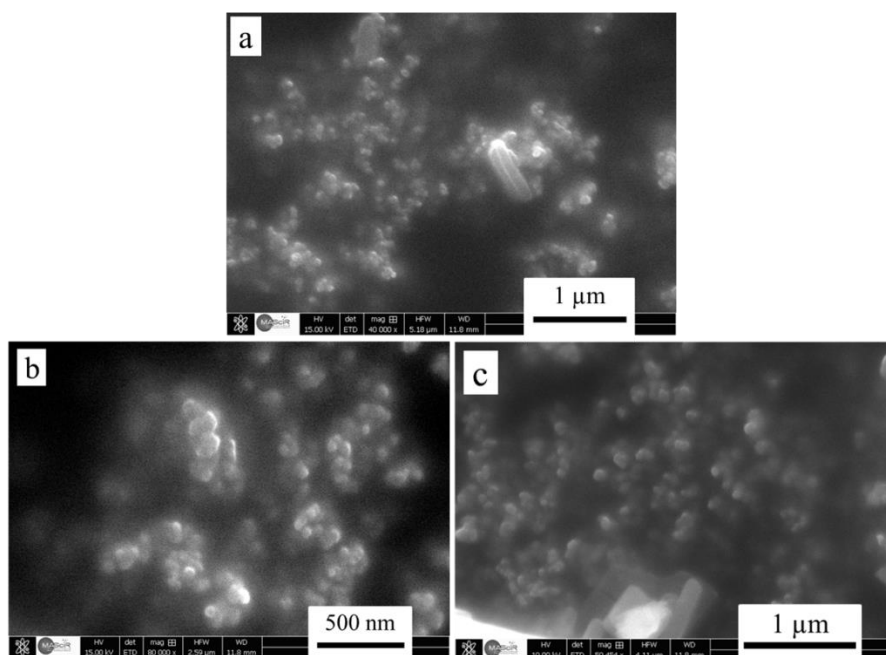
Quant à l'échantillon SF9, obtenu suite à l'ajout de N-octylfurfurylimine en quantité égale à 6 M vs TTF, l'image AFM met en évidence la formation des nanoparticules grossièrement sphériques de 6 à 40 nm de diamètre moyen (Figure IV-9 (b)).



**Figure IV-9 : Micrographie MET de TTF-TCNQ préparé en présence de 3 M éq. de N-octylfurfurylimine vs TTF à gauche et image AFM de TTF-TCNQ préparé en présence de 6 M éq. de N-octylfurfurylimine vs TTF à droite.**

- **N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)**

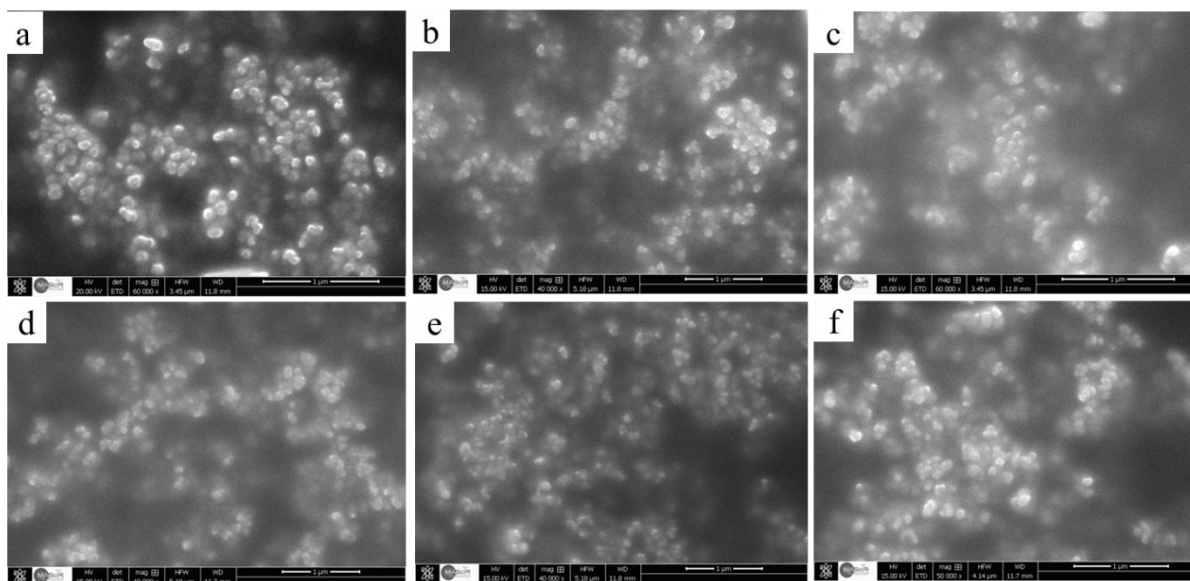
La synthèse de TTF-TCNQ en présence de *N*-1-octanamine *N*-(2-thiénylméthylène) a conduit à la formation de nanoparticules agglomérées, ce qui rend extrêmement difficile l'obtention d'une distribution de taille fiable. À partir des images de la Figure IV-10, il est possible de voir que les agglomérats existent dans une grande variété de tailles. Les plus petites tailles de particules à identifier avec certitude à partir d'images MEB étaient d'environ 40 nm.



**Figure IV-10 : Les images MEB de TTF-TCNQ préparées en présence de N-1-octanamine N-(2-thiényméthylène): a) 1M eq. vs TCNQ à 25 °C, b) 3 M eq. vs TCNQ à 25 °C, c) 1M eq. vs TTF à -15 °C.**

- ***N,N*-diméthyl-octylamine**

En présence de la molécule *N,N*-diméthyl-octylamine, des agglomérats de nanoparticules ont été observés quel que soit les conditions expérimentale explorées. Des sphères de taille comprise entre 30 et 90 nm ont été obtenues.



**Figure IV-11 : Micrographies MEB de nanoparticules de TTF-TCNQ formées à l'aide de *N,N*-diméthyl-octylamine : a) 1M eq. vs TCNQ; b) 2 M eq. vs TCNQ ; c) 4 M eq. vs TCNQ ; d) 1M eq. vs TTF; e) 2M eq. vs TTF; f) 4M eq. vs TTF.(barre d'échelle = 1 µm)**

### III.2. Caractérisations spectroscopiques

Les spectres Infrarouge et Raman des nanoparticules TTF-TCNQ préparées en présence des molécules amphiphiles étaient très similaires à ceux précédemment décrits pour les nanoparticules TTF-TCNQ préparées en présence de [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. Les spectres Infrarouge et Raman ont mis en évidence la présence à la fois du donneur d'électrons (TTF) et de l'accepteur d'électrons (TCNQ) dans les nanopoudres. Quel que soit la nature ou la quantité molaire de l'agent structurant utilisé, les spectres n'ont pas mis en évidence de signaux pour *N*-octylfurfurylimine, *N*-1-octanamine *N*-(2-thiénylméthylène) ou *N,N*-diméthyl-octylamine.. En effet, leur présence en solution était essentielle pour contrôler la croissance du matériau moléculaire sous forme de nanoparticules mais ils n'étaient pas adsorbés à la surface des particules dans le matériau final.

### III.3. Conductivité sur poudre

Les mesures de la conductivité sur poudre sont peu dépendantes de la morphologie des échantillons. Des valeurs de l'ordre de 0,1 S.cm<sup>-1</sup> ont été obtenues. Ces dernières sont du même ordre de grandeur que à celles obtenues pour TTF-TCNQ nanoparticulaire préparée en présence du liquide ionique à longue chaîne alkyle [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N].

## **IV. Conclusion**

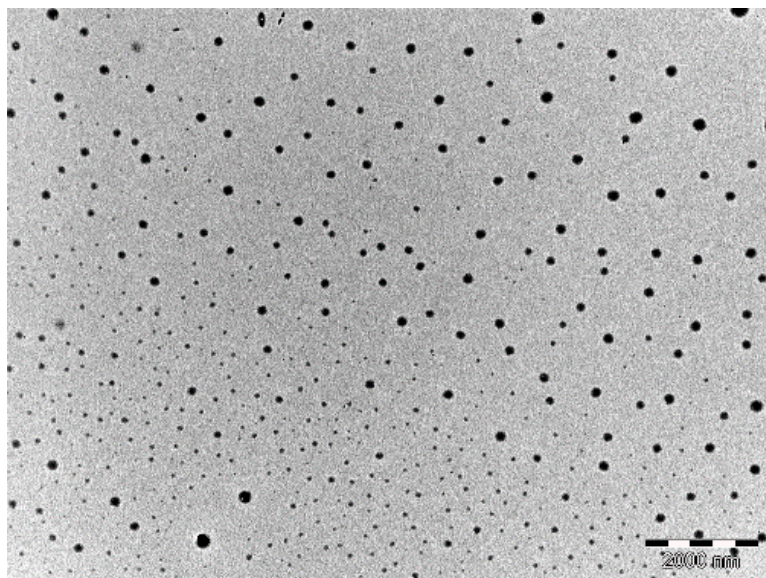
A la lumière des résultats obtenus, il est possible de dire que le liquide ionique [HDMIM][ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ] ou les molécules amphiphiles neutres utilisées, employés dans les conditions expérimentales décrites précédemment, se sont avérées inadéquates pour l'obtention de TTF-TCNQ sous forme de nanoparticules bien dispersées ayant une taille moyenne inférieure à 15 nm.

**CHAPITRE V: *Synthèse et caractérisation des nanoparticules de  $TfCl_{0,77}$  en présence de structurants neutres***

## I. Introduction

Les matériaux à valence mixte élaborés sous forme de nanoparticules présentent l'avantage d'être dispersables dans les solvants organiques courants, ce qui n'est pas le cas de leurs homologues « massifs ». Par ailleurs, les propriétés thermoélectriques de ces composés sont exaltées lorsqu'ils sont nanostructurés, ce qui est un atout non négligeable pour l'application à la thermoélectricité.

Comme indiqué dans l'introduction générale, des nanoparticules du dérivé  $\text{TTFCl}_{0,77}$  ont été obtenues par oxydation électrochimique du TTF en présence du sel d'ammonium quaternaire à longues chaînes alkyles  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}]\text{Cl}$  [2]. Ce dernier joue un triple rôle: il sert d'électrolyte support, il apporte l'anion chlorure responsable de la neutralité du sel à valence mixte et permet, par l'intermédiaire de ses longues chaînes carbonées, de contraindre la croissance du matériau sous forme de nanoparticules grossièrement sphériques (Figure V-1). En effet, si  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}]\text{Cl}$  est remplacé par  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$ , seules des aiguilles de taille micrométrique sont obtenues. Cependant, les nanoparticules ainsi préparées sont très inhomogènes en taille (de 50 à 150 nm).



**Figure V-1: Nanoparticules de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  préparées en présence de  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}]\text{Cl}$  [2]**

L'objectif de ce travail est de compléter cette étude en utilisant des structurants neutres soit des amines à longue chaîne carbonée (octylamine, dodécylamine, hexadécylamine), soit des imines (N-octylfurfurylimine, N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)) pour optimiser le contrôle de la taille des particules. La stratégie est alors d'utiliser ces dérivés neutres à longue chaîne alkyle et de réintroduire un sel d'ammonium à courte chaîne  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$  comme électrolyte support. Ce dernier apportera également l'anion  $\text{Cl}^-$  [109].

## II. Etude de la structuration de $\text{TTFCl}_{0,77}$ en présences d'amines

Les amines à longue chaîne alkyle sont fréquemment utilisées pour stabiliser des nanoparticules métalliques, notamment celles que nous avons sélectionnées: octylamine, dodécylamine et hexadécylamine. Le choix de l'octylamine a été motivé par sa capacité à donner des nanoparticules du métal moléculaire  $\text{TTF}\cdot\text{TCNQ}$  [10]. Nous avons étudié l'influence de la nature et du rapport molaire amine/TTF sur la croissance électrolytique de  $\text{TTFCl}_{0,77}$ . Les densités de courant utilisées sont de l'ordre de  $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Les conditions expérimentales étudiées sont rassemblées dans le Tableau V-1.

**Tableau V-1: Conditions expérimentales pour la synthèse électrochimique de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  en présence d'amines (l'électrolyte support est  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$ ).**

Référence	Amine	Rapport molaire amine/TTF	Observation visuelle de l'anode
SF-AB14	octylamine	1/1	Pas de produit
SF-AB25	dodécylamine		Poudre noire
SF-AB09	octylamine	3/1	Poudre noire
SF-AB08	dodécylamine		Poudre noire
SF-AB10	hexadécylamine		Poudre grise
SF-AB18	octylamine	10/1	Pas de produit

La réaction anodique globale est la suivante :  $\text{TTF} + 0,77 \text{Cl}^- \rightarrow \text{TTFCl}_{0,77} + 0,77 \text{e}^-$

Les électrocristallisations sont réalisées à  $25^\circ\text{C}$  durant 72 h. En présence de 1 et 10 éq. d'octylamine par rapport au TTF, aucun produit n'est obtenu sur l'anode. Un excès d'octylamine au voisinage de l'électrode peut fortement limiter la diffusion du TTF vers celle-ci et expliquera l'absence de produit. En revanche, l'absence de produit pour 1 éq. d'octylamine n'a pas pu être expliquée. Par contre, pour 3 éq. d'octylamine par rapport au TTF, une poudre noire est observée sur l'électrode. Dans tous les autres cas, une poudre est obtenue sur l'anode. Cette poudre est noire sauf dans le cas où le structurant est l'hexadécylamine qui reste présente dans le composé électrocristallisé. Seuls les échantillons obtenus sous la forme d'une poudre noire seront analysés par la suite.

Les produits obtenus sont caractérisés par plusieurs techniques analytiques. Les spectroscopies de vibration (infrarouge et raman) nous renseigneront sur la présence de l'entité TTF. La diffraction des rayons X nous renseignera sur la phase obtenue. La microscopie électronique en transmission (MET) nous aidera à déterminer la morphologie et la taille des objets obtenus.

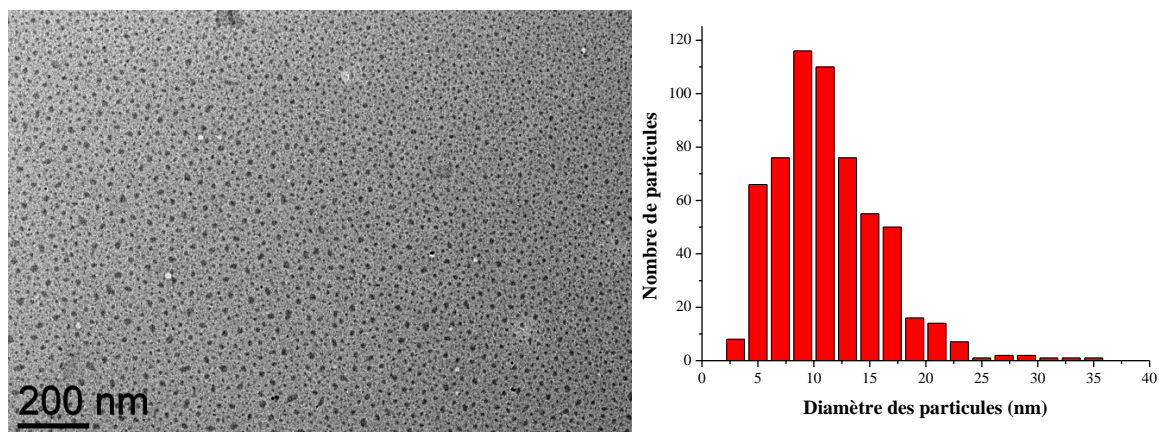
### **II.1. Microscopie électronique en transmission**

Les résultats de l'observation des matériaux obtenus par une structuration par une amine à longue chaîne sont répertoriés dans le Tableau V-2:

**Tableau V-2: Résultats de l'analyse MET des échantillons préparés en présence d'amines**

Référence	Amine	Morphologie (MET)
SF-AB25	dodécylamine (1 éq. /TTF)	Agglomérats de nanoparticules et bâtonnets
SF-AB08	dodécylamine (3 éq. /TTF)	Nanoparticules sphériques bien dispersées (diamètre de 5 à 25 nm)
SF-AB09	octylamine (3 éq. /TTF)	Nanoparticules fortement agglomérées

La dodécylamine (rapport 1/1) conduit à des particules fortement agglomérées. En revanche, en présence de dodécylamine dans un rapport 3/1, des nanoparticules sphériques et relativement bien dispersées sont obtenues (Figure V-2).



**Figure V-2: Micrographie électronique et histogramme des tailles pour TTFCl<sub>0,77</sub> préparé en présence de dodécylamine (3 éq./TTF).**

Nous avons donc montré qu'il était possible de préparer par électrocristallisation le conducteur TTFCl<sub>0,77</sub> sous forme de nanoparticules bien dispersées. Le structurant de choix est la dodécylamine qui, par sa simple présence en solution dans le compartiment anodique, permet de forcer la croissance du conducteur sous forme de nano-objets sphériques tout en évitant l'obtention de la morphologie classique pour ce composé, c'est-à-dire des aiguilles. Les nanoparticules obtenues présentent des tailles très inférieures à celles synthétisées en utilisant comme structurant le sel d'ammonium à longues chaînes alkyle [(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>N]Cl (tailles de 50 à 150 nm).

## II.2. Caractérisation spectroscopiques

### II.2.1. Spectroscopie Infrarouge

La molécule de TTF possède des bandes de vibration caractéristiques en infrarouge. Afin de déterminer si le produit formé contient bien du TTF, l'analyse par spectroscopie IR est donc une technique de choix. Les spectres des tous les composés synthétisés sont similaires. La Figure V-3 montre le spectre IR du composé SF-AB25 et le Tableau V-3 donne les attributions des signaux IR.

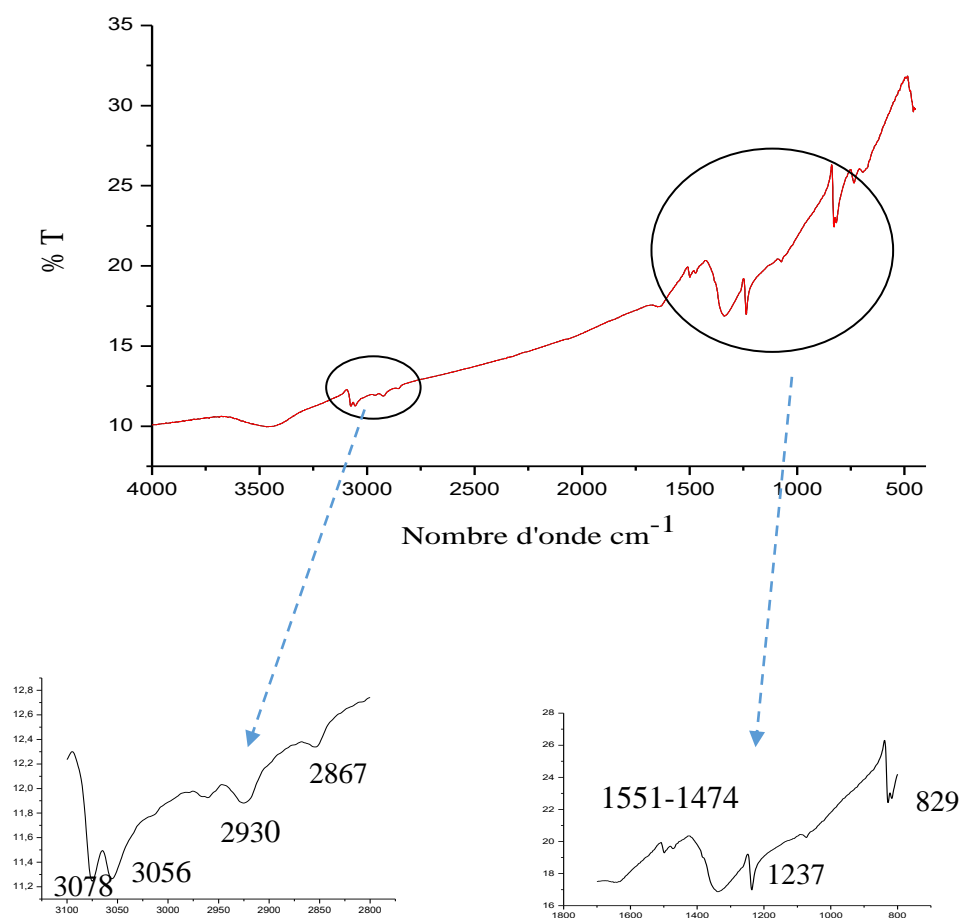


Figure V-3: Spectre infrarouge de l'échantillon SF-AB25

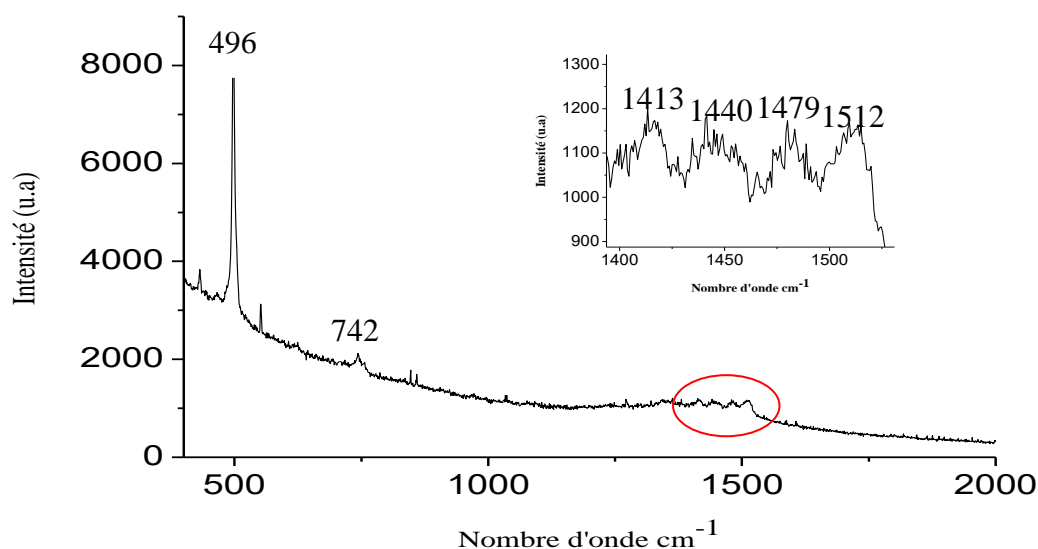
Tableau V-3: Attributions des signaux infrarouge de SF-AB25

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3056 et 3078	$\nu$ C(sp <sup>2</sup> )-H
2930	$\nu$ C(sp <sup>3</sup> )-H
2867	
1551	$\nu$ C=C
1474	
1237	?
829	$\nu$ C-S

Les bandes les plus caractéristiques du TTF sont bien observées : les vibrations d'élongation CH pour les atomes de carbone  $sp^2$  (3056 et 3078  $cm^{-1}$ ), les vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C (1551 et 1474  $cm^{-1}$ ) et la vibration d'élongation CS (829  $cm^{-1}$ ). Cette étude IR permet bien de mettre en évidence la présence de la molécule TTF dans tous les composés synthétisés. Les vibrations d'élongation CH pour les atomes de carbone  $sp^3$  (2930 et 2867  $cm^{-1}$ ) pourraient correspondre à des traces d'amines dans le composé final. Le signal à 1237  $cm^{-1}$  n'a pas pu être attribué. Finalement, l'allure du spectre est caractéristique d'un composé conducteur car elle présente une forte décroissance du pourcentage de transmission lorsque le nombre d'onde augmente. Cette décroissance est due à une absorption plasmon caractéristique de la vibration collective des électrons de conduction dans le matériau moléculaire.

### ***II.2.2. Spectroscopie Raman***

Les spectres Raman ont été enregistrés à basse température (77 K) afin d'obtenir des bandes plus fines et d'améliorer le rapport signal/bruit. Le laser utilisé a une longueur d'onde égale à 785 nm. Les spectres des tous les composés synthétisés sont identiques. Le spectre montré en Figure V-4 (SF-AB08) est similaire à celui du dérivé  $TTFCl_{0,77}$  nanoparticulaire [2]. Entre 1400 et 1600  $cm^{-1}$ , nous observons quatre modes de vibration (élongations C=C) à 1413, 1440, 1479 et 1512  $cm^{-1}$  qui se situent à 1419, 1447, 1484 et 1514  $cm^{-1}$  dans [2]. Le signal le plus intense du spectre se situe à 496  $cm^{-1}$  et correspond à la vibration d'élongation C-S (mode  $\nu_6$  de symétrie  $a_g$ ). L'étude Raman confirme donc bien la préparation d'un dérivé  $TTFCl_x$ . Cependant, cette technique n'est pas suffisamment précise pour déterminer la valeur de x. L'analyse des poudres obtenues par diffraction des rayons X est donc envisagée.



**Figure V-4: Spectre de Raman de l'échantillon SF-AB08**

### II.3. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction X sur monocristal pour le composé  $\text{TTFCl}_{0,77}$  a été résolu [54] et celui de poudre de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  a été simulé [2]. Les diagrammes des composés SF-AB08, SF-AB25 et SF-AB09 ont été presque identiques. Ici, nous ne présentons que le diagramme de la poudre SF-AB08 vu qu'elle est constituée de nanoparticules bien dispersées. Le diagramme expérimental a été comparé à celui donné en référence [2], noté SM9 sur la Figure V-5. La Figure V-5 montre un relativement bon accord entre les deux diagrammes (SF-AB08 et SM9). Les pics de Bragg ont pu être indexés avec la phase orthorhombique d'un monocristal de  $\text{TTFCl}_{0,77}$ . Nous pouvons donc affirmer que l'échantillon SF-AB08 est majoritairement constitué de la phase  $\text{TTFCl}_{0,77}$ .

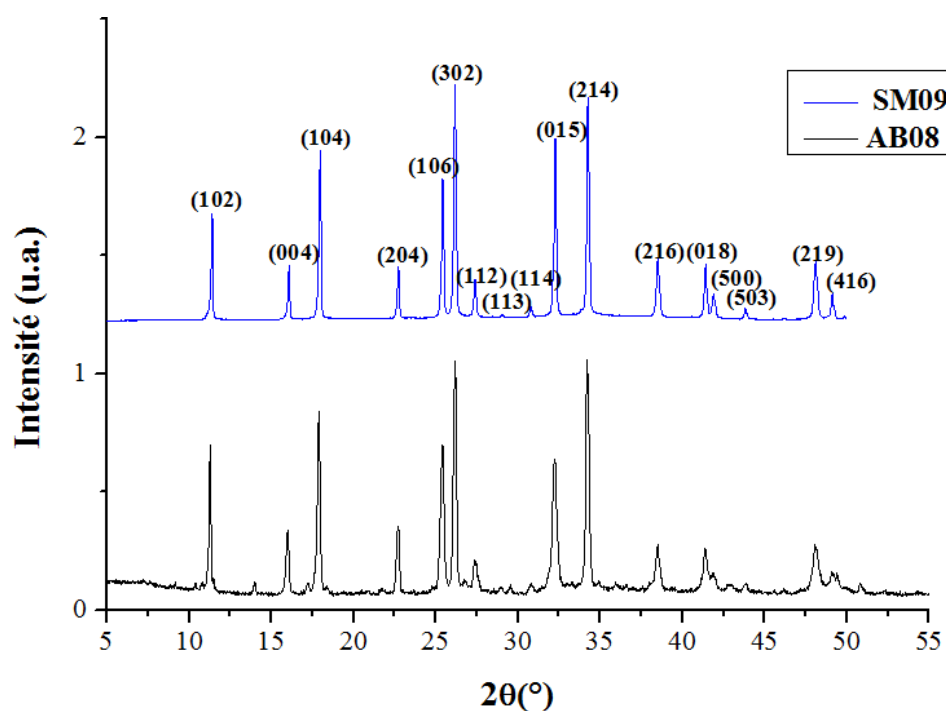


Figure V-5: Diagramme de rayons X de l'échantillon SF-AB08 et de la référence SM9 [2].

### III. Etude de la structuration de TTFCl<sub>0,77</sub> en présences d'imines

Nous avons étudié d'autres structurants du type imine à longue chaîne carbonée. Ces molécules conduisent à des résultats encourageants pour la stabilisation de nanoparticules de systèmes similaires [6]. Les imines étudiées sont la N-octylfurfurylimine et la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) dont nous rappelons les formules en Figure V-6.



Figure V-6: Formules moléculaires de la N-octylfurfurylimine (à gauche) et de la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (à droite)

Nous pouvons espérer un rôle structurant plus efficace que celui des amines précédemment utilisées. En effet, la présence d'un hétérocycle pourrait permettre une croissance bien contrôlée grâce à un  $\pi$ -stacking avec les cycles du TTF. Par ailleurs, la présence d'un atome de soufre dans cet hétérocycle (N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)) peut, grâce aux interactions de van der Waals S---S, permettre l'obtention de très petites particules.

Nous avons donc réalisé la même réaction électrochimique que dans le paragraphe précédent en présence de ces deux imines et en utilisant des rapports molaires imine/TTF de 1, 3 et 10 (Tableau V-4).

**Tableau V-4: Conditions expérimentales pour la synthèse électrochimique de TTFCl<sub>0,77</sub> en présence d'imines (l'électrolyte support est [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]Cl)**

Référence	Imine	Rapport molaire imine/TTF	Observation visuelle de l'anode
SF-AB16	N-octylfurfurylimine	1/1	Poudre noire
SF-AB17	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)		
SF-AB11	N-octylfurfurylimine	3/1	
SF-AB13	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)		
SF-AB20	N-octylfurfurylimine	10/1	
SF-AB21	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)		

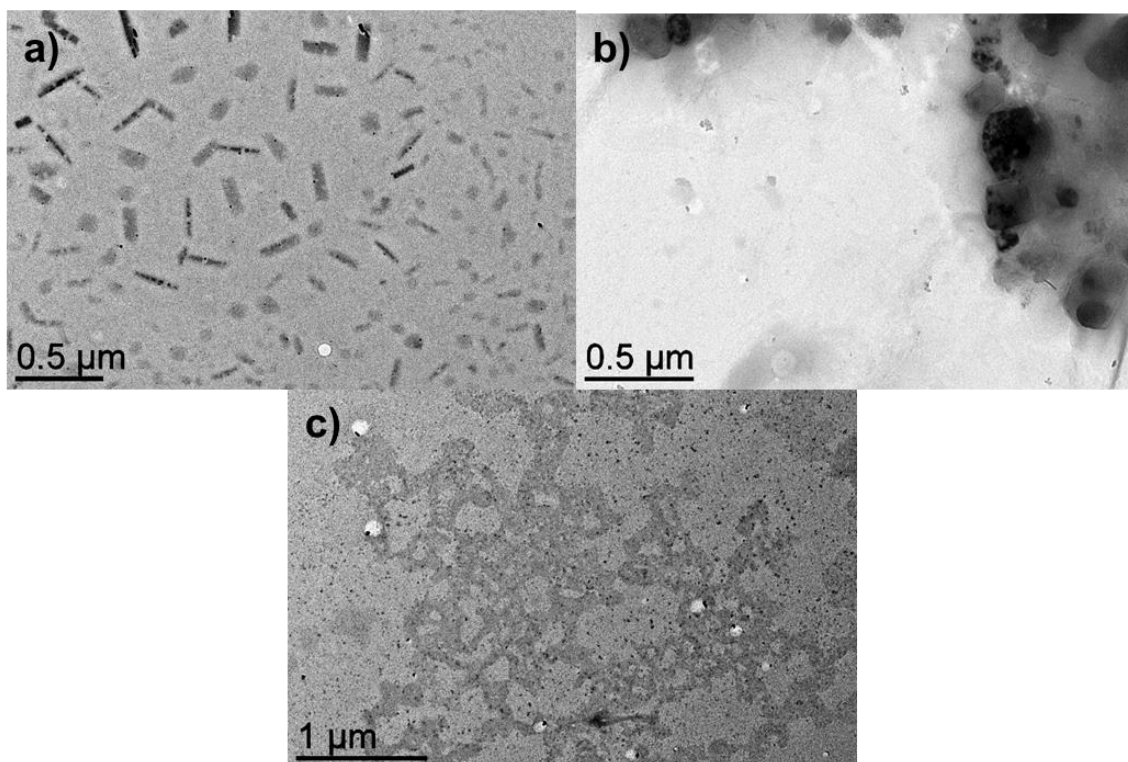
### III.1. Microscopie électronique à transmission

Les résultats de l'observation microscopique des poudres obtenues grâce à une structuration par une imine à longue chaîne sont répertoriés dans le Tableau V-5.

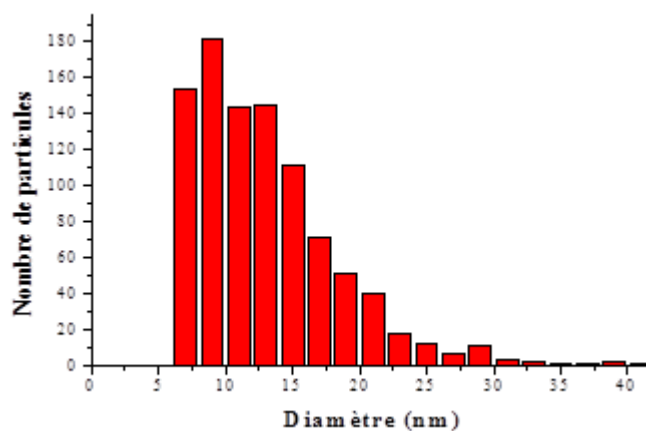
**Tableau V-5: Résultats de l'analyse MET des échantillons préparés en présence d'imines**

Référence	Imine	Morphologie (MET)
SF-AB16	N-octylfurfurylimine (1 éq./ TTF)	Bâtonnets
SF-AB11	N-octylfurfurylimine (3 éq./ TTF)	Particules dispersées + bâtonnets
SF-AB20	N-octylfurfurylimine (10 éq./ TTF)	Microcristaux de formes irrégulières
SF-AB17	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (1 éq./ TTF)	Particules dispersées + microcristaux
SF-AB13	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (3 éq./ TTF)	Particules dispersées
SF-AB21	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (10 éq./ TTF)	Agglomérats de nanoparticules

En présence d'un équivalent de N-octylfurfurylimine par rapport au TTF, des bâtonnets et des microcristaux de formes irrégulières sont obtenus (Figure V-7-a). Afin de structurer sous forme de nano-objets de taille plus petite, nous avons augmenté la proportion de N-octylfurfurylimine (3 et 10 éq./TTF). Dans le premier cas, des nanoparticules dispersées sont obtenues mais des bâtonnets sont toujours présents (Figure V-7-c). Les particules observées ont des diamètres compris entre 7 et 30 nm (Figure V-8). Avec 10 éq./TTF, on observe des microcristaux de formes irrégulières (Figure V-7-b). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le système TTF-TCNQ préparé en présence d'un sel d'imidazolium comme structurant [3]. Lorsque le structurant est utilisé en faible ou en grande quantité par rapport au TTF, les bâtonnets sont favorisés, tandis que des nanoparticules sont préférées pour des teneurs intermédiaires en structurant [3].



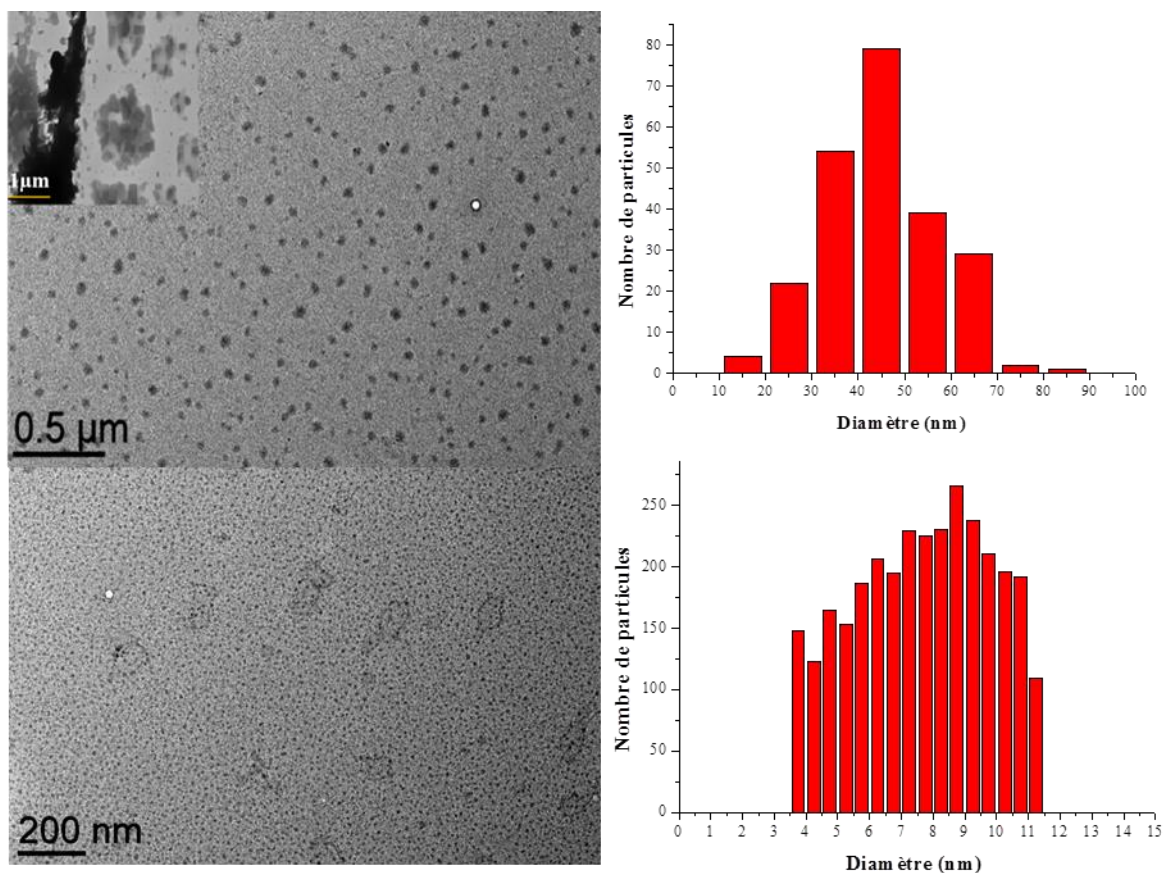
**Figure V-7 : Micrographies électroniques pour  $TTFCl_{0,77}$  préparé en présence de N-octylfurfurylimine , a) 1 éq./TTF, b) 10 éq./TTF; c) 3 éq./TTF**



**Figure V-8 : Histogramme des tailles pour  $TTFCl_{0,77}$  préparé en présence de N-octylfurfurylimine (3 éq./TTF)**

En présence de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène), les meilleurs résultats sont à nouveau obtenus en présence de 3 équivalents par rapport au TTF (Figure V-9). Les diamètres sont de 4 à 12 nm. Il s'agit des plus petites nanoparticules bien dispersées obtenues pour ces systèmes. Ceci met bien en évidence le rôle structurant de la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) qui, durant la croissance au niveau de l'électrode, joue un rôle de régulateur à la fois grâce un  $\pi$ -stacking avec les cycles du TTF et grâce à des interactions de

van der Waals S...S efficaces entre l'atome de soufre de la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) et ceux des cycles TTF.



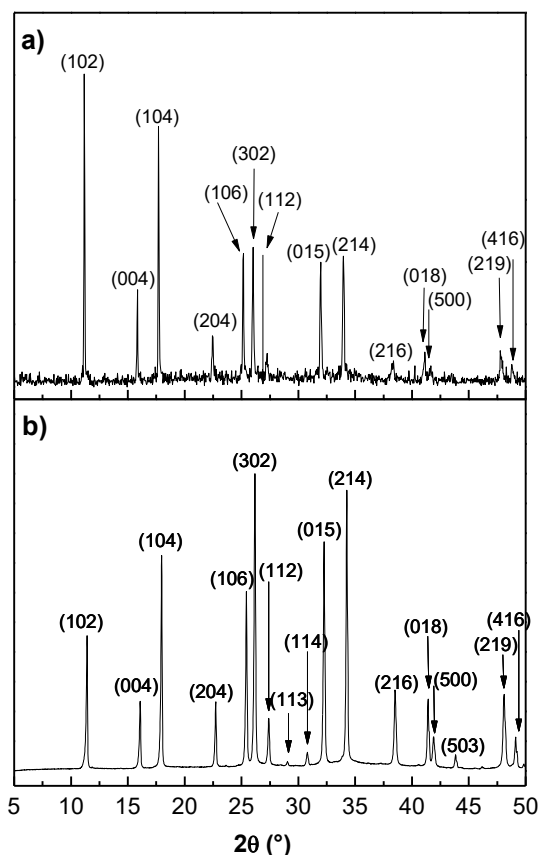
**Figure V-9: Micrographies électroniques et histogramme des tailles pour TTFCl<sub>0,77</sub> préparé en présence de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (1 éq./TTF en haut ; 3 éq./TTF en bas)**

### III.2. Caractérisations spectroscopique

Quel que soit le rapport molaire imine/TTF, une poudre noire est observée sur l'anode. Les spectres Infrarouges et Raman de ces poudres sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe précédent (amines comme structurant).

### III.3. Diffraction des rayons X

Quelle que soit la nature du structurant utilisé, les diffractogrammes enregistrés ont été presque identiques. Le diagramme de rayons X de la poudre nano-particulaire préparée en présence de 1-octanamine,N-(2-thiénylméthylène) est donné sur la Figure V-10. La superposition avec le diagramme X de TTFCl<sub>0,77</sub> qui nous sert de référence (SM09) montre que l'échantillon synthétisé présente les raies de cette phase.



**Figure V-10: Diagrammes de rayons X des nanoparticules de TTFCl<sub>0,77</sub> préparées en présence de (a) 1-octanamine, N-(2-thiénylméthylène) ( 3 équivalents), (b) [(CH<sub>3</sub>)(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>N]Cl (SM09) [9].**

#### IV. Conductivité électrique

La conductivité électrique a été évaluée, à température ambiante, sur des pastilles obtenues par compression de la nanopoudre TTFCl<sub>0,77</sub>. Quelle que soit la nature de la molécule amphiphile utilisée comme agent de contrôle de croissance, les valeurs obtenues étaient d'environ 0,01 S.cm<sup>-1</sup>. Ces mesures de conductivité ont été jugées inférieures à celles publiées pour les poudres microcristallines TTFCl<sub>0,65-0,72</sub> (environ 0,6 S.cm<sup>-1</sup>) [59].

Il convient de souligner que les poudres de nanoparticules de TTF-TCNQ stabilisées par la molécule amphiphile octylamine présentaient des valeurs de conductivité inférieures à celles des poudres microcristallines de TTF-TCNQ formées en l'absence de tout agent stabilisant [10]. Les premières poudres présentaient des conductivités électriques allant de 0,01 à 0,1 S.cm<sup>-1</sup>, tandis que les secondes donnaient des valeurs d'environ 10 S.cm<sup>-1</sup> [10]. Notons que l'octylamine affecte légèrement la conductivité globale qui provient principalement des particules TTF-TCNQ, des traces d'octylamine restant à la surface des particules en plus des

frontières entre elles. À cet égard, notre valeur de conductivité légèrement inférieure pourrait indiquer que les particules étaient constituées d'un noyau  $\text{TTFCl}_{0,77}$  recouvert par la molécule amphiphile, probablement sous forme d'une couche mince à la surface des particules (comme précédemment démontré par la spectroscopie infrarouge), augmentant ainsi les résistances interparticulaires par rapport aux poudres microcristallines. Cependant, dans les nanoparticules de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  [2] stabilisées par l'ammonium à longue chaîne d'alkyle, la couche mince ionique conductrice existant à la surface des particules affecte légèrement la conductivité totale ( $0,15\text{-}0,25 \text{ S.cm}^{-1}$ ) par rapport à la couche mince neutre à la surface des particules  $\text{TTFCl}_{0,77}$ , stabilisée par la longue chaîne alkyle amine ou imine ( $\sim 0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ ).

## **V. Conclusion**

Nous avons donc montré que la structuration sous forme de nanoparticules de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  était plus efficace en présence d'une molécule amphiphile neutre possédant un atome d'azote soit dans une fonction amino soit dans une fonction imino. Des résultats très intéressants en termes de taille et d'état de dispersion ont été obtenus en présence de 3 équivalents de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène).

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux de cette thèse consistaient principalement à synthétiser et caractériser des nanoparticules de conducteurs moléculaires à base de l'entité tétrathiafulvalène en présence d'espèces ioniques ou non ioniques. L'obtention des nanoparticules sphériques bien dispersées ayant des tailles moyennes inférieures à 15 nm, constituait l'objectif de ces travaux. L'étude de la nanostructuration a concerné les conducteurs moléculaires TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, TTF-TCNQ et TTFCl<sub>0,77</sub>. Ce choix a été motivé notamment par le fait que les précurseurs utilisés (TTF, TCNQ, Ni(dmit)<sub>2</sub>) sont les moins coûteux du domaine des conducteurs moléculaires.

Dans cette thèse, il a été décrit la synthèse du conducteur organométallique TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sous la forme de nanoparticules, en utilisant soit la voie chimique ou électrochimique, en présence d'espèces ioniques ou non ioniques portant un groupe alkyle à longue chaîne, agissant comme régulateur de croissance. En présence du liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] à -50 °C, il a été possible d'obtenir des nanoparticules de 20 nm de diamètre moyen bien que leur état de dispersion ait été mal contrôlé. En revanche, à température ambiante et en présence de N-octylfurfurylimine, des nanoparticules sphériques et bien dispersées de 20 nm de diamètre moyen ont été préparées par voie chimique. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en ayant recours à la voie électrochimique et en présence de la molécule amphiphile à longue chaîne alkyl N-octylfurfurylimine, qui joue un rôle très efficace dans le contrôle de la croissance de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sous forme de nanoparticules ayant de plus petit diamètre moyen (12 nm) préparées jusqu'à présent.

Pour continuer d'étudier la nano-structuration des conducteurs moléculaires, il a fallu se diriger vers le complexe à transfert de charge TTF-TCNQ. En présence du liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] à -50 °C, des nanoparticules ayant un diamètre moyen de 27 nm mélangées avec des cristaux de taille micrométriques ont été synthétisées. En outre, l'emploi de molécules amphiphiles neutres N-octylfurfurylimine, N,N-diméthyl-octylamine et N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) n'a permis d'obtenir que des nanoparticules agglomérées présentant des tailles moyennes qui dépassent largement 15 nm.

Les nano-objets de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et de TTF-TCNQ ont fait l'objet d'une étude de la stabilité thermique. Selon les études thermoanalytiques, les nanoparticules préparées de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ou de TTF-TCNQ sont stables thermiquement jusqu'à environ 200 °C et leur

## *Conclusion générale*

---

décomposition est généralement un processus en plusieurs étapes. Leur traitement thermique conduit à divers produits volatils contenant du soufre ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ); de plus,  $\text{HCN}$  est également détecté dans le cas de molécules contenant de l'azote (TCNQ).

Finalement, des molécules amphiphiles neutres, portant une longue chaîne alkyle, un atome d'azote dans une fonction amine ou imine, et éventuellement un hétérocycle, ont joué un rôle efficace dans le contrôle de la croissance de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  sous forme de nanoparticules. Les particules sphériques les plus petites et les plus homogènes ont été obtenues en présence de 1-octanamine, N-(2-thiénylméthylène). Des nanoparticules d'une taille moyenne d'environ 8 nm et d'une conductivité de  $0,01 \text{ S. cm}^{-1}$  ont été obtenues en utilisant la voie électrochimique.

A la lumière de ce qui précède, il convient de dire que les résultats les plus prometteurs ont été obtenus en présence des molécules amphiphiles neutres N-octylfurfurylimine et N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène), qui ont montrées qu'il est possible de faire croître  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  et de  $\text{TTFCl}_{0,77}$  sous forme de nanoparticules sphériques et bien dispersées ayant des distributions de tailles étroites et de taille moyenne inférieure à 15 nm. Donc, une des perspectives de ce travail consistera en l'insertion de ces nanoparticules dans un polymère conducteur à savoir PEDOT:PSS afin d'obtenir un matériau «composite» destiné aux applications thermoélectriques. L'utilisation d'un mélange de structurants neutres ayant des longues chaînes d'alkyl (p. ex. un acide et une amine pour développer des réseaux de liaisons hydrogène) pour éviter l'agglomération des nanoparticules de TTF-TCNQ et obtenir des particules beaucoup plus petites est également envisagée.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. De Caro, K. Jacob, C. Faulmann, L. Valade, First nanoparticles of Bechgaard salts, *Comptes Rendus - Chim.* 16 (2013) 629–633.
- [2] D. De Caro, K. Jacob, S. Mazzi, M. Carayon, C. Faulmann, L. Valade, First TTF-based conductor nanoparticles by electrocrystallization, *Synth. Met.* 162 (2012) 805–807.
- [3] D. De Caro, K. Jacob, H. Hahioui, C. Faulmann, L. Valade, T. Kadoya, T. Mori, Nanoparticles of organic conductors : synthesis and application as electrode material in organic field effect transistors, *New J. Chem.* 35 (2011) 1315–1319.
- [4] D. de Caro, K. Jacob, C. Faulmann, J.-P. Legros, F. Senocq, J. Fraxedas, L. Valade, Ionic liquid-stabilized nanoparticles of charge transfer-based conductors, *Synth. Met.* 160 (2010) 1223–1227.
- [5] M. Souque, D. De Caro, L. Valade, Tetrathiafulvalenium – bromide systems as nanosticks and nanoparticles stabilized by PEDOT, *Synth. Met.* 161 (2011) 1001–1004.
- [6] D. De Caro, C. Faulmann, L. Valade, K. Jacob, I. Chtioui, S. Foulal, P. De Caro, M. Bergez-Lacoste, J. Fraxedas, B. Ballesteros, J.S. Brooks, E. Steven, L.E. Winter, Four molecular superconductors isolated as nanoparticles, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 4010–4016.
- [7] D. de Caro, L. Valade, C. Faulmann, K. Jacob, D. Van Dorsselaer, I. Chtioui, L. Salmon, A. Sabbar, S. El Hajjaji, E. Pérez, S. Franceschi, J. Fraxedas, Nanoparticles of molecule-based conductors, *New J. Chem.* 37 (2013) 3331.
- [8] I. Chtioui-Gay, C. Faulmann, D. De Caro, K. Jacob, L. Valade, P. de Caro, J. Fraxedas, B. Ballesteros, E. Steven, E.S. Choi, M. Lee, S.M. Benjamin, E. Yvenou, J.-P. Simonato, A. Carella, Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of superconducting (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Mater. Chem. C.* 4 (2016) 7449–7454.
- [9] D. de Caro, K. Jacob, C. Faulmann, L. Valade, L. Viau, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: Now as nanoparticles, *Comptes Rendus Chim.* 15 (2012) 950–954.
- [10] D. de Caro, M. Souque, C. Faulmann, Y. Coppel, L. Valade, J. Fraxedas, O. Vendier, F. Courtade, Colloidal solutions of organic conductive nanoparticles, *Langmuir.* 29 (2013) 8983–8988.
- [11] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Electrical conductivity of the perylene-bromine complex, *Nature.* 173 (1954) 168–169.
- [12] W.A. Little, Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor, *Phys. Rev.* 134 (1964) A1416–A1424.
- [13] J. Fraxedas, Cambridge University Press., *Molecular Organic Materials: From Molecules to Crystalline Solids*, Cambridge University Press, 2006.
- [14] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit,

- Naturwissenschaften. 21 (1933) 787–788.
- [15] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175–1204.
- [16] B.D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling, *Phys. Lett.* 1 (1962) 251–253.
- [17] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Possible high $T_c$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter.* 64 (1986) 189–193.
- [18] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908–910.
- [19] W.A. Little, Excitonic Superconductivity - The Missing Link, *Le J. Phys. Colloq.* 44 (1983) C3-819-C3-825.
- [20] W. Knop, G. Schnedermann, Ueber die Cyanverbindungen des Platins, *J. Für Prakt. Chemie.* 37 (1846) 461–475.
- [21] W. Knop, Ueber eine neue Platinverbindung, *Ann. Der Chemie Und Pharm.* 43 (1842) 111–115.
- [22] D. Canevet, Architectures électroactives polyfonctionnelles à base tétrathiafulvalène : Xérogels conducteurs et contrôle conformationnel à travers les relais calixarène et biphenyle, Université d'Angers, Angers, France, 2010.
- [23] P.B. Alain Gorgues, Michel Jubault, Conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF), *Actual. Chim.* (1997) 3–9.
- [24] P. Cassoux, Molecular (super)conductors derived from bis-dithiolate metal complexes, *Coord. Chem. Rev.* 185–186 (1999) 213–232.
- [25] Y. Yamashita, W. Takashima, K. Kaneto, Characteristics of Heterojunction Diode of C<sub>60</sub>/Tetrathiafulvalene (TTF), *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1017–L1020.
- [26] S. Frenzel, M. Baumgarten, K. Müllen, Rod-like tetrathiafulvalene polymers with extended  $\pi$ -conjugation, *Synth. Met.* 118 (2001) 97–103.
- [27] I. Fuks-Janczarek, J. Luc, B. Sahraoui, F. Dumur, P. Hudhomme, J. Berdowski, I. V Kityk, Third-Order Nonlinear Optical Figure of Merits for Conjugated TTF–Quinone Molecules, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10179–10183.
- [28] F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garín, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, Electroregulated Metal-Binding with a Crown Ether Tetrathiafulvalene Derivative: Toward Electrochemically Addressed Metal Cation Sponges, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6096–6100.
- [29] T. Enoki, A. Miyazaki, Magnetic TTF-Based Charge-Transfer Complexes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5449–5478.
- [30] I.C. Pintre, J.L. Serrano, M.B. Ros, J. Ortega, I. Alonso, J. Martínez-Perdiguero, C.L. Folcia, J. Etxebarria, F. Goc, D.B. Amabilino, J. Puigmartí-Luis, E. Gomar-Nadal, TTF-based bent-core liquid crystals, *Chem. Commun.* 0 (2008) 2523.

- [31] X. Zhang, Y. Zeng, T. Yu, J. Chen, G. Yang, Y. Li, Tetrathiafulvalene Terminal-Decorated PAMAM Dendrimers for Triggered Release Synergistically Stimulated by Redox and CB[7], *Langmuir*. 30 (2014) 718–726.
- [32] H. V Schröder, C.A. Schalley, Tetrathiafulvalene – a redox-switchable building block to control motion in mechanically interlocked molecules, *Beilstein J. Org. Chem.* 14 (2018) 2163–2185.
- [33] S. Hunig, H. Schlaf, D. Scheutzow, Zweistufige, reversible redoxsysteme mit stabilem radikalkation, *Tetrahedron Lett.* 27 (1969) 2271–2274.
- [34] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, Unusually Stable Organic Radical, *Chem. Commun.* (1970) 1453–1454.
- [35] F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, Electrical Conductivity by the Bis-1,3-dithiole-Bis-1,3-ditholium System, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 670–672.
- [36] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948–949.
- [37] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, Superconducting fluctuations and the Peierls instability in an organic solid, *Solid State Commun.* 88 (1993) 989–995.
- [38] R.E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Clarendon Press, 1996.
- [39] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, in: H.R. Ott (Ed.), *Ten Years Supercond. 1980--1990*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993: pp. 201–204.
- [40] W.A. Little, *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, *Science* (80-. ). 258 (1992) 1384–1386.
- [41] P. Batail, K. Boubekur, M. Fourmigué, J.-C.P. Gabriel, Electrocrystallization, an Invaluable Tool for the Construction of Ordered, Electroactive Molecular Solids †, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3005–3015.
- [42] F. Riobé, *Tétrathiafulvalènes: ligands multifonctionnels et nouveaux systèmes donneur-accepteur*, Université d'Angers, Angers, France, 2009.
- [43] H. Kobayashi, H. Cui, A. Kobayashi, Organic Metals and Superconductors Based on BETS (BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene), *Chem. Rev.* 104 (2004) 5265–5288.
- [44] R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, Molecular Conductors and Superconductors Based on Trihalides of BEDT-TTF and Some of Its Analogues, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5347–5378.
- [45] T.J. Kistenmacher, Anion Symmetry and the Separability of Structural Parameters for Tetramethyltetraselenafulvalenium Salts, (TMTSF)<sub>2</sub>X, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 136 (1986) 361–382.
- [46] N. Avarvari, J.D. Wallis, Strategies towards chiral molecular conductors, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4061.

- [47] E. Coronado, P. Day, Magnetic Molecular Conductors, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5419–5448.
- [48] L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, Substituted Quinodimethans. II. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3374–3387.
- [49] W. Kaddour, Coexistence onde de densité de charge / Supraconductivité dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Université Paris Sud - Paris XI, France, 2013.
- [50] N. Ara, A. Kawazu, H. Shigekawa, K. Yase, M. Yoshimura, Structural studies of tetrathiafulvalene–tetracyanoquinodimethane thin films by scanning tunneling microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3278.
- [51] T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan, The crystal structure of the 1:1 radical cation–radical anion salt of 2,2'-bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 30 (1974) 763–768.
- [52] C.K. Johnson, Superstructure and modulation wave analysis for the unidimensional conductor hepta- (tetrathiafulvalene) pentaiodide, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2271.
- [53] S.J. La Placa, P.W.R. Corfield, R. Thomas, B.A. Scott, Non-integral charge transfer in an organic metal: the structure and stability range of (TTF)Br<sub>0.71–0.76</sub>, *Solid State Commun.* 17 (1975) 635–638.
- [54] B.A. Scott, S.J. La Placa, J.B. Torrance, B.D. Silverman, B. Welber, The crystal chemistry of organic metals. Composition, structure, and stability in the tetrathiafulvalinium-halide systems, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6631–6639.
- [55] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* (1970) 1453.
- [56] F.B. Kaufman, E.M. Engler, D.C. Green, J.Q. Chambers, Electrochemical preparation and control of stoichiometry for donor-halide salts: TTFX<sub>n</sub> and TSeFX<sub>n</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1596–1597.
- [57] F. Wudl, New approach to the preparation of tetrathiafulvalenium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1962–1963.
- [58] P. Kathirgamanathan, D.R. Rosseinsky, Novel conductive adducts of tetrathiafulvalene and tetrathiatetracene, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2 (1980) 356–357.
- [59] P. Kathirgamanathan, S.A. Mucklejohn, D.R. Rosseinsky, Electrocrystallisation of conductive nonstoichiometric adducts of tetrathiafulvalene with inorganic or organic anions, and of similar adducts of tetracyanoquinodimethane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 0 (1979) 86–87.
- [60] M. Lamache, H. Menet, C. Weyl, Electrochemical synthesis, characterization and properties of tetrathiafulvalene halides, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 149 (1983) 267–272.
- [61] G. Steimecke, R. Kirmse, E. Hoyer, Dimercapto-isotrithion - ein neuer, ungesättigter 1,2-Dithiolatligand, *Zeitschrift Für Chemie.* 15 (1975) 28–29.

- [62] N. Svenstrup, J. Becher, *The Organic Chemistry of 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT)*, Synthesis (Stuttg). 1995 (1995) 215–235.
- [63] L. Valade, M. Bousseau, P. Cassoux, *Stratégie pour la conception de complexes moléculaires conducteurs*, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 351–357.
- [64] M. Bousseau, L. Valade, J.P. Legros, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *Highly conducting charge-transfer compounds of tetrathiafulvalene and transition metal-“dmit” complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1908–1916.
- [65] L. Brossard, M. Ribault, M. Bousseau, L. Valade, P. Cassoux, *Un nouveau type de supraconducteur moléculaire: TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*, *Comptes Rendus l’Académie Des Sci. Série 2, Mécanique, Phys. Chim. Sci. L’univers, Sci. La Terre.* 302 (1986) 205–210.
- [66] L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, P. Cassoux, *Pressure induced superconductivity in molecular TTF(Pd(dmit)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>*, *J. Phys.* 50 (1989) 1521–1534.
- [67] L. Brossard, H. Hurdequint, M. Ribault, L. Valade, J.P. Legros, P. Cassoux, *Pressure-temperature phase diagram of  $\alpha'$ -TTF [Pd(Dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*, *Synth. Met.* 27 (1988) 157–162.
- [68] A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *The First Molecular Superconductor Based on  $\pi$ -Acceptor Molecules and Closed-Shell Cations, [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*, *Low-Temperature X-Ray Studies and Superconducting Transition*, *Chem. Lett.* 16 (1987) 1819–1822.
- [69] A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, *The first molecular superconductor based on the  $\pi$ -acceptor molecule and the closed shell cation, [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*, *Synth. Met.* 27 (1988) 339–346.
- [70] R. Kato, Y. Kashimura, S. Aonuma, N. Hanasaki, H. Tajima, *A new molecular superconductor  $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (dmit = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)*, *Solid State Commun.* 105 (1998) 561–565.
- [71] A. Kobayashi, H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, R.A. Clark, A.E. Underhill, *New Molecular Superconductor,  $\beta$ -[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*, *Chem. Lett.* 20 (1991) 2163–2166.
- [72] H. Kobayashi, K. Bun, T. Naito, R. Kato, A. Kobayashi, *New Molecular Superconductor, [Me<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>N][Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*, *Chem. Lett.* 21 (1992) 1909–1912.
- [73] H. Tajima, M. Inokuchi, A. Kobayashi, T. Ohta, R. Kato, H. Kobayashi, H. Kuroda, *First Ambient-pressure Superconductor Based on Ni(dmit)<sub>2</sub>,  $\alpha$ -EDT-TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]*, *Chem. Lett.* 22 (1993) 1235–1238.
- [74] M. Bousseau, L. Valade, M.F. Bruniquel, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. Interrante, J. Kasper, *The crystal structure and conductivity of tetrathiafulvalene bis[bis(4,5-dimercapto-1,3-dithiol-2- dithione)nickel(II)]. A new low-temperature molecular metal.*, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 3–6.
- [75] P. Cassoux, L. Valade, M. Bousseau, J.-P. Legros, M. Garbauskas, L. Interrante, *Highly Conducting Transition Metal Complexes Derived from the DMIT-Ligand*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 377–380.

- [76] P. Chaudhari, B.A. Scott, R.B. Laibowitz, Y. Tomkiewicz, J.B. Torrance, Characterization of epitaxially grown films of (TTF) (TCNQ), *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 439–442.
- [77] B.A.C. Hillier, J.H. Schott, M.D. Ward, Molecular Nanoclusters as Precursors to Conductive Thin Films and Crystals, *Adv. Mater.* 55455 (1995) 4–8.
- [78] S.-G. Liu, P.-J. Wu, Y.Q. Liu, D.-B. Zhu, Electrical Switching and Memory Phenomena in Electrodeposited  $[TBA]_x[Ni(DMID)_2]$  Thin Films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 275 (1996) 211–223.
- [79] D. de Caro, M. Basso-Bert, H. Casellas, M. Elgaddari, J.P. Savy, J.F. Lamère, A. Bachelier, C. Faulmann, I. Malfant, M. Étienne, L. Valade, Metal complexes-based molecular materials as thin films on silicon substrates, *Comptes Rendus Chim.* 8 (2005) 1156–1173.
- [80] T. Akutagawa, T. Ohta, T. Hasegawa, T. Nakamura, C.A. Christensen, J. Becher, Formation of oriented molecular nanowires on mica surface, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99 (2002) 5028–5033.
- [81] G. Cui, W. Xu, C. Guo, X. Xiao, H. Xu, D. Zhang, L. Jiang, D. Zhu, Conducting Nanopearl Chains Based on the Dmit Salt, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 13638–13642.
- [82] C. Colin, C.R. Pasquier, P. Auban-Senzier, F. Restagno, S. Baudron, P. Batail, J. Fraxedas, Transport properties of monocrystalline microwires of EDT-TTF  $(CONHMe)_2$  and  $(TMTSF)_2ClO_4$ , *Synth. Met.* 146 (2004) 273–277.
- [83] M. Sakai, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo, Fabrication and Electrical Characterization of Tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane Molecular Wires, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 2488–2491.
- [84] P. Cassoux, D. De Caro, L. Valade, H. Casellas, B. Daffos, M.E.S. Vergara, From molecule-based (super)conductors to thin films, nanowires and nanorings, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 380 (2002) 45–52.
- [85] L. Valade, H. Casellas, S. Roques, C. Faulmann, D. de Caro, A. Zwick, L. Ariès, TTF $[Ni(dmit)_2]_2$ : Now as Thin Films and Nanowires, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 438–443.
- [86] J.-P. Savy, D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, M. Almeida, T. Koike, H. Fujiwara, T. Sugimoto, J. Fraxedas, T. Ondarçuhu, C. Pasquier, Nanowires of molecule-based charge-transfer salts, *New J. Chem.* 31 (2007) 519.
- [87] K. Naka, D. Ando, X. Wang, Y. Chujo, Synthesis of organic-metal hybrid nanowires by cooperative self-organization of tetrathiafulvalene and metallic gold via charge-transfer, *Langmuir.* 23 (2007) 3450–3454.
- [88] L. Ren, X. Xian, K. Yan, L. Fu, Y. Liu, S. Chen, Z. Liu, A general electrochemical strategy for synthesizing charge-Transfer complex micro/Nanowires, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1209–1223.
- [89] F. Favier, H. Liu, R.M. Penner, Size-selective growth of nanoscale tetrathiafulvalene bromide crystallites on platinum particles, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1567–1570.

- [90] J.K. Jeszka, A. Tracz, A New Method of Growing Crystalline Networks in Polymer Matrices by Simultaneous CT Complex Formation and in situ Crystallization, *Polym. Adv. Technol.* 3 (1992) 139–142.
- [91] B. Cormary, C. Faulmann, D. de Caro, L. Valade, P. de Caro, B. Ballesteros, J. Fraxedas, Facile synthesis of nanoparticles of the molecule-based superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>, *Comptes Rendus Chim.* 21 (2018) 809–813.
- [92] D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, K. Jacob, I. Chtioui, S. Foulal, P. de Caro, M. Bergez-Lacoste, J. Fraxedas, B. Ballesteros, J.S. Brooks, E. Steven, L.E. Winter, Four molecular superconductors isolated as nanoparticles, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 4010–4016.
- [93] I. Chtioui Gay, Synthèse et caractérisation de nanoparticules de conducteurs et de supraconducteurs moléculaires. Application à la thermoélectricité, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France, 2015.
- [94] D. De Caro, M. Souque, C. Faulmann, Y. Coppel, L. Valade, J. Fraxedas, Supporting information for Colloidal Solutions of Organic Conductive Nanoparticles, *Langmuir.* 29 (2013) 8983–8988.
- [95] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on p- and n-Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, *Adv. Mater.* 24 (2012) 932–937.
- [96] D. de Caro, K. Jacob, C. Faulmann, J.-P. Legros, F. Senocq, J. Fraxedas, L. Valade, Ionic liquid-stabilized nanoparticles of charge transfer-based conductors, *Synth. Met.* 160 (2010) 1223–1227.
- [97] A. Graja, Spectroscopy of materials for molecular electronics, Scientific Publischer OWN (Ośrodek Wydawnictw Naukowych) Polish Academy of Sciences, 1997.
- [98] D. de Caro, J. Fraxedas, C. Faulmann, I. Malfant, J. Milon, J.F. Lamere, V. Colliere, L. Valade, Metallic thin films of TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> by electrodeposition on (001)-oriented silicon substrates, *Adv. Mater.* 16 (2004) 835–838.
- [99] J.-P. Savy, D. de Caro, L. Valade, J.-P. Legros, P. Auban-Senzier, C.R. Pasquier, J. Fraxedas, F. Senocq, Superconductivity in TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> films, *Europhys. Lett.* 78 (2007) 37005.
- [100] K.I. Pokhodnya, C. Faulmann, I. Malfant, R. Andreu-Solano, P. Cassoux, A. Mlayah, D. Smirnov, J. Leotin, Infrared and Raman properties of [M(dmit)<sub>2</sub>] (M=Ni, Pd) based compounds, *Synth. Met.* 103 (1999) 2016–2019.
- [101] R. Bozio, I. Zanon, A. Girlando, C. Pecile, Vibrational spectroscopy of molecular constituents of one-dimensional organic conductors. Tetrathiofulvalene (TTF), TTF<sup>+</sup>, and (TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub> dimer, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2282–2293.
- [102] R. Bozio, A. Girlando, D. Pecile, Infrared and Raman spectra of TTF and TTF-*d*<sub>4</sub>, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 503–508.
- [103] A.R. Seidle, Metal complexes of tetrathiafulvalene and related compounds, *Ext. Linear Chain Compd.* 2 (1982) 469–487.

- [104] E. Canadell, I.E.-I. Rachidi, S. Ravy, J.P. Pouget, L. Brossard, J.P. Legros, On the band electronic structure of X [M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X = TTF, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N; M = Ni, Pd) molecular conductors and superconductors, *J. Phys.* 50 (1989) 2967–2981.
- [105] A. Bhattacharjee, D. Roy, M. Roy, Thermal degradation of a molecular magnetic material: {N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]}<sub>∞</sub>, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1423–1427.
- [106] S. Foulal, S. El Hajjaji, L. Trif, A. Sabbar, I. Chtioui, D. De Caro, C. Faulmann, P. De Caro, Molecular conductors as nanoparticles in the presence of long-chain alkyl imidazolium salts or amphiphilic molecules, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 1879–1888.
- [107] W.T. Wozniak, G. Depasquali, M. V. Klein, R.L. Sweany, T.L. Brown, Vibrational spectra of TTF-TCNQ: Evidence for TTF<sup>0</sup> and TCNQ<sup>0</sup> in thin films, *Chem. Phys. Lett.* 33 (1975) 33–36.
- [108] H. Kuzmany, H.J. Stolz, Raman scattering of TTF-TCNQ and related compounds, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 2241–2252.
- [109] S. Foulal, A. El, A. Bajdi, A. Sabbar, D. De Caro, C. Faulmann, P. De Caro, S. El, Nanoparticles of tetrathiafulvalene chloride derivatives grown in the presence of amphiphilic molecules, *Synth. Met.* 245 (2018) 190–194.

Résumé

Des nanoparticules de trois conducteurs moléculaires, à savoir TTF-TCNQ, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et TTFCl<sub>0,77</sub>, ont été préparées en solution organique en présence d'espèces ioniques ou non ioniques portant un groupe alkyle à longue chaîne, agissant comme agents régulateurs de croissance. La taille, la morphologie et l'état de dispersion des nanoparticules dépendent de la nature de l'agent régulateur de croissance et de la température de réaction. En présence du liquide ionique [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] à -50 °C, les micrographies électroniques montrent que les nano-objets TTF-TCNQ sont fréquemment allongés, tandis que les nanoparticules TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sont agrégées. En présence d'une imine ou une amine à longue chaîne alkyle neutre à température ambiante, les nanoparticules TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sont sphériques et bien dispersées (diamètre moyen <20 nm), tandis que les nanoparticules TTF-TCNQ sont souvent agglomérées (40-90 nm en diamètre). Selon les études thermoanalytiques, les nanoparticules préparées sont stables thermiquement jusqu'à environ 200 °C et leur décomposition est généralement un processus en plusieurs étapes. En présence de dodécylamine, des micrographies électroniques mettent en évidence des nanoparticules TTFCl<sub>0,77</sub> sphériques et relativement bien dispersées présentant un diamètre moyen d'environ 10 nm. Cependant, en présence de N-octylfurfurylimine, un mélange de nanoparticules et de bâtonnets est formé. Les meilleurs résultats sont obtenus en présence de 1-octanamine, N-(2-thiénylméthylène). Des nanoparticules TTFCl<sub>0,77</sub> sphériques, présentant des tailles de 4 à 12 nm, sont observées. Les nanopoudres présentaient une conductivité à température ambiante de 0,01-0,1 S.cm<sup>-1</sup>.

*Mots-clés: Nanoparticules, Conducteur moléculaire, Tétrathiafulvalène, Molécules amphiphiles neutres, DMIT, Liquide ionique.*

Abstract

Nanoparticles of three molecule-based conductors, namely TTF-TCNQ, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and TTFCl<sub>0,77</sub>, have been prepared in organic solution in the presence of ionic or nonionic species bearing a long-chain alkyl group, acting as growth-controlling agents. The size, morphology, and state of dispersion of the nanoparticles depended on the nature of the growth-controlling agent and the reaction temperature. In the presence of the ionic liquid [HDMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] at -50 °C, electron micrographs evidence that TTF-TCNQ nano-objects are frequently elongated, whereas TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nanoparticles are aggregated. In the presence of a neutral long-chain alkyl-based imine or amine at room temperature, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nanoparticles are spherical and well dispersed (mean diameter <20 nm), while TTF-TCNQ nanoparticles are agglomerated (40-90 nm in diameter). According to the thermoanalytical investigations, the prepared nanoparticles are stable thermally up to approximately 200 °C, and their decomposition is generally a multi-step process. In the presence of dodecylamine, electron micrographs evidence spherical and relatively well-dispersed TTFCl<sub>0,77</sub> nanoparticles exhibiting a mean diameter of about 10 nm. However, in the presence of N-octylfurfurylimine, a mixture of nanoparticles and sticks is formed. The best results are obtained in the presence of 1-octanamine, N-(2-thienylmethylene). Spherical TTFCl<sub>0,77</sub> nanoparticles exhibiting sizes in the 4–12 nm range are observed. The nanopowders exhibited room temperature conductivity in the range of 0.01-0.1 S.cm<sup>-1</sup>.

*Keywords: Nanoparticles, Molecular Conductor, Tetrathiafulvalene, Neutral Amphiphilic Molecules, DMIT, Ionic Liquid.*

Année Universitaire : 2018/2019