

République Algérienne Démocratique et populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université de Mustapha Stambouli Mascara

جامعة مصطفى اسطمبولي  
معسكر

Faculté des Sciences Exactes.

Département de chimie

Laboratoire de chimie organique ,

Macromoléculaire et des matériaux



## THESE DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle (LMD)

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux Emergents et Environnement

# Synthèse et étude de systèmes conjugués pour le photovoltaïque organique

Présenté par : Mr. Remil Abderrahmane

Le 20/02/2020

Devant le jury:

Président	: BENKOUIDER Mustapha A	Professeur	Université de Mascara
Examineur	: BELFEDAL Abdelkader	Professeur	Université de Mascara
Examineur	: BENCHOUK Kheireddine	Professeur	Université de Oran-1-
Examineur	: DRICI Abdelaziz	Professeur	Université de Annaba
Promoteur	: REGUIG Bendoukha A	Professeur	Université de Mascara
Co-promoteur:	YAHIAOUI Ahmed	Professeur	Université de Mascara
Invité	: KHELIL Abdelbacet	Professeur	Université de Oran-1-

Année universitaire 2019/2020

## *Remerciement*

*En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.*

*Nous tenons à remercier sincèrement le Professeur REGUIG Bendoukha Abdelkrim qui en tant que mon directeur de thèse, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer et sans lui ce thèse n'aurait jamais vu le jour.*

*J'exprime ma profonde gratitude envers le Professeur YAHIAOUI Ahmed. Doyen de la faculté des sciences Exactes et Co-directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordé et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de mes années de travaux de thèse. Ce fut vraiment un plaisir de travailler sous votre direction malgré ses occupations administratives.*

*Nos remerciements à notre professeur M<sup>me</sup> HACHEMAOUI Aicha, Directrice du laboratoire de chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux (LCOMM) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, ainsi que pour son soutien constant durant les années de ma thèse et pour ses compétences scientifiques et tous ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ces travaux.*

*Nos remerciements notre professeur BENKOUIDER Mustapha Ali, d'avoir accepté la présidence du jury.*

*Nos remerciements les professeurs Mr BELFEDAL Abdelkader, Mr BENCHOUK Kheiredine et Mr DRICI Abdelaziz d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je tiens, tout particulièrement, à témoigner une vive reconnaissance à notre invité d'honneur, professeur KHELIL Abdelbacet, Directeur du laboratoire de physique des couches minces et matériaux pour l'électronique (LPCMME), de nous avoir autorisé à manipuler avec ses équipements qui ont contribué à la réalisation de notre travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à monsieur MOUCHAAL Younes de m'avoir aidé à réaliser ce travail au sein du laboratoire LPCMME, ainsi pour sa générosité et la grande patience dont il a su faire preuve malgré ses charges professionnelles.*

*Enfin. J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, et à toute la famille*

*Merci à tous et à tous*

# Sommaire

Liste des abréviations.....	
Listes des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	05

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

I.Introduction.....	06
II.Les cellules photovoltaïques.....	06
II.1. Définition .....	06
II.2. Les filières technologique du photovoltaïque .....	07
A. La filière du Silicium .....	07
B. Cellules en couches minces.....	08
C. Les cellules photovoltaïques organiques.....	09
II.3. Les cellules photovoltaïques organiques.....	10
II.4. Structures des cellules photovoltaïques organiques .....	10
A. Cellules Schottky .....	10
B. Concept d'hétérojonction D/A et cellules bicouches .....	11
C. hétérojonction interpénétré .....	12
II.5. Principe de fonctionnement des cellules à hétérojonction .....	13
II.6. Matériaux organiques pour l'OPV .....	14
A. polymères .....	14
B. petites molécules .....	15
II.7. Elaborations des couches minces polymère.....	17
III.Les polymères conducteurs.....	18
III.1.Historique .....	18
III.2. Définition.....	18
III.2.1.La résistivité.....	19
III.2.2.La conductivité .....	19
III.3.Les Types des polymères conducteurs .....	19
III.3.1. Polymères conducteurs ioniques .....	20
III.3.2. Polymères conducteurs électroniques .....	20
III.3.2.1.Les Polymères conducteurs composite ou extrinsèques (PCE) .....	20
III.3.2.2.Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) .....	21
III.3.2.3.Classification des polymères conducteurs intrinsèques .....	22
III.4.La Synthèse des polymères conducteurs .....	24
III.4.1. Synthèse par voie chimique .....	24

III.4.2. Synthèse par voie électrochimique .....	25
III.4.3. Choix des monomères .....	26
III.5. La Structure électronique et la conductivité des polymères conducteurs .....	27
III.5.1. Structure électronique avant dopage .....	27
III.5.2. Dopage des polymères conducteurs .....	30
III.5.3. Les méthodes de dopage .....	32
III.5.3.1. Le dopage chimique .....	32
III.5.3.2. Dopage électrochimique .....	32
III.6. Synthèse du poly pyrrole (PPy) .....	32
III.6.1. Synthèse chimique .....	33
III.6.2. Synthèse électrochimique.....	34
III.7. Application des polymères conducteurs .....	36
III.7.1. Batteries rechargeables organiques .....	36
III.7.2. Protection des métaux contre la corrosion .....	37
III.7.3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED) .....	38
IV. Généralités sur les argiles .....	40
IV.1. Définitions .....	40
IV.2. Réactions de polymérisation catalysées par les argiles.....	41
Références bibliographiques .....	46

## ***Chapitre II : Partie expérimentale***

I. Introduction .....	55
II. Purification des produits utilisés.....	55
II. 1. Pyrrole .....	55
II. 2. 2,4-dinitrobenzaldehyde .....	56
II. 3. N,N-diméthyl-amino benzaldehyde .....	56
II. 4. 3-Nitrobenzaldéhyde .....	56
III. La Maghnite H <sup>+</sup> .....	57
III. 1. Purification de l'argile .....	57

III. 2. Modification de l'argile .....	57
III.3. Préparation de Maghnite H <sup>+</sup> .....	58
IV. Synthèse des polymères .....	58
IV.1 Synthèse de poly (2,5- diyl pyrrole 2,4-Dinitrobenzylidène) .....	58
IV.2. Synthèse de poly [(pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthyl-aminobenzylidène)] .....	59
IV.3. Synthèse de poly (2,5- diyl pyrrole 3-Nitrobenzylidène) .....	60
IV.4. Le rendement .....	60
V. réalisation des couches minces .....	61
V.1.Couche minces .....	61
V.2. Techniques de dépôt .....	62
V.3. Elaboration des couches minces .....	62
V.3.1. Préparatiion des substrat .....	62
V.3.2.Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait .....	63
V.3.3.Le dépôt de films par Dip-Coating .....	64
V.3.4.Séchage et traitement thermique .....	65
VI. Techniques d'analyses .....	66
VI.1. Spectroscopie Infrarouge (IR) .....	66
VI.2. Spectroscopie ultraviolet (UV) .....	67
VI.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H) .....	69
VI.4 .Résonance magnétique nucléaire (RMN- <sup>13</sup> C) .....	71
VI.5. Microscope électronique a balayage (MEB) .....	71
VI.6. Mesure optique .....	73
VI.7. La voltammétrie cyclique (VC) .....	73
Références bibliographiques .....	74

### ***Chapitre III : Elaboration des couches minces à base du PP3NB***

I.Introduction .....	77
II. Synthèse du PP3NB .....	78
II.1. Description des expériences .....	78
II.2. Mode opératoire .....	79
III. Caractérisation des produits .....	80

III.1. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	80
III.2. Analyse par spectroscopie UV- visible .....	81
III.3. Analyse par RMN <sup>1</sup> H .....	82
III.4. Analyse par RMN <sup>13</sup> C.....	83
IV. Etude des paramètres de la synthèse du PP3NB en solution .....	84
IV.1.L'effet de quantité du catalyseur sur le rendement .....	84
IV.2. Etude du rendement en fonction du temps .....	86
IV.3.L'effet de température sur le rendement .....	87
IV.4.L'effet du rapport [pyrrole/ 3-nitrobenzaldehyde] sur le rendement .....	89
IV.5.Effets des solvants sur le rendement de la polymérisation .....	90
IV.6.Teste de solubilité .....	92
V. Elaborations des couches minces .....	93
VI. Caractérisation des couches minces revêtues par immersion .....	94
VI.1. Propriétés morphologiques .....	94
VI.2. Propriétés optiques .....	96
VI.3. Propriétés électrochimiques .....	97
Conclusion.....	99
Références bibliographiques .....	100

***Chapitre IV : Elaboration des couches minces à base du PPDAB***

I.Introduction .....	102
II.Synthese du PPDAB .....	103
II.1. Description des expériences .....	103
II.2. Mode opératoire .....	104
III. Caractérisation des produits .....	105
III.1. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	105
III.2. Analyse par spectroscopie UV- visible .....	106
III.3. Analyse par RMN <sup>1</sup> H .....	108
III.4. Analyse par RMN <sup>13</sup> C.....	110

IV. Elaborations d'une couche mince .....	111
II. 1. Nettoyage des substrats .....	111
II. 2. Fabrication de films minces .....	111
V. Caractérisation des couches minces revêtues par immersion .....	112
V.1. Propriétés morphologiques .....	112
V.2. Propriétés optiques .....	113
V.3. Propriétés électrochimiques .....	115
Conclusion.....	116
Références bibliographiques .....	117

### ***Chapitre V : Elaboration des couches minces à base du PPDNB***

I.Introduction .....	119
II. Synthèse du PPDNB .....	120
II.1. Description des expériences .....	120
II.2. Mode opératoire .....	121
II Caractérisation des produits .....	122
II.1. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	122
II.2. Analyse par spectroscopie UV- visible .....	125
II.3. Analyse par RMN <sup>1</sup> H .....	127
II.4. Analyse par RMN <sup>13</sup> C .....	128
III.Elaboration des couches minces.....	129
III.1.Nettoyage du syubstrat.....	129
III.2.Fabrication du couches minces.....	129
IV. Caractérisation des couches minces revêtues par immersion .....	130
IV.1. Propriétés morphologique.....	130

IV.2. Propriétés optiques .....	132
IV.3. Propriétés électrochimiques .....	133
Conclusion.....	136
Références bibliographiques .....	137
<b>Conclusions générale.....</b>	<b>139</b>



# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure 01</b> : Vue d'ensemble des différentes technologies .....	08
<b>Figure 02</b> : Différentes classes de matériaux utilisés .....	09
<b>Figure 03</b> : Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique .....	10
<b>Figure 04</b> : structure d'une cellule schottky et exemple des polymérie utilisé .....	11
<b>Figure 05</b> : cellule bicouche et structure de CuPc et PTCBI .....	11
<b>Figure 06</b> : cellule en réseaux interpénétrés ou BHJ et structure du P3HT et PC <sub>61</sub> BM .....	13
<b>Figure 07</b> : étapes du fonctionnement d'une cellule hétérojonction .....	14
<b>Figure 08</b> : Les matériaux polymères utilisés dans les cellules photovoltaïques .....	15
<b>Figure 09</b> : Structures moléculaires de quelques matériaux organiques .....	16
<b>Figure 10</b> : Exemples des polymères conducteurs .....	23
<b>Figure 11</b> : Des Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes .....	24
<b>Figure 12</b> : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaire .....	28
<b>Figure 13</b> : Représentation dans le modèle des bandes les différents matériaux .....	29
<b>Figure 14</b> : Domaine de conductivité des polymères conjugués par rapport .....	30
<b>Figure 15</b> : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	37
<b>Figure 16</b> : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	37
<b>Figure 17</b> : Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	38
<b>Figure 18</b> : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.....	39
<b>Figure 19</b> : Structure des phyllosilicates .....	40
<b>Figure 20</b> : Représentation shématique de la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	41

## Chapitre II

<b>Figure 01</b> : L'appareillage dip-coating .....	63
<b>Figure 02</b> : dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.....	64
<b>Figure 03</b> : influence du séchage sur la porosité des couches minces .....	65
<b>Figure 04</b> : Réflexion diffuse d'un rayonnement infrarouge .....	66
<b>Figure 05</b> : l'appareillage Infrarouge .....	67
<b>Figure 06</b> : Schéma du principe de UV-visible à double faisceau .....	68
<b>Figure 07</b> : l'appareillage RMN <sup>1</sup> H .....	70
<b>Figure 08</b> : le principe de la microscopie électronique à balayage.....	72

### Chapitre III

<b>Figure 01</b> : Spectre IR du poly (2,5-diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).....	80
<b>Figure 02</b> : Spectre UV du poly (2,5diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).....	81
<b>Figure 03</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du poly (2,5diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).....	82
<b>Figure 04</b> : Spectre RMN <sup>13</sup> C du poly (2,5diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).....	83
<b>Figure 05</b> : rendement en fonction de la quantité de magnite-H <sup>+</sup> .....	85
<b>Figure 06</b> : variation du rendement de polymérisation en fonction du temps.....	87
<b>Figure 07</b> : variation du rendement en fonction de la température.....	88
<b>Figure 08</b> : variation du rendement en fonction de rapport molaire.....	89
<b>Figure 09</b> : Effet de solvant sur le rendement.....	91
<b>Figure 10</b> : Microphotographie de surface électronique à balayage des films.....	95
<b>Figure 11</b> : Images MEB transversales des films revêtus par immersion.....	95
<b>Figure 12</b> : Spectres d'absorbance optique dans la région visible de PP3NB.....	96
<b>Figure 13</b> : Voltamétrie cyclique d'oxydation et de réduction.....	97

### Chapitre IV

<b>Figure 01</b> : Spectre IR du poly (pyrrole-2,5-diyl p-diméthyl-aminobenzylidène).....	106
<b>Figure 02</b> : Spectre UV du pyrrole.....	107
<b>Figure 03</b> : Spectre UV du N,N-diméthyl-aminobenzaldehyde.....	107
<b>Figure 04</b> : Spectre UV du poly (pyrrole-2,5-diyl p-diméthyl-aminobenzylidène).....	108
<b>Figure 05</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du poly (pyrrole-2,5-diyl p-diméthyl-aminobenzylidène).....	109
<b>Figure 06</b> : Spectre RMN <sup>13</sup> C du poly (pyrrole-2,5-diyl p-diméthyl-aminobenzylidène).....	110
<b>Figure 07</b> : Microphotographie de surface électronique à balayage des films.....	112
<b>Figure 08</b> : Images MEB transversales des films revêtus par immersion.....	113
<b>Figure 09</b> : Spectres d'absorbance optique dans la région visible de PPDAB.....	114
<b>Figure 10</b> : Voltamétrie cyclique d'oxydation et de réduction.....	115

### Chapitre V

<b>Figure 01</b> : Spectre IR du 2,4-dinitrobenzaldehyde.....	123
<b>Figure 02</b> : Spectre IR du pyrrole.....	124
<b>Figure 03</b> : Spectre IR du poly (2,5-diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).....	125
<b>Figure 04</b> : Spectre UV du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).....	126

<b>Figure 05</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).....	127
<b>Figure 06</b> : Spectre RMN <sup>13</sup> C du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).....	128
<b>Figure 07</b> : Microphotographie de surface électronique à balayage des films .....	131
<b>Figure 08</b> : Images MEB transversales des films revêtus par immersion .....	131
<b>Figure 09</b> : Spectres d'absorbance optique dans la région visible .....	133
<b>Figure 10</b> : Voltamétrie cyclique d'oxydation et de réduction .....	134
<b>Figure 11</b> : Les Bandes gap des copolymères avant le contact .....	135

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau 01</b> : familles de polymères conjugués .....	23
---	----

### Chapitre III

<b>Tableau 01</b> : Conditions expérimentales de la polymérisation du PP3NB .....	79
<b>Tableau 02</b> : variation du rendement en fonction de la quantité de $MgH^+$ .....	85
<b>Tableau 03</b> : variation du rendement de polymérisation en fonction du temps.....	86
<b>Tableau 04</b> : variation du rendement en fonction de la température.....	88
<b>Tableau 05</b> : rendement en fonction du rapport molaire.....	89
<b>Tableau 06</b> : Effet de solvant sur le rendement.....	90
<b>Tableau 07</b> : Test de solubilité dans différents solvants.....	92

### Chapitre IV

<b>Tableau 01</b> : Conditions expérimentales de la polymérisation PPDAB .....	103
--	-----

### Chapitre V

<b>Tableau 01</b> : Conditions expérimentales de la polymérisation PPDAB .....	121
--	-----

## Liste des abréviations

3NB.....	3-nitrobenzaldehyde.
BC.....	Bande de conduction.
BHJ.....	Structure hétérojonction interpénétré.
BV.....	Bande de valence.
C <sub>60</sub> .....	Fullerène.
CHCl <sub>3</sub> .....	Chloroforme.
CuPc.....	Phtalocianine de cuivre.
DMSO.....	Diméthyle sulfoscyde.
DAB. ....	N,N-diméthyl-aminobenzaldehyde.
DNB. ....	2,4-dinitrobenzaldehyde.
IR.....	Infrarouge.
M.....	Masse molaire.
Magh H <sup>+</sup> .....	Maghnite-H <sup>+</sup> .
MEB.....	Le microscope électronique à balayage.
M <sub>n</sub> .....	La masse molaire moyenne en nombre.
OLED.....	Diodes électroluminescentes organiques.
OSC .....	Cellules solaires organiques.
P3HT.....	Poly 3-hexyle thiofène.
PANI.....	La polyaniline.
PC.....	Polymère conjugués.
PCBM.....	[6,6]-phényl-C <sub>61</sub> -butanoate de méthyle.
PCE.....	Polymère extrinsèquement conducteur.
PCI.....	Polymère intrinsèquement conducteur.
PP3NB.....	Poly (2,5diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).
PP4NB.....	Poly (2,5diyl pyrrole 4-nitrobenzylidène).

PPDAB..... poly (pyrrole-2,5-diyl p-diméthyl-aminobenzylidène).  
PPDNB..... Poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).  
PPm.....Partie par million.  
PY.....Pyrrole.  
RMN<sup>1</sup>H ..... Résonance Magnétique Nucléaire du Proton.  
RMN<sup>13</sup>C ..... Résonance Magnétique Nucléaire du carbon.  
VC.....La voltammétrie cyclique.  
UV.....Ultra Violet.

Depuis la révolution industrielle du 18<sup>ème</sup> siècle, la consommation mondiale de l'énergie ne cesse d'augmenter exponentiellement en parallèle avec le développement des technologies, les principales sources d'énergie restent au début du 19<sup>ème</sup> siècle, les combustibles fossiles : charbon, pétrole, gaz et le nucléaire.

Actuellement, les énergies fossiles sont consommées bien plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature. Il est estimé que les réserves mondiales en pétrole et gaz seront épuisées vers 2030 si la consommation n'est pas planifiée[01].

D'autre part, les ressources fossiles sont principalement responsables de la production de CO<sub>2</sub> qui élargie dans l'atmosphère (l'effet de serre), et aussi les difficultés de stockage des déchets et les explosions lorsqu'on utilise l'énergie nucléaire, tous les problèmes qu'on a cités sont très dangereux pour l'environnement et responsable de changement du climat, pour cela les chercheurs essaient de développer une nouvelle source énergétique.

Le développement des sources d'énergie non polluantes, dites "*renouvelables*" constitue une alternative à la destruction progressive de l'environnement. Parmi elles, le photovoltaïque qui consiste en la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est une des plus prometteuses et fait l'objet d'intenses recherches [01]. Contrairement à d'autres énergies renouvelables (issues du vent, de la biomasse, de l'eau...), l'énergie solaire est disponible partout sur le globe avec plus ou moins d'intensité, l'énergie solaire reçue à la surface de la Terre est de l'ordre de  $1,75 \cdot 10^{14}$  kJ par Seconde soit l'équivalent de  $1,5 \cdot 10^{18}$  kWh par an, Cette énergie correspondait à 10000 fois la consommation énergétique mondiale. De plus, Ils présentent aussi de nombreux avantages tels que la possibilité d'ajuster leur taille afin de les adapter à de nombreuses applications et la facilité de leur exploitation.

Aujourd'hui, les cellules photovoltaïques sont essentiellement composées de matériaux inorganiques semi-conducteurs comme le silicium cristallin ou l'arséniure de gallium. Les rendements de conversion des meilleures cellules photovoltaïques inorganiques actuellement commercialisées (hors applications spatiales) sont typiquement de l'ordre de 25%, le coût élevé associé à la fabrication de ce type de cellules reste un frein à leur large diffusion sur le marché, l'utilisation des matériaux organiques apparaît comme une alternative au silicium pour produire

des cellules solaires à moindre coût. En effet, ces matériaux dont font partie les polymères présentent de nombreux avantages : faible coût de fabrication, grande diversité, facilite de mise en œuvre, technologies de basse température et dispositifs souples. Néanmoins, il reste deux points importants à améliorer dans les cellules organiques est la stabilité et le rendement qui est de l'ordre de 13 à 15% [02-08].

La découverte accidentelle en 1977 d'une conductivité presque équivalente à celle des métaux pour le polyacétylène oxydé a suscité un fort intérêt dans le monde entier et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes  $\pi$  conjugués. Cette découverte a valu à ses auteurs Heeger, MacDiarmid et Shirakawa le prix Nobel de chimie, en l'an 2000 [09].

Pour leurs rôles dans le développement des polymères conducteurs électroniques le polyacétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les poly-cycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) ou encore le polythiophène (PTh), ces matériaux sont encore aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. [10-11]

Ces polymères sont fabriqués industriellement par la polymérisation cationique homogène, dans laquelle un catalyseur acide tel que les acides de Bronsted (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) est employé. L'élimination totale du contre ion de l'acide employé est pratiquement impossible ce qui pose par conséquent des problèmes de contamination du produit de plus ce sont des amorceurs et aussi, l'emploi de ces catalyseurs présente de nombreux inconvénients, notamment du point de vue environnemental.

La prise de conscience d'un nécessaire respect de l'environnement conduit à envisager la substitution de ces catalyseurs corrosifs et polluants par des catalyseurs acides solides qui ne présentent pas les mêmes inconvénients. En effet un nouveau éco-catalyseur traité avec de l'acide [12], appelé Maghnite-H<sup>+</sup> a été mis au point. Les contre ions de ce dernier peuvent être totalement récupérés par une simple filtration. La Maghnite-H<sup>+</sup> est un catalyseur naturel, plus efficace, moins coûteux, d'une manutention et d'une conservation plus facile et moins polluant pour l'atmosphère.



Un système  $\pi$ -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère  $\pi$ -conjugué insolubles, néanmoins les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre.

Dans cette thèse, nous avons étudié des couches minces à partir des solutions dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) préparé par trempage de la racine de revêtement. des différents polymères ont été synthétisés: poly{(2,5-diyl pyrrole) [3-Nitro benzylidène]}, poly{(pyrrole-2,5-diyl)(p-diméthyl-aminobenzylidène)} et poly{(2,5-diyl pyrrole 2,4- dinitrobenzylidène)} que nous avons appelé respectivement PP3NB, PPDAB, PPDNB et nous avons montré l'effet de la radicalité qui contient le benzylidène sur les propriétés opto-électriques et morphologiques, nous avons montré aussi que le radical de la molécule de benzylidène peut être utilisé comme paramètre d'optimisation pour optimiser les propriétés morphologiques et opto-électriques des couches minces organiques et par conséquent les performances des dispositifs optoélectroniques solaires organiques.

L'organisation de cette thèse est répartie sur cinq chapitres:

- Le premier chapitre de ce travail est une étude bibliographique dont la première partie est un rappelle sur les cellules photovoltaïque organique, la deuxième partie est consacrée aux polymères conjugués, décrivant leurs propriétés chimiques et électrochimiques, et la troisième partie est un rappel bibliographique sur les argiles.
- Dans le deuxième chapitre nous décrivons les différents matériaux utilisés ainsi qu'une description générale des protocoles expérimentaux de synthèse et dépôts des matériaux pour de réalisation des couches minces, puis nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des produits et des couches minces.

- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de PP3NB catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>, ainsi que l'étude des différents paramètres de synthèse tels que la quantité de catalyseur, la température, le temps, le rapport molaire et le solvant sur l'évolution du rendement. Ensuite la réalisation de dépôts des couches minces à base de ce polymère synthétisé et sans caractérisation par le MEB, UV-visible et la voltammétrie cyclique (VC).
- Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de nouveau matériau PPDAB catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>, ensuite la réalisation de dépôts des couches minces à base de ce polymère synthétisé et son caractérisation par le MEB, UV-visible et la voltammétrie cyclique (VC).
- Dans le cinquième chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouveau matériau PPDNB, catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup>, ensuite la réalisation de dépôts des couches minces à base de ce polymère synthétisé et son caractérisation par le MEB, UV-visible, la voltammétrie cyclique (VC).

Dans la conclusion nous avons présenté l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives.

## Références bibliographiques

- [01] Lincot, D. L'actualité chimique, 360-361, 127-128 (2012).
- [02] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Prog. Photovolt: Res. Appl, 12-20 (2012).
- [03] Verma..A, Singh1. K, Verma. S et Anshul S , International Journal of Waste Resources . 12. 3, 1–5 (2016).
- [04] Laurans.G, Thèse Université de Bordeaux (2016).
- [05] Munoz-Rojas. D; MacManus-Driscoll.J, Mater. Horizons, vol. 1, pp. 314–320, (2014).
- [06] Kielar M., Dhez.O, Pecastaings.G., A. Curutchet, Hirsch.L, Sci. Rep., vol. 6, no. November, p. 39201, (2016).
- [07] Zhang. X, Li Z , Zhang. Z, Liu C, Li L, Guo. W, Shen L, Org. Electron. physics, Mater. Appl., vol. 33, pp. 62–70, (2016).
- [08] Yao. K, Wang. X, Xu. Z, Li.F, Zhou.L, Chem. Mater., vol. 28, no. 9, pp. 3131–3138, (2016).
- [09] Shirakawa.H., Louis.E.J, MacDiarmid. A.G,Chiang..C.K, Heeger.A.J, Chem.J.Soc. Chem. Commun16, p 578, (1977).
- [10] Shaktawat. V, Jain.N, Dixit. M, Saxena. N S, Pure and applied Physics46, p 427-430, (2008).
- [11] Selvaraj.v, Palraj.S, Maruthan.K, Rajagopal.G, Venkatachari.G, Appl.J, Polym. Sci, 116, p 1524–1537 (2010).
- [12] Yahiaoui.A, Mohammed Belbachir j.c. soutif, materials.letters.v59, 759-767, (2005).

## I. Introduction

Depuis de nombreuses années l'humanité fait face à une demande en énergie croissante, cette croissance, qui n'est que la conséquence directe de la croissance démographique mondiale qui entraîne une raréfaction des ressources naturelles utilisées pour répondre à ce besoin en énergie, leur utilisation génère considérablement de dioxyde de carbone, gaz en parti responsable de l'effet de serre, un grand intérêt s'est porté sur le développement des autres sources de énergie renouvelable non polluante, parmi les technologies permettant la production d'énergie renouvelable est l'énergie solaire[01].

L'énergie solaire reçue à la surface de la Terre est 10000 fois la consommation énergétique mondiale, sur cette base et face aux besoins énergétiques croissants, le développement de la conversion photovoltaïque, c'est-à dire la transformation directe de l'énergie solaire en électricité, semble une solution d'avenir [02].

L'objectif de la première partie est un rappel sur les cellules photovoltaïque organique, la deuxième partie est une description générale des matériaux polymères conducteurs. Nous présentons plus particulièrement la synthèse, le dopage, la classification, et leurs applications, et aussi on présente une partie sur les argiles et leur utilisation comme catalyseur à des réactions de polymérisation.

## II. Les cellules photovoltaïques

### II.1. Définition

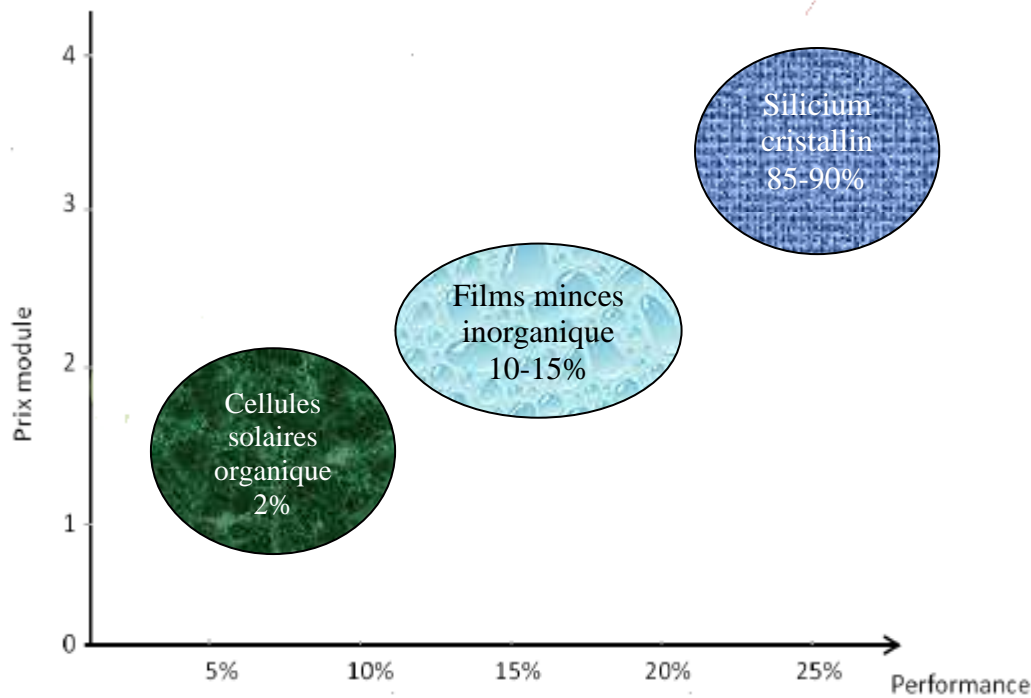
Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons) génère un courant et donc une tension électrique basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie solaire (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V. Les cellules solaire photovoltaïques sont généralement fabriquées de semi-conducteur tels que le silicium (Si), le sulfure de cadmium (CdS), le tellure de cadmium (CdTe) ou d'autres oxydes tels le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc (ZnO) ou a base de semi-conducteur organique (petites molécules ou polymères) [03,04].

## II.2. Les filières technologique du photovoltaïque :

### A. La filière de silicium :

Des panneaux photovoltaïques à base de silicium sont commercialisés depuis plusieurs années. L'utilisation de silicium monocristallin permet d'obtenir des cellules solaires performantes atteignant des rendements de conversion de 25% en laboratoire[05]. Malheureusement la production de silicium monocristallin est très onéreuse par ce qu'elle consommé beaucoup d'énergie. De plus les rendements de conversion chutent pour des cellules réalisées avec du silicium polycristallin (20%) et du silicium amorphe (autour de 10%). Les panneaux photovoltaïques à base de silicium cristallin posant un problème de marcher en raison de leurs coûts de fabrication. Par ailleurs ils ne restituent l'énergie consommée à leur fabrication qu'après au moins deux années de fonctionnement et le recyclage de ces panneaux solaires reste difficile, un autre problème qui est néfaste pour les cellules solaire a base de silicium c'est le problème de vieillissement c' est a dire dégradation des après une longue durée d'exposition a la lumière (création des défaut de structure).

Plusieurs alternatives sont actuellement développées afin de rendre les dispositifs photovoltaïques plus abordables en termes de coûts de fabrication et donc de compétitivité pour la production d'énergie. La (**Figure 01**) présente une vue d'ensemble des différentes filières photovoltaïques actuelles, leurs performances et leurs coûts. On s'aperçoit d'abord que la technologie du silicium cristallin (mono- et polycristallin) est de loin la plus répandue avec 85 à 90% de part de marché, peu introduites sur le marché pour l'instant, d'autres filières technologiques basées sur d'autres matériaux semi-conducteurs inorganiques ou bien organiques, constituent des technologies d'avenir car moins onéreuses que celle du silicium cristallin[06].



**Figure 01 :** Vue d'ensemble du coût et des performances des différentes technologies photovoltaïques [07].

## B. Cellules en couches minces :

Une première alternative au silicium cristallin consiste à utiliser des couches minces de semi-conducteurs inorganiques tels que du silicium amorphe, du tellure de cadmium (CdTe), du  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS), ou encore de l'arséniure de gallium (AsGa). Les dérivés chalcogénure (CdTe et CIGS) sont dotés d'une absorbance optique plus élevée que celle du silicium cristallin, ce qui permet leur utilisation en plus faible épaisseur de l'ordre du micron. Le silicium amorphe hydrogéné (on ajoute hydrogène pour réduire la densité des défauts) qui possède un coefficient d'absorption environ 100 fois plus élevé et coûte de production est notamment moins que le silicium cristallin, et sensible à la dégradation de la lumière prolongée. Parmi ces cellules solaires qualifiées de « 2<sup>ème</sup> génération », le meilleur rendement photovoltaïque obtenu à ce jour est de 28,8% pour une cellule à base d'un film mince d'AsGa [08].

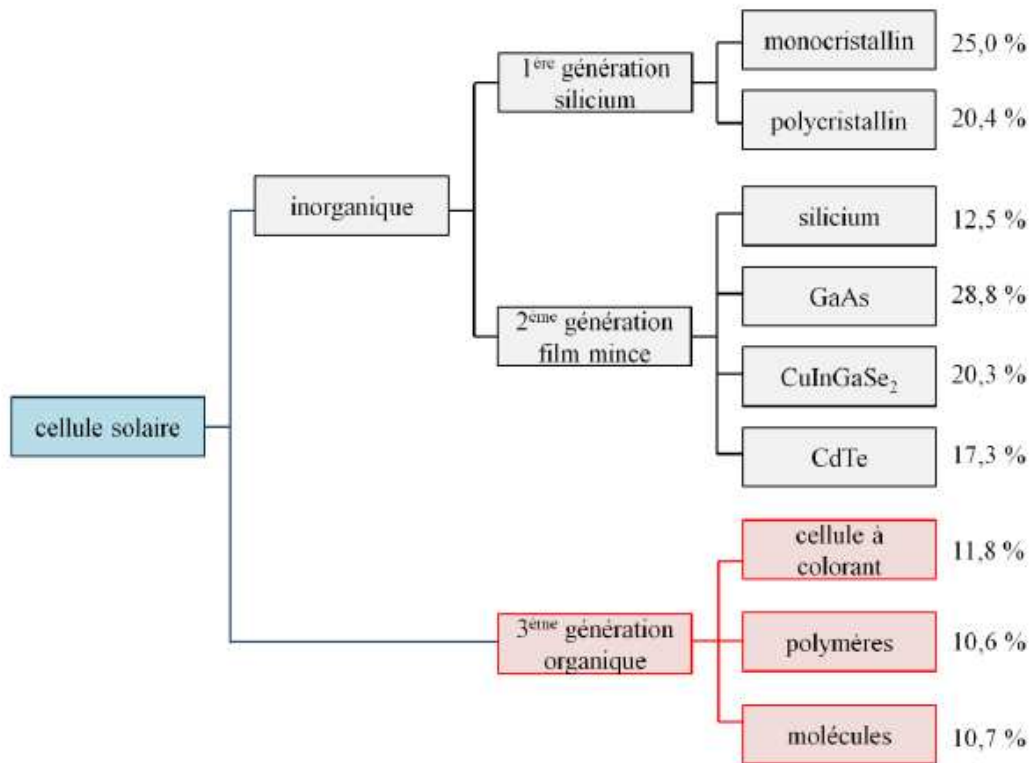
les cellules 2<sup>ème</sup> génération présentent plusieurs inconvénients :

- 1- le cadmium et l'arsenic sont toxiques et leur recyclage est plus onéreux et indispensable.
- 2- l'indium est de plus en plus rare et donc rend les cellules plus coûteuses.

3- les cellules réalisées à partir de couches minces de silicium, les rendements photovoltaïques restent moins élevés (10-12%).

4- les paramètres de dépôts pour leur fabrication sont assez complexes et doivent être parfaitement contrôlés.

La (**Figure 02**) résume les meilleures performances des cellules solaires préparées à partir de différentes classes de matériaux actifs.



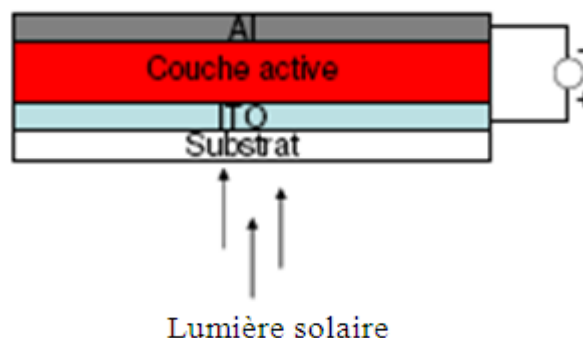
**Figure 02 :** Différentes classes de matériaux utilisés pour les cellules photovoltaïques et rendements obtenus au laboratoire (d'après Green et al. et le National Renewable Energy Laboratory [09]).

### C. Les cellules photovoltaïques organiques

Parallèlement à ces développements liés à des procédés technologiques, les matériaux organiques pour les cellules solaires de 3<sup>ème</sup> génération constituent aussi une filière d'avenir en raison de leur plus faible coût et des simplifications potentielles du processus de fabrication des dispositifs.

### II.3. Les cellules photovoltaïques organiques

Une cellule photovoltaïque organique est composée d'une couche active organique entre deux électrodes. **(Figure 03)** représente un schéma simplifié d'une telle cellule.



**Figure 03:** Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.

Une électrode transparente, généralement d'ITO (anode, oxyde d'indium et d'étain  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$ ), est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active. Cette couche active organique est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous et l'autre transporteur d'électrons (donneur et accepteur) [10].

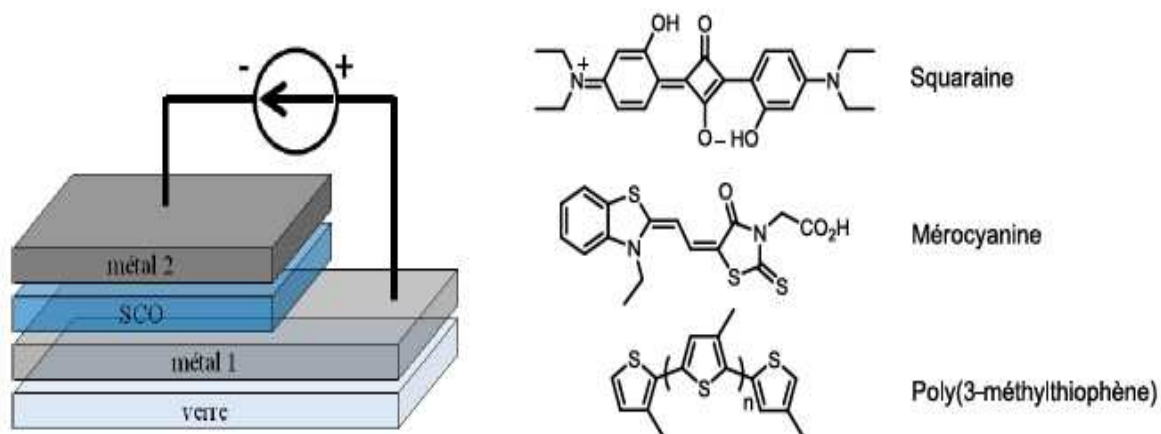
### II.4. Structures des cellules photovoltaïques organiques

Plusieurs types de cellules sont proposés telles que :

#### A. Cellules Schottky

Dans ce dispositif, une couche de SCO est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques différentes **(Figure 04)**. La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  est liée à la différence des travaux de sortie des électrodes métalliques ou au potentiel de barrière Schottky entre métal et composé organique. Sous illumination, un photo-courant est généré dû à l'absorption des photons par les molécules constituant le matériau organique. Les molécules passent à l'état excité et génèrent un exciton (paire électron-trou) qui peut diffuser au sein du matériau organique et se dissocier à l'interface SCO/métal pour fournir un courant [11,12].



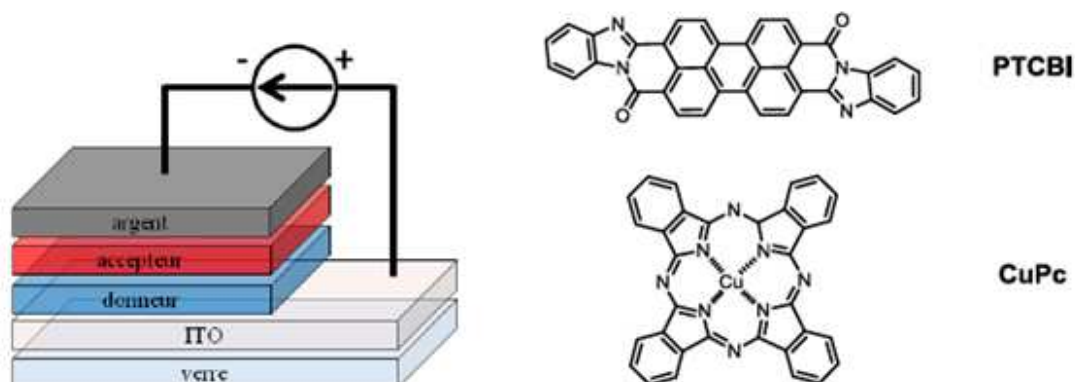


**Figure 04:** structure d'une cellule schottky et exemple des polymères utilisé

Ces architectures simples conduisent à des performances limitées en raison de l'extinction des excitons à l'interface SCO/métal et la recombinaison possible des charges transportées au sein d'un même matériau. Le rendement enregistré pour ces structures est l'ordre de 01%.

## B. Concept d'hétérojonction D/A et cellules bicouches :

Pour éviter l'extinction des excitons à l'interface métal/SCO, les chercheurs ont proposé en 1986 de réaliser des cellules solaires de type bicouche préparées à partir de deux films minces de matériaux organiques, l'un donneur (D) et l'autre accepteur (A) d'électron. La dissociation de l'exciton en charges séparées se produit alors à l'interface (ou à l'hétérojonction) D/A (**Figure 05**).



**Figure 05 :** cellule bicouche et structure de CuPc et PTCBI

Cette nouvelle structure constitue une étape clé du développement de l'OPV. Cependant, cette approche bicouche présente aussi quelques limites. En effet, la longueur de diffusion des excitons étant de l'ordre de 10 à 20 nm [08,09], l'épaisseur efficace de la couche de donneur qui participe réellement au photo-courant est réduite à ces dimensions.

Idéalement une longueur de diffusion des excitons supérieure permettrait d'augmenter l'épaisseur de la couche photoactive du matériau D, donc le nombre de photons absorbés et le rendement de la cellule. D'autre part, la dissociation des excitons est aussi limitée par la surface de l'interface planaire D/A. Le meilleur rendement enregistré pour cette structure est d'environ 7%.

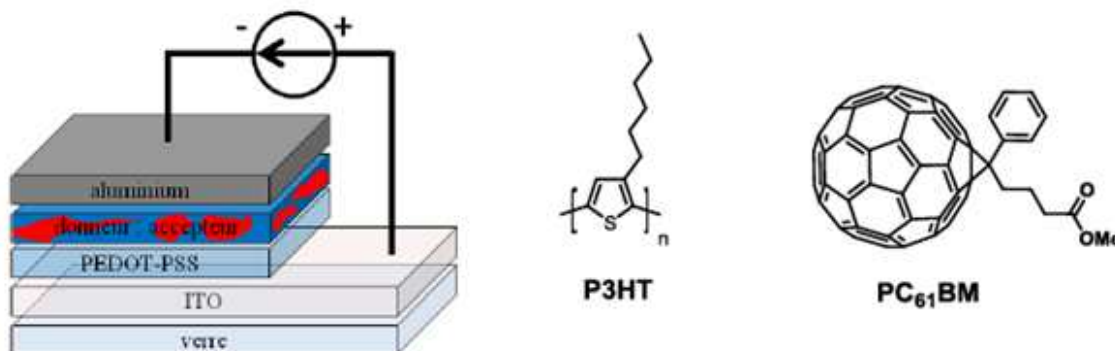
### C. hétérojonction interpénétré :

Dans ce type de cellules, la couche active est constituée d'un réseau interpénétré de donneur et d'accepteur obtenu en mélangeant les composés D et A (**Figure 06**).

L'interface donneur/accepteur est alors beaucoup plus grande que pour les cellules bicouches car elle ne se limite pas à la surface de la cellule. Néanmoins il devient important de maîtriser la ségrégation de phase entre les deux matériaux afin de contrôler la taille des domaines de D et A, qui doit être proche de la longueur de diffusion des excitons [13].

Si tel est le cas, c'est l'avantage des cellules BHJ, les excitons pourront se dissocier avant de relaxer à leur état fondamental. La morphologie du matériau composite doit également être contrôlée pour favoriser la continuité des domaines de D ou A afin de permettre le transport des charges séparées jusqu'aux électrodes.

La couche active est en général déposée à partir d'une solution du mélange D/A par les techniques de sol-gel ou par co-évaporation sous vide de D et de A.



**Figure 06** : cellule en réseaux interpénétrés ou BHJ et structure du P<sub>3</sub>HT et PC<sub>61</sub>BM

Le couple **P<sub>3</sub>HT/PC<sub>61</sub>BM** où l'accepteur correspond à l'ester [6,6] phényl-C<sub>61</sub>-butyrate de méthyle, un dérivé soluble du C<sub>60</sub>, représente le couple D/A le plus étudié pour la fabrication de cellules BHJ[14], Suite à nombreuses améliorations technologiques, des rendements de plus de 7% ont été décrits pour des dispositifs réalisés avec le couple **P<sub>3</sub>HT/PC<sub>61</sub>BM**. [15,16]. Actuellement, les cellules BHJ à base de polymères donnant des valeurs de rendement supérieures à 15% sont obtenues avec des polymères conjugués à faible gap [17].

## II.5. Principe de fonctionnement des cellules à hétérojonction

Le principe général de fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A (bicouche ou BHJ) est représenté sur la (**Figure 07**) et peut être décrit par les étapes suivantes :

1. Absorption de la lumière par le matériau donneur (et accepteur).
2. Formation d'excitons.
3. Diffusions des excitons jusqu'à l'interface D/A.
4. Dissociation des excitons à l'interface par transfert de l'électron vers le matériau accepteur et création d'un trou dans le matériau donneur.
5. Migration des charges jusqu'aux électrodes et production d'un courant.



**Figure 07 :** Etapes du fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A bicouche ou BHJ [18].

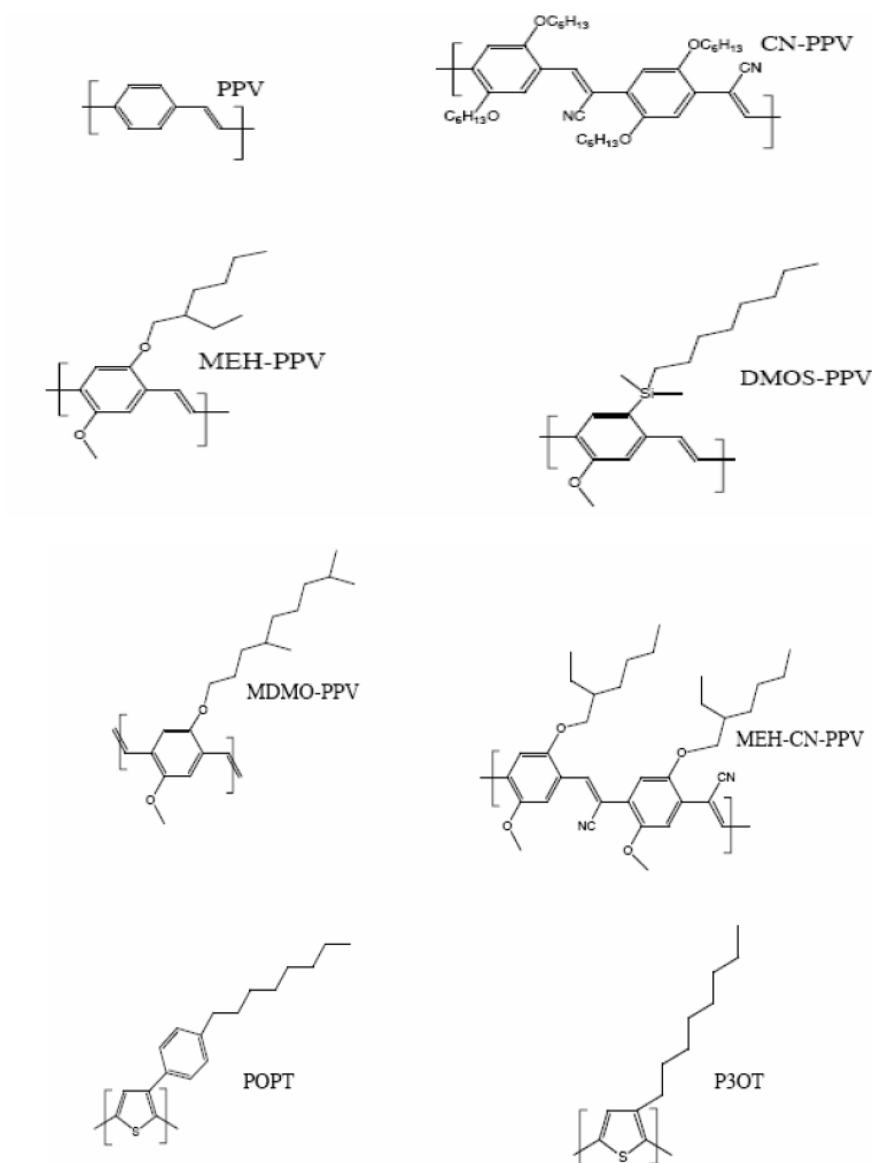
## II.6. Matériaux organiques pour l'OPV

Les matériaux utilisés dans la couche active des cellules photovoltaïques organiques peuvent être des polymères, des oligomères, des « petites molécules », ... Ils doivent cependant tous posséder un système conjugué, permettant d'absorber dans le visible et de créer des charges, puis permettant de les transporter. D'autre part, ces matériaux doivent pouvoir être facilement mis en oeuvre par voie humide (dépôt d'une solution sur un substrat) ou par évaporation sous vide [19-21].

### A. Polymères

L'utilisation des polymères conjugués dans les cellules photovoltaïques a été largement étudiée. Ces polymères agissent comme des semi-conducteurs à gap intéressant et peuvent être dopés en contrôlant leurs conductivités [22]. Lorsqu'ils sont rendus solubles par la présence des substituants, l'utilisation des polymères conjugués présente un grand intérêt en raison de leur coût, la facilité de dépôt de ces polymères, leur production possible en large quantité et la simplicité des techniques de mise en oeuvre employées pour réaliser des dispositifs photovoltaïques. En effet, les films de polymères conjugués sont alors élaborés par voie humide, techniques peu coûteuses: tournette ou sérigraphie, la (Figure 08) représente certains polymères souvent

rencontrés dans la littérature et ayant contribué à la réalisation des cellules photovoltaïques avec les rendements de conversion plus élevés.



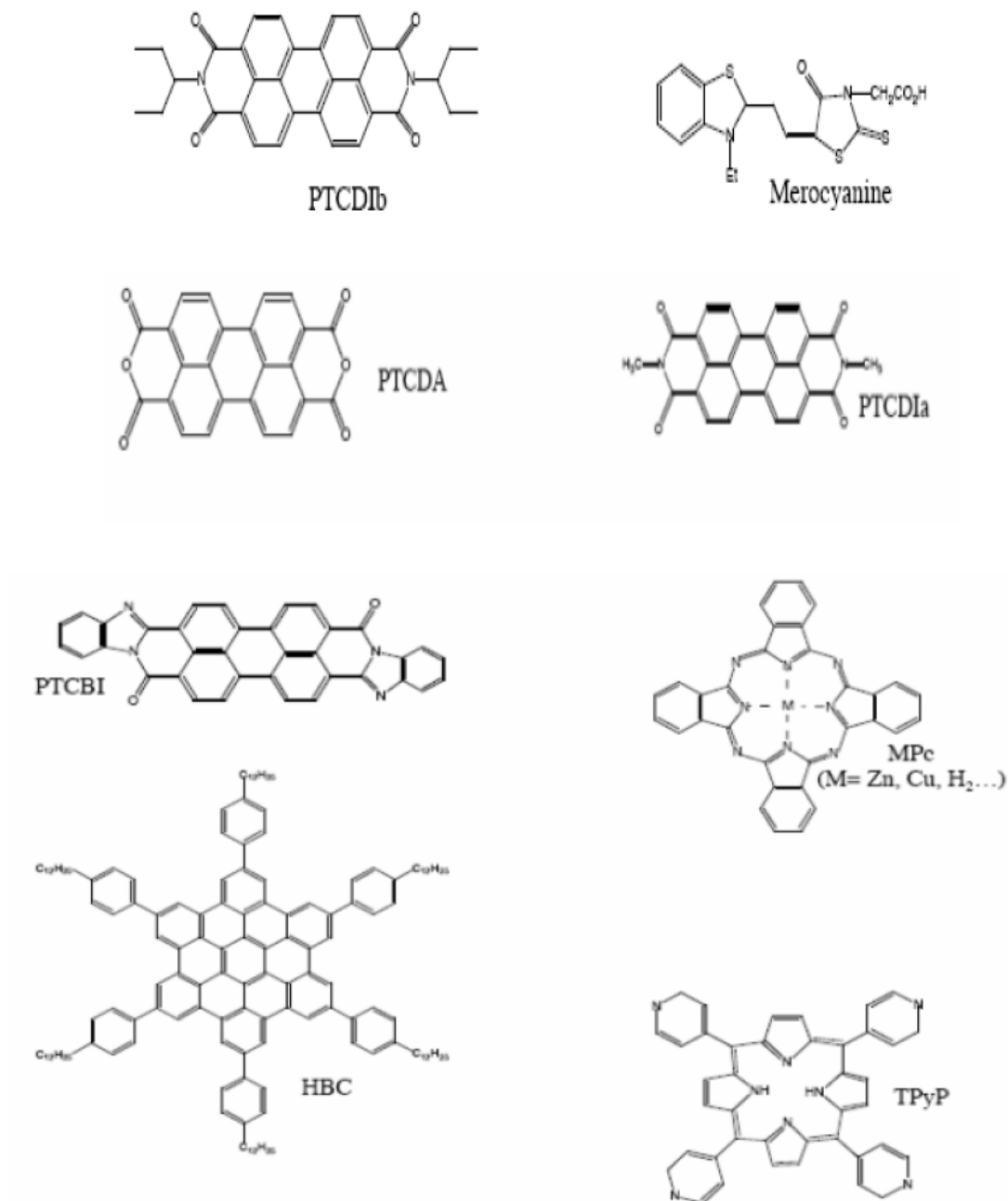
**Figure 08** : Les matériaux polymères utilisés dans les cellules photovoltaïques

## B. Petites molécules

Certaines petites molécules de faible masse moléculaire (dérivés de pérylène, phtalocyanines, pentacène, fullerène et ses dérivés... etc.) se comportent aussi comme des semi-conducteurs [23,24]. Ces molécules peuvent être de type *p* ou *n* suivant que les porteurs majoritaires sont respectivement des trous ou des électrons. Ces molécules

ont l'avantage de pouvoir être déposées par évaporation sous vide ou à la tournette (si leur solubilité le permet).

Parmi le large éventail de composés organiques disponibles, nous nous sommes limités à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la composition des cellules photovoltaïques organiques, la (Figure 09) représentées. Quelques molécules ayant donné des résultats remarquables.



**Figure 09** : Structures moléculaires de quelques matériaux organiques utilisés dans les cellules PV.

## **II.7. Elaborations des couches minces polymère:**

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. Après une brève description de ces techniques, nous présentons de manière assez détaillée la dernière voie développée. Le choix d'une technique particulière de synthèse dépend de plusieurs facteurs [25]. Nous citons en autres : le matériau à déposer, la nature du substrat et l'application désirée.

Les polymères ne peuvent pas être déposés en couches minces par évaporation thermique sous vide, pour cette raison, ils sont déposés à l'aide des procédés en solution, plusieurs procédés bien adaptés à la préparation de films minces à base de polymères (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres).

Parmi les méthodes de dépôts des films polymères permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée sont le "spin-coating ou enduction centrifuge", le "dip-coating ou trempage-retrait", "raclette ou doctor blading", "l'enduction laminaire", "tampons ou pad-printing" et le "spray-coating". [26-28].

### III. Les polymères conducteurs

#### III.1. Historique

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante [29], sont nommés « polymère conducteur ». Les premiers polymères conducteurs ont été élaborés par l'ajout de charges conductrices extérieures telles que des poudres ou des fibres métalliques ou encore du noir de carbone dans une matrice de polymère isolant « dit hôte ». La conductivité est assurée par un phénomène de percolation de ces charges conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil. Toutefois, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit généralement dépasser 30% de la masse totale, et la diminution du taux de polymère hôte entraîne une dégradation des propriétés mécaniques des composites. C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa, de Tokyo Metropolitan University au Japon, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAC) de couleur argentée. Pour polymériser son matériau, Hideki Shirakawa avait utilisé une quantité mille fois trop importante de catalyseur. Suite à cette expérience est née une étroite collaboration entre Hideki Shirakawa, le chimiste Alan G. MacDiarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats- Unis. Ensemble, ils ont travaillé sur la synthèse des PCI. En 1977, ils ont réussi à augmenter la conductivité du PAC dopé de 11 ordres de grandeur (de l'ordre de  $10^{-9}$  S/cm à  $10^2$  S/cm) [30]. Par la suite une cascade de travaux scientifiques, dont une maladresse de manipulation faisait l'origine, a abouti 26 ans plus tard en 2000, à l'attribution à ces 3 chercheurs du prix Nobel de chimie.

#### III.2. Définition

Les polymères conducteurs (PC) désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire [31-33].



Un système  $\pi$ -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par la même les matériaux à base de polymère  $\pi$ -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique [34].

### III.2.1.La résistivité

La résistivité d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la résistance d'un tronçon de matériau de 1m de longueur et de  $1\text{m}^2$  de section ; elle s'exprime  $\Omega\cdot\text{m}$  (Ohm  $\times$  mètre) dans le système international d'unités.

### III.2.2.La conductivité

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. Elle correspond à la conductance d'un tronçon de matériau de 1m de longueur et de  $1\text{m}^2$  de section ; elle s'exprime en S/m dans le système international des unités. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique.

Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma :  $\delta$ .

### III.3.Les Types des polymères conducteurs

Suivant la nature de conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- l'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance.
- l'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration des ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, ions positifs ou négatifs). Pour les polymères classiques isolants, la conductivité est très faible, de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5$  S/m, alors que pour les polymères conducteurs, elle peut atteindre de valeurs de l'ordre de  $10^{10}$  S/m, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs au dessous de celle des métaux [35].

### III.3.1. Polymères conducteurs ioniques

Il existe un autre moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N (ayant des doublets électroniques libres) dans une macromolécule permet des interactions avec des cations.

La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [36].

Un des meilleurs compromis flexibilité/ pouvoir de solvation est trouvé avec des polyéthers, l'exemple est donné par le poly (oxyde d'éthylène) ou PEO.

L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside surtout dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [36].

### III.3.2. Polymères conducteurs électroniques

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

#### III.3.2.1. Les Polymères conducteurs composite ou extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère sont

de l'ordre de 10 S/m [37]. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion.

### III.3.2.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères formés de molécules porteuses de liaisons conjuguées. On sait depuis longtemps que, par traitement thermique de certains polymères, il est possible d'obtenir toute une gamme de produits de conductivité élevée.

Le traitement thermique du polyacrylonitrile fournit, par exemple, dans certaines conditions [38,39], La conductivité de ces produits peut atteindre  $10^2$  S/m, avec  $10^{18}$  électrons non appariés par gramme de polymère. Le traitement thermique poussé conduit à des graphites de qualité.

Le premier polymère stéréo régulier répondant vraiment au modèle de la chaîne carbonée linéaire avec des doubles liaisons conjuguées a été synthétisé par Shirakawa [40,41] (Prix Nobel 2000) ; c'est le poly (acétylène) cis ou trans. Ces polymères peuvent être dopés avec des dopants donneurs ou accepteurs d'électrons tels que métaux alcalins (sodium) ou acides de Lewis.

D'autres polymères conducteurs, formés par exemple de noyaux aromatiques conjugués et dopés sont connus [42-44] : le polyphénylène, le polypyrrole, le poly(sulfure de phénylène). La conductivité de ces polymères diminue en fonction de la température.

Les conductivités très élevées dans les composés d'intercalation du graphite laissent espérer que la conductivité potentielle des systèmes organiques de structure très régulière puisse approcher celle du cuivre. Ces polymères conducteurs sont à considérer non pas comme des concurrents des métaux ou des semi-conducteurs classiques, mais comme des matériaux présentant des avantages dans de nouvelles applications [45,46], par exemple :

- Faible densité.
- Grandes surfaces de films.
- Plasticité ou élasticité.
- Inertie aux agents chimiques (pour certains polymères).

- Coefficient d'absorption de la lumière élevé.
- Conductivité thermique importante.

### III.3.2.3. Classification des polymères conducteurs intrinsèques

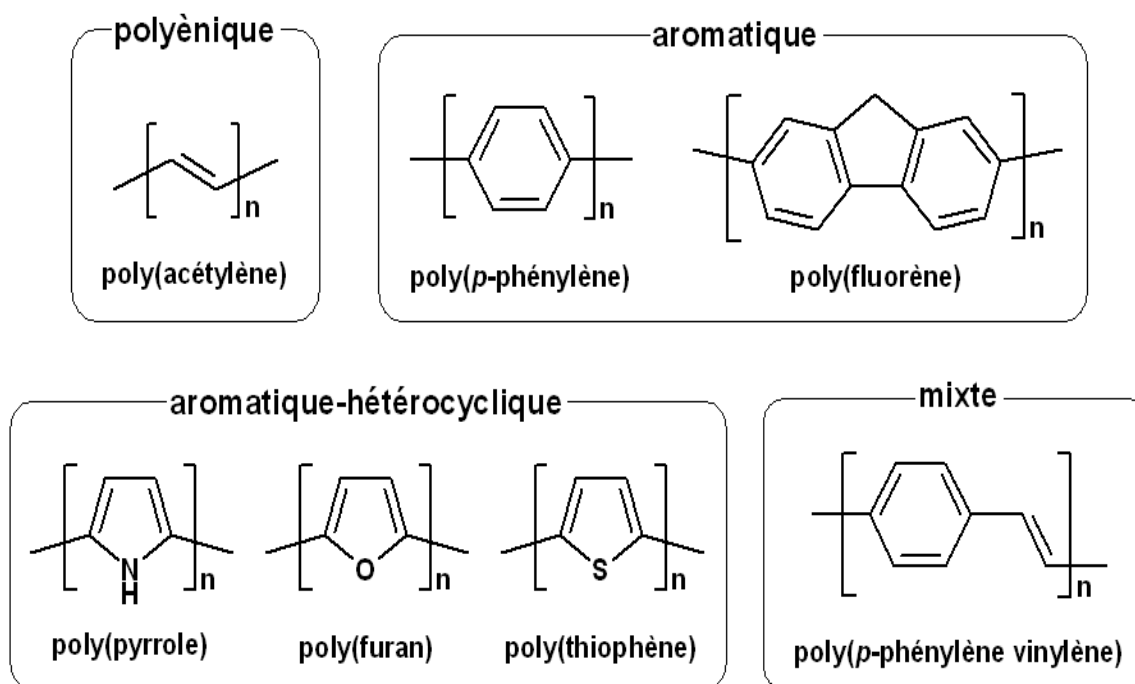
On peut classer les polymères conducteurs conjugués en différentes familles (**Figure 10**), (**Tableau 01**): les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (ex. aromatiques-vinyléniques) ...etc.

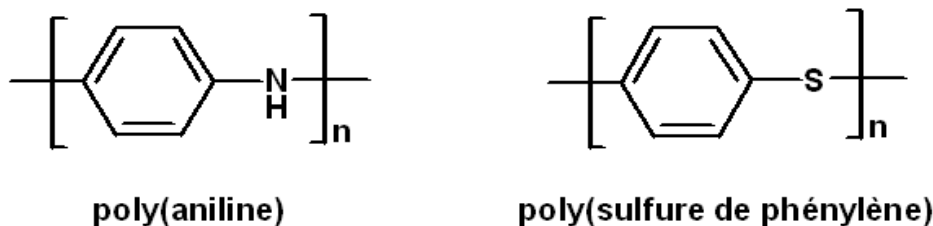
Les systèmes  $\pi$  -conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels [47,48].

Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes ne peuvent pas être considérés comme  $\pi$  -conjugués au sens strict. Les exemples les plus importants sont le poly (sulfure de p-phénylène) et la poly (aniline) avec ses dérivés respectifs (**Figure 11**).

**Tableau 01** : familles de polymères conjugués

Famille de polymère	Exemple
• Polyènique	Poly(acétylène) (PA)
• Aromatique	Poly(para-phénylène) (PPP)
• Aromatique hétérocyclique	Poly(thiophène) (PT) Poly(3-alkylthiophène) (P3AT) Poly(pyrrole) (PPy)
• Aromatique hétéroatome	Poly(para-sulfure de phénylène) (PPS) Poly(aniline) (PANI)
• Mixte	Poly(para-phénylènevinylène) (PPV) Poly(para-thiénylènevinylène) (PTV)

**Figure 10** : Exemples des polymères conducteurs  $\pi$ -conjugués à l'état neutre.



**Figure 11:** Des Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leurs chaînes principales.

La fonctionnalisation des polymères conducteurs est la méthode la plus fréquemment utilisée pour moduler leurs propriétés. Pour cette raison, de nombreux dérivés des polymères représentés dans la (**Figure 10**) et la (**Figure 11**) sont étudiés. Cette approche, très aisée pour certaines familles (ex. poly (thiophène), poly (p-phénylène vinylène) poly (pyrrole)), ne peut pas s'appliquer à d'autres (poly (aniline), poly (acétylène) sans dégrader significativement les propriétés électriques du polymère en comparaison avec les formes non-substituées.

### III.4. La synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus simple et la moins polluante.

#### III.4.1. Synthèse par voie chimique

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence des catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse.

La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, la composition du catalyseur, le solvant, la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique)[49].

Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène ainsi que leurs dérivés sont généralement synthétisés par voie chimique. Les avantages de la synthèse par voie chimique sont la possibilité de synthétiser des quantités considérables de polymère conducteur, malheureusement la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de :

- ✓ Conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure est mal définie.
- ✓ De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs [50].

### III.4.2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée dans ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [51,52]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électro-chimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère. La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et les structures sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- ✓ L'obtention des films d'épaisseurs et des structures contrôlés et reproductibles.
- ✓ Des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films.
- ✓ Une adhérence et une homogénéité des films greffés.
- ✓ La possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.
- ✓ Relative facilité de mise en œuvre.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique (courant constant); le mode potentiostatique ( potentiel constant ) ou le balayage de potentiel.

Dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissous en milieu acide. Mais certains polymères comme les phénylène diamine ne sont soluble qu'en milieu organique. La polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre - 0.2V et 0.8V pour l'aniline en milieu acide [53]. Le pyrrole est aussi aisément électropolymérisable soit en milieu acide ou neutre et permet l'obtention de film polymère utilisable comme membrane. L'électropolymérisation de dérivés du pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électropolymérisation pour un usage comme capteur chimique.

La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation des monomères par la formation du radical cation ou anionique en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère puis des chaînes de polymères [53].

### III.4.3. Choix des monomères

En termes d'ingénierie moléculaire des polymères conjugués, différents critères président aux choix du monomère (nature chimique et structure) et du dopant (organique ou inorganique).

On peut mentionner par exemple :

- le contrôle des propriétés d'oxydo-réduction et optiques du polymère (longueur d'onde d'émission par exemple). Dans ce cas, parmi les paramètres pertinents citons la nature chimique du monomère et sa substitution éventuelle par des groupements latéraux (donneurs ou attracteurs), la stéréo-régularité et la planéarité du polymère. Le choix de la structure du monomère peut être guidé par des calculs théoriques qui permettent de déterminer en première approximation les grandeurs caractéristiques, du point de vue électronique, du polymère conducteur : potentiel d'ionisation, affinité électronique et donc largeur de la bande interdite.



- Le contrôle de la conductivité, la nature du monomère et du dopant sont les paramètres clés.
- L'amélioration de la solubilité du polymère qui conditionne sa mise en œuvre.
- Ceci est réalisé généralement par l'introduction de groupements latéraux – alkyles le plus souvent.
- Dans le cas de la polyaniline « métallique », c'est en revanche la nature du dopant qui influe sur cette propriété ; la solubilisation de la polyaniline est réalisée en utilisant des dopants sulfonates contenant une partie hydrophobe (surfactant) [54-56].

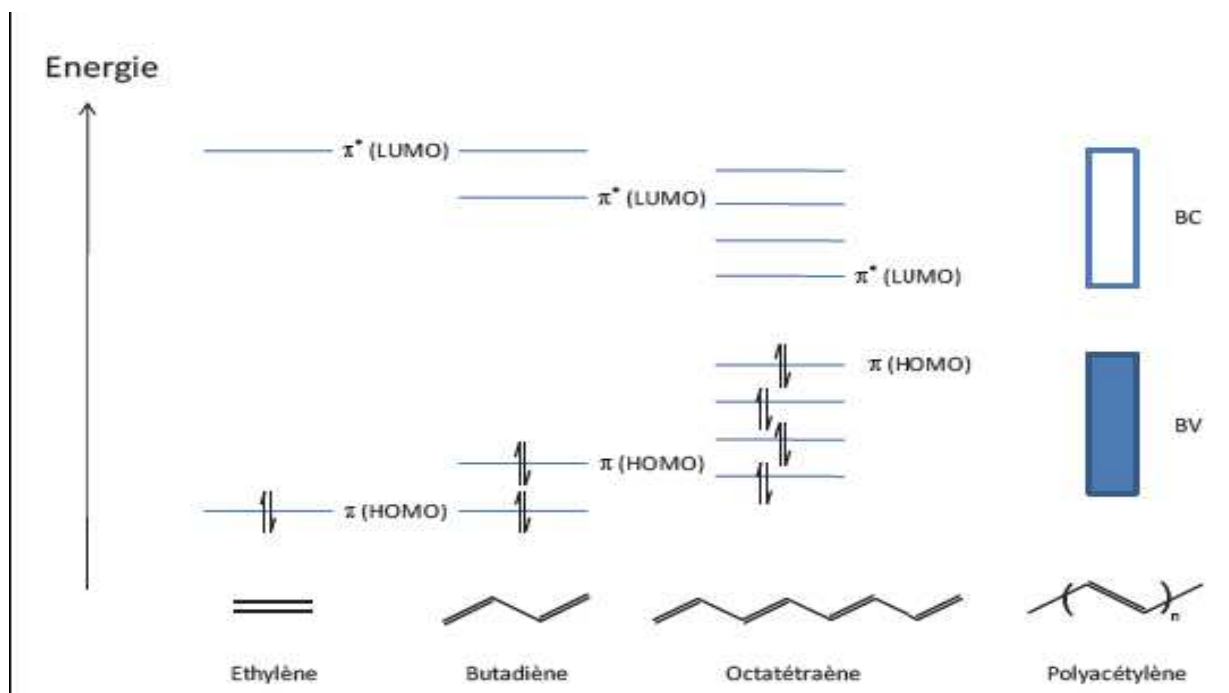
### III.5. La structure électronique des polymères conducteurs

#### III.5.1. Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères -conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande [57,58], le polyacétylène peut servir d'exemple comme illustré dans (**la Figure 12**). Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante  $\pi$  et anti-liante  $\pi^*$ . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaire de type  $\pi$  ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitélaire [59].

Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire -conjuguée considérée.

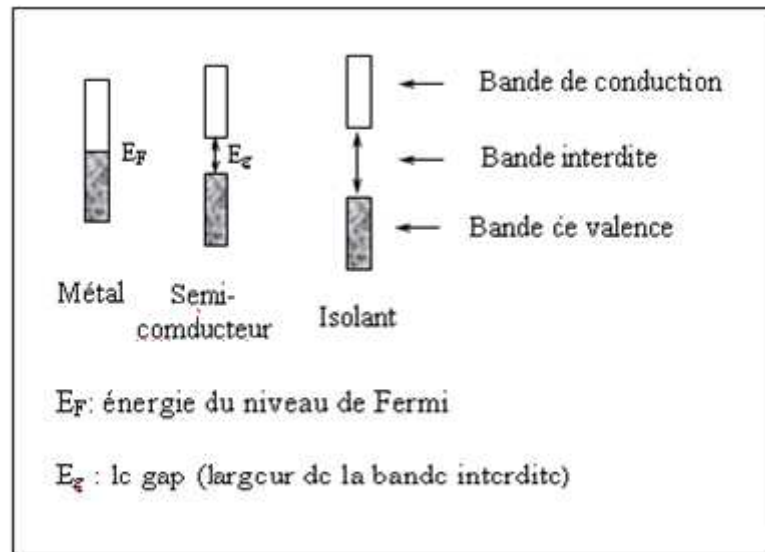


**Figure 12 :** Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués [60]

Alors pour la conduction électronique, les électrons doivent passer de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi franchir cette bande interdite[61].

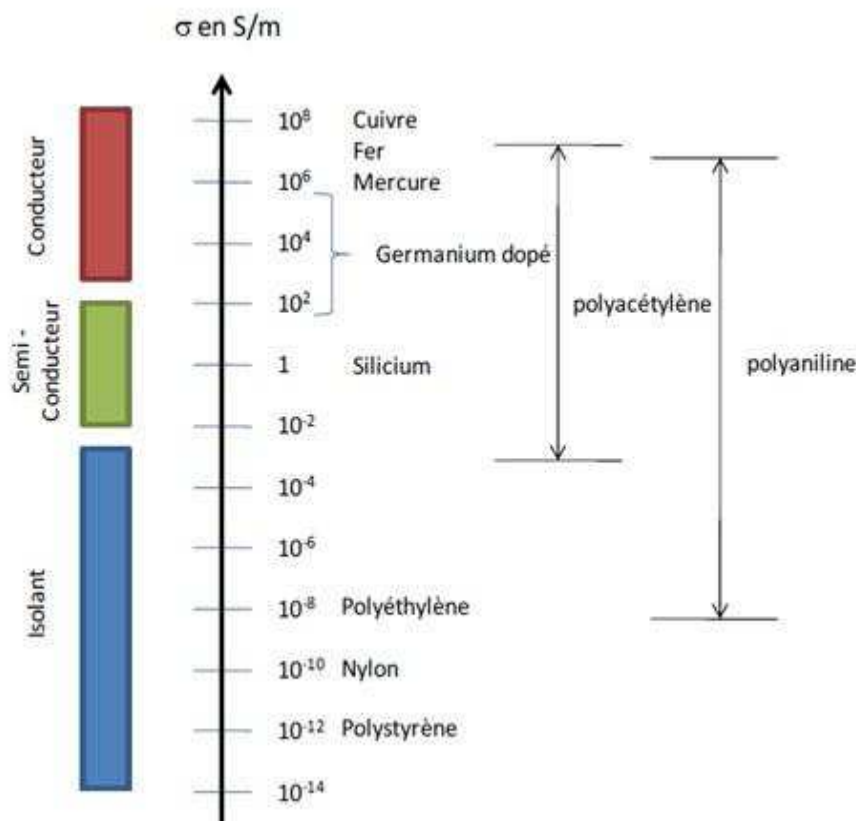
La bande interdite d'un matériau est donc un paramètre clé qui gouverne sa conductivité électrique. Il est donc possible de faire une distinction qualitative entre un isolant, un semi-conducteur ou un métal par la largeur de leur gap (**Figure 13**).

- Dans un isolant, le gap est large ( $E_g \geq 3$  eV) il n'y a donc aucune chance d'exciter un électron pour qu'il passe dans la bande de conduction.
- Dans un métal, le gap est nul ; il y a continuité entre les bandes de valence et celles de conduction, il y a toujours des électrons susceptibles de conduire le courant.
- Dans les semi-conducteurs, la bande interdite est étroite ( $0.5 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$ ), ainsi les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique.



**Figure 13:** Représentation dans le modèle des bandes les différents matériaux :  
Isolant, Semi-conducteur et Métal.

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux (**Figure 14**) [62].



**Figure 14:** Domaine de conductivité des polymères conjugués par rapport à divers matériaux [63].

### III.5.2. Dopage des polymères conducteurs

Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques (inorganiques) consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau. Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) des électrons (ou des trous) délocalisés, la conductivité électrique  $\sigma$  est essentiellement liée à la densité de porteurs de charges (au dopage). Le terme « dopage » a été étendu aux polymères conducteurs puisqu'ils passent de l'état semi-conducteur à l'état conducteur à la suite de l'introduction d'impuretés.

Le dopage dans les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCI) est en générale, une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses ou donneuses d'électrons au voisinage des

chaînes macromoléculaires conjuguées [64]. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes de telle façon que la conductivité augmente pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (**Figure 14**).

L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal-isolant [65], La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multiplié par  $10^8$  (8 ordre de grandeur).

Les espèces introduites lors du dopage souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères ne sont pas sans conséquence sur les propriétés de transport électriques du matériau: il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution, dans l'organisation structurale et dans la stabilisation d'un état de type métallique [66].

On distingue ainsi deux types de dopage :

Le dopage (p) consiste à introduire des défauts électroniques positifs dans la chaîne principale du polymère, c'est-à-dire que ce dernier est sous sa forme oxydée.

Le dopage (n), quand à lui, fait intervenir des défauts négatifs et le polymère est sous forme réduite. Par ailleurs, des contre-ions, sont insérés le long de la chaîne polymère pour assurer l'électroneutralité[67].

### **III.5.3. Les méthodes de dopage**

#### **III.5.3.1. Le dopage chimique**

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [68]. Au cours du dopage, il y a un transfert des électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons  $\pi$  de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible, en utilisant un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le polymère est traité avec la solution dopante.

#### **III.5.3.2. Dopage électrochimique**

Le dopage électrochimique est utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique), Dans ce type de dopage en utilisant une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. En appliquant une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère. alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique, le taux de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère.

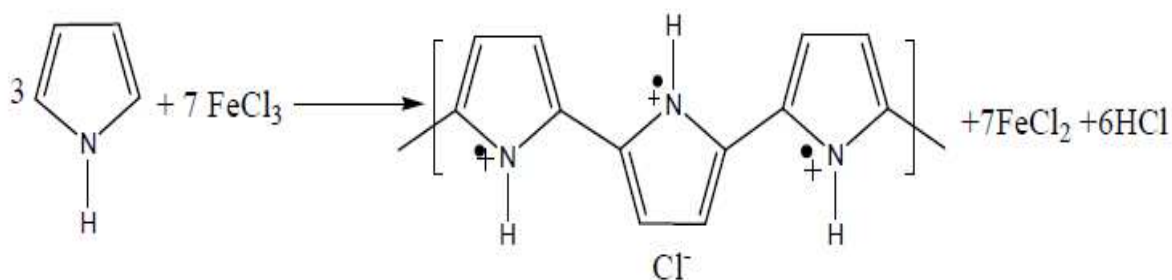
### **III.6. Synthèse du polypyrrole (PPy)**

Le polypyrrole est un des polymères conducteurs, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air. Il présente toutefois une sensibilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre.

### III.6.1. Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [69]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution dans différents solvants : eau, benzène, éthanol [70,71], méthanol [72], acide sulfonique [73] en y ajoutant un agent oxydant  $\text{FeCl}_3$  [74], persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [75,76], l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  [77],  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ .....).

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, **Schéma 1**.



**Schéma 1:** Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électron  $\pi$  conjugués permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges. Ceux-ci, de type polaron et/ou biopolaron sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs ; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs, et de la nature du solvant.

### III.6.2. Synthèse électrochimique

La synthèse du polypyrrole par électropolymérisation du monomère aboutit à la formation d'un film électroactif à la surface de l'électrode, le monomère subit une oxydation à la surface de l'électrode par l'application d'un potentiel anodique.

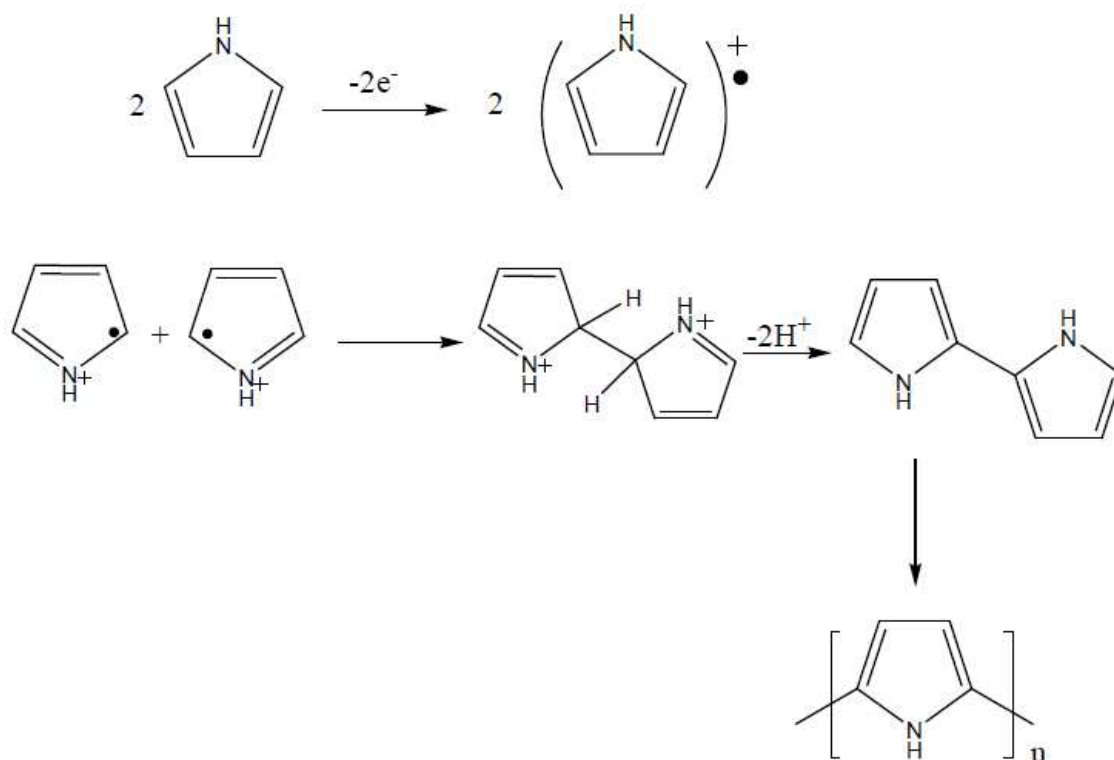
Plusieurs méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour l'électrodéposition du polymère : à courant constant, à double saut de courant (méthodes galvanostatiques), à différence de potentiel contrôlée (méthodes potentiostatiques) ou encore voltamétrie cyclique (méthodes potentiodynamique).

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et al [59], fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère, la réaction débute par un transfert électronique suivi par une succession de réactions chimiques et de transfert électroniques [69].

A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation (**Schéma 2**) dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de deux protons ( $-2H^+$ ), conduit au dimère du pyrrole. Ce dernier s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme. Après de multiples interactions de ce principe, nous nous retrouvons en présence de filaments de polypyrrole enchevêtrés. La longueur de l'oligomère formé augmente, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne et précipite alors sur la surface de l'électrode.

Habituellement, l'électrolyte permettant l'électropolymérisation du pyrrole est le perchlorate de lithium ( $LiClO_4$ ) ou le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ( $C_{16}H_{36}BF_4N$ ).

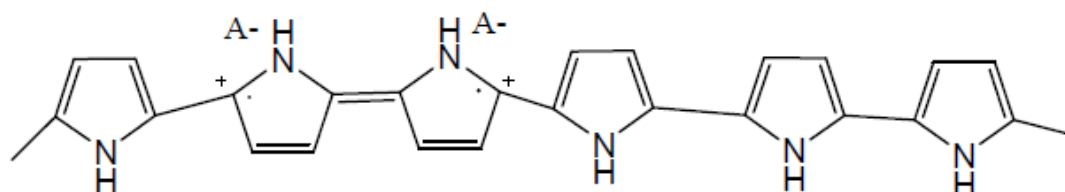




**Schéma 2** : Mécanisme de polymérisation électrochimique du pyrrole [69].

La manière dont la polymérisation du Pyrrole est effectuée ne conduit pas à des polymères neutres, non conducteurs mais à la forme oxydée (dopée), conductrice.

Le polymère dopé possède la structure suivante :



$A^-$  : représente l'anion de l'électrolyte.

La réaction de polymérisation et les propriétés du polymère (conductivité, résistance mécanique) dépendent de la nature et de la concentration de l'électrolyte, de la température et de la densité de courant électrique. La polymérisation électrochimique de nombreux autres composés est également possible, en particulier celle des

composés aromatiques ou hétérocycliques tels que le thiophène, l'aniline, le furane, le carbazole et l'azulène.

Les polymères obtenus à partir de l'aniline, du thiophène et du Pyrrole sont les plus prometteurs en termes de conductivité électrique. La polymérisation du thiophène se produit de manière semblable à celle du Pyrrole, à la différence près que la propagation peut se produire aux deux positions  $\alpha$  et  $\beta$ , ce qui provoque la formation d'un polymère ramifié [78].

### III.7. Application des polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles [79]. Même si du point de vue électrique les performances du PAC restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

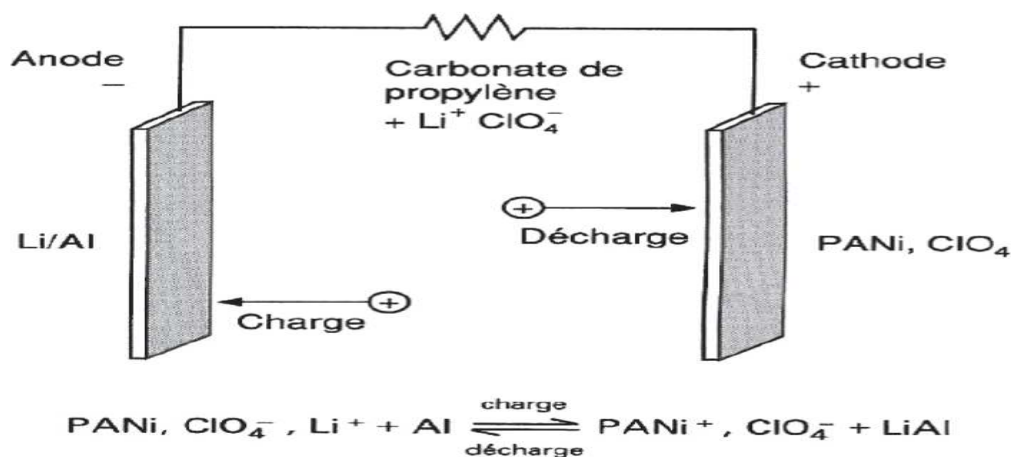
Dans la partie suivante, on décrira, plus en détail, quelques applications existantes ou potentielles. Cette liste est bien évidemment non exhaustive. [80-83]

#### III.7.1 Batteries rechargeables organiques

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait, la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [35,36]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la (Figure 15).

Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des

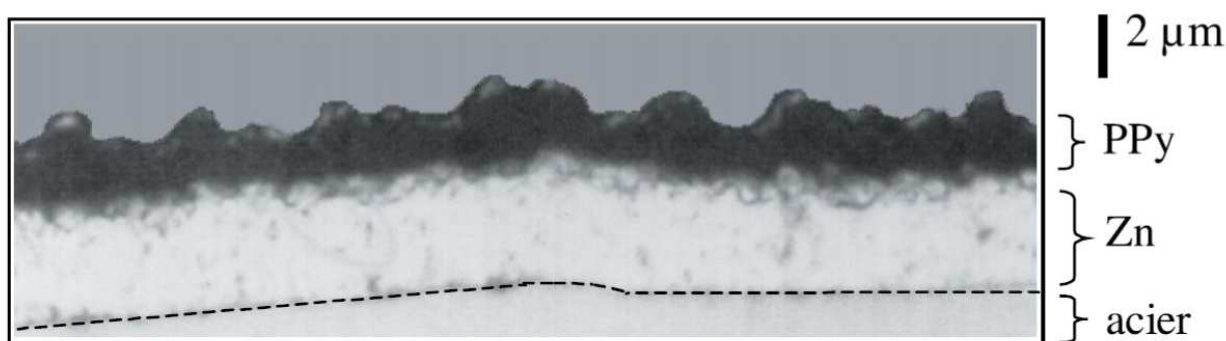
ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}^+$  redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg. [37]



**Figure 15:** Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone [62].

### III.7.2. Protection des métaux contre la corrosion

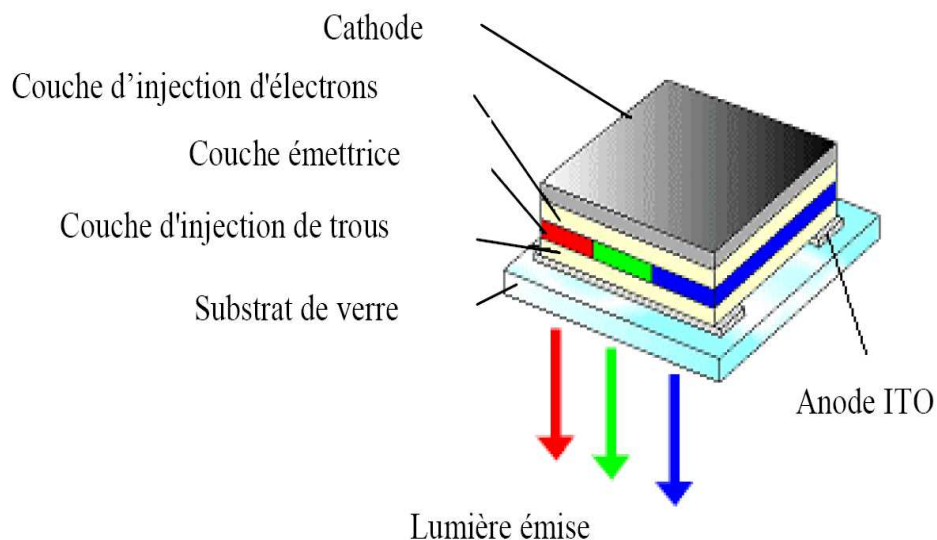
Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs [84,85]. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la (Figure 16).



**Figure 16:** Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [33].

### III.7.3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse [50]. Une cellule OLED typique est montrée dans la (Figure 17) elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.



**Figure 17** : Schéma d'une cellule typique de l'OLED [86]

Pour réaliser la couche émettrice de ces systèmes, il y a deux types de matériaux qui sont utilisés :

- les petites molécules (ou oligomères), qui présentent l'avantage d'un contrôle plus fin du gap optique et ainsi de la longueur d'onde d'émission. Les mobilités [87] atteintes dans les polycristaux de ces molécules sont généralement supérieures à celles obtenues dans les polymères, permettant des tensions de fonctionnement plus faibles. Leur mise en œuvre nécessite des techniques assez lourdes d'évaporation sous vide.

- les polymères, qui présentent l'avantage d'être plus facilement processables par procédés humides sur de grandes surfaces et une meilleure stabilité thermique.

Actuellement les deux solutions sont utilisées en production. Les intérêts de ces dispositifs résident en faible coût de production et une faible consommation électrique de 100 Volts dans les premiers dispositifs expérimentaux, la tension de fonctionnement [88,89] est passée dorénavant à l'ordre du volt.

La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant 2009 CES (Consumer Electronics Show). Le plus grand intérêt est de pouvoir produire des OLED flexible à base de polymères conducteurs [90,91]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (**Figure 18**).



**Figure 18** : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [91].

## IV. Généralités sur les argiles

L'utilisation des argiles, telles que la montmorillonite, la Kaolinite et autres, comme catalyseur dans des réactions de polymérisation a été très étudiée.

Les polyméristes sont intéressés par la Maghnite (argile de type montmorillonite), ils ont utilisé comme catalyseur dans la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques. Nous citons ci-dessous quelques exemples.

### IV.1. Définitions

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité, elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 70% en masse) [92], définie comme une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée, le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Ce qui explique les propriétés d'échanges d'éléments.

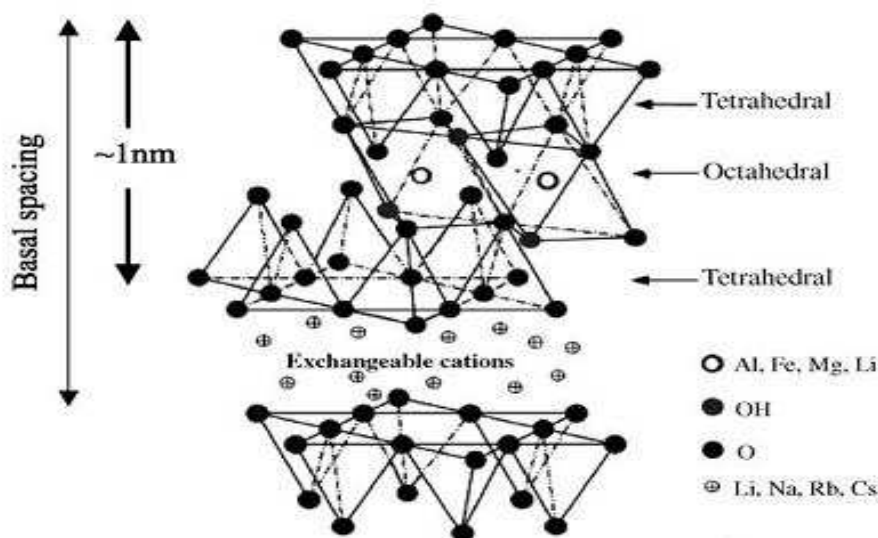


Figure 19. Structure des phyllosilicates 2:1[93].

En raison de ses propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles connaissent un vaste champ d'application, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse [94], dans l'industrie du papier, des peintures, des produits cosmétiques et pharmaceutiques, dans la fonderie et la catalyse [95-98].

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord ouest du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite.

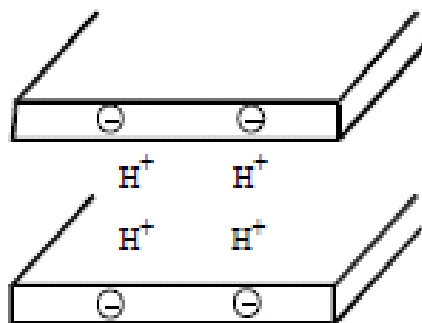
Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés telle que les surfaces spécifiques, capacité d'absorption d'échange, gonflement..... etc.). Afin d'améliorer ses propriétés, plusieurs méthodes ont été proposées.

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue [99,100], ainsi de l'acide chlorhydrique est aussi utilisée [101,102].

La Bentonite de Magnia est activée par une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  pour donner la Maghnite- $H^+$  à une concentration de 0,23 M.

La composition de Maghnite- $H^+$ , au même titre qu'un solide acide, lui permet de jouer le rôle d'un catalyseur cationique assez particulier. En effet, les protons localisés dans l'espace intercalaire de Maghnite peuvent amorcer la polymérisation cationique, les feuilles de montmorillonite jouant le rôle de contre-ion.



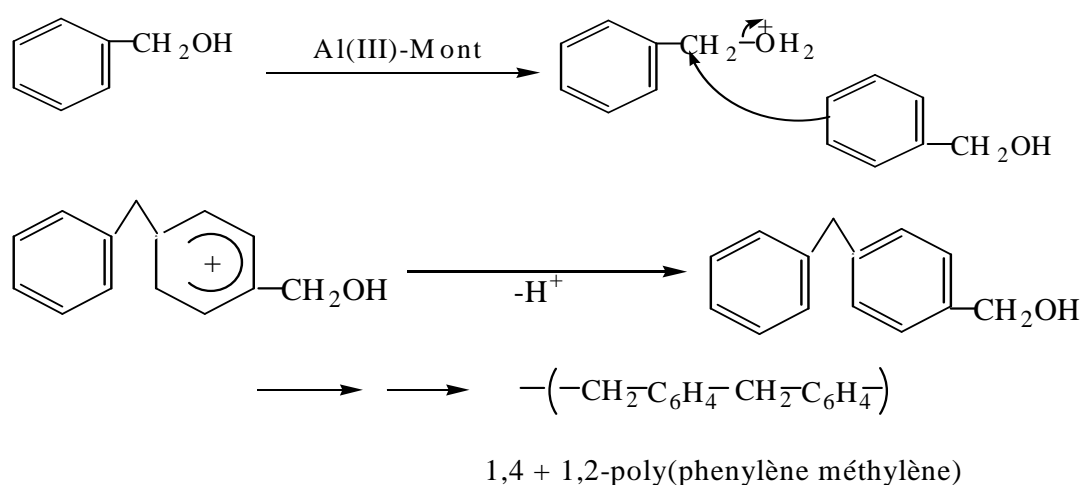
**Figure 20 :** Représentation schématique de la Maghnite- $H^+$

#### **IV.2. Réactions de polymérisation catalysées par les argiles**

L'utilisation des argiles comme catalyseur dans des réactions de polymérisation a été faite pour la première fois par HAUSER et al et GROTENHUIS [103].

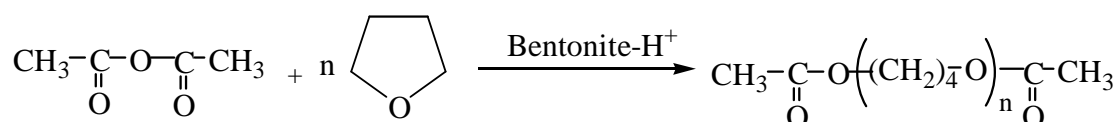
Rappelons toute fois, que dans des travaux antérieurs, certains auteurs ont montré que quelques cations échangeables interlamellaire dans la montmorillonite sont efficaces pour l'apport de plusieurs nouvelles synthèses de polymères.

A.JAMES et al ont synthétisé le poly (phénylène méthylène) avec un degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  de 10 à 100. Ceci a été réalisé par l'alcool Benzylique en présence d'une montmorillonite échangée par  $Al^{3+}$  à 200°C [104].



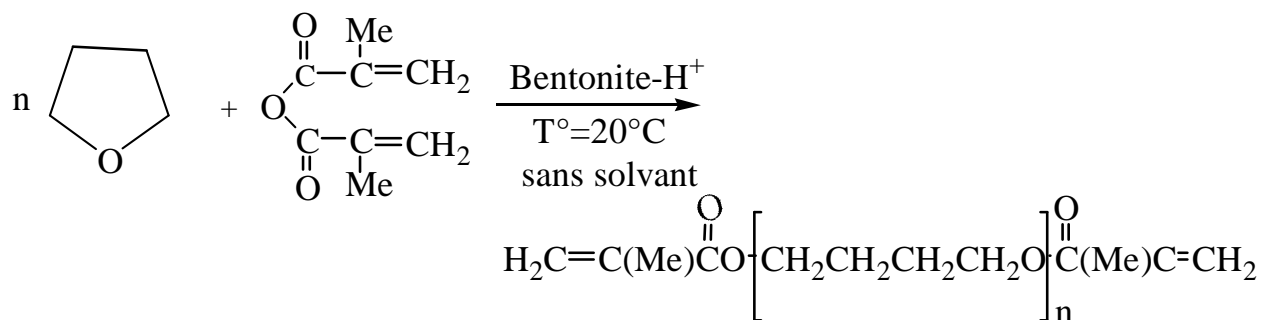
Au laboratoire de chimie des polymères (L.C.P) de l'université d'Oran, M.Belbachir et al [105,106], ont repris la polymérisation du styrène et ont sélectionné des monomères qui ont un seul mode d'amorçage ; le tétrahydrofuranne (THF), le 1,3 dioxolane, l'isobutylène (IB), les éthers vinyliques et les lactones.

Dans la polymérisation du THF, les résultats trouvés par A.DRIOUCHE [107] montrent que les masses molaires moyennes en nombre du poly (THF) sont de l'ordre de 1100 à 4000 g/mol, elle a aussi étudié l'effet de la quantité de catalyseur et de la température sur la conversion du THF. La polymérisation du THF a lieu en présence d'anhydride acétique.

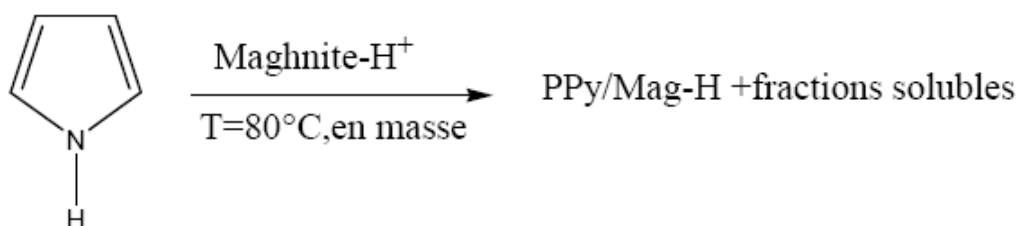




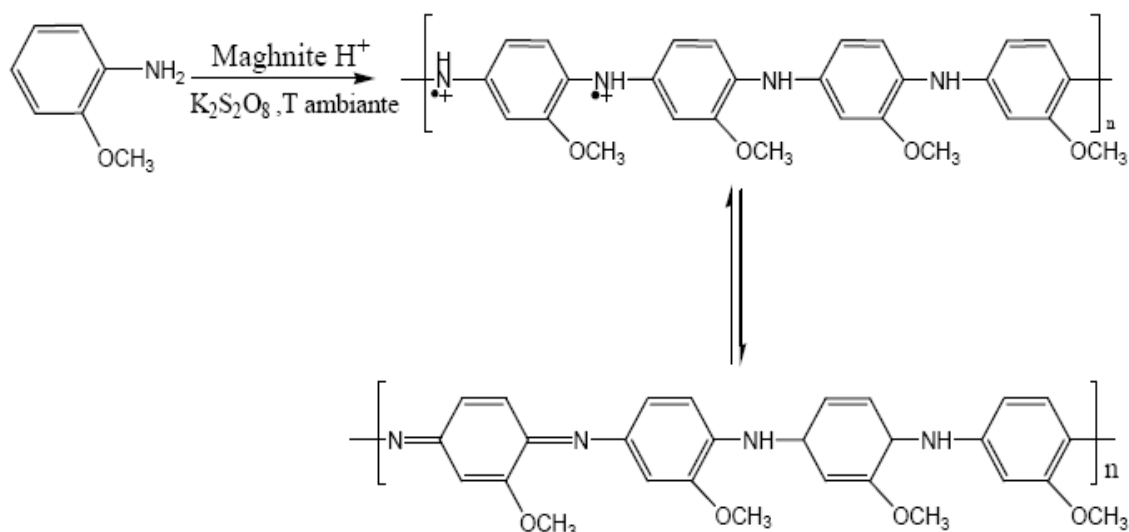
Elle a également élaboré une nouvelle méthode de fixation pour synthétiser des poly (THF) $\alpha,\omega$ -insaturés, la méthode consiste à faire réagir le monomère (THF) sur la Mag-H<sup>+</sup> comme catalyseur en présence d'anhydride méthacrylique suivant la réaction:



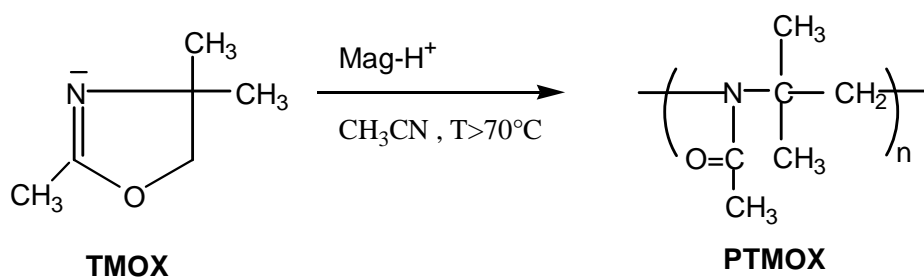
La polymérisation in situ du monomère pyrrole en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup> à température 80 °C a donné du Polypyrrole intercalé dans la Maghnite présentant des propriétés thermiques stables, et une conductivité électrique très faible [108].



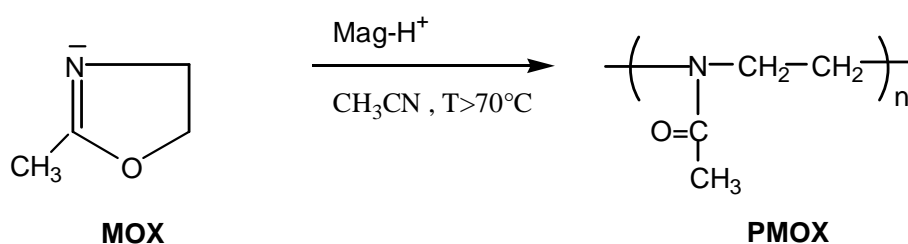
l'aniline substituée (O-anisidine) et de copolymérisations ont été effectuées en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup> et d'une solution d'oxydant K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (0.1M) à température ambiante 25°C. Le résultat était une polyaniline soluble dans le DMSO, ayant une conductivité électrique de l'ordre de 10<sup>-5</sup> S/cm<sup>-1</sup>. Ce travail à été fait par N.Boutaleb, M.Belbachir et all [109].



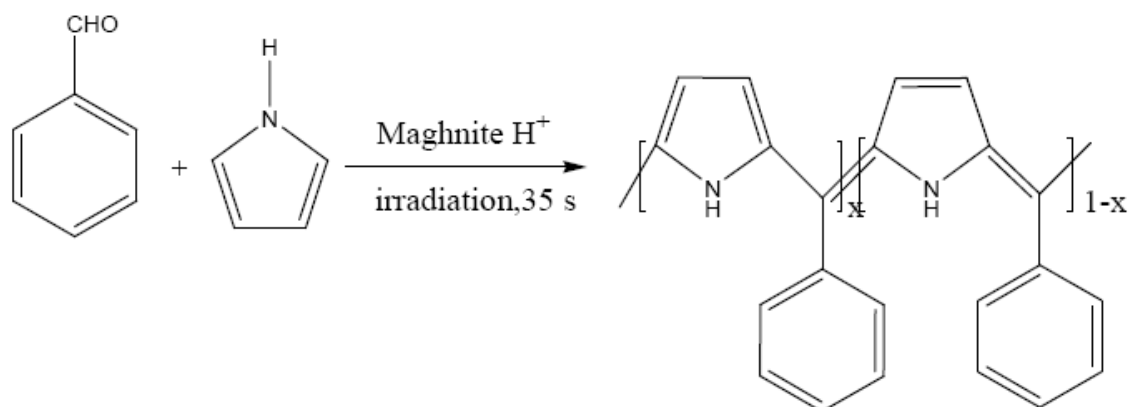
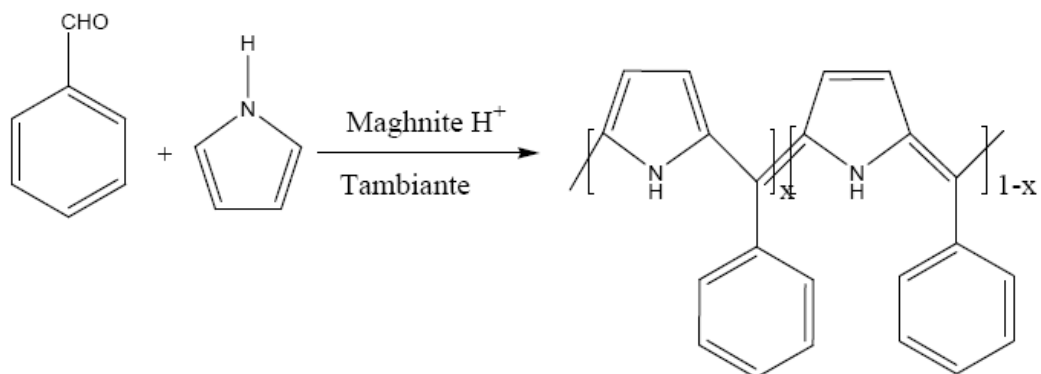
A. Yahiaoui [110] a étendu l'utilisation du système Mag-H<sup>+</sup> à la polymérisation d'un autre monomère cyclique, la 2, 4, 4 triméthyl-2-oxazoline (TMOX)



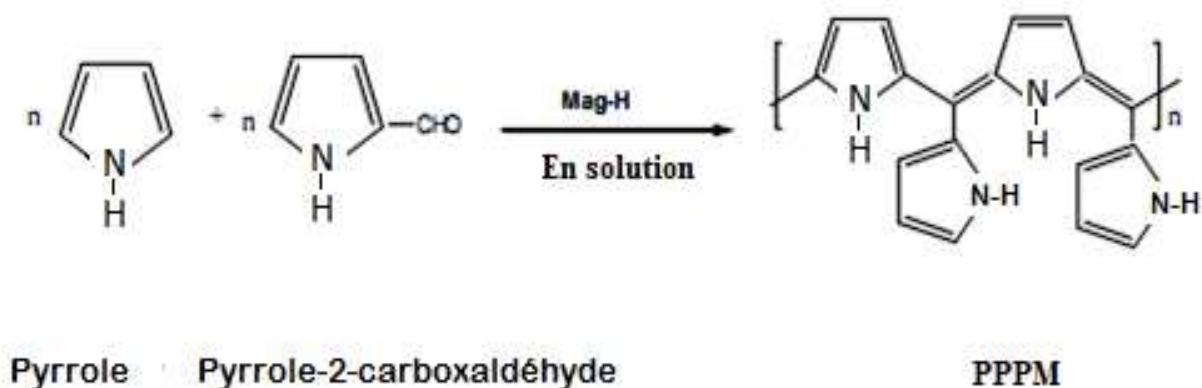
A. Hachemaoui a étudié la polymérisation de la 2-méthyl-2-oxazoline par la Mag-H<sup>+</sup>[111]



A.Belmokhtar [112] a réalisé la copolymérisation du pyrrole avec le benzaldehyde catalysée par la Maghnite  $H^+$ , en masse et en solution (**réaction 1**) et par micro-onde (**réaction 2**), les produits obtenus sont dans le domaine des semi-conducteurs.



H .gherass [113] la copolymérisation du pyrrole avec le pyrrole-2-carboxaldéhyde catalysée par la Maghnite- $H^+$ , en solution :



## Références bibliographiques

- [1] Efstathios E. stathis Michaelides, *Alternative Energy Sources*, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012).
- [2] Bhandari b. Lee K, Lee C. Song C, Maskey R, *Applied Energy*, Vol. 133, pp. 236-242 (2014).
- [03] Benoit R, Arnaud D, Bruno F, Antoine H, Jonathan S, *collection science et technologies* (2012).
- [04] Green. M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*,20, 606-614. (b) (2012).
- [05] *Transforming global markets for clean energy products:energy efficient equipment, vehicles and solar photovoltaics*. International Energy Agency (IEA) Report (2010).
- [06] Saib.S, Gherbi. A, thèse the doctorat, Université Ferhat Abbas setif1-Electrotechnique (2018).
- [07] Guillerez,S; thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier, France, Grenoble1 (2007).
- [08] Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys*, 93, 3693-3723 (2003).
- [09] Heremans, P.; Cheyns, D.; Rand, B. P. *Acc. Chem. Res*, 42, 1740-1747(2009).
- [10] Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Adv. Mater*, 23,3597-3602 (2011).
- [11] Jin. W.Y, Ginting. R. T, Jin. S.-H, Kang. J.-W, *J. Mater. Chem. A*, vol. 140, pp. 1–8, (2016).
- [12] Höfle. S, Schienle. A,Bernhard. C, Bruns. C, Lemmer. U, Colsmann. A, *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 30, pp. 5155–5159, (2014).
- [13] Min X. Jiang F, Qin F, Li Z, Tong J, Xiong S, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22628– 22633, (2014).
- [14] Chiba. T, Pu. Y. J, Kido. J, *Top. Curr. Chem.*, vol. 374, no. 3, pp. 1–17, (2016).
- [15] Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. Ma, W.; Yang, C, Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater*, 15, 1617-1622 (2005).

- [16] Lee, S.-H.; Kim, J.-H.; Shim, T.-H.; Park, J.-G. *Electron. Mater. Lett*, 5, 47-50 (2009).
- [17] Son, H. J.; He, F.; Carsten, B.; Yu, L. *J. Mater. Chem*, 21, 18934-18945 (2011).
- [18] Jia. X. Wu N, Wei J, Zhang L, Luo Q, Bao Z, YQ L., *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 38, pp. 150–157, (2016).
- [19] Jacques, E.; Romain, M.; Yassin, A.; Bebiche, S.; Harnois, M.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C*, 2 (17), 3292–3302 (2014).
- [20] Romain, M.; Chevrier, M.; Bebiche, S.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C*, 3 (22), 5742–5753 (2015).
- .
- [21] Bebiche, S. Thèse soutenue à l'Université de Rennes 1 le 6 novembre (2015).
- [22] Shaheen. S.E, Brabec. C.J, Sariciftci. N.S, Padinger. F, Fromherz. T, Hummelen. J.C, *Appl. phys. Lett.* 78(6), 841 (2001)
- [23] Sicot. L, Fiorini. C, Lorin. A, Raimond. P, Sentein. C, Nunzi. J-M, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63,49, (2000) .
- [24] Kim. J.Y, Bard A.J, *Chem. Phys. Lett.* 383, 11-15 (2004).
- [25] Zine Ali, thèse de magister, université Houari Boumediene Alger, (2003).
- [26] Klein. L.C, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [27] Dongfeng. D, Jinxiang. C, Pei. Z, Linrui. D, Xichang. B, Renqiang. Y, Junwu. C, Weiguo. Z, *polymer*104, 130-137 (2016).
- [28] Matthew. W, Rui. L, Murad. J Y, Gavin. C, *Solar RRL* 1, 3-4 (2017).
- [29] Ha. J, Kim. H, Lee. H.,Lim. K.-G, Lee. T.-W, Yoo. S, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, no. c, pp. 338–346 (2017).

- [30] Chiang. C. K, Fincher. C. K, Jr, Y. W. Park, Heeger. A. J, Shirakawa. H.,Louis. E. J, Gau..S. C, Alan G. Phys. Rev. Lett. 39, 1098–1101 (1977)
- [31] Yang. H. Zhang J, Zhang C, Chang J, Lin Z, Chen D. Sol. Energy, vol. 139, pp. 190–198, (2016).
- [32] Song. S. BJ Moon, MT Hörantner, J Lim, G Kang., Nano Energy, vol. 28, pp. 269–276, (2016).
- [33] Saracco. E, Bouthinon B, Verilh J, pp. 1–5, (2013).
- [34] Falco. a, Zaidi. a. M, Lugli. P, Abdellah. a, Org. Electron. physics, Mater. Appl., vol. 23, pp. 186–192, (2015).
- [35] Dubois. J. C, Michel. P, Techniques de l'ingénieur, EI 860 (1993).
- [36] Etienne. S, David.v, 'introduction à la physique des polymères', Dunod, Paris (2002).
- [37] Korsch. H, Heymens.N, Plumer. C, Decroly. j.P, Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme (2001).
- [38] Blythe. A.R , Electrical properties of polymers. Cambridge Univ. Press (1979).
- [39] Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Belbachir. M, Appl. J. Polym. Sci, 102,3741-3750,(2006).
- [40] Kryszewski.M, Semiconducting polymers. PWN Polish Scientific Publishers, distribute par: ARS Polona , (1980).
- [41] Harrane. A, Meghabar. R., Belbachir. M., Int. J. Mol. Sci., 3, 790 (2002).
- [42] Gazard. M, Champagne M et Dubois J.C.. ACS Meeting, (1983).
- [43] Colaneri. N, Kobayashi., M, Heeger. A. J, et al., Synthetic Metals 14, 45 (1986).
- [44] Tang. C. W, VanSlyke. S. A, Applied Physics Letters 51, 913, (1987).

- [45] Dubois. J.C. Les polymères à propriétés spéciales. Conf. Eirma European Industrial Res. Management Assoc, (1982).
- [46] Cao. Y, Smith P, Heeger A.J, Synth. Met, 48, 91, (1992).
- [47] Neil.C, Greenham, Xiaogang Peng, A. Paul Phys. Rev. B, 54 (24), 17628-17637 ; (1996).
- [48] Querner. C, Peter Reiss, Joel Bleuse, Adam Pron J. Am. Chem. Soc, 126 (37), 11574-11582 (2004).
- [49] Ito. Y, Shirakawa. H, Ikeda. S, Polym. J,Sci, 13, 1943 (1975).
- [50] Edwads. J. H, Zakhaova. E.A, Pichugina. V.M, Tolmacheva. T.P, Anal. Chem, 56, 1000 (1996).
- [51] Rhazi. M. El, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992). 27 2385 (1989).
- [52] Sadki. S, Schottland. P, Brodie. N, Sabouraud. G, Chem.Soc.Rev., 29 .283 (2000).
- [53] Adamcova. Z, Dempirova L.Org. Coat. 16 - pp. 295-320. (1989).
- [54] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al Advanced Materials 15, 917 (2003).
- [55] Rannou, Gawlicka A, BERNER D, PRON A, Nechtschein M et DJURADO D – Macromolecules, 31 p. 3007, (1998).
- [56] Dimitrakopoulos. C. D, Mascaro.D.J, IBM Journal of Research and Development 45, 11, (2001).
- [57] Chiang. J.-C, MacDiarmid. A.G, Synthetic Metals 13, p.1,93-205, (1986)
- [58] Jayakannan. M., Anilkumar. P, Sanju. A, European Polymer Journal 42 p.2623-2631; (2006).

- [59] Ptember. R. S., Hoffman. R.C, Hu. H.S, Cocchiaro. J.E, Viands. C.A, Murphy. R.A, .Poehler. T.O, Polymer, 28, p.574 (1987).
- [60] Attias. A. J, Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique, E1 862-1, pp1-20 (2002).
- [61] Chambon. S, Derue. L, Lahaye. M., Pavageau. B, Hirsch. L, Wantz. G, Materials (Basel)., vol. 5, no. 12, pp. 2521–2536, (2012).
- [62] bouhadid. M, Conception, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, P 22, (2008).
- [63] Darriet.K, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, p11, (2001).
- [64] Francois.A, thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier, (2003).
- [65] Maiti. S, Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, Ind. J. Chem ; vol. 33A, p. 524-539, (1994).
- [66] Weerasinghe. H. C, Rolston. N, Vak. D, Scully. A. D, Dauskardt. R. H, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 152, pp. 133– 140, (2016).
- [67] Maxime.R.; Université Laval, Québec, Canada, Mai, (2000).
- [68] Pron.A, Rannou.P, Progress in polymer science, 27 pp135-190 (2002).
- [69] Kazuyoschi, T.; Tokushige, S.; Michio, T.; Synth.Met. , 30, 271, (1989).
- [70] Kwon C.W.; thèse de l'université de Bordeaux I, (2002).
- [71] Lei, J.; Cai, Z. ; Martin, C.R; Synth.Met, 46,53, (1992).



- [72] Machida, S.; Miyata. S. A.; Synt Met .31, 311, (1989).
- [73] Shen, Y.; Wan, M.; Synth.Met, 96,127, (1998).
- [74] Toshima, N.; Ihata, O.; Synth.Met, 79,165, (1996).
- [75] Khulbe, K.C.;and Mann, R.S.; J.Polym.Sci.Chem. 20,1089, (1982).
- [76] Bocchi, V.; Chierici, L.; and Gardini, G.P.; Tetrahedron, 26, 4073, (1970).
- [77] Diaz, A.F.; Kanazawa, K.K.; Gardini; J Chem.Soc.Chem.Commun, 14:635-636, (1979).
- [78] Roncali, J. ; Garreau, R. ; Delabouglise, D. ; Garnier, F. ; Lemaire, M. ; J. Chem. Soc. Chem. Commun, (1989).
- [79] Zhang. J. C, Jiang. Y. L, Zhu. G. D, Ru. G. P, Li. B. Z., I Electron Device Lett., vol. 35, no. 2, pp. 262–264, (2014).
- [80] Podzorov. V, Sysoev. S. E, Loginova. E, et al., Applied Physics Letters 83, 3504, (2003).
- [81] Son. D. I., Kim. H. H, Hwang. D. K., Kwon. S, Choi. W. K, J. Mater. Chem. C, vol. 2, no. 3, pp. 510–514, (2014).
- [82] Kim. H. Park S, Yi Y, Son D., Sci. Rep., vol. 5, p. 8968, (2015).
- [83] Chen. S, Manders. J. R, Tsang. S.W, So. F, J. Mater. Chem., pp. 24202–24212, (2012).

- [84] Claude Dubois. J, Philippe Michel, Polymères conducteurs Techniques de l'ingénieur, vol. 1, noE1860pp. E1860.1-E1860.12, (1993).
- [85] Stéphan. O, Vial Tomisse. J. C, Panzo. S, Vie Scientifique, Grenoble, (2005).
- [86] Payerne. R., Thèse de l'université Joseph Fourier, (2004)
- [87] Borrough.J.H, Friend.R.H, Ed R.Silbey (Kluwer Academic Press, Dordrecht, p.555 (1991).
- [88] Reiss. P,Pron. A, Ed H. S. Nalwa Californy, 6, p. 587 (2004).
- [89] Sato. M, Tanaka. S, Kaeriyama. K, Met.Synth, 14, p.279 (1986).
- [90] Grem. G, Leditzky. G, Ullrich. B, Met.Synth, 51, p.383 (1992).
- [91] Bredas. J. L, Handbook of Conducting Polymers, Ed M. Dekker, New York, 2, p. 85, (1986).
- [92] Acemioglu. B, Aima. M. H, Publisher: Springer-Verlag Heidelberg, Volume 62, Number 4, August (2004).
- [93] Sinha Ray. S, Okamoto. M, Prog. Polym. Sci., 28, 1539–164. (2003).
- [94] Fauraque. J.F, Communication privée, Lab. Cent. Rech., Orsey, France, (1992).
- [95] Deslonis. C, El Moustafid. T, Musiani. M.M, Orazem. M.E, Provost. V, Tribollet. B, Electrochim. Acta, 44, p.2087-2093, (1999).

- [96] Kebiche. H, Thèse de l' université Ferhat Abbas Sétif (2004).
- [97] Runge.F, Ueber einige Producte der Steinkohlen-distillation. Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie, 31: p. 513-524 ; (1834).
- [98] Syed. A, Dinesan, M.K., Review: Polyaniline-A novel polymeric material. Talanta, 38(8): p. 815-837 (1991).
- [99] Kumar. P, Jasra, R.V, Bhat, T.S.G.; Industrial and Engineering Chemistry Research.34 (4) pp.1440-1448 (1995).
- [100] Ganzalez-Pradas.E,Villafranca-Sanchez, Garcia-Rodriguez.Journal of Chemical Technology and Biotechnology.52pp.211-218 (1991).
- [101] Jominez. A, Lopez, Ramirez S, Rodriguez R; Clay Minerals.13 pp.375-385 (1978).
- [102] Gates.W, Anderson. P, Raen. J.S, Churchman. M.D, G.;J. Applied Clay Science.20 (4-5) pp.189-197 (2002).
- [103] Hausser. E.A, et E.M.Damenberg.U.S.Patent.2,401,348 (1946).
- [104] James. A. B, Davier. m,Purnell. h, Raynakor. m, Thomas. m, et Williams. k. J.C.S. Chem. Comm (2003).
- [105] Ouis. N, Benharrat. N, Belbachir. M, Comptes Rendus Chimie, 7, 8-9, 955 (2004).
- [106] Meghabar. R, Megherbi. A, Belbachir. M , Polymer, 44, 15, 4097, (2003).
- [107] Deriouche, A.;"Mémoire de Magister", Université d'Oran (1999).

- [108] Megherbi. A ,Thèse Doctorat ", Université d'Oran (2007).
- [109] N. Boutaleb; Benyoucef, A.; Salavagione, H.J.; Belbachir, M.; Morallon, E.;European Journal.Polymer42, 733-739, (2006).
- [110] Yahiaoui. A, Hachemaoui. A, Belbachir. M, Int. J. Appl.Polym.Sci, vol 104, 1792–1800 (2007).
- [111] Hachemaoui. A, Yahiaoui. A ,Mohammed Belbachir: J. Appl. Polym. Sci, 102, 3741-3750 (2006).
- [112] Belmokhtar. A; Sahli, N; Yahiaoui, A.; Belbachir, M.; Express Polymer Letters vol.1, N°7, 443-449, (2007).
- [113] Gherras. H., Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Belbachir. M , 162, 1750-1755, (2015).

## I. Introduction

L'avantage du faible cout des cellules photovoltaïque organique n'exclue pas leur nécessité à des techniques des dépôts et de caractérisations des couches minces ainsi qu'à des procédés et paramètres expérimental aux dédaias à cette mise en œuvre, pour nos expériences, nous avons utilisé des matériaux organiques (produits, solvant), le dépôt des couches minces sur des substrats on verre. Divers techniques de caractérisation structurale, optique, électrochimique, morphologique, étaient utilisées dans cette recherche.

Ce deuxième chapitre regroupe des présentations détaillées de tous les matériaux et techniques expérimentales exploités le long du présent travail.

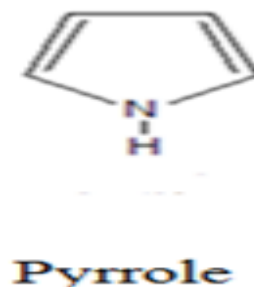
## II. Purification des produits utilisés

### II. 1. Pyrrole :

C'est un hétérocycle aromatique à cinq atomes dont un atome d'azote, la formule moléculaire est  $C_4H_5N$

Les propriétés physiques :

- Densité :  $967,00 \text{ kg/m}^3$
- Nom IUPAC : 1H-Pyrrole
- Point d'ébullition :  $129 \text{ }^\circ\text{C}$
- Masse molaire :  $67,09 \text{ g/mol}$
- Point de fusion :  $-23 \text{ }^\circ\text{C}$



Il s'agit de purifier le pyrrole disponible dans le marché commercial par une simple distillation, le produit de départ est de couleur brune et nécessite une double protection, il doit être conservé à froid (environs  $4^\circ\text{C}$ ) et à l'abri de la lumière. La distillation s'opère de façon progressive ; il convient d'augmenter lentement la température de façon à ne vaporiser que le pyrrole et à ne pas sécher complètement le contenu du ballon.

**II.2. 2,4-dinitrobenzaldehyde :**

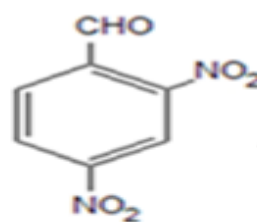
-Formule moléculaire est  $C_7H_4N_2O_5$ .

-Les propriétés physiques :

-Point d'ébullition : 190 °C

-Masse molaire : 196.12 g/mol

-Point de fusion : 66-70 °C



**DNB**

**II.3. N,N-diméthyl-amino benzaldehyde :**

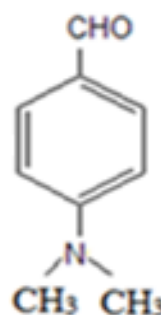
-Formule moléculaire est  $C_9H_{11}NO$

-Les propriétés physiques :

-Masse molaire = 149.1897 g/mol

-Point de fusion : 73-75°C

-Point d'ébullition : 176-177 °C



**N,N-diméthyl -aminobenzaldehyde**

**II.4. 3-Nitrobenzaldehyde:**

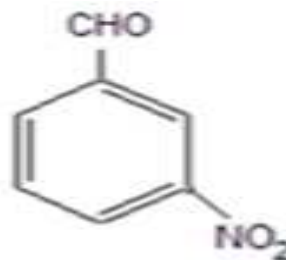
-Formule moléculaire est  $C_7H_5NO_3$

-Les propriétés physiques :

-Masse molaire = 151.12 g/mol

-Point de fusion : 57.1°C

-Point d'ébullition : 164.05 °C



**3 -nitrobenzaldehyde**

- Les solvants ont été utilisés sans purification.

### III. La Maghnite H<sup>+</sup>

#### III. 1. Purification de l'argile

A l'état naturel, l'argile contient un certain nombre d'impuretés, tel que la silice présente sous différentes formes (quartz, cristobalite...), des oxydes et des hydroxydes de fer, des matières organiques, des carbonates...etc. qui sont facilement identifiables à partir de leur composition chimique par l'analyse chimique ou par leur type de cristallisation à l'aide des rayons X.

Pour une meilleure fiabilité des résultats et pour éviter des interactions secondaires il est important de la purifier avant de l'utiliser.

Afin de la purifier 20 g d'argile sont immergés dans 1 litre d'eau distillée et maintenus sous agitation magnétique à 250 tr/min, à température ambiante pendant 24 heures. Après décantation de la suspension, la partie surnageant est filtrée puis séchée à l'air libre. Le produit obtenu est broyé au mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

#### III. 2. Modification de l'argile

La montmorillonite (Mmt) a été purifiée et ensuite modifiée pour la rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères (mis à part les polymères hydrosolubles).

L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange d'anions dans l'espace entre les deux couches ; en insérant un anion de cuivre ou de sodium de taille plus importante, la distance entre les deux couches augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile.

### III.3. Préparation de Maghnite H<sup>+</sup>

La maghnite est broyée, ensuite séchée dans une étuve à environ 105°C pendant 2 heures, elle est mise en contact avec une solution d'acide sulfurique 0,23M à température ambiante et sous agitation magnétique pendant deux jours; après elle est filtrée, lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis bien séchée à l'étuve à une température de 120°C durant 12h à 24h, et broyée sous forme d'une poudre fine, le produit est stockée à l'abri de l'air et l'humidité, avant chaque usage. La Maghnite activée doit être séchée sous vide à une température de 120 à 130°C durant 30 minutes pour éliminer le maximum d'eau.

Le pyrrole et tous les dérivés benzénaldéhydés (3-nitrobenzèndalhydyle, 2,4-dinitrobenzaldéhyde et N, Ndiméthyle aminobenzèndaldéhyde) et les solvants ont été achetés auprès de Sigma Aldrich et distillés sous pression réduite. Le dichlorométhane a été utilisé tel que reçu.

## IV. Synthèse des polymères

### IV.1 Synthèse de poly (2,5-diyl pyrrole 2,4-Dinitrobenzylidène)

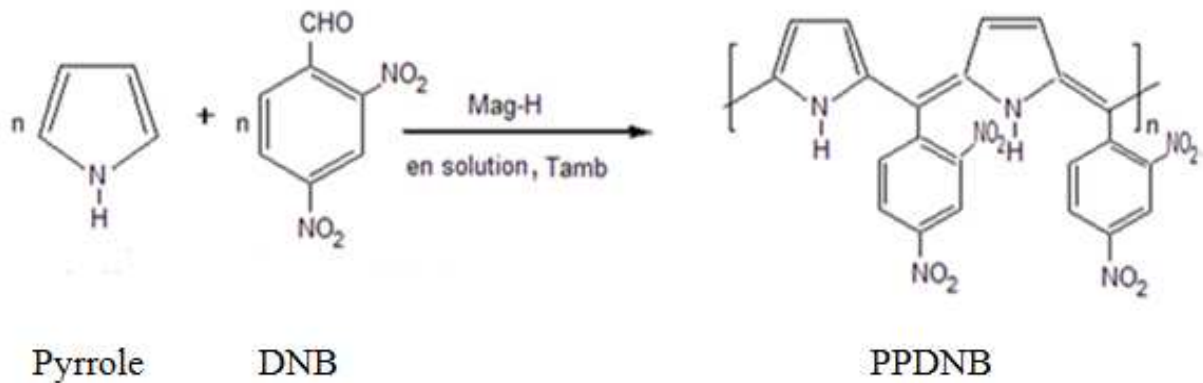
La synthèse du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène) se fait en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon en mélange une quantité identique des deux monomères (pyrrole, 2,4-dinitrobenzaldihyde), 10% de maghnite activée, une quantité de solvant (chloroforme) est ajustée au mélange, le tout est laissés sous agitation pendant 24 heures.

A la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la maghnite H<sup>+</sup>, la solution filtrer est additionnée goutte a goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Le polymère obtenu et sous forme des poudres noir.



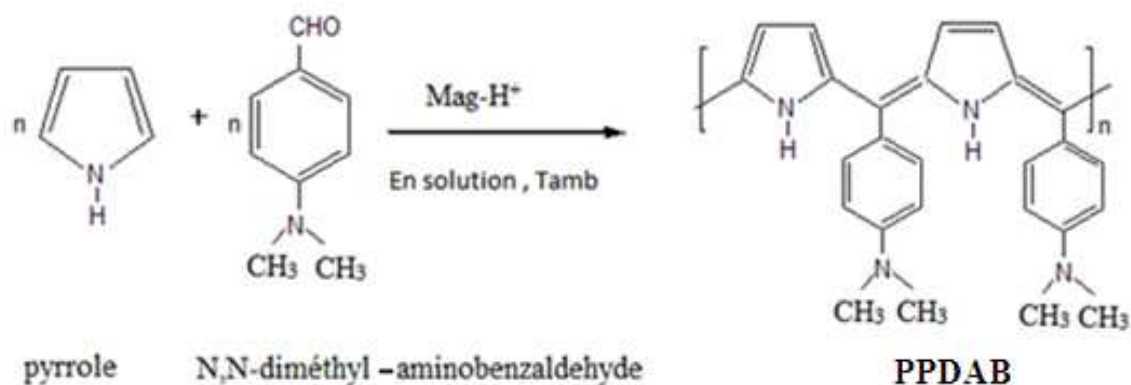


**Shéma 01:** La réaction de polymérisation de PPDNB.

#### IV.2. Synthèse de poly [(pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthyl-aminobenzylidène)]

La synthèse du poly [(pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthyl-aminobenzylidène)] se fait par la polymérisation de pyrrole avec le N,N-diméthyl-aminobenzaldehyde

En utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur, le N,N-diméthyl-amino benzaldehyde et le pyrrole comme monomère, nous avons préparé le PPDAB par une polycondensation, en solution (CHCl<sub>3</sub>) à température ambiante, selon la réaction suivant:

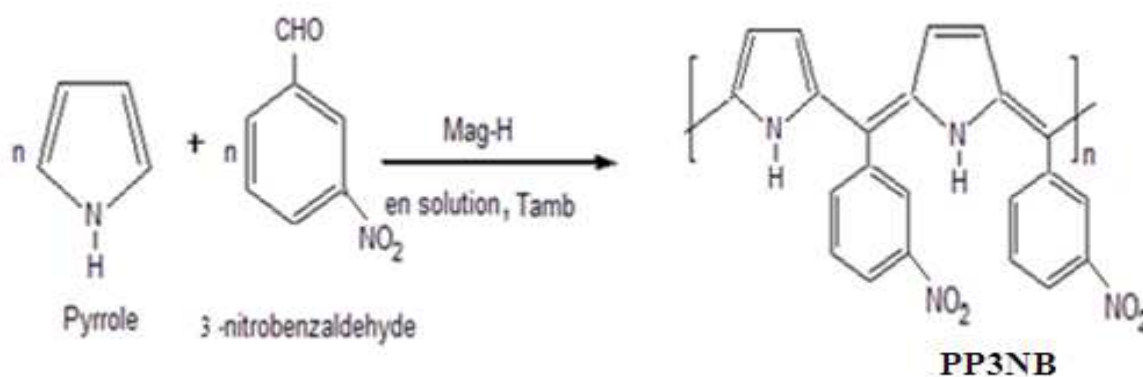


**Shéma 02 :** La réaction de polymérisation de PPDAB.

Remarque: Le polymère obtenu est sous forme des poudres noires.

### IV.3. Synthèse de poly (2,5- diyl pyrrole 3-Nitrobenzylidène)

Nous avons préparé le poly (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) par une polycondensation, en solution ( $\text{CHCl}_3$ ) à température ambiante entre le 3-nitrobenzaldéhyde et le pyrrole comme monomères et la Maghnite- $\text{H}^+$  comme catalyseur selon la réaction suivante :



**Shéma 03:** La réaction de polymérisation de PP3NB

Remarque: Le polymère obtenu est une poudre noire.

### IV.4. Le rendement :

Le rendement est calculé par une simple pesée selon l'équation :

$$R (\%) = \frac{m}{(m_0 + m_1)} \cdot 100$$

$m_0$  : poids initial du 1<sup>er</sup> monomère.

$m_1$  : poids initial du 2<sup>eme</sup> monomère.

$m$  : poids final du copolymère.

Touts les étapes de activation de Magnite- $\text{H}^+$  et les étapes de synthèses des copolymères sont fait au laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et des Matériaux (LCOMM) de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara.

## V. réalisation des couches minces

### V.1.Couche minces

Une couche mince (*thin film*) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres [01-02]. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés :

- Dans la fabrication de composants électroniques tels que des cellules photovoltaïques en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices [03].
- Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage [04].
- Pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces verres anti-reflets ou miroirs [05-06].

Les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions. Par exemple, un matériau isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopiques peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel [07-09].

Les couches minces sont constituées de deux caractères essentiels :

#### 1. L'épaisseur de la couche mince :

L'épaisseur d'une couche mince est un paramètre essentiel déterminant ses propriétés, on peut utiliser le profilomètre pour faire les mesures.

#### 2. La texture de la couche mince :

Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, comme la présence d'agglomérats, il est possible d'utiliser la microscopie électronique à balayage (MEB).

La couche (isolante ou conductrice) peut varier de quelques atomes d'épaisseur à une dizaine de micromètres. Elle modifie les propriétés du substrat sur lequel elle est déposée.

## V.2. Techniques de dépôt

Après avoir détaillées les propriétés des OTC et leurs applications, nous allons nous pencher sur les techniques de dépôt de ces matériaux. En effet, de nombreuses techniques peuvent être employées influençant différemment les propriétés des couches. Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD"(Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering".

Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [10], tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel (spin-coating et dip-coating ) utilisent des solutions comme précurseurs[11].

## V.3. Elaboration des couches minces

### V.3.1. Préparation des substrats

Les substrats sont des supports physiques sur lesquels on dépose des couches minces. Ils sont choisis suivant l'utilisation et les méthodes de caractérisation qui lui sont réservées. Nos dépôts sont effectués sur des lames de verre ordinaires sous forme de plaque, sont vendus dans le commerce et nécessite une découpe, à l'aide d'un stylo de diamant, aux dimensions souhaitées pour la caractérisation optique et sturturelle.

Le nettoyage des substrats de verre est indispensable si l'on veut obtenir un dépôt de bonne qualité. La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés.

### V.3.2. Dip-Coating ou méthode de trempage–retrait :

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [12], les cellules solaires [13], les systèmes photo-catalytiques [14], les systèmes électrochromes [15], les capteurs [16] et les guides d'onde [17,18].

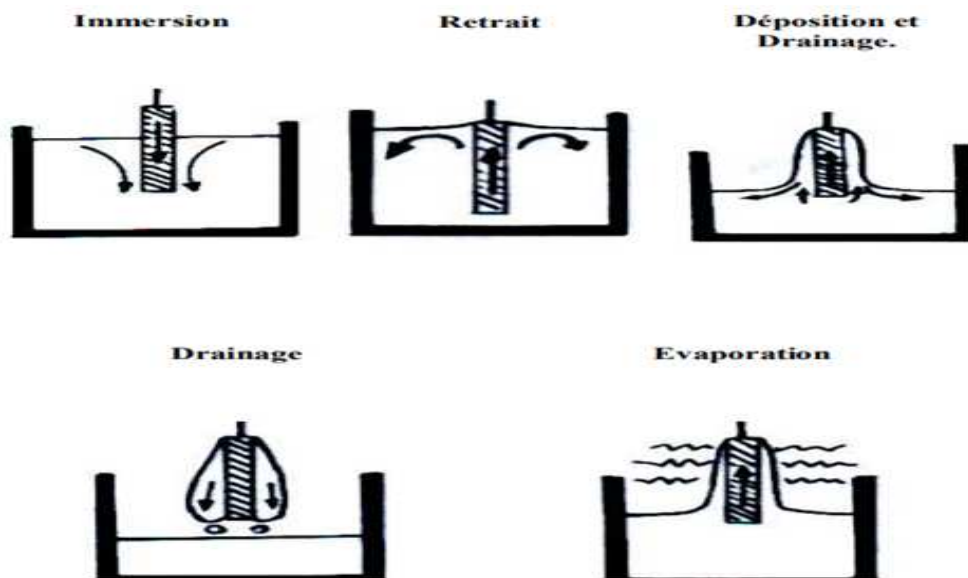
Le procédé Dip-Coating offre la possibilité d'introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de éléments solubles de type organométallique ou des sels inorganiques, et ceci d'une manière très homogène sans phénomène d'agrégation [19]. Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse. Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques [20]. Le procédé Dip-Coating permet le dépôt de films de composition et d'épaisseurs différentes, et permet aussi l'utilisation de substrats de nature diverse de taille et de géométrie complexe (Si, Verre, ...). La haute pureté des matériaux élaborés par ce procédé vient du fait que la synthèse n'utilise pas d'étape de broyage et de pressage de poudre.



**Figure 01** : Équipement de Dépôt Dip Coating utilisée au laboratoire LPCMME.

### V.3.3. Le dépôt de films par Dip-Coating :

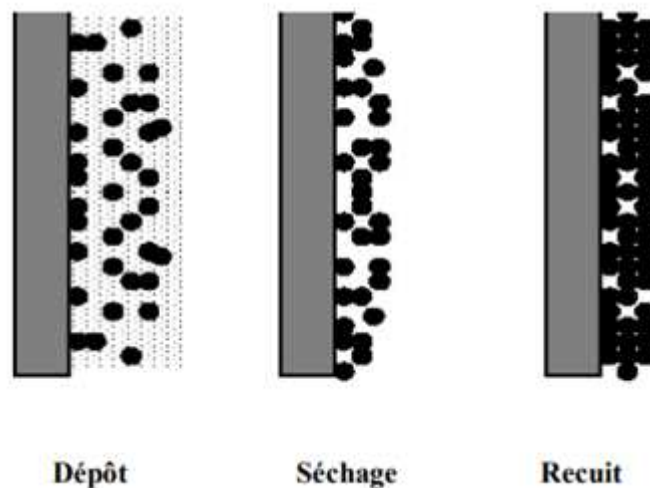
Ce montage (**Fig. 02**) consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité [21, 22]. Le dispositif utilisé est composé d'un béccher contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante. La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du béccher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des micro-vagues au niveau du liquide. Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la (**Fig 03**). Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [23].



**Figure 02** : dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage [24].

### V.3.4. Séchage et traitement thermique :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (**Fig. 04**). Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 15mn, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.



**Figure 03** : influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

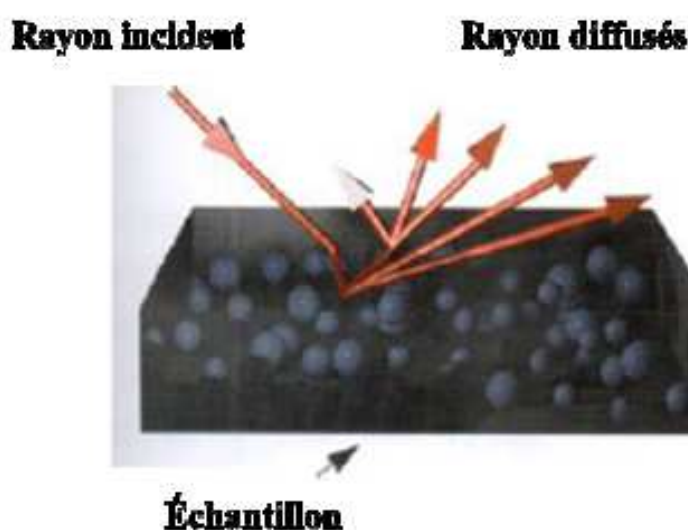
La réalisation des couches minces par Dip-Coating sont faites au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME) à Université de Oran-1.

## VI. Technique d'analyses

### VI.1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Cette technique permet de détecter les types de liaisons chimiques présentes dans un échantillon sous forme de poudre[25]. La composition chimique de l'échantillon peut en effet être évaluée par l'intermédiaire de vibrations associées à des fonctions chimiques précises qui apparaissent sur le spectre FT-IR. Ainsi la spectroscopie infrarouge apparaît comme une technique bien adaptée à l'étude des silices nanostructurées.

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier de type cristal diamant réflexion dans une gamme de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  au laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et des Matériaux (LCOMM) de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara.



**Figure 04** : Réflexion diffuse d'un rayonnement infrarouge incident sur la surface de l'échantillon.





**Figure 05** : l'appareillage Infrarouge.

## VI.2 Spectroscopie ultraviolette (UV)

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm et le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

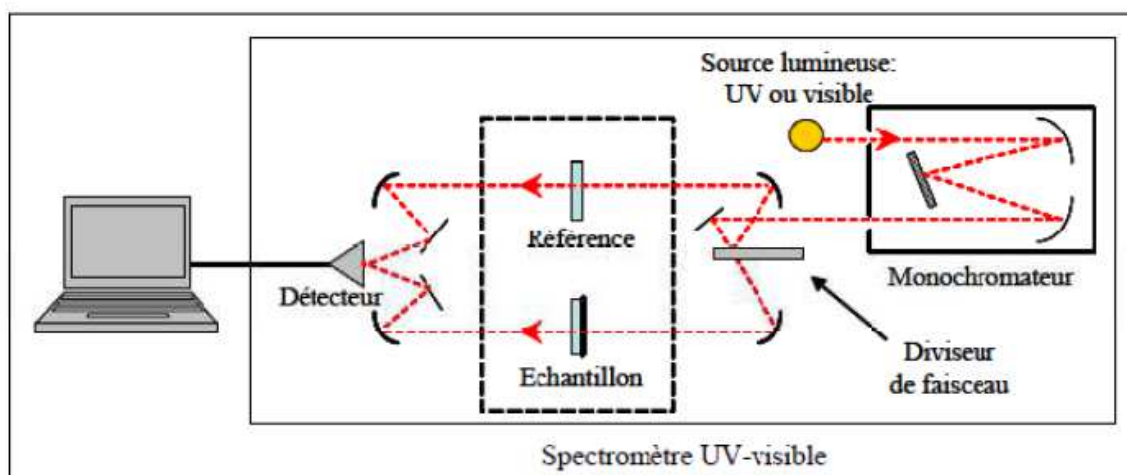
La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'absorption moléculaire est une des méthodes spectroscopiques employées pour la détermination de la structure des molécules. Le spectre d'absorption obtenu permet de renseigner sur la capacité d'une molécule à absorber certains rayonnements lumineux, un faisceau de longueur d'onde et d'intensité  $I_0$  est envoyé sur une solution de la molécule à étudier. Une partie du faisceau est absorbée et on mesure l'intensité  $I$  du faisceau transmis. L'absorbance ( $A$ ) est alors définie comme le  $\log(I_0/I)$  [26].

Dans ce spectromètre (**Fig 03**), deux lampes, une lampe au deutérium pour l'UV (200-340 nm) et une lampe au tungstène pour le visible (340-900 nm), sont utilisées pour balayer la gamme spectrale de l'UV au visible. Le rôle du monochromateur est d'extraire du rayonnement polychromatique émis par la source un rayonnement monochromatique dont la longueur d'onde est modulée par rotation du réseau de diffraction. Le faisceau à la sortie du monochromateur est alors divisé en deux faisceaux de même intensité, l'un traversant la référence ( $I_0$ ) et l'autre l'échantillon ( $I$ ). Le

détecteur (un photomultiplicateur) convertit le signal optique en signal électrique qui est ensuite traité par ordinateur (logiciel Cary Software). Les spectres UV-visible obtenus présentent l'absorbance ( $\log I_0/I$ ) en fonction de la longueur d'onde (200-900 nm), Ce spectre est caractéristique de la molécule étudiée et est directement lié à sa structure [27].

La figure (06) présente le principe de fonctionnement de ce type de spectromètre.

Nos mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre de type (SPECORD 200 PLUS) au laboratoire de Chimie Physique des Macromoléculaires et Interfaces Biologiques (LCPMIB) de l'université de Mustapha Stambouli de Mascara.



**Figure 06 :** Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.

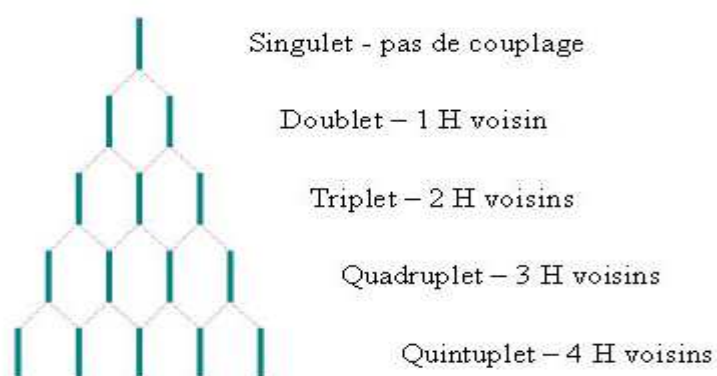
## VI.3 .Résonance magnétique nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H)

### Définition du déplacement chimique en RMN

Le déplacement chimique permet de déterminer la position relative des fréquences d'absorption [28]. La référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS), Il est noté  $\delta$ , n'a pas d'unité et est noté en ppm (parties par millions), le TMS est utilisé comme référence car il présente une constante d'écran élevée, il est volatil, soluble dans les solvants organiques, il est inerte chimiquement et utilisé en petite quantité. Si le signal est émis près du TMS on parle de champ fort : il y a blindage. Si le signal est émis loin du TMS (champ faible) il y a déblindage. Le déplacement chimique varie de 0 à 15 ppm, a noter que la présence de liaisons hydrogène peut influencer sur  $\delta$ .

### Définition du couplage

On appelle un système faiblement couplé si le déplacement chimique est important par rapport à la constante de couple. Chaque groupe de pic est alors bien séparé, c'est l'inverse pour les systèmes fortement couplés. Pour les systèmes faiblement couplés, on obtient  $2nI+1$  pics ou  $n$  est le nombre de voisins. Dans le cas de la RMN du proton,  $I=1/2$ , on a donc  $n+1$  pics.



### Constantes de couplage

La constante de couplage est notée ( $J$ ) avec un chiffre en haut à gauche qui indique le nombre de liaisons séparant les noyaux.

<sup>1</sup>J - couplage en général hétéronucléaire : les atomes ne sont séparés que par une seule liaison

<sup>2</sup>J- couplage géminé : concerne les atomes séparés par 2 liaisons. le couplage a lieu que si les H ne sont pas identiques (configuration comme dans un cycle, double liaison bloquant la rotation ...) il n'y donc pas de couplage pour un CH<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>.

<sup>3</sup>J- couplage vicinal : concerne les atomes séparés par 3 liaisons.

<sup>4</sup>J- le couplage longue distance : en général inférieur à 0.5Hz et pas décelés.

Les analyses des échantillons dans le chloroforme déterré (CDCL<sub>3</sub>), ont été réalisées au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'Oran 1 sur un appareil «BRUCKER 300 MHz».



**Figure 07** : l'appareillage RMN <sup>1</sup>H

#### VI.4 .Résonance magnétique nucléaire (RMN-<sup>13</sup>C)

La RMN du carbone 13 (<sup>13</sup>C ou parfois simplement appelée RMN du carbone) est l'application de la spectroscopie RMN du carbone. Il est analogue à la RMN du proton (RMN <sup>1</sup>H) et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène[29].. Ainsi, la RMN du <sup>13</sup>C est un outil important dans la détermination de la structure chimique en chimie organique. Seul l'isotope <sup>13</sup>C du carbone de spin 1/2, dont l'abondance naturelle n'est que de 1,1 %, est détectable par RMN, alors que le principal isotope du carbone, <sup>12</sup>C, a un spin nul.

Les analyses par spectroscopie RMN<sup>13</sup>C ont été réalisées sur un spectromètre RMN bruker avec une fréquence de 300 MHz au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'Oran 1.

#### VI.5. Microscope électronique à balayage (MEB)

Dans cette étude la morphologie du produit a été caractérisé par le microscope électronique à balayage le MEB de type Hitachi S 2500 disponible au laboratoire de physique (USTO).

Le principe de ce moyen d'analyse repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons très fin qui balaye la surface et la tranche de l'échantillon, l'interaction de ce faisceau d'électrons secondaire qui après détection de matière synchrones avec le balayage du faisceau d'électrons primaire permet de reconstruire l'image de la surface analysée.

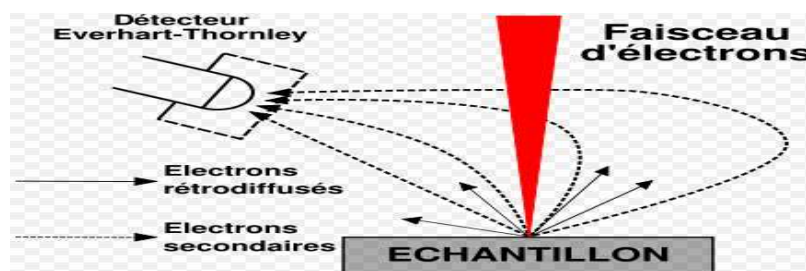
Les caractéristiques courantes du MEB dans le mode image de base, par émission d'électrons secondaires sont :

1-Résolution de l'ordre de 30 à 100 Å°.

2-Agrandissement pouvant varier de 5.10<sup>4</sup> à 8.10<sup>4</sup>.

L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons. Les informations fournies (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, etc,..) peuvent varier d'un point à l'autre de la surface, d'où la nécessité de faire l'étude en plusieurs points de la surface pour vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Le Microscope Electronique à Balayage est un instrument de base pour l'étude des surfaces [30].

L'image MEB permet d'étudier la morphologie de la surface des matériaux étudiés, ainsi que leur morphologie en coupe.



**Figure 08** : le principe de la microscopie électronique à balayage.

La topographie de surface et transversale des structures ont été observées avec un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB, JEOL F-7600). Seule la résolution puissante de cette émission de champ MEB avec son détecteur rétrodiffusé à grand angle (LAGE) nous a permis d'obtenir des images à fort grossissement en mode rétrodiffusé.

De plus, le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction d'un faisceau électrique avec l'échantillon, ce qui implique que l'ensemble de l'échantillon doit être conducteur électriquement, sinon des phénomènes de charges peuvent dégrader de façon conséquente la qualité de l'image, Pour s'affranchir de ces derniers lors de l'analyse d'un échantillon non-conducteur, en fait la métallisation de l'échantillon.

La métallisation des substrats : une couche mince de quelques nanomètres de métal (argent) est déposée sur les substrats par pulvérisation cathodique, permettant l'évacuation des électrons.

## VI.6. Mesure optique et détermination de GAP

Les mesures optiques ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un photomètre-visspectro-UV (Perkin-Elmer Lambda 950 UV-vis-NIR) avec sphère d'intégration à une vitesse de balayage de 60 nm / min (changement de lampe à 326 nm). La transmission optique a été mesurée dans la gamme spectrale visible [31].

Pour pouvoir déterminer la valeur du gap optique des couches minces élaborées, nous devons d'abord prolongeant la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de la longueur d'onde  $\lambda$  [30], La conversion entre la longueur d'onde d'un photon et son énergie est réalisée grâce à la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu = hc/\lambda.$$

## VI.7. La voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Ce type est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures chimiques à l'interface de l'électrode [32, 33].

Elle consiste en un balayage de la tension appliquée à une électrochimie, associée à l'enregistrement des changements de courant par des réactions d'oxydation et de réduction. On obtient un voltammogramme cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié. [34].

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution d'électrolytes par (0,1 mole) de tétrabutylammonium (TBAP), à température ambiante et sous azote, avec une vitesse de balayage de 100 mV / s.

Selon le modèle rapporté par C.J. Yang et al [35], les niveaux d'énergie HOMO et LUMO doivent être égaux à:  $E_{HOMO} = - (E_p + 4,4 \text{ eV})$ , et  $E_{LUMO} = - (E_n + 4,4 \text{ eV})$ .

**Références bibliographiques**

- [01] Quinn, J.; Zhu, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* 5, 8654–8681(2017).
- [02] Gao, X.; Hu, Y. *J. Mater. Chem. C*, 2 (17), 3099–3117 (2014).
- [03] Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C. A.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L.; Mannsfeld, S. C.B.; Yuan, W.; Siringhaus, H.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 6, 2338–2349 (2013).
- [04] Chang, J.; Lin, Z.; Zhang, C.; Hao, Y.; *Device Physics, Materials, and Process* 126-145(2017).
- [05] Bebiche, S. Thèse soutenue à l'Université de Rennes 1 (2015).
- [06] Romain, M.; Chevrier, M.; Bebiche, S.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C*, 3 (22), 5742–5753 (2015).
- [07] Jacques, E.; Romain, M.; Yassin, A.; Bebiche, S.; Harnois, M.; Mohammed Brahimi, T.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C*, 2 (17), 3292–3302 (2014).
- [08] Lin, Y.; Zhao, F.; He, Q.; Huo, L.; Wu, Y.; Parker, T. C.; Ma, W.; Sun, Y.; Wang, C.; Zhu, D.; Heeger, A. J.; Marder, S. R.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (14), 4955–4961(2016).
- [09] Yao, H.; Ye, L.; Hou, J.; Jang, B.; Han, G.; Cui, Y.; Su, G. M.; Wang, C.; Gao, B.; Yu, R.; Zhang, H.; Yi, Y.; Woo, H. Y.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* 1700254 (2017).
- [10] Natsume. Y, Sakata. H, Hirayama. T, Yanagita. H. *J. Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995).
- [11] Brinker. C. J, Frye. G. C, Ward. K. J, Ashley. S, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1-3, 294. (1994).
- [12] Sanctis. O, Gomez. L, *J. Non-Crystal. Solids*. p 121, 338, (1990).
- [13] Hara. K., Hariguchi. T, Kinoshita. T, Sayama. K., Arakawa. H, *Sol. Energy. Mater.* p70, 151 (2001).



- [14] Yu. J, Zhao. X, Zhao. Q, Mater. Chem. Phys. p69, 25, (2001).
- [15] Natarajan. C, Nogami. G, J. Electrochem. Soc. p143, 1547, (1996).
- [16] Yi. G, Sayer. M, Ceram. Bull. p7, 1173, 81 (1991).
- [17] Ferrari. M., Campostrini. R, Carturan. G, Montagna. M, Phys. Magazine.p 65, 251, (1992).
- [18] Mechiakh. R., Meriche. F, Kremer. R, Bensaha. R, Boudine. B, Boudrioua. A, Optical Material.30,645–651 (2007).
- [19] Lequèvre. F, Thèse PhD, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [20] Kim. Y.H, Sachse. C, Zakhidov. A.A, Meiss. J, Müller-Meskamp. L, Leo. K, Org. Électron. 13, 2422-2428 (2012).
- [21] Adnane. D, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).
- [22] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS–IV. Tripoli, Libye, p298 (2005).
- [23] Sachse. C, Müller-Meskamp. L, Bormann. L, Kim. Y.H, Lehnert. F, Philipp. A, Beyer. B, Leo. K., Org. Électron. 14, 143-148 (2013).
- [24] Brinker. C.J, Scherer. G.W, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press (1990).
- [25] Stolz. S, Michael S, Eric M, Robert L, Janusz S, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. 9, pp. 6616–6622, (2014).
- [26] Yang. X, Wang. R, Fan. C , Li. G, Xiong. Z, Jabbour. G. E, Org. Electron. physics, Mater. Appl., vol. 15, no. 10, pp. 2387–2394, (2014).
- [27] Miles. P : Optical Engineering,15 .5 : 451–459 (1976).
- [28] Pierre. A, Deckman. I, Lechene. P. B, Arias. A. C, Adv. Mater., vol. 27, no. 41, pp. 6411–6417, (2015).

- [29] Chiba. T, Pu. Y. J, Kido. J, Top. Curr. Chem., vol. 374, no. 3, pp. 1–17 (2016).
- [30] Stolz. S, Martin P, Sebastian M, Sendner H, Bunz F. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 20, pp. 12959–12967, (2016).
- [31] Zhang. X, Sun C, Zhang Y, Wu H, Ji J. Phys. Chem. Lett., vol. 7, no. 22, pp. 4602–4610, (2016).
- [32] Pu. Y. Chiba T, Ideta K, Takahashi S, Adv. Mater., vol. 27, no. 8, pp. 1327– 1332, (2015).
- [33] Fukagawa. H, Morii K, Hasegawa M, Appl. Phys. Express, vol. 7, no. 8, (2014).
- [34] Son. D. I, Kim. H. H, Cho. S, Hwang. D. K, Seo. J. W, Choi. W. K, Org. Electron. physics, Mater. Appl., vol. 15, no. 4, pp. 886–892, (2014).
- [35] Yang C, Jenekhe S, Macromolecules 284-1180-1196 (1995).

## I. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les dispositifs à base des couches minces organiques ont attirés une importante attention, notamment les cellules photovoltaïques [1,2], les transistors à couche mince [3] et les diodes électroluminescentes [4-6], pour leurs applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques et circuits électroniques en raison de leur poids léger, faible coût et flexibilité [7-9].

Depuis l'application des polymères conjugués, de nombreuses recherches ont été rapportées sur la morphologie, les propriétés physiques, optiques et photoélectriques des films minces de ces matériaux [10,11]. Ces progrès ont entraîné l'amélioration de l'absorption de la lumière et des caractéristiques de transport de charge dans les polymères conjugués dans les domaines ultraviolet et visible pour les applications des cellules solaires organiques (OSC) [12].

La copolymérisation est une méthode importante pour modifier les propriétés de différents homopolymères. On peut citer quelques exemples sur la copolymérisation des aldéhydes aromatiques avec différents hétérocycles.

Les aldéhydes aromatiques peuvent se polymériser avec des hétérocycles tel que : pyrrole, thiophène, etc..... [13-23]. A.Yahiaoui et al [24] ont réalisés la copolymérisation du furane avec le benzaldéhyde catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>, le polymère obtenu se présente sous la forme d'un film noir soluble dans la majorité des solvants.

Z.G Zhang et al [25] ont préparés le Poly [3-octanoylpyrrole-2, 5-diyl nitrobenzylidène], polymère soluble dans la majorité des solvants.

Ce chapitre se compose de trois parties, dans la première partie nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux conducteurs dérivés du poly [3-Nitro benzylidène], et leurs caractérisations par (RMN, IR, UV), ces copolymères solubles dans la plupart des solvants organiques sont obtenus par polycondensation du pyrrole et du 3-nitrobenzaldéhyde dans le chloroforme en présence de la Maghnite échangée comme catalyseur.

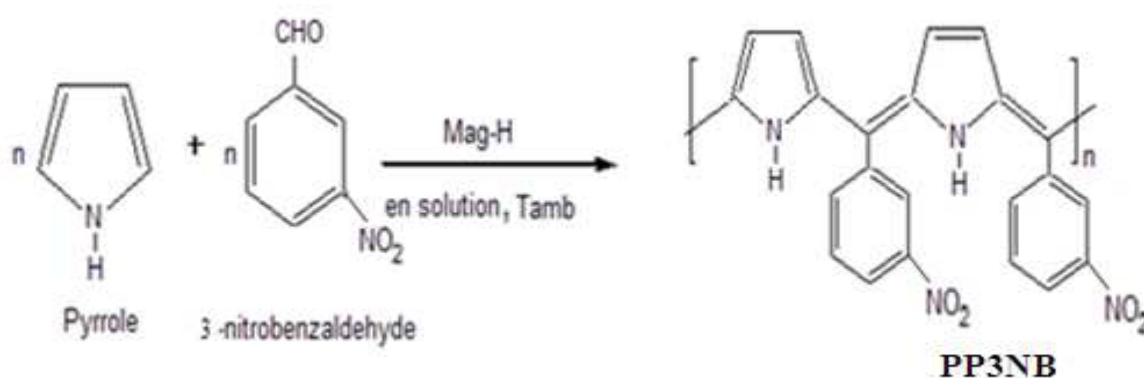
La deuxième partie représente une étude cinétique, ou nous avons étudié l'effet des différents paramètres de synthèse de la copolymérisation du pyrrole avec le 3-nitrobenzaldéhyde notamment l'effet du catalyseur, l'effet du temps, l'effet de la température, l'effet du solvant et l'effet du rapport molaire (pyrrole / 3-nitrobenzaldéhyde) sur le rendement.

Dans La troisième partie, nous avons étudié les propriétés des films déposés à partir des solutions dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) préparé par trempage de substrat de revêtement (dip-coating). Pour le polymère synthétisé le poly (2,5-diylpyrrole 3-Nitrobenzylidène) nous l'avons appelé PP3NB.

## II.Synthèse et caractérisations du le poly 2,5-diyl pyrrole 3-Nitrobenzylidène (PP3NB)

### II.1. Description de l'expérience

Nous avons préparé le poly (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) par une polycondensation, en solution ( $\text{CHCl}_3$ ) à température ambiante entre le 3-nitrobenzaldéhyde et le pyrrole comme monomères et la Maghnite- $\text{H}^+$  comme catalyseur selon la réaction suivante :



**Shéma 01** : la réaction de polymérisation de PP3NB.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le **Tableau (01)**.

**Tableau (01)** : Conditions expérimentales de la polymérisations

<b>Expérience</b>	<b>Quantité de catalyseur Mag-H<sup>+</sup> (%)</b>	<b>Temps (h)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Rapport molaire Py/3NB</b>	<b>Solvant</b>	<b>Rendement %</b>
PP3NB	10	24	Ambiante 18	50/50	CHCl <sub>3</sub>	74.13

## II.2. Mode opératoire

Nous avons préparés le poly (2,5diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) à partir du monomère pyrrole et 3-nitrobenzaldéhyde, le catalyseur Mag-H<sup>+</sup> et le chloroforme comme solvant.

Dans un ballon nous avons mélangés le 3-nitrobenzaldéhyde et le chloroforme puis le pyrrole en ajoutant une masse de Mag-H<sup>+</sup> bien séchée dans l'étuve. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante.

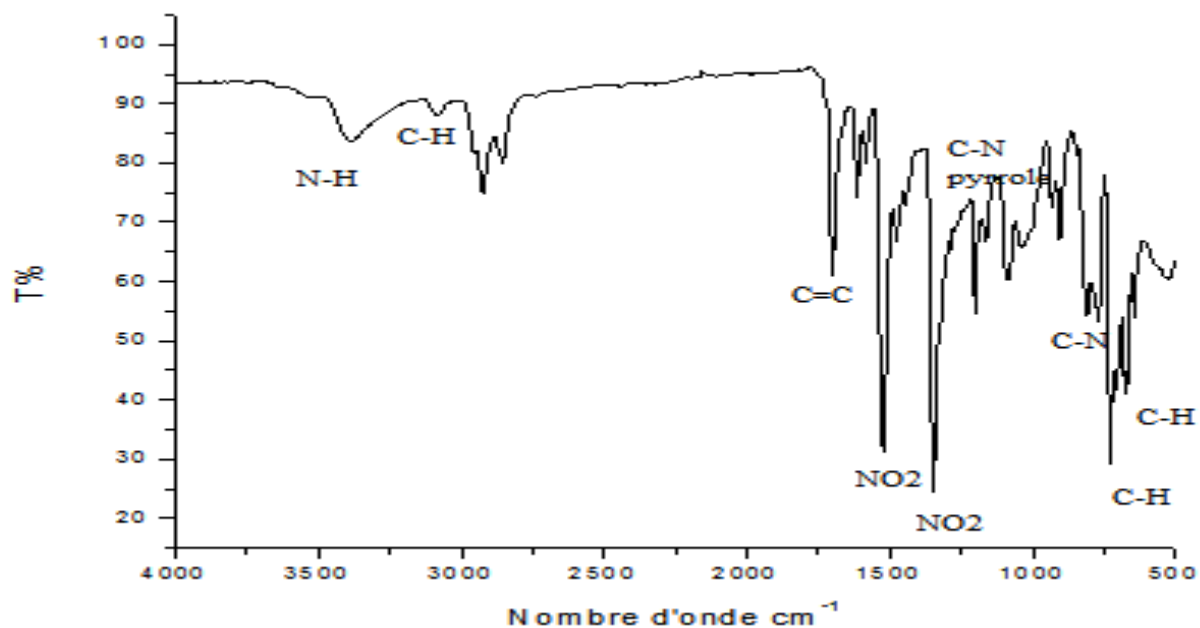
A la fin de la réaction, le mélange est filtré pour éliminer la Maghnite-H<sup>+</sup>. La solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Remarque : Le polymère obtenu est sous forme des poudres noire.

### III.Caractérisation des produits

Le produit obtenu a été caractérisé par spectroscopie infrarouge (IR), (UV), (RMN  $^1\text{H}$ ) et (RMN  $^{13}\text{C}$ ).

#### III.1.Analyse par spectroscopie IR



**Figure 01** : Spectre IR du poly (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).

Spectre IR du (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) a montré les bandes suivantes :

- 1- Deux bandes très intenses correspondant aux élongations asymétrique ( $1521.08\text{ cm}^{-1}$ ) et symétrique ( $1346.27\text{ cm}^{-1}$ ) du groupement  $\text{NO}_2$ .
- 2- Une bande de vibration de valence de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  du polymère située à  $1699.93\text{ cm}^{-1}$ .
- 3- Une bande située à  $3084.88\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison  $=\text{C}-\text{H}$  du cycle benzénique.
- 4- Une bande située à  $3384.60\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison  $\text{N}-\text{H}$  du pyrrole.
- 5- Une bande située à  $1096.04\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison  $\text{C}-\text{H}$  du pyrrole.

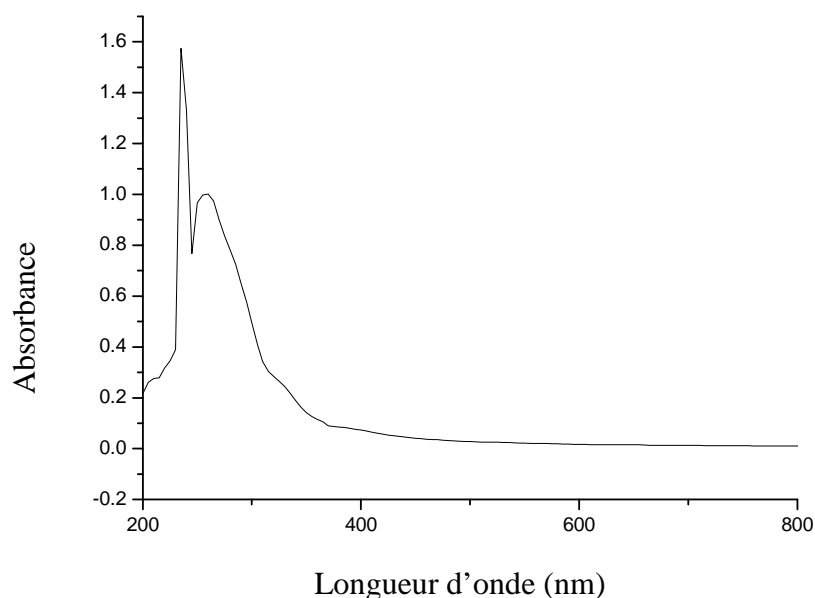
- 6- Une bande moins intense à  $1194.56\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N du pyrrole.
- 7- Une bande moins intense à  $798.57\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation de la liaison C-N du 3-Nitrobenzène.
- 8- Doubles bandes moins intenses à ( $737.84\text{ cm}^{-1}$  et  $687.08\text{ cm}^{-1}$ ) associées respectivement aux C-H de déformation du cycle benzénique.

### III.2. Analyse par spectroscopie UV

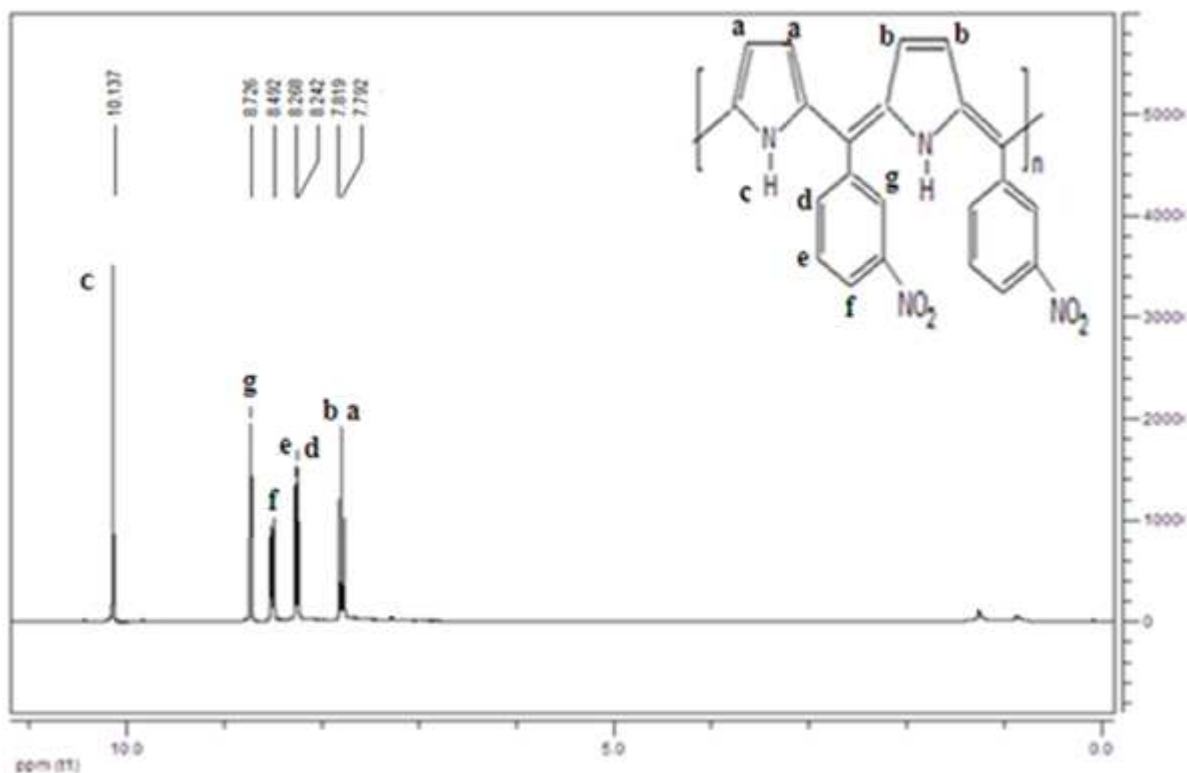
L'analyse par spectroscopie UV du 3-nitrobenzaldéhyde dans le chloroforme montre l'apparition d'une bande à  $\lambda_{\text{max}} = 245\text{ nm}$  correspond au chromophore C=O (transition n-  $\pi^*$ ) de la fonction aldéhyde.

L'analyse par spectroscopie UV du poly (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) dans l'acétone montre deux bandes d'absorption suivantes :

- Une bande située à  $243\text{ nm}$  correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  de aromatique hétérocyclique et phénylique.
- Une deuxième bande située à  $267\text{ nm}$  correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  de la conjugaison.



**Figure 02** : Spectre UV du poly (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) dans l'acétone.

III.3. Analyse par RMN<sup>1</sup>H

**Figure 03:** Spectre RMN<sup>1</sup>H du poly (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).

D'une manière générale, le spectre RMN<sup>1</sup>H de ce polymère (**Figure 03**) montre les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 7.792$  ppm correspond au proton -CH(a) du pyrrole présent dans le polymère.
- $\delta = 7.819$  ppm correspond au proton -CH(b) du pyrrole présent dans le polymère.
- $\delta = 10.137$  ppm correspond au proton NH(c) du pyrrole présent dans le polymère.

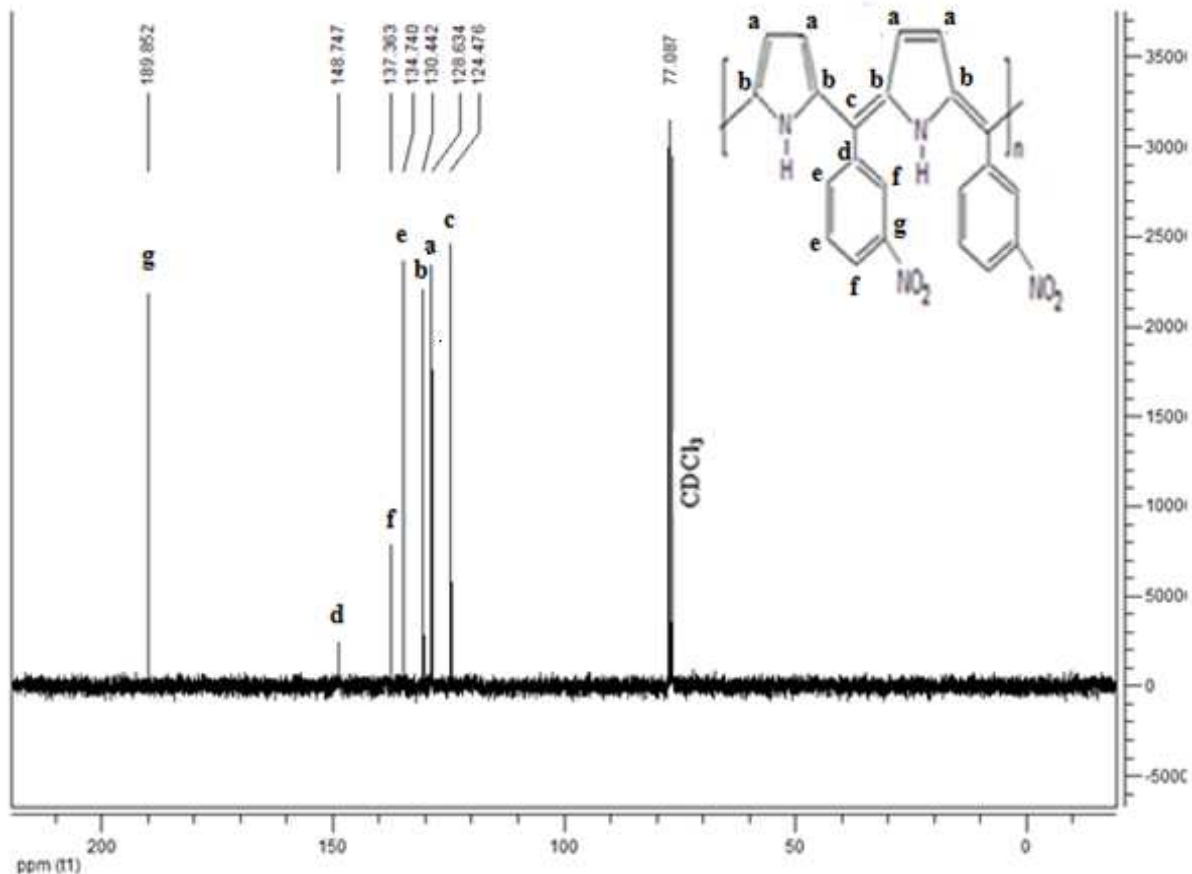
Pour le groupement 3-Nitrobenzène, nous constatons les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 8.242$  ppm correspond au proton -CH (d)
- $\delta = 8.268$  ppm correspond au proton -CH(e)
- $\delta = 8.492$  ppm correspond au proton -CH (f)



- $\delta = 8.726$  ppm correspond au proton -CH (g)

### III.4. Analyse par RMN-<sup>13</sup>C



**Figure 04:** Spectre RMN<sup>13</sup>C du poly (2,5- diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène).

Le spectre RMN-<sup>13</sup>C de ce polymère (**Figure 04**) montre les déplacements chimiques suivants :

- Un pic à 128.634 ppm, qui correspond à C<sub>a</sub>.
- Un pic à 130.442 ppm, qui correspond à C<sub>b</sub>.
- Un pic à 134.740 ppm, qui correspond à C<sub>e</sub>.
- Un pic à 137.363 ppm, qui correspond à C<sub>f</sub>.
- Un pic à 148.747 ppm, qui correspond à C<sub>d</sub>.
- Un pic à 189.852 ppm, qui correspond à C<sub>g</sub>.

- Un pic à 124.476 ppm : correspond aux groupements  $\text{-C=C (c)}$  de la nouvelle liaison carbone-carbone
- Un pic à 77.087 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé  $\text{CDCl}_3$ .

#### IV. Etude cinétique de la polymérisation du pyrrole avec le 3-nitrobenzaldehyde catalysée par la Maghnite- $\text{H}^+$

Pour étudier la cinétique de la synthèse de poly (2,5diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) dans le chloroforme en présence de la Mag- $\text{H}^+$  on procède à l'étude de l'effet des paramètres de synthèse pour déterminer dans quelle condition ils effectuent la bonne reproductibilité de la polymérisation.

Pour passer d'une synthèse à une autre, nous faisons varier différentes paramètres et nous étudions notamment :

- ◆ L'effet de la quantité du catalyseur.
- ◆ L'effet du temps.
- ◆ L'effet de la température.
- ◆ L'effet du rapport entre les deux monomères ( $[\text{PY}] / [\text{3NB}]$ ).
- ◆ L'effet du solvant

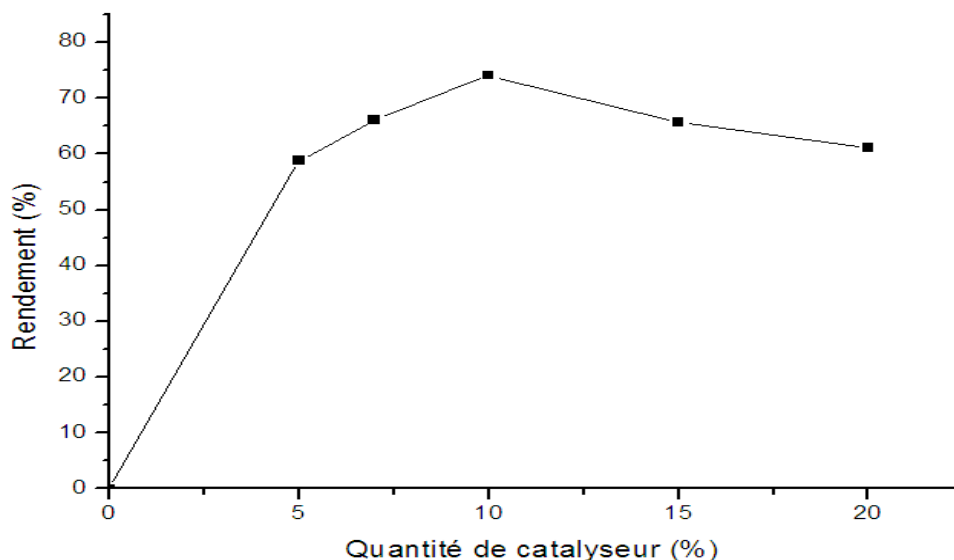
##### IV.1. L'effet de quantité du catalyseur sur le rendement :

Il est bien connu que la quantité du catalyse par apport au monomère influence sur l'activité du système catalytique. Nous avons donc examinés la quantité de Maghnite  $\text{H}^+$  sur le rendement. On à réalisés une série d'expériences en solution ( $\text{CHCl}_3$ ), on varie le rapport catalyse /pyrrole et en fixant les autres paramètres de réaction.

La température de réaction est de  $18^\circ\text{C}$  et le rapport entre les monomères (pyrrol /3-nitrobenzaldéhyde) est 1 pour une durée de polymérisation de 24 heures. Les résultats obtenus sont résumé dans le (Tableau 02) et la (Figure 05).

**Tableau 02 :** Variation du rendement de polymérisation en fonction de la quantité de Mag-H<sup>+</sup>

Expérience	Quantité de Catalyseur %	Rendement %
Manip 01	0	0
Manip 02	5	58.81
Manip 03	7	66.12
Manip 04	10	74.13
Manip 05	15	65.70
Manip 06	20	61.14



**Figure 05 :** Rendement massique de synthèse en fonction de la quantité de Magnite-H<sup>+</sup>.

D'après cette courbe on remarque que l'évolution du rendement de la polymérisation en fonction de la quantité de catalyseur, il atteint le maximum de (74,13) pour 10% en poids de Mag-H<sup>+</sup>, puis diminue lorsque la quantité du catalyseur augmente. Ce phénomène est probablement le résultat du nombre de sites actifs (surface spécifique) responsable de l'induction de la polymérisation, 10% en poids de la Magnite-H<sup>+</sup> représente un nombre de sites actifs qui augmente et favorise la polycondensation. Au-dessus de cette quantité du catalyseur, le rendement a diminué.

## IV.2. Etude du rendement en fonction du temps

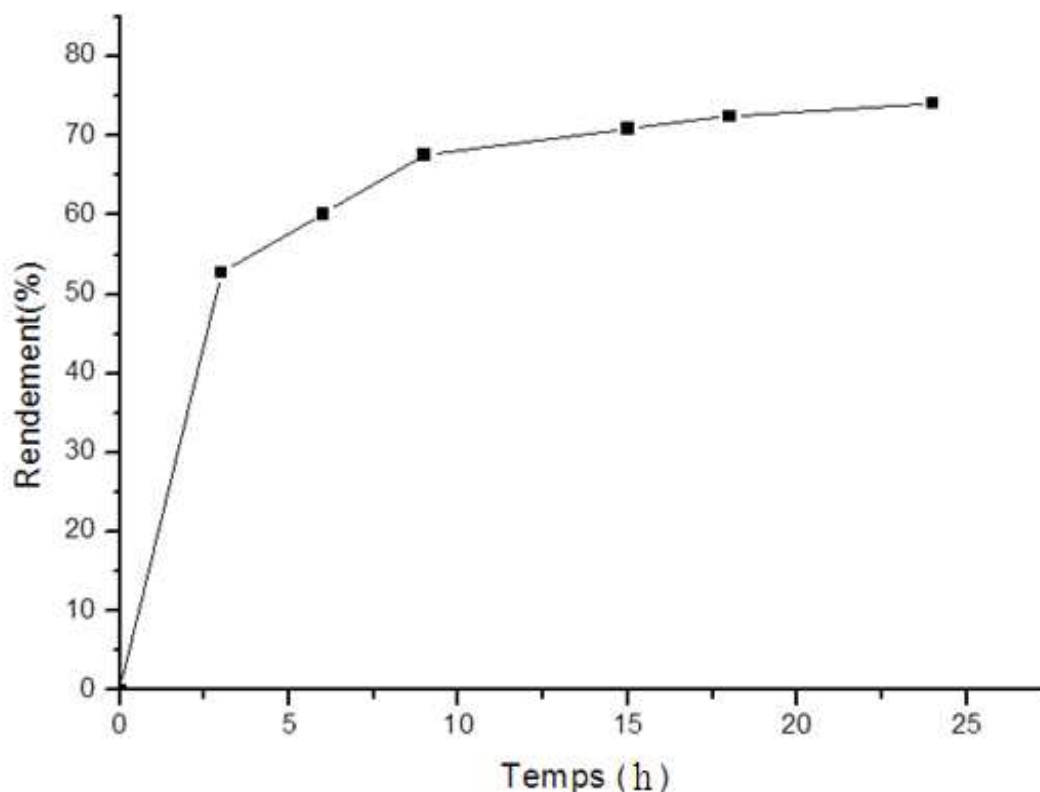
Pour suivre la variation de la polymérisation du pyrrole avec le 3-nitrobenzaldéhyde en fonction du temps, nous avons changé ce paramètre de 0h à 24h en maintenant les autres paramètres de synthèse constants.

Cette étude a été réalisée à température ambiante (18°C) et en solution de chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), le rapport entre les monomères (pyrrole/ 3-nitrobenzaldéhyde) est de (50/50), avec une quantité de Mag-H<sup>+</sup> de 10 %.

Les résultats obtenus sont montrés sur le (**Tableau 03**) et la (**Figure 06**)

**Tableau 03** : Variation du rendement de polymérisation en fonction du temps.

expérience	Le temps (h)	Rendement %
Manipe 01	0	0
Manipe 02	3	52.75
Manipe 03	6	60.15
Manipe 04	9	67.60
Manipe 05	15	70.89
Manipe 06	18	72.45
Manipe 07	24	74.13



**Figure 06 :** Variation du rendement de polymérisation en fonction du temps.

Les résultats obtenus montrent que le rendement de la polymérisation varie en fonction du temps. En analysant ces données, nous constatons que le rendement est proportionnel au temps, au cours des neuf premières heures la polymérisation évolue avec une vitesse rapide, puis elle ralentit progressivement jusqu'à 24h.

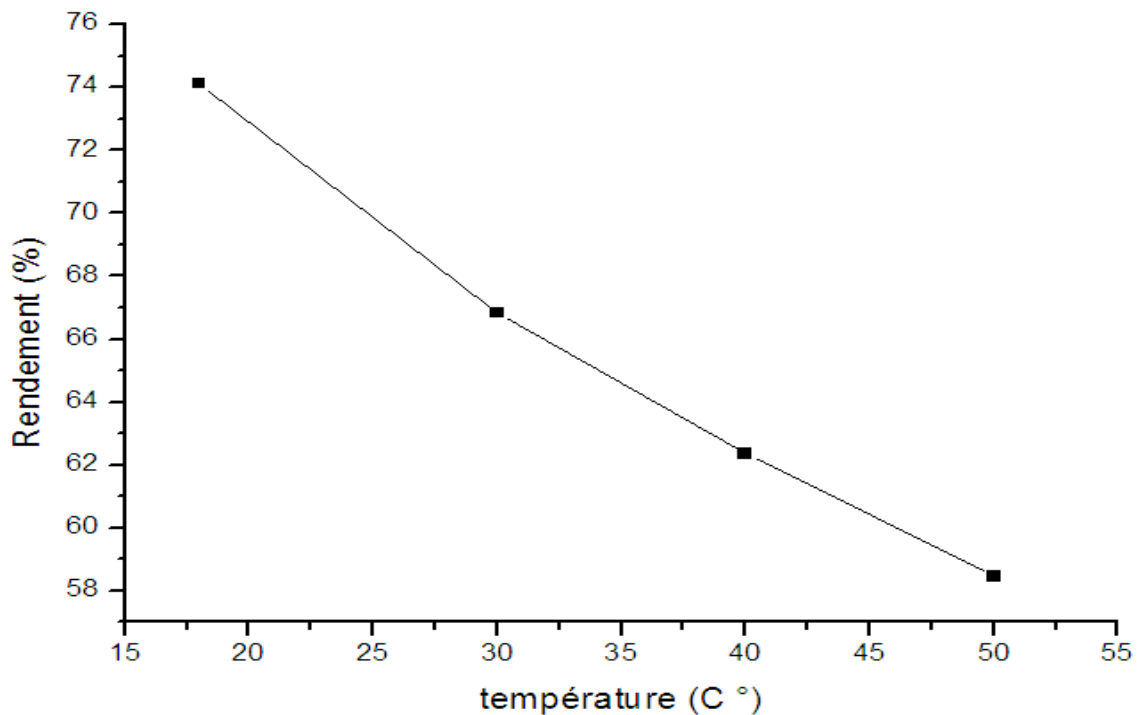
#### **IV.3. L'effet de la température sur le rendement :**

La température est l'un des facteurs qui peut influencer le rendement de polymérisation, de ce fait, nous avons étudié son effet sur la polymérisation de PP3NB.

Nous avons effectués la polymérisation à différentes températures (18, 30, 40 et 50°C) pour la même durée de polymérisation (24 heures) en fixant les autres paramètres à 10% de  $MgH^+$  par rapport au pyrrole avec le rapport (pyrrole / 3-nitrobenzaldihyde) égale à 1. Les résultats obtenus sur le rendement sont regroupés dans le **Tableau 04** et sont tracés dans la **Figure 07**.

**Tableau 04:** Variation du rendement en fonction de la température

Expérience	température (°C)	Rendement %
Manipe 01	18	74.13
Manipe 02	30	66,84
Manipe 03	40	62,37
Manipe 04	50	58.47

**Figure 07 :** Variation du rendement en fonction de la température.

D'après ces résultats, on remarque que l'influence de la température sur le rendement de la polymérisation, il atteint une valeur maximale de 74.13% pour une température ambiante de 18°C puis diminue lorsque la température augmenté jusqu' à une valeur de 58.47 % pour une température égale à 50°C. Cela peut être expliqué par la technique de purification employée qui a permis de précipiter les chaînes polymères de grande masse et éliminer les oligomères d'une part et d'autre part, les températures élevées favorisent la formation des macrocycles qui ne sont pas récupérables par cette technique.

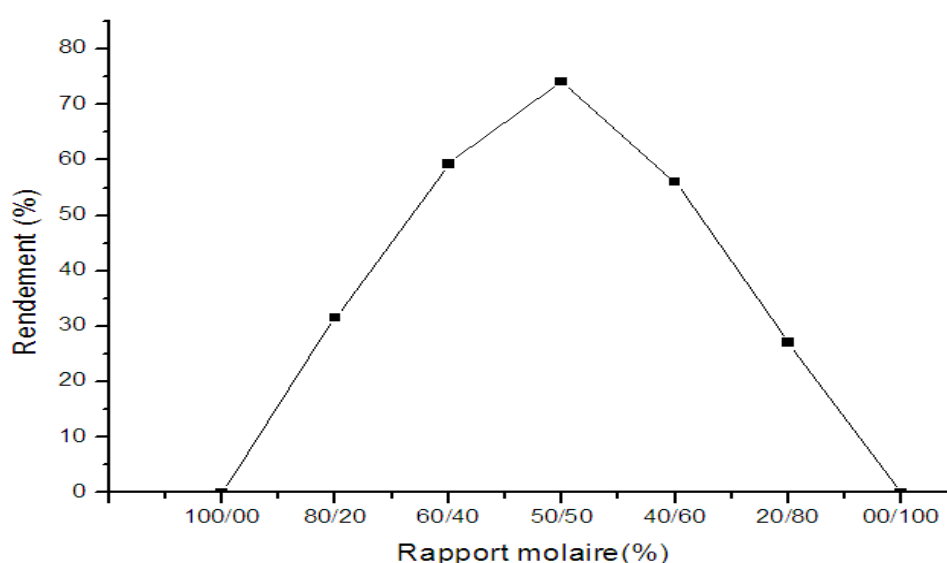
#### IV.4. L'effet du rapport [pyrrole/ 3-nitrobenzaldéhyde] sur le rendement :

Afin de trouver le rapport PY / 3NB optimale pour le rendement de la polymérisation, nous avons varié la proportion du ce dernier et en gardons les autre paramètres constants.

Cette étude a été réalisée à température ambiante (18°C) et en solution de chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), avec une quantité de Mag-H<sup>+</sup> de 10 % pour une durée de 24 heures. Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau 05** et la **Figure 08**.

**Tableau 05** : Rendement du copolymère en fonction du rapport molaire.

Expérience	PY/3NB	Rendement %
Manipe 01	100/00	00.00
Manipe 02	80/20	31.58
Manipe 03	60/40	59.30
Manipe 04	50/50	74.13
Manipe 05	40/60	56.05
Manipe 06	20/80	27.09
Manipe 07	00/100	00.00



**Figure 08**: Variation du rendement en fonction du rapport molaire.

Les résultats obtenus montrent que le rendement de polymérisation augmente en fonction du rapport molaire jusqu'à 50/50. Le maximum rendement est de (74.13%) au-delà de cette valeur le rendement subi une diminution. Ceci peut être expliqué par le fait que c'est une polycondensation de type 1 :1 c'est-à-dire une mole de pyrrole réagit avec une mole de 3-nitrobenzaldéhyde.

#### IV.5. Effets des solvants sur le rendement de la polymérisation

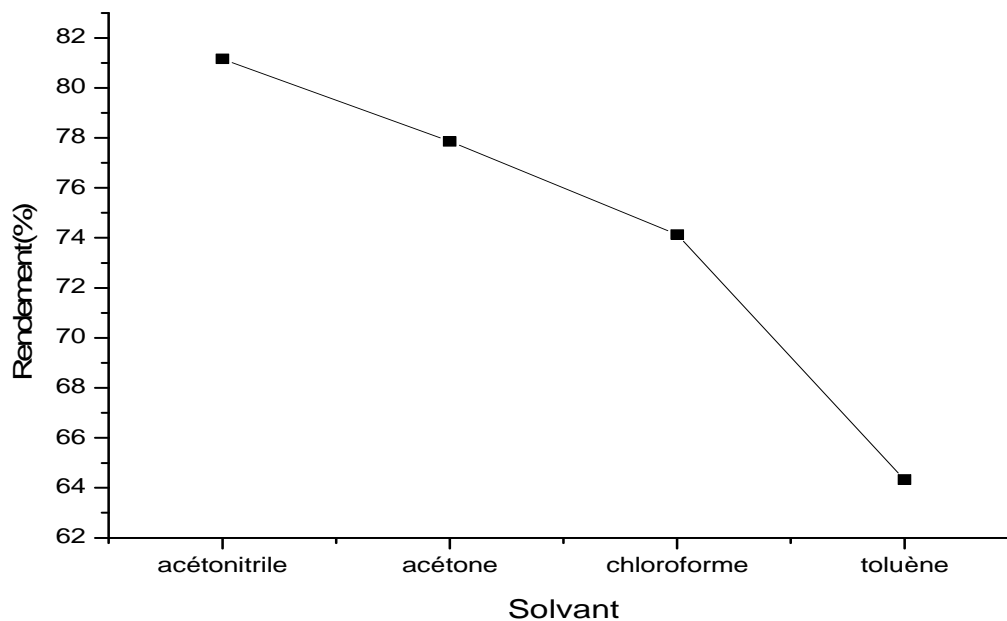
On a utilisé une série de solvant ayant des constants diélectriques différents : l'acétonitrile ( $\epsilon = 37,5$ ), l'acétone ( $\epsilon=21$ ), le chloroforme ( $\epsilon=4,80$ ) et le toluène ( $\epsilon=2.38$ ).

La polymérisation a été effectuée en gardant le même rapport molaire, avec une quantité de  $\text{Mag-H}^+$  de 10 % et température ambiante ( $18^\circ\text{C}$ ) durant 24 heures. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 06** et la **Figure 09**.

**Tableau 06** : Effet du solvant sur le rendement en PP3NB.

<b>Expérience</b>	<b>solvant</b>	<b>Constante diélectrique</b>	<b>Rendement %</b>
Manipe 01	acétonitrile	37.5	81.16
Manipe 02	acétone	21	77.86
Manipe 03	chloroforme	4.8	74.13
Manipe 04	toluène	2.38	64.33





**Figure 09 :** Effet des solvants sur le rendement lors de l'expérience de la synthèse du poly (2,5-diyl pyrrole 3-nitrobenzylidène) en solution.

On constate que pour cette série de solvants choisis, le rendement est proportionnel aux constantes d'électriques. Le rendement maximum est obtenu quand on utilise l'acétonitrile comme solvant.

#### IV.6. Test de solubilité

Les résultats des testes de solubilité effectués sur le polymère obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau (07) :** Test de solubilité dans différents solvant.

<b>solvant</b>	<b>Polymère (PP3NB)</b>
Acétone	+
Acétonitrile	+
Chloroforme	+
Dichlorométhane	+
DMSO	+
Toluène	+
Méthanol	-
L'eau	-

(+) : soluble ; (-) : insoluble

## V.2. Elaborations des couches minces :

### V.1. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante ; il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à la microscopie optique que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité.

Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer une étude opto-électrique des couches minces de polymère, nous avons utilisé des substrats en verre et dans le but d'arriver à un dépôt des couches minces à base des polymères propre il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit:

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
2. Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
3. Rinçage à l'eau distillée.
4. Nettoyage dans un bain d'acétone pendant 15 min.
5. Rinçage à l'eau distillée.
6. Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason, pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
7. Le séchage se fait aussitôt à l'étuve ( $\approx 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dans le but d'empêcher la surface encore humide de collecter des particules solides. Car ces substrats ne devront pas présenter de traces d'humidité lors du dépôt.

### V.2. Fabrication de films minces par dip-coating

Les films de copolymère revêtus par trempage ont été préparés sur des substrats de verre à partir de leurs solutions homogène correspondantes dans le dichloro méthane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Pour le revêtement par immersion, un dispositif d'enduction automatique a

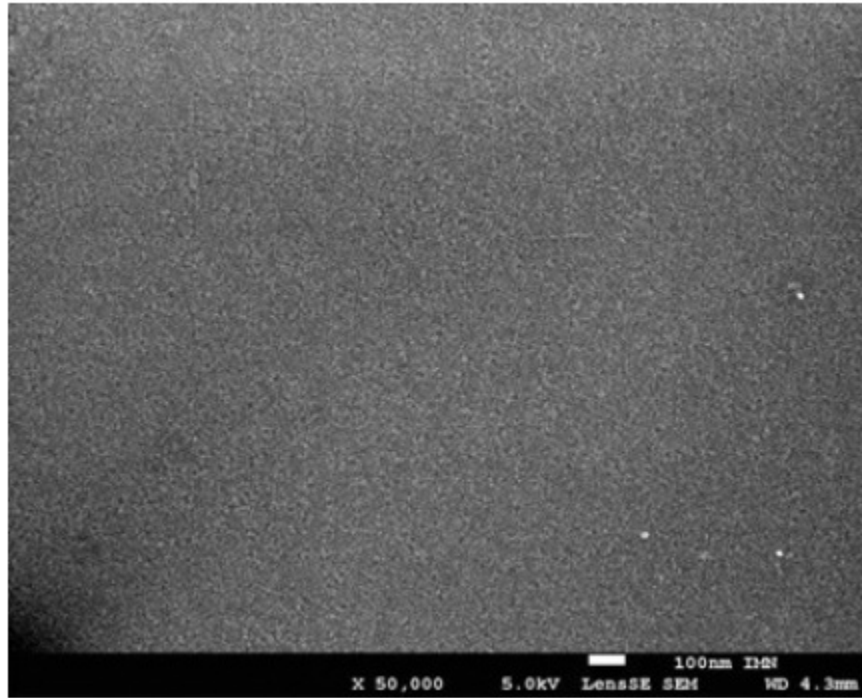
été utilisé pour l'agitation ultrasonique de la solution entre les étapes d'immersion. Le dépôt a été effectué sur deux substrats enduits dos à dos afin d'éviter le dépôt sur les faces arrière des substrats, le procédé de revêtement par immersion a été effectué pendant 25 cycles avec une vitesse d'arrachement de 0,5 mm / s. Les films minces de copolymères obtenus ont ensuite été placés sous atmosphère inerte à 80 ° C pendant 1 h afin d'éliminer complètement le solvant résiduel.

## **VI. Caractérisation des couches minces revêtues par immersion.**

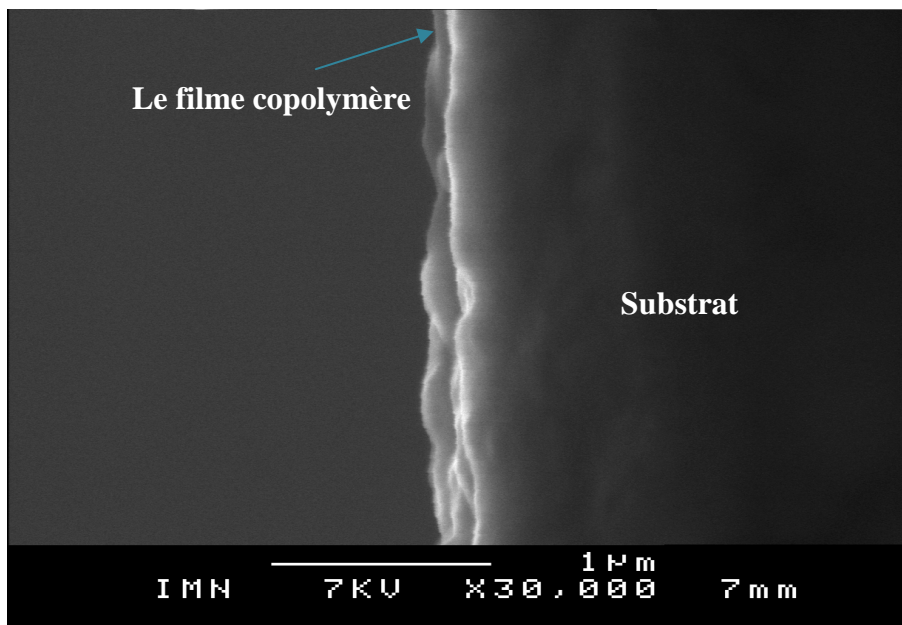
### **VI.1. Propriétés morphologiques**

La **figure (10)** montre une image MEB de film déposé en surface, la morphologie du film est uniforme, bien répartie et couvrant toute la surface, de telle morphologie permet une meilleure adhérence, favorable à la dissociation éventuelle de charges photo-générés [26].

De plus, les épaisseurs des couches minces sont mesurées par MEB en coupe transversale et les micrographies sont présentées sur la **figure (11)**. En ce qui concerne le profil des films, l'épaisseur estimée à partir de l'image MEB est 35 nm. Le film déposé était continu couvre tout le long du substrat et présenté une surface homogène peu rugueuse [27-29].



**Figure 10 :** Images MEB de la couche mince de polymère PP3NB.



**Figure 11 :** Images MEB transversales de la couche mince de polymère PP3NB.

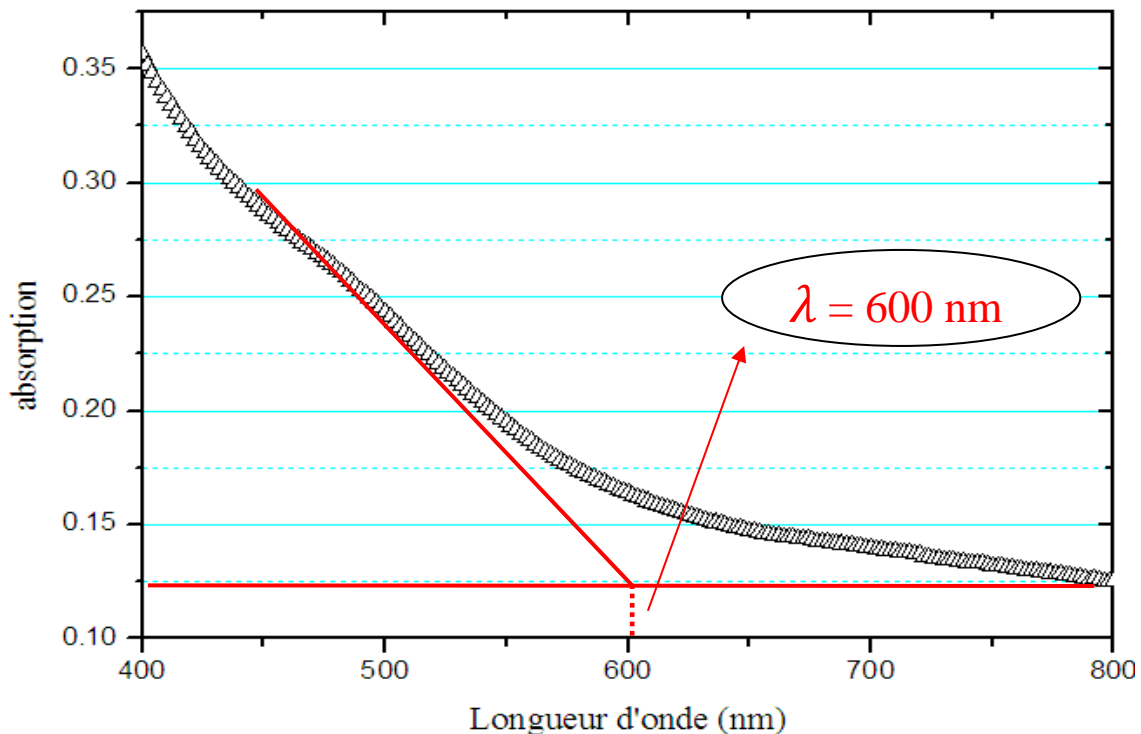
## VI.2. Propriétés optiques

La spectrophotométrie d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée aussi bien pour les couches minces que pour les substances organiques. Les mesures de densité optique (absorbance) effectuées à température ambiante sur nos échantillons, les spectromètres émettent un rayonnement électromagnétique qui traverse la couche mince étudié, et enregistrent le spectre d'absorption ou d'émission, qui permet de déterminer les longueurs d'onde et les intensités du rayonnement absorbé ou émis par le film. On observe dans la **figure 12** une bonne bande d'absorption dans le visible pour la couche mince PP3NB.

Pour pouvoir déterminer la valeur du gap optique des couches minces élaborées, nous devons d'abord prolonger la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de la longueur d'onde  $\lambda$  [30], La conversion entre la longueur d'onde d'un photon et son énergie est réalisée grâce à la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu = hc/\lambda.$$

La valeur de longueur d'onde de ce film est  $\lambda_{\text{bord}}=600$  nm et leur gap optique  $E_g=2.1$  eV.

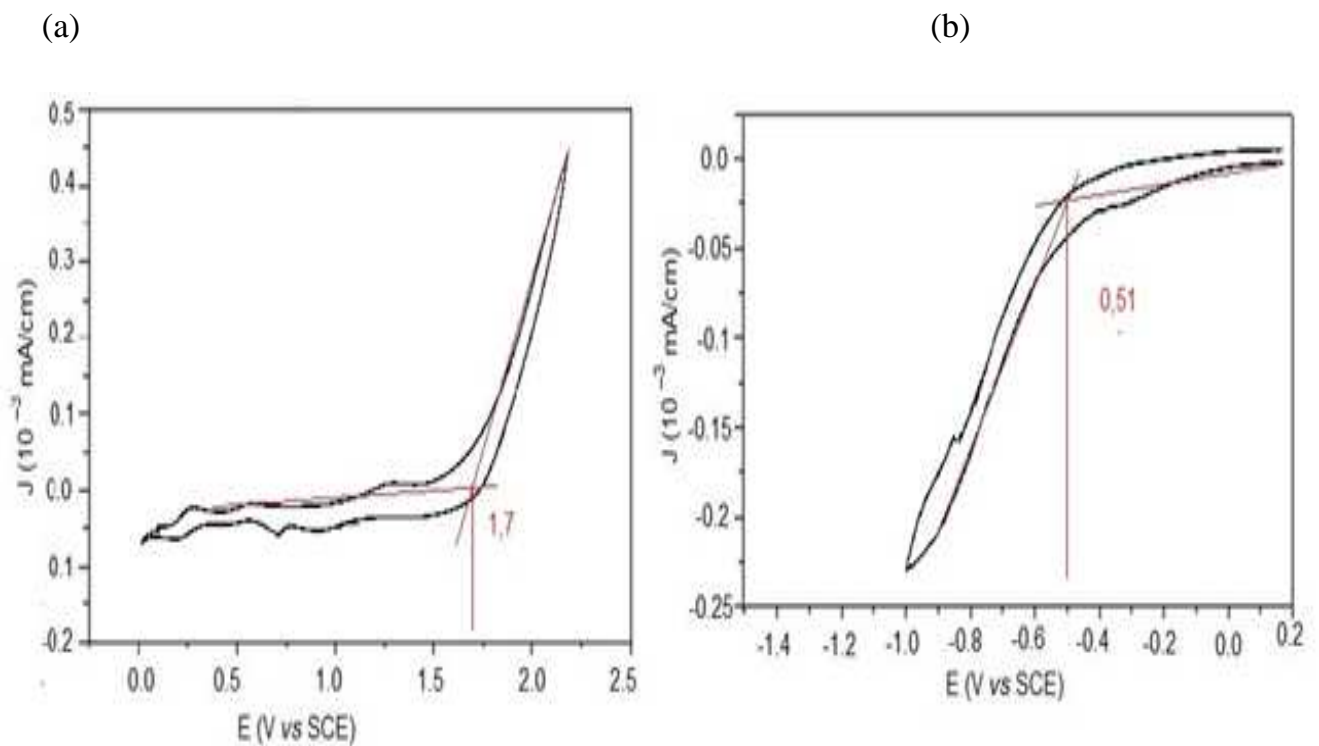


**Figure 12 :** Spectres d'absorbance optique de couche mince PP3NB.

### VI.3. Propriétés électrochimiques

Etant donné que les propriétés de génération et de transport de charges électriques dans les semi-conducteurs dépendent largement des positions des niveaux énergétiques des porteurs de charge dans ces matériaux, il était essentiel de déterminer avec précision le diagramme énergétique de nos matériaux synthésés. Les potentiels d'oxydation-réduction de nos copolymères synthésés ont été déterminés par voltamètre cyclique (VC). Ces valeurs ont servi à estimer l'énergie HOMO et LUMO de ce copolymère, à partir des courbes VC que nous illustrons dans la **figure 13**.

Une erreur expérimentale maximale de  $\pm 0,1$  eV fournit une précision considérable pour les mesures de niveaux d'énergie HOMO et LUMO, déterminées par cette technique.



**Figure 13 :** Voltamètre cyclique d'oxydation et de réduction respectivement de (a, b) PP3NB.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution d'électrolytes par (0,1 mole) de terpétate de tétrabutylammonium (TBAP), à température ambiante et sous azote, avec une vitesse de balayage de 100 mV / s.

Selon le modèle rapporté par C.J. Yang et al [31-34]. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO doivent être égaux à:  $E_{HOMO} = - (E_p + 4,4 \text{ eV})$ , et  $E_{LUMO} = - (E_n + 4,4 \text{ eV})$ ; où  $E_p$  et  $E_n$  sont les potentiels d'apparition par rapport au processus d'oxydation et de réduction du copolymère, respectivement.

L'écart d'énergie ( $E_g$ ) des copolymères est égal à la différence entre les potentiels  $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  peut être utilisé pour estimer la position potentielle du copolymère dans la cellule solaire organique. Dans notre cas les valeurs  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  sont respectivement ( 6.1 et 3.89 eV ) donc la bande interdite est environ 2.2 eV.



## VII. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié la copolymérisation du poly (2,5-diyl pyrrole 3-Nitrobenzylidène), le copolymère obtenu a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses : la spectroscopie infrarouge (IR), l'ultraviolet-vis (UV-vis), la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ) confirmant ainsi la structure du copolymère obtenu.

Le copolymère obtenu est soluble dans la plupart des solvants organiques tel que le toluène, le chloroforme, l'acétonitrile, l'acétone, . . . etc.

Sur la base des critères chimiques (rendement de polymérisation), nous pouvons proposer pour une bonne rentabilité de la polymérisation du PP3NB en solution, le protocole ci-dessous :

- ✓ Une quantité de catalyseur de 10 % par rapport à la masse du monomère de base (Pyrrole).
- ✓ Une durée de synthèse de 24 heures.
- ✓ Un rapport molaire [pyrrole]/ [3-Nitrobenzaldehyde] de 50/50.
- ✓ Une température de 18°C semble adéquate.
- ✓ Le solvant le plus approprié est l'acétonitrile.

La pureté des monomères ainsi que le séchage de la Maghnite sont des conditions à assurer pour réaliser une bonne synthèse.

Les couches minces à base du PP3NB ont été déposées par dip-coating, les mesures optiques UV-Vis ont montré une absorption dans une grande partie de la région visible pour les films minces de copolymères synthétisés avec une morphologie homogène couvrant tout le substrat et confirmé par une observation au MEB.

Les valeurs HOMO et LUMO ont été estimées par la voltamétrie cyclique à environ 6.1 et 3.89 eV respectivement. La bande interdite, déduite de ces mesures, est d'environ 2.2 eV, ce qui est en accord avec la valeur 2.1eV déduite des mesures d'absorption optique.

**Références bibliographiques**

- [1] Dongfeng. D, Weichao, Renqiang. Y, Weiguo. Z, Wendimagegn. M, W Ergang, Chemical Communications , 49(81): 9335-9337(2013).
- [2] Cattin. L, Dahou. F, Lare. Y, Morsli.M, Tricot. R, Houari. S, Mokrani. A, Jondo. K, Khelil. A, Napo. K, J.C. Bernede, J. Appl. Phys. 105-034507(2009).
- [3] Lee. J, Han. A, Yu. H, Shin. T.J, Yang. C, J. Oh, J, Am. Chem. Soc. 135 -9540-9547(2013).
- [4] Zhongtao. L, Yuan. Z, Holt. A L, PKosala. B, JWehner, AHamp. G, Bazan. G C, Thuc-Quyen. N, Morse. D E, New J. Chem. 35 -1327-1334(2011).
- [5] Ju. J, Yamagata. Y, Higuchi. T, Adv. Mater. 21-4343-4347(2009).
- [6] Koishikawa. Y, Miyazaki. H, Yahiro. M, Adachi. C, Thin Solid Films 31-527-532(2013).
- [7] Sirringhaus. H, Adv. Mater. 17-2411-2425(2005).
- [8] Baeg. K.J, Caironi. M, Y.-Y.Noh, Adv. Mater. 25-4210-4244 (2013).
- [9] Dongfeng. D, Pei. Z, Linrui. D, Xichang. B, Renqiang. Y, Z Weiguo, Journal of Materials Chemistry A, 4-8291-8297 (2016).
- [10] Yujing. C, Yeonju. P, N Isao, M J Young Mee, 25 -1-5 (2016).
- [11] Mouchaal. Y, Gherrass. H, Reguig. A B, Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Makha. M, Khelil. A, Bernede. J C , Eur. Phys. J. Appl. Phys. 69: 20203 -1-5 (2015).
- [12] Ohnishi. Y, Kita. R, Tsuchiya. K, SIwamori, Japanese Journal of Applied Physics 55 -04 (2016).
- [13] Laridjani. M, Pouget. JP , Scherr. E.M, MacDiarmid, A. G, Jozefowicz M.E, Epstein. A.J , Macromolecules , 25, 4106 (1992).
- [14] Liu. J, Wan.M.X, J. Mater .Chem .11, 404 (2001).
- [15] Morgan.P.W, Condensation Polymers: By Interfacial ,and Solution Methods , Wiley ,New York (1995).
- [16] Banels. C, Krenz.K ,Wachtel.A, J . Membrane Sci .32 : 291 (1987).
- [17] Chen.W.C , Jenekhe, S.A.; Macromolecules , 28:454 (1995).

- [18] Chen. W.C, Jenekhe SA . *Macromolecules* ,28: 465 (1995).
- [19] Kuramoto. N, Tomita. A, *Synth. Met.*88:147 (1997).
- [20] Cooper. P, Klavetter.F.L, Starnes. W. *Polym . Prepr, Am. Chem. Soc, Div .Polym. Chem* 38:117 (1997).
- [21] Ohshita.J, Kanaya.D, Ishikawa. M, Koike.T. Yamanaka, T.; *Macromolecules* 24:2106 (1991).
- [22] Breen, C,Zahoor, F.D, Madejovà, J,Komadel, P., *J. Phys. Chem* 101 5324 (1997).
- [23] Breen, C.; Madéjovà, J. ; *Appl. Cay Science* 10, 219 (1995).
- [24] Belmokhtar, A.; Yahiaoui, A.; Hachemaoui, A.; Benyoucef, A.; Sahli, N.; Belbachir, M.; *Isrn Physical Chemistry*,, 7,781879 (2012).
- [25] Zhang, Z,Wu, H, Yi, W,*Chem. Res. Chinese U.*, 21( 2) , 220-223, (2005).
- [26] Chen.Y, Park.Y, Noda.I, Jung. Y M, *Journal of Molecular Structure*1124-159-163(2016).
- [27] Nakashima. M, Murata. N, Suenaga. Y, Naito. H, Sasaki. T, Kunugi. Y, Ohshita. J,*Synthetic Metals*215-116-120 ( 2016).
- [28] Shudi. L, Kong. L, Dan. C, Shizhong. Y, Yanpei. L, KYanlei, Xuechun. L, Zhijie. W, Shengchun. Q, Zhanguo. W, *Journal of Power Sources* 300 -238-244 (2015).
- [29] Lee. J U , Jae W J, T Emrick, Russell. T P, Jo. W H, *Nanotechnology* 21 -10 (2010).
- [30] Toumi A, Khelil A, Bernède J, Mouchal Y, Djafri A, Toubal K, Hellal N, Cattin L, *Surface Review and Letters*, 22-1550025:1-8 (2015).
- [31] Mouchaal. Y, Gherrass. H, Reguig. A B, Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Makha. M, Khelil. A, Bernede. J C, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 69: 20203 -1-5 (2015).
- [32] Leeuw. D M, Simenon. M M J, Brown. AR, FEinerhand. R E, *Synth. Met.*87 -53, (1997).
- [33] Yang. C J, Jenekhe. S A, *Macromolecules* 28 -1180 (1995).
- [34] Agrawa. A K l, Jenekhe. S A, *Chem. Mater* 8-579 (1996).

## I. Introduction

De nos jours, l'utilisation des matériaux organiques spécifiques à faible gap en mélange avec le fullerène ( $C_{60}$ ) et le contrôle de leurs dépôts et interfaces ont permis des progrès considérables sur l'efficacité de photoconversion (PCE) des cellules solaires organiques. 13% de rendement a été atteint en optimisant leur configuration moléculaire [01]. Puisque le rendement dépend de la structure moléculaire du couple donneur-accepteur organique ainsi que de la structure nanométrique, de la morphologie de leurs dépôts. Un grand nombre de projets de recherche se concentrent sur l'ordre moléculaire pour un transport plus efficace, dans la zone entre les matériaux donneurs et accepteurs par structuration en hétérojonction en masse, ce qui améliore les chances de dissociation de l'exciton à la suite de l'irradiation par la lumière solaire. En outre, une attention particulière est souvent accordée au choix des techniques de dépôts flexibles et rentables, telles que le spin coating, le dip coating, le spray pyrolyse, l'héliogravure, l'impression à jet d'encre et la sérigraphie [02,03].

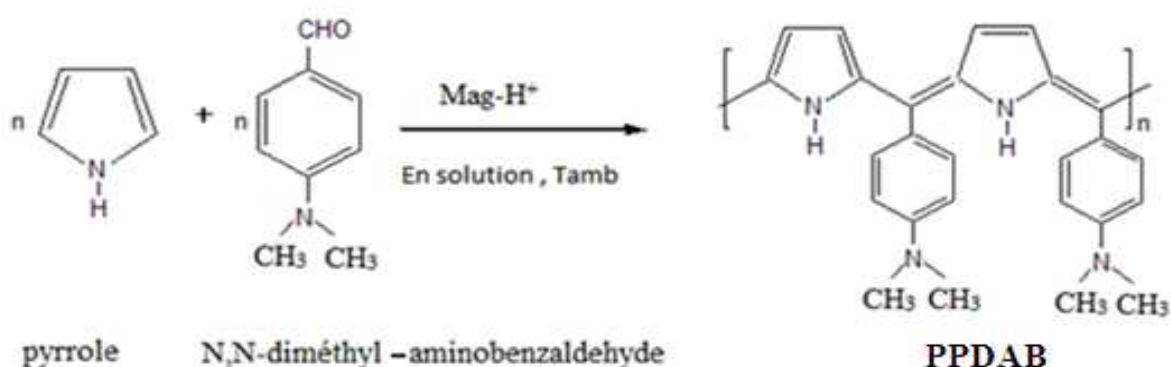
Ce chapitre se compose de deux parties : dans la première partie nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux conducteurs poly{(pyrrole-2,5-diyl)(p-diméthyl-aminobenzylidène)}, et leurs caractérisations par (RMN, IR, UV), ces copolymères solubles dans la plupart des solvants organiques. Ces polymères sont obtenus par polycondensation des hétérocycles aminés conjugués et des dérivés du benzaldéhyde dans le chloroforme en présence de la Maghnite échangée comme catalyseur naturel qui est le plus efficace, facilement récupérable, moins coûteux, d'une manutention et d'une conservation plus facile et moins polluant pour l'atmosphère [04].

Dans la deuxième partie, nous allons étudier des films déposés à partir de solutions dans le dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) préparé par trempage de substrat dans le polymère synthétisé le poly (pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthyl-aminobenzylidène) que nous avons appelé PPDAB.

## II. Synthèse du poly [(pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthyl-aminobenzylidène)]

### II.1. Description des expériences

En utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur, le N,N-diméthyl-amino benzaldehyde et le pyrrole comme monomère, nous avons préparé le PPDAB par une polycondensation, en solution (CHCl<sub>3</sub>) à température ambiante, selon les schémas réactionnelles suivants :



**Shéma 01** : la réaction de polymérisation de PPDAB.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le (**Tableau 01**) :

**Tableau (01)** : Conditions expérimentales de la copolymérisation du N,N-diméthyl-aminobenzaldehyde avec le pyrrole catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> en solution[05].

Expérience	Quantité du catalyseur Mag-H <sup>+</sup> (%)	Temps (h)	Température (°C)	Rapport molaire Py/DAB	Solvant	Rendement %
PPDAB	7	24	Ambiante 20	50/50	CHCl <sub>3</sub>	74.08

- La polymérisation en solution est réalisée en 24 heures et présente le plus haut rendement (74.08%).

## II.2. Mode opératoire

La synthèse du poly [(pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthyl-aminobenzylidène)] a été faite en solution et selon les étapes suivantes :

Dans un ballon de 100 ml contient un volume de chloroforme on mélange une quantité identique de pyrrole et de N,N-diméthyl-aminobenzaldehyde, puis on ajoute une quantité d'argile (Mag-H<sup>+</sup>), le mélange est immergé dans un bain glacé et laissé sous agitation pendant 24 heures[05]. A la fin de la réaction, le mélange est filtré afin d'éliminer la Maghnite-H<sup>+</sup>, la solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Remarque : Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noire.

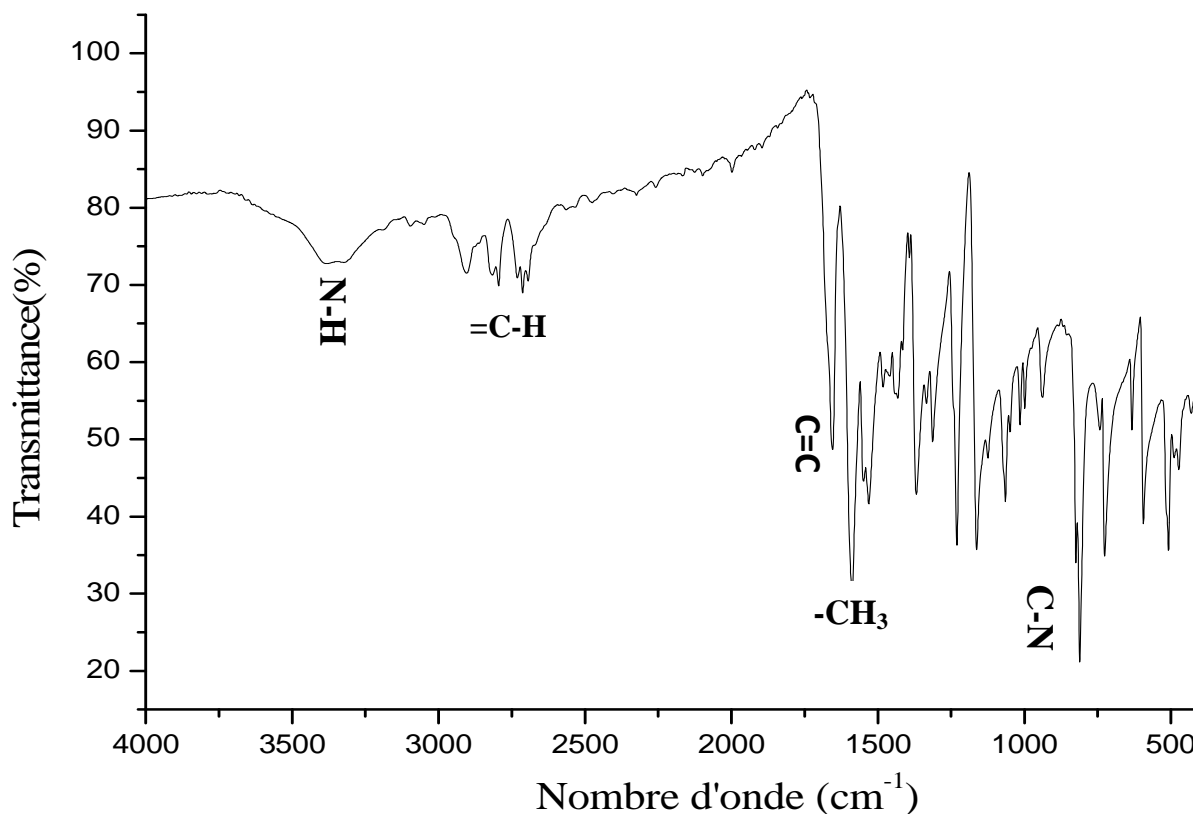
### III. Caractérisation des produits

Les produits obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV, RMN  $^1\text{H}$  et RMN- $^{13}\text{C}$ .

#### III.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR obtenu du PPDAB préparé à 7% de la Maghnite (**Figure 01**), à température ambiante montre l'existence de :

- 1 - Une bande de forte intensité à  $1589,25\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond aux groupes méthyle.
- 2 - Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C du polymère située à  $1657.15\text{ cm}^{-1}$ .
- 3 - Deux bandes situées entre  $(2694.54 - 2817,31)\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration de valence de la liaison C-H aromatique.
- 4 - Une bande située à  $3300\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison N-H du pyrrole.
- 5 - Une bande située à  $1065.39\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-H du pyrrole.
- 6 - Une bande moins intense à  $1159.29\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N du pyrrole.
- 7 - Une bande très intense à  $809.30\text{ cm}^{-1}$  vibrations de déformation de la liaison C-N du groupe N, N-diméthyl-aminobenzalidène.
- 8- Une bande intense à  $740.47\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-H de déformation du cycle benzénique.



**Figure 01** : Spectre IR du PPDAB.

### III.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

➤ L'analyse par (UV) du pyrrole dans  $\text{CHCl}_3$  montre :

L'apparition d'une seule bande à  $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$  correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  du hétérocycle.

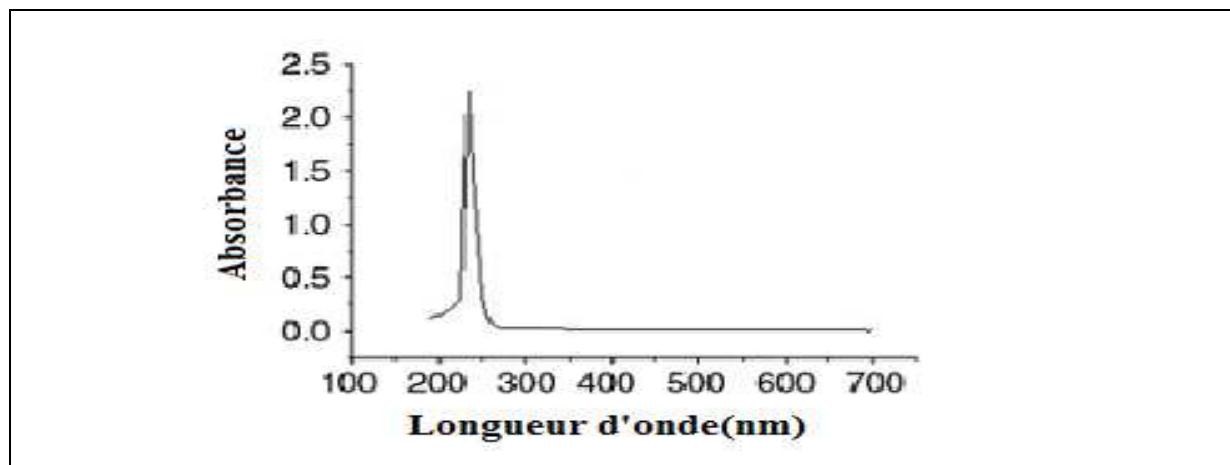
➤ L'analyse par (UV) du N,N-diméthyl-aminobenzaldehyde montre:

L'apparition des deux bandes d'absorptions :

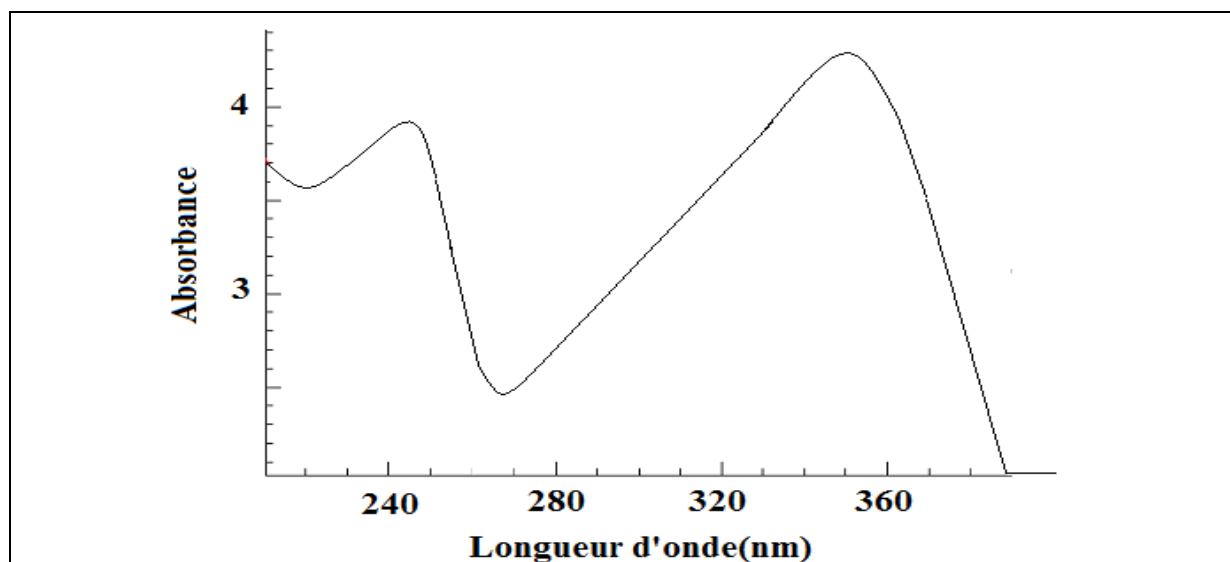
- Une première bande située à 245 nm correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  du chromophore C=C phényle.

- Une deuxième bande située à 350 nm correspond à la transition  $n\text{-}\pi^*$  du C=O





**Figure 02:** Spectre d'absorption en UV du pyrrole [9].

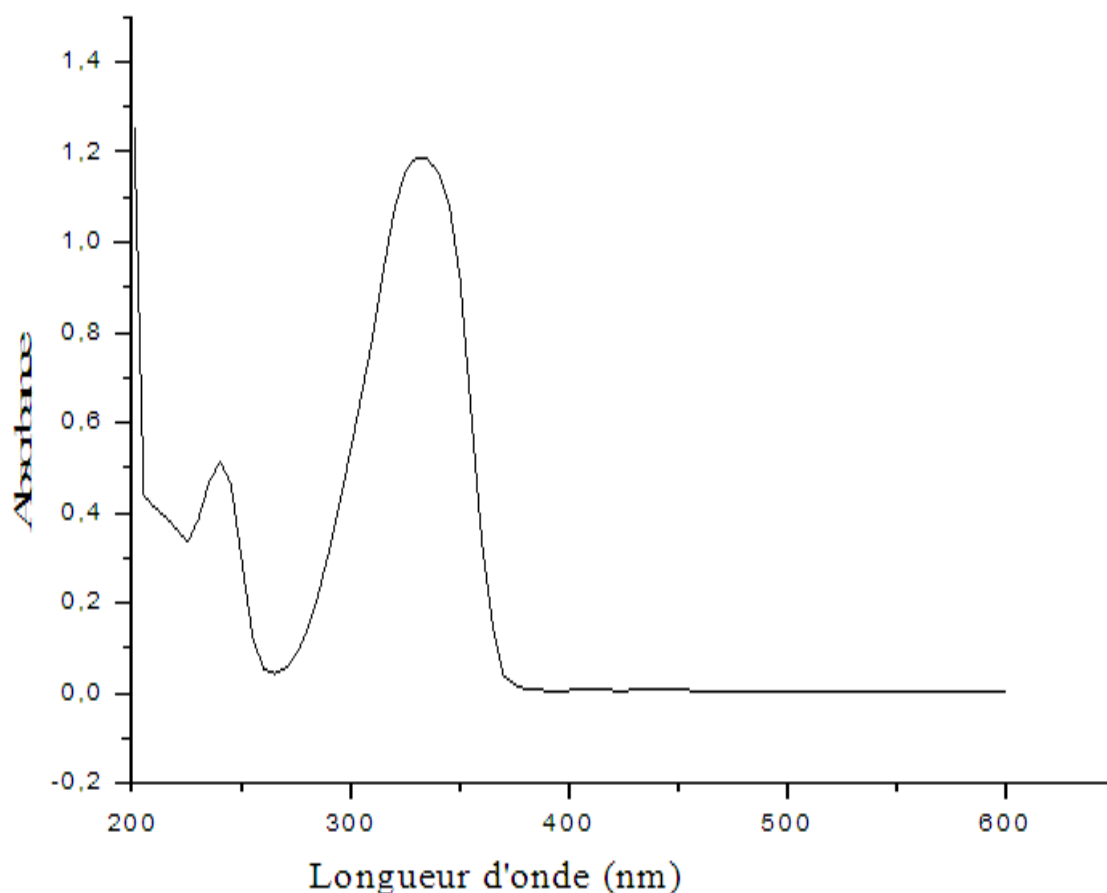


**Figure 03:** Spectre d'absorption en UV du N,N-diméthyl-aminobenzaldehyde [10].

Le spectre d'absorption UV du poly (pyrrole-2,5-diyl p-diméthyl-aminobenzylidène) dans  $\text{CHCl}_3$  (**Figure 04**) montre l'apparition des deux bandes d'absorptions suivantes:

- Une bande située à 240 nm correspond à la transition  $\pi-\pi^*$  de aromatique hétérocyclique et phénylique.

- Une deuxième bande située à 330 nm correspond à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  de la conjugaison.



**Figure 04:** Spectre UV du poly [(pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthyl-aminobenzylidène)].

### III.3. Analyse par RMN- $^1\text{H}$

Le produit obtenu ont été caractérisés par RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz) dans le  $\text{CDCl}_3$ .

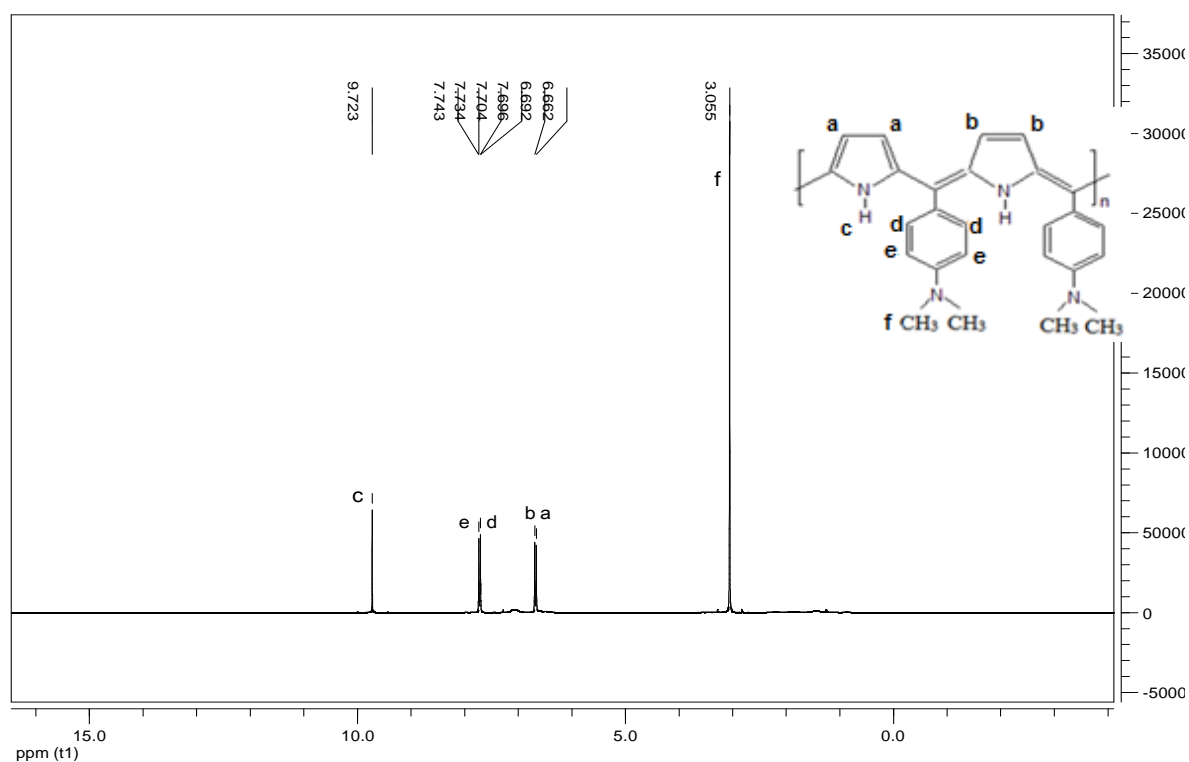
Le spectre RMN- $^1\text{H}$  de ce polymère (**Figure 05**) montre les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 6.662$  ppm correspond au proton  $-\text{CH}(\text{a})$  du pyrrole présent dans le polymère.

- $\delta = 6.692$  ppm correspond au proton  $-\text{CH}(\text{b})$  du pyrrole présent dans le polymère.
- $\delta = 9.723$  ppm correspond au proton  $\text{NH}(\text{c})$  du pyrrole présent dans le polymère.

Pour le groupement  $\text{N,N}$ -diméthyl-aminobenzène, nous constatons les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 7.696$  ppm correspond au proton  $-\text{CH}(\text{d})$
- $\delta = 7.734$  ppm correspond au proton  $-\text{CH}(\text{e})$
- $\delta = 3.055$  ppm correspond au proton  $-\text{CH}_3(\text{f})$

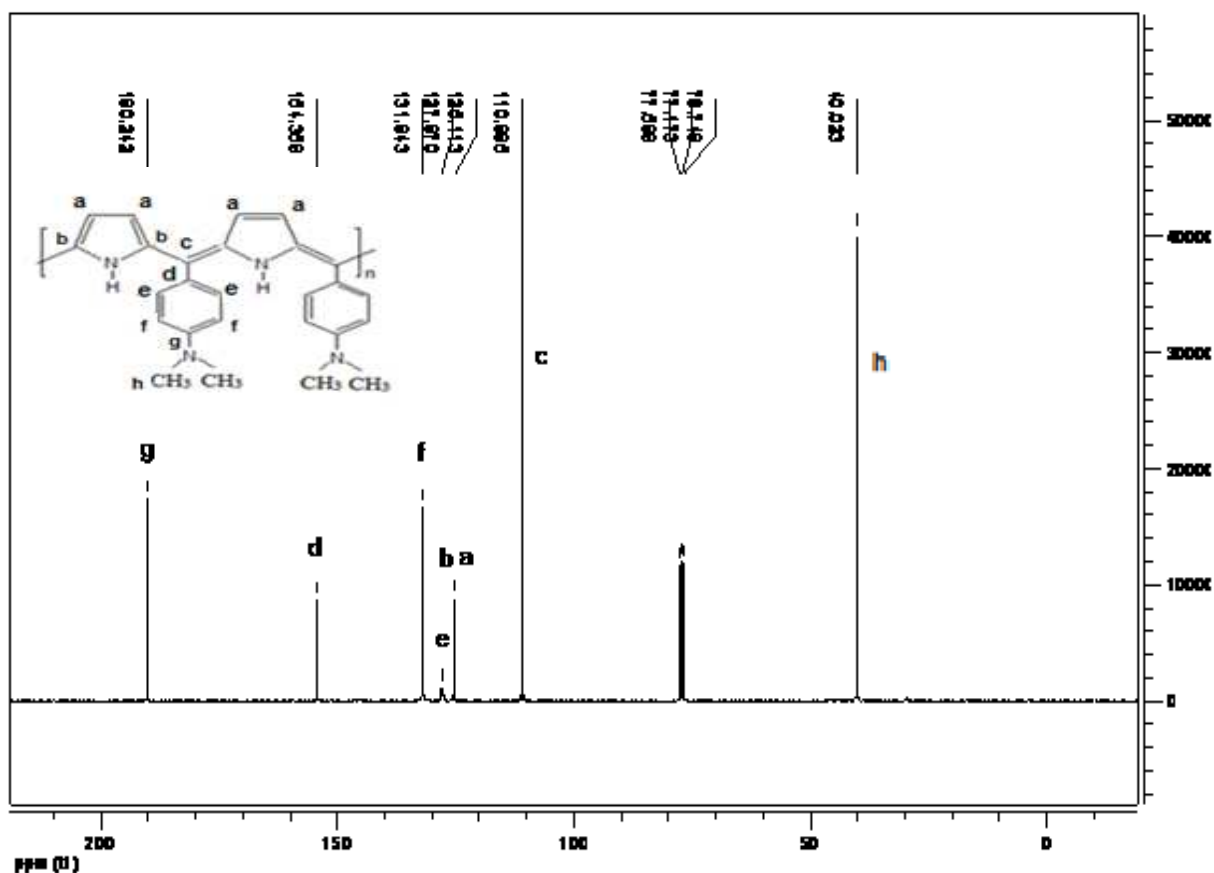


**Figure 05:** Spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  du PPDAB.

### III.4. Analyse par RMN-<sup>13</sup>C :

Le spectre RMN-<sup>13</sup>C de ce polymère (**Figure 06**) montre les déplacements chimiques suivants :

- Un pic à 40.023 ppm, qui correspond à C<sub>h</sub>.
- Un pic à 110.995 ppm : correspond aux groupements  $-C=C$  (c) de la nouvelle liaison carbone-carbone.
- Un pic à 125.113 ppm, qui correspond à C<sub>a</sub> et C<sub>b</sub>.
- Un pic à 127.970 ppm, qui correspond à C<sub>e</sub>.
- Un pic à 131.943 ppm, qui correspond à C<sub>f</sub>.
- Un pic à 154.358 ppm, qui correspond à C<sub>d</sub>.
- Un pic à 190.242 ppm, qui correspond à C<sub>g</sub>.
- Un pic à 76.748 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé CDCl<sub>3</sub>.



**Figure 06:** Spectre RMN<sup>13</sup>C du poly [(pyrrole-2,5-diyl) (p-diméthylaminobenzylidène)].

## IV. Élaborations des couches minces :

### IV.1. Nettoyage et préparation des substrats :

Le choix et la préparation des substrats comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent, le dépôt par la technique du dip-coating se rapporte au dépôt des films sur des substrats solides. Le choix de ces substrats est généralement conditionné par les techniques de caractérisation désirées, en effet pour éviter de fausser les mesures électriques et optiques des couches minces déposées, l'utilisation des substrats de verre est le choix le plus approprié. Dans ce travail nous avons opté pour l'utilisation de plaquettes de verre commercial, on a découpé des échantillons de forme rectangle de dimension  $2,5 \times 2 \text{ cm}^2$  et nettoyées avant leur utilisation avec les étapes suivantes : la première étape consiste à éliminer les différentes poussières présentes à la surface des plaquettes en les lavant avec un détergent et les rincer à l'eau distillée, la seconde étape consiste à les nettoyer dans un bain d'acétone pour une durée de 15 minutes, afin d'enlever les résidus gras (empreintes) présents à la surface des plaquettes, suivie d'un rinçage à l'eau distillée, en fin, les plaquettes sont introduites dans l'alcool (méthanol) pendant 10 minutes. Avant de terminer, le séchage se fait aussitôt à l'étuve ( $\approx 105^\circ\text{C}$ ) dans le but d'éliminer les traces d'humidité.

### IV.2. Fabrication de films minces par dip-coating

La préparation de la solution à une concentration de 0.2 mol/L dans le ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) est destinée à la réalisation des couches minces de PPDAB par le procédé du trempage-retrait (dip-coating) sur des substrats de verre. Nous avons utilisé un agitateur magnétique pour une durée de 15 min sous une température ambiante, la solution obtenue est homogène.

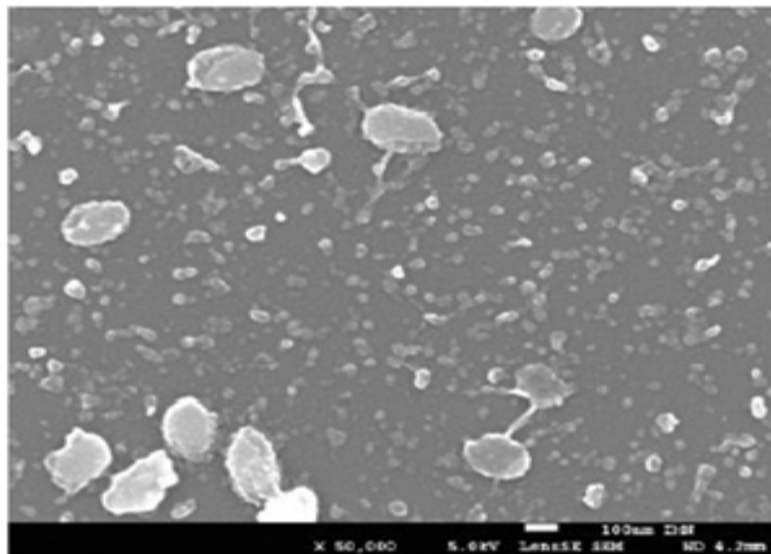
Le dépôt a été effectué sur deux substrats enduits dos à dos afin d'éviter le dépôt sur les faces arrière des substrats, le procédé de revêtement par immersion a été effectué pendant 25 cycles avec une vitesse d'arrachement de 0,5 mm / s. Après, le dépôt est suivi par un séchage à  $80^\circ\text{C}$  pour une durée de 1 heures pour recuits le film sur le substrat.

## V. Caractérisation des copolymères et de leurs couches minces revêtues par immersion.

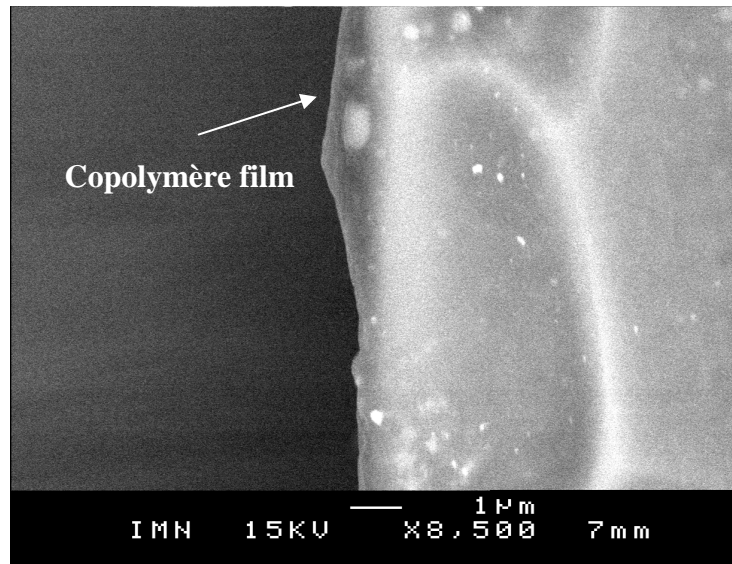
### V.1. Propriétés morphologiques

Les micrographies MEB en surface des couches obtenues présentées aux (**figures 07**), la surface de la couche montre des ségrégations non régulières d'apparence incohérente des grains. On observe alors que la surface de PPDAB est rugueuse, bien répartie et couvrant toute la surface avec une forme granulaire [**06**]. Les structures des polymères rugueuses sont favorables à la réalisation d'une structure interpénétrée dans la couche active des cellules solaires organiques [**07,08**].

Sur les images MEB en coupe du film PPDAB (**figure 08**) l'épaisseur estimée est de 40 nm. Les films déposés étaient continus le long des substrats et présentaient une rugosité de surface.



**Figure 07** : Images MEB de la couche mince de polymère PPDAB.

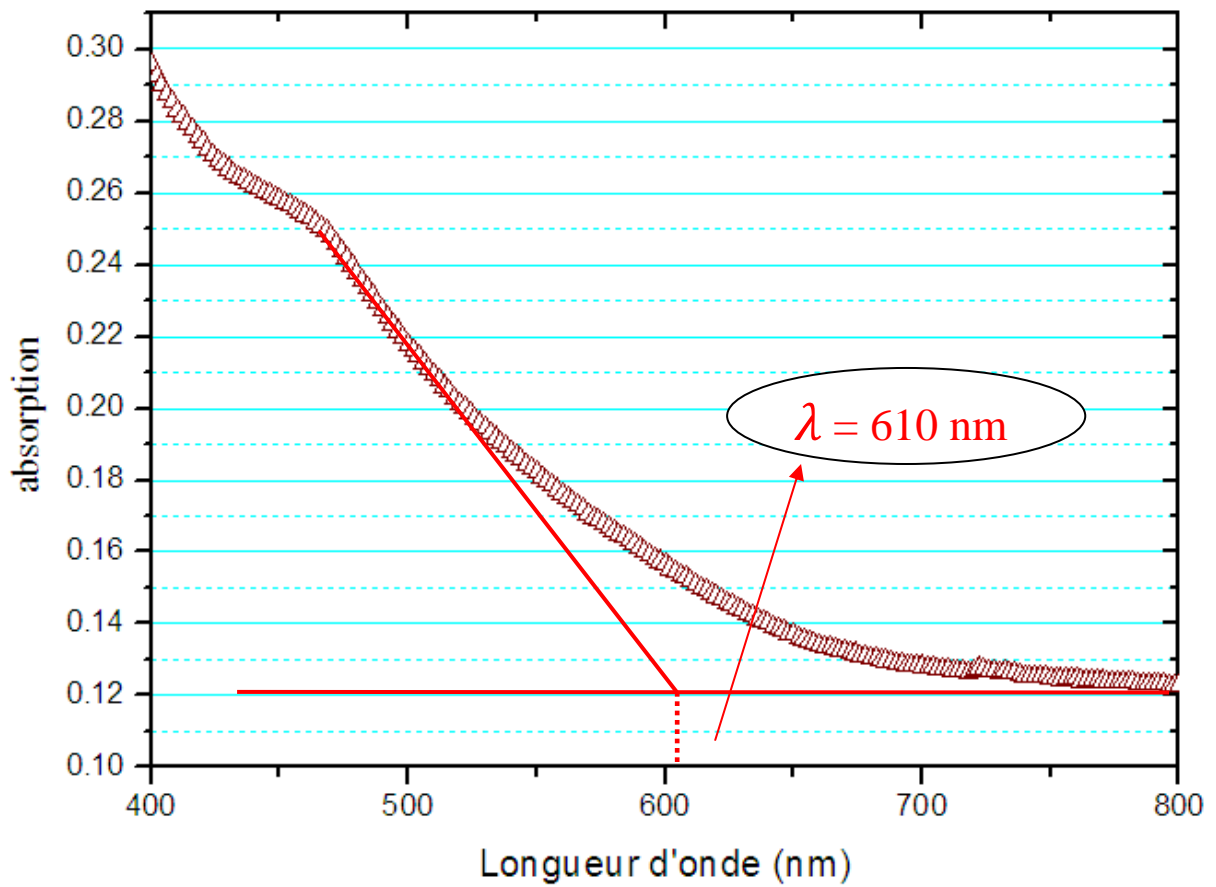


**Figure 08** : Images MEB transversales de la couche mince de polymère PPDAB.

## V.2. Propriétés optiques

La spectrophotométrie (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre de transmission du rayonnement par la couche mince dans le domaine de l'ultraviolet et visible [09]. Ainsi, les transitions d'excitation possibles de l'état fondamental à un état excité seront observées sur le spectre [10], nous remarquons de cette courbe (**figure 09**) que le PPDAB possède une bonne bande d'absorption dans le visible jusqu'à 700 nm.

En ce qui concerne les données d'absorption, nous avons calculé la bande interdite d'énergie ( $E_g$ ) par l'extrapolation de la partie linéaire décroissante de la courbe d'absorption [11,12], elle donne dans notre cas :  $\lambda_{\text{bord}}=610$  nm, Cette valeur correspond au gap optique du matériau :  $E_g=2.03$  eV.



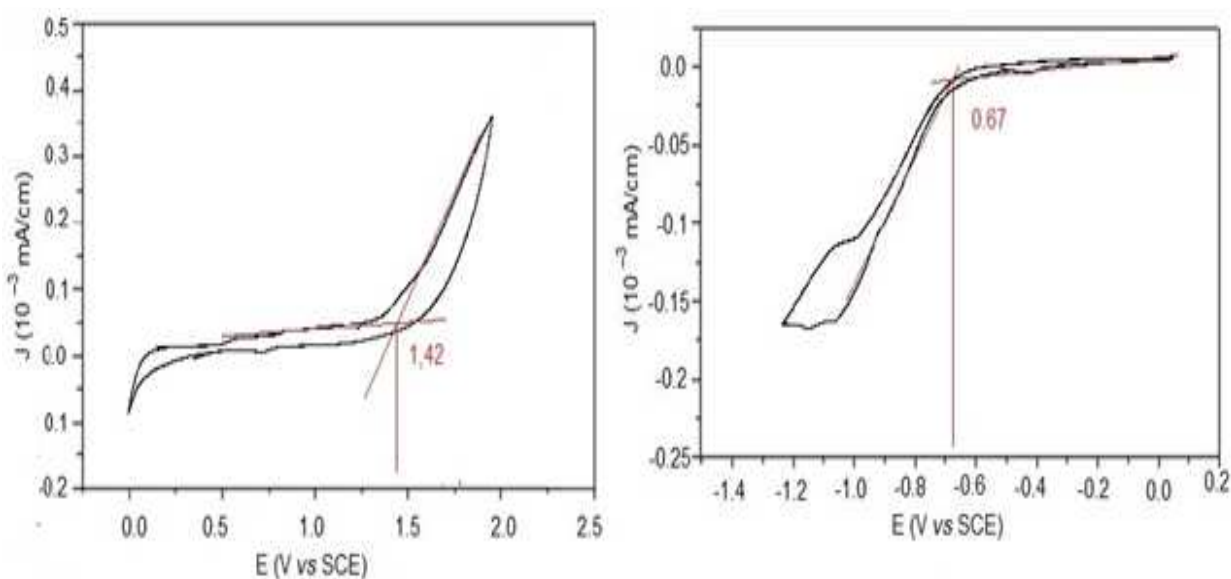
**Figure 09 :** Spectres d'absorbance optique de couche mince PPDAB.



### V.3. Propriétés électrochimiques

Les études électrochimiques ont utilisé principalement la technique du voltamètre cyclique (CV : cyclic voltammetry). Cette technique permet d'étudier les différents processus d'oxydation et/ou de réduction d'espèces en solution[13-15], on peut déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction qui peuvent être convertis en énergie des orbitales HOMO et LUMO des molécules. Le potentiel de réduction correspond au potentiel nécessaire pour ajouter un électron à la molécule, cette énergie se rapproche de l'affinité électronique et par conséquent du niveau de la LUMO. Au contraire, le potentiel d'oxydation est le potentiel nécessaire pour arracher un électron à la molécule, qui est proche de l'énergie d'ionisation et informe donc sur le niveau de la HOMO [16-18],

Selon les valeurs  $E_{ox}$  et  $E_{red}$  mesurées (mesure typique de la **figure 10**), les niveaux d'énergie HOMO et LUMO de PPDAB calculés avaient comme valeurs (5,82 et 3,73eV), la bande interdite calculé est environ 2.09 eV.



**Figure 10 :** Voltamétrie cyclique d'oxydation et de réduction respectivement de PPDAB dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## VI. Conclusions

La copolymérisation du poly (pyrrole-2,5-diyl p-diméthyl-aminobenzylidène) a été synthétisée par polycondensation du Pyrrole avec p-diméthyl-aminobenzylidène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>.

L'étude de ces polymérisations a abouti aux conclusions suivantes :

- La polymérisation est possible en solution, par catalyse hétérogène.
- La polymérisation en solution est réalisée à température ambiante avec le rapport molaire de 50/50.
- Les méthodes d'analyses utilisées : IR, UV-visible, RMN<sup>1</sup>H, et RMN-<sup>13</sup>C confirment la structure du copolymère obtenu.
- Le copolymère obtenu est soluble dans la plupart des solvants organiques tel que le toluène, le chloroforme, le dichlorométhane, l'acétonitrile, l'acétone,..... etc.

Le copolymère a été déposé en couches minces par Dip-Coating caractérisées par différentes techniques. Nous avons calculé les valeurs HOMO et LUMO par voltamétrie cyclique. La bande interdite déduite de ces mesures est d'environ 2.09 eV, ce qui est en accord avec la valeur du gap optique (2.03eV).

Les mesures optiques Uv-Vis ont montré une absorption dans une grande partie de la région visible pour les films minces du copolymère synthétisé et aussi continus le long des substrats et présentaient une rugosité de surface avec une forme granulaire, confirmé par une observation au MEB.

**Références bibliographiques**

- [01] Wenchao. Z, Sunsun. L , Huifeng. Y, Shaoqing. Z, Yun. Z, Bei. Y, Jianhui. H, J. Am. Chem. Soc. 1397148–7151, (2017).
- [02] Dongfeng. D, Jinxiang. C, Pei. Z, Linrui. D, Xichang. B, Renqiang. Y , Junwu. C, Weiguo. Z, polymer104 130-137, (2016).
- [03] Matthew. W, Ru. L i, Murad. J Y, Gavin. C, Solar RRL 1 3-4, (2017).
- [04] Belbachir M., Bensaoula A, Composition and Méthode for Catalysis using Bentonite, US Patent 7,094,823 B2. (2006).
- [05] Gherras. H, Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Belbachir. M , Synthetic Metals 162, 1750-1755, (2012).
- [06] Kannan. B, Pandeewari. R, Jeyaprakash. B.G, Ceram. Int. 40 (4) 5817 (2014).
- [07] Balaji. M,J. Chandrasekaran, Mater. Sci. Semicond. Process. 43, 104 (2016).
- [08] Verheijen. M, Wu M, Giddings D, Prosa T, in The 16th Euroepan Microscopy Congress 2. 888-889 (2016).
- [09] Valdes. M, Modibedi. M, Mathe. M, Hillie. T, Vazquez. M, Electrochimica Acta 128 (393-399) (2014).
- [10] Lee. S.G, Kim. J, Woo. H. S, Jo. Y, Inamdar. A.I, Pawar. S.M, Kim. H.S, Jung. W, Im. H.S, Current Applied Physics 14 (254-258) (2014).
- [11] Lin. Y, Ikeda. S, Septina. W, Kawasaki. Y, Harada. T, Matsumura. M, Solar Energy Materials and Solar Cells 120, 218-225 (2014).
- [12] Amro, K.; Thakur, A. K., Rault-Berthelot, J, Poriel, C., Hirsch, L, Douglas, W. E.; Clément, S, Gerbier, P. New J. Chem, 37 (2), 464–473.(2013).
- [13] Zhang, Z, Wang, J. J. Mater. Chem. 22.10. 4178 (2012).
- [14] Choi. D. W, Park. J. S, Surf Coatings Techno, vol. 259, pp. 238–243, (2014).
- [15] Park. J, Jung K, Lee A, Int. J. Photoenergy, 4. 10. 1155 (2012).

- [16] Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie* 54 (4), 1176–1180. (2015).
- [17] Peltier, J-D, Hirsch, L, Leclerc. thèse Chimie Molécules et Matériaux, Université de Rennes 1. (2017).
- [18] Romain, M, Quinton, C, Tondelier, D, Geffroy, B, Jeannin, O, Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C*, 4 (8), 1692–1703 (2016).

## I. Introduction

La majorité des polymères semi-conducteurs sont infusibles et insolubles dans la plupart des solvants rendant leur mise en œuvre très difficile. Pourtant, certains polymères sont partiellement solubles dans des solvants organiques.

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, [1-3] la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel[4]. Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine [5], le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

Les polymères et les copolymères à base de pyrrole et de nitrobenzylidène ont été étudiés et rapportés le plus fréquemment en raison de leur performance par rapport aux autres membres de la famille des conducteurs organiques [6-7]. Les polymères donneurs à base de pyrrole organique et de nitrobenzylidène sont principalement étudiés pour la fabrication des cellules solaires organiques (OSC) et des diodes électroluminescentes organiques (OLED) grâce à la facilité de formation de leur couches minces et à leurs excellentes propriétés de génération de charges électriques et optiques [8,9].

Ce chapitre se compose de deux parties, dans la première partie nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux conducteurs dérivés du poly {(2,5-diyl pyrrole 2,4- dinitrobenzylidène)} et leurs caractérisations par (RMN, IR, UV), ce copolymère solubles dans la plupart des solvants organiques sont obtenus par polycondensation des hétérocycles aminés conjugués et de dérivés du benzaldéhyde dans le chloroforme en présence de la Maghnite échangée comme catalyseur naturel, plus efficace, facilement récupérable, moins couteux, d'une manutention et d'une conservation plus facile et moins polluant pour l'atmosphère [10].

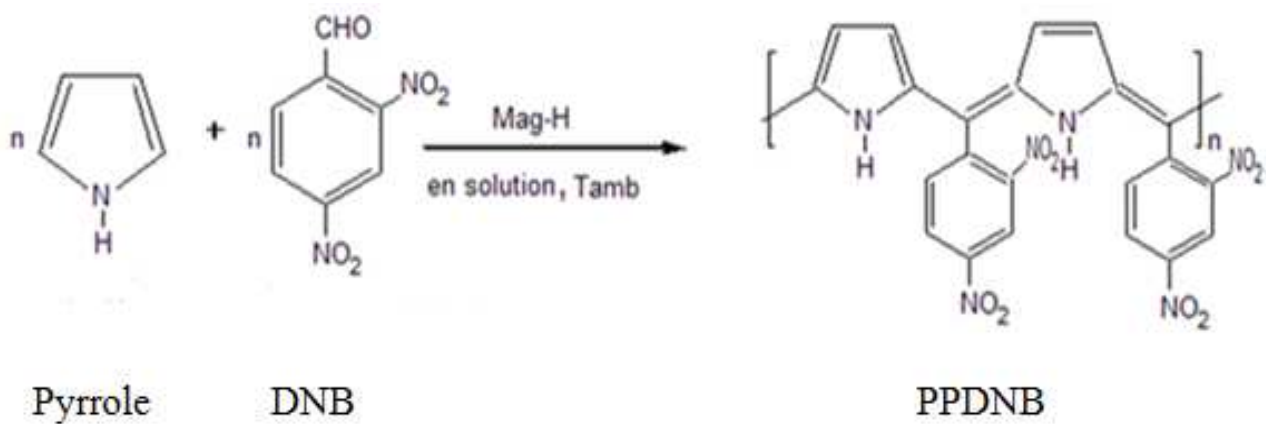
Dans la deuxième partie nous avons étudié des films déposés à partir de solutions dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) préparé par trempage de substrat de revêtement. Pour le

polymère synthétisé le poly (2,5-diylpyrrole 2,4-diitrobenzylidène) que nous avons appelé PPDNB.

## II. Synthèse du poly (2,5–diyl pyrrole 2,4-dinitro-benzylidène)

### II.1.Description de l'expérience

En utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur et le 2,4-dinitrobenzaldehyde et le pyrrole comme monomères, nous avons synthétisé le poly (2,5- diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène) par une polycondensation en solution dans le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) à température ambiante, selon la réaction suivante :



**Schéma 01:** La réaction de polymérisation de PPDNB.

La polymérisation en solution réalisée, présente un rendement (R = 73,11%) sous des conditions expérimentales résumées dans le (**Tableau 01**)

**Tableau (01)**: Conditions expérimentales de la polymérisation du 2,4-dinitrobenzaldéhyde avec le pyrrole catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> en solution[11].

Expérience	Quantité du catalyseur Mag-H <sup>+</sup> (%)	Temps (h)	Température (°C)	Rapport molaire Py/DNB	Solvant	Rendement %
PPDNB	10	24	Ambiante 20	50/50	CHCl <sub>3</sub>	73.11

## II.2.Mode opératoire

La synthèse du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène) a été réalisée en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité identique des deux monomères; pyrrole et 2,4-dinitrobenzaldehyde, une quantité de Maghnite activée est ajouté au mélange, le tout est immergé dans un bain glacé et laissé sous agitation pendant 24 heures [11]. A la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la Maghnite-H<sup>+</sup>, la solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Le polymère obtenu est sous forme des poudres noires.

### III. Caractérisation des produits

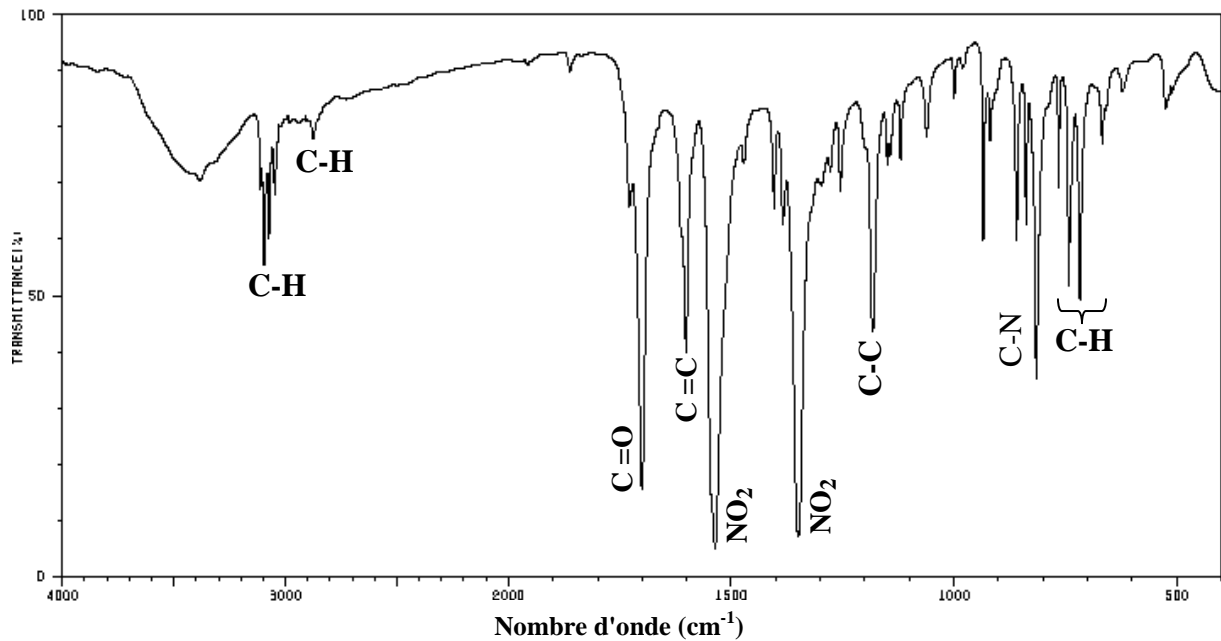
Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (IR), ultraviolet-visible (UV-vis), résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ).

#### III.1. Analyse par spectroscopie IR

1) Le spectre IR du 2,4-dinitrobenzaldehyde (**Figure 01**), montre l'existence de :

- 1 - Deux bandes très intenses correspondant aux élongations asymétrique ( $1537\text{ cm}^{-1}$ ) et symétrique ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) du groupement  $\text{NO}_2$ .
- 2 - Une bande intense à  $816\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-N.
- 3 - Une bande de forte intensité à  $1699\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la fonction aldéhyde (C=O), c'est la bande la plus intense et la plus nette du spectre IR.
- 4 - Une bande à  $2877\text{ cm}^{-1}$  des vibrations de valence de la liaison C-H de la fonction aldéhyde.
- 5 - Deux bandes à ( $718\text{ cm}^{-1}$  et  $743\text{ cm}^{-1}$ ) vibrations de déformation de la liaison C - H du cycle benzénique.
- 6 - Une bande à  $3111\text{ cm}^{-1}$  vibration de valence de la liaison C - H aromatique.
- 7 - Une bande à  $1183\text{ cm}^{-1}$  vibration de valence de la liaison C-C aromatique.
- 8 - Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C aromatique située à  $1601\text{ cm}^{-1}$ .

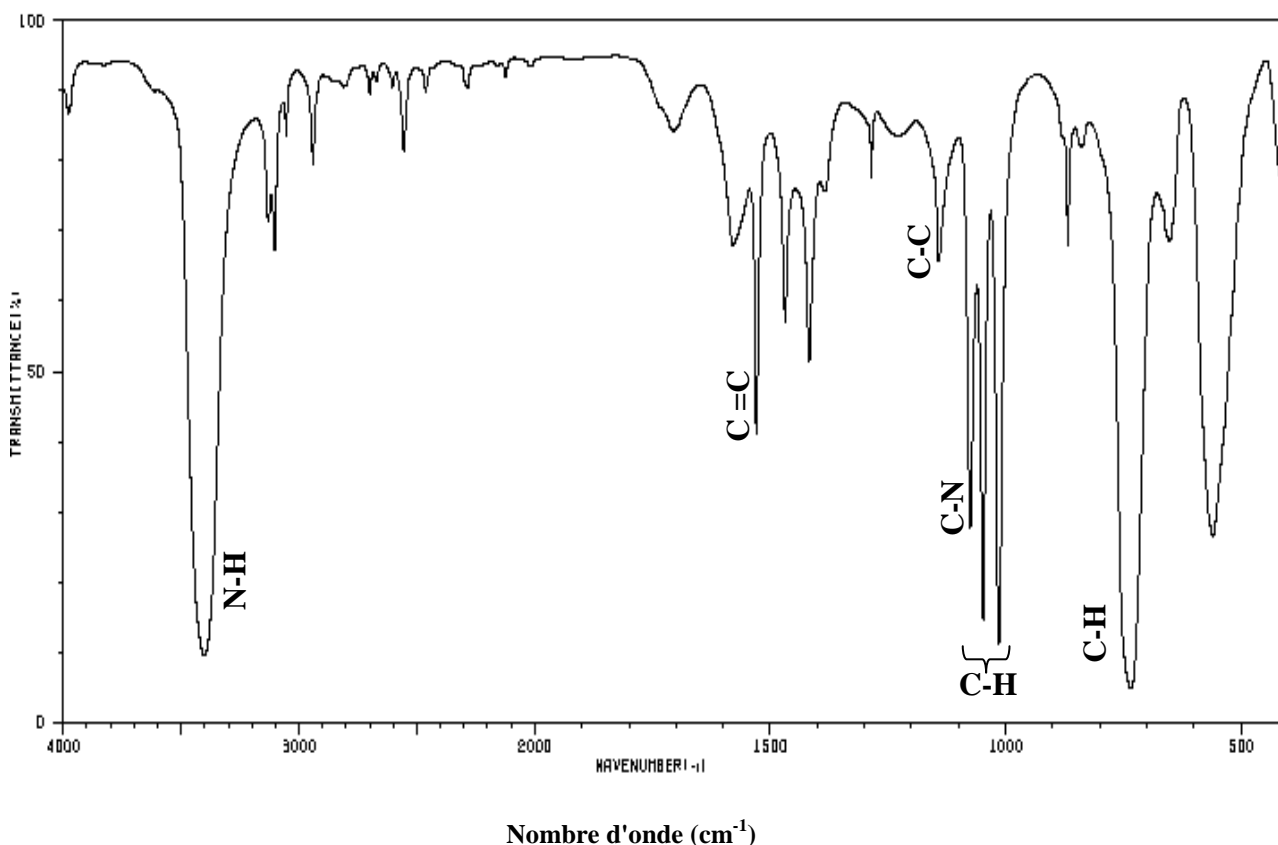




**Figure 01** : Spectre IR du 2,4-dinitrobenzaldehyde dans le KBr.

2) Le spectre IR du pyrrole (**Figure 02**), montre l'existence de :

- 1- Une bande intense à  $3401\text{ cm}^{-1}$  de la liaison N-H.
- 2 -Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C située à  $1530\text{ cm}^{-1}$
- 3 -Une bande à  $1143\text{ cm}^{-1}$  vibration de valence de la liaison C-N.
- 4 - Une bande moins intense à  $1076\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-C.
- 5 - Deux bandes intenses à ( $1015\text{ cm}^{-1}$  et  $1048\text{ cm}^{-1}$ ) vibration de valence des liaisons C - H.
- 6 - Une bande intense à  $735\text{ cm}^{-1}$  vibrations de déformation de la liaison C - H.



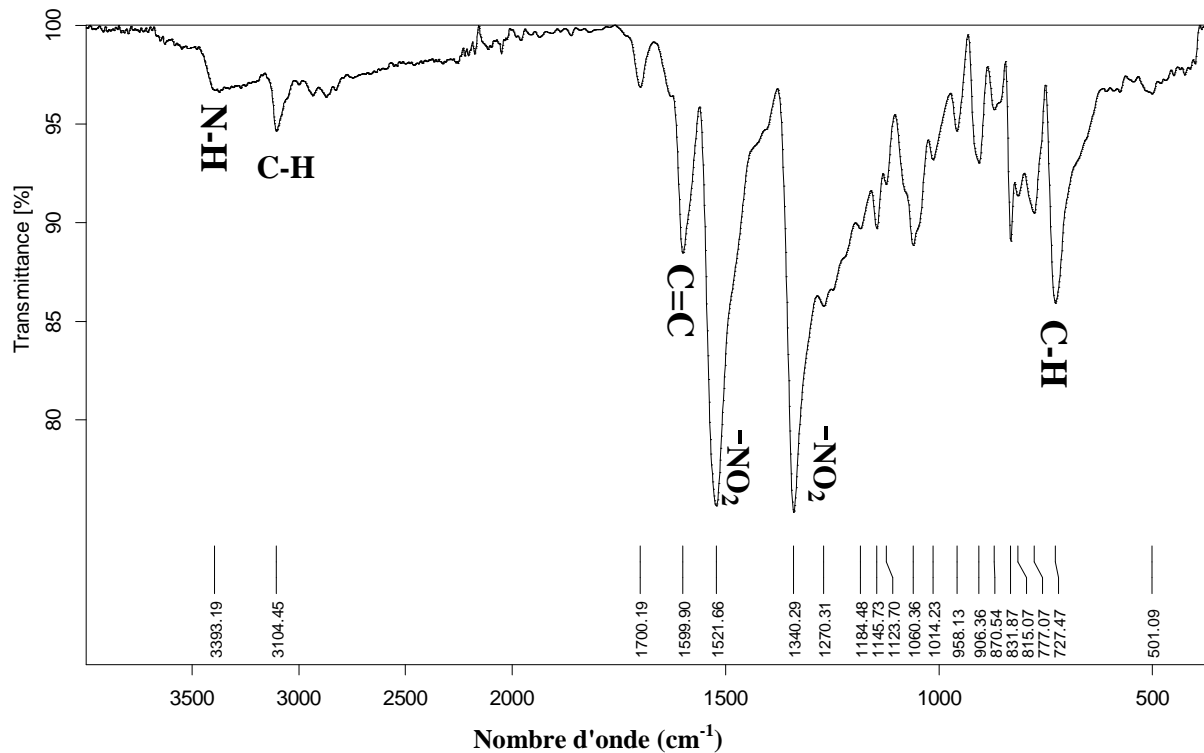
**Figure 02** : Spectre IR du pyrrole dans le KBr.

Le spectre IR obtenu du PPDNB préparé à 10% de la Maghnite (**Figure 03**), à température ambiante montre l'existence de :

- 1 - Deux bandes très intenses correspondant aux elongations asymétrique ( $1521.6 \text{ cm}^{-1}$ ) et symétrique ( $1340.29 \text{ cm}^{-1}$ ) du groupement  $\text{NO}_2$ .
- 2 - Une bande de vibration de valence de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  du polymère située à  $1599.90 \text{ cm}^{-1}$ .
- 3 - Une bande située à  $1060.36 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison  $\text{C}-\text{H}$  du pyrrole.
- 4 - Une bande située à  $3393.19 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison  $\text{N}-\text{H}$  du pyrrole.

- 5 - Une bande située à  $3104.45\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison =C-H du cycle benzénique.
- 6 - Une bande moins intense à  $1145.73\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N du pyrrole.
- 7 - Une bande moins intense à  $831.87\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-N du 2,4-dinitrobenzène.
- 8- Une bande intense à  $727.47\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-H de déformation du cycle benzénique.

Des résultats semblables ont été trouvés par **Zhang Z.G** et al [18].



**Figure 03** : Spectre IR du poly (2,5-diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).

### III.2. Analyse par spectroscopie UV- visible

L'analyse par (UV) du pyrrole dans  $\text{CHCl}_3$  montre :

-L'apparition d'une seule bande à  $\lambda_{\text{max}} = 235\text{ nm}$  correspond à la transition  $\pi-\pi^*$  du hétérocycle.

L'analyse par (UV) de 2,4-dinitrobenzaldéhyde dans  $\text{CHCl}_3$  montre:

- Une première bande située à 240 nm correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  du chromophore  $\text{C}=\text{C}$  phénylique.

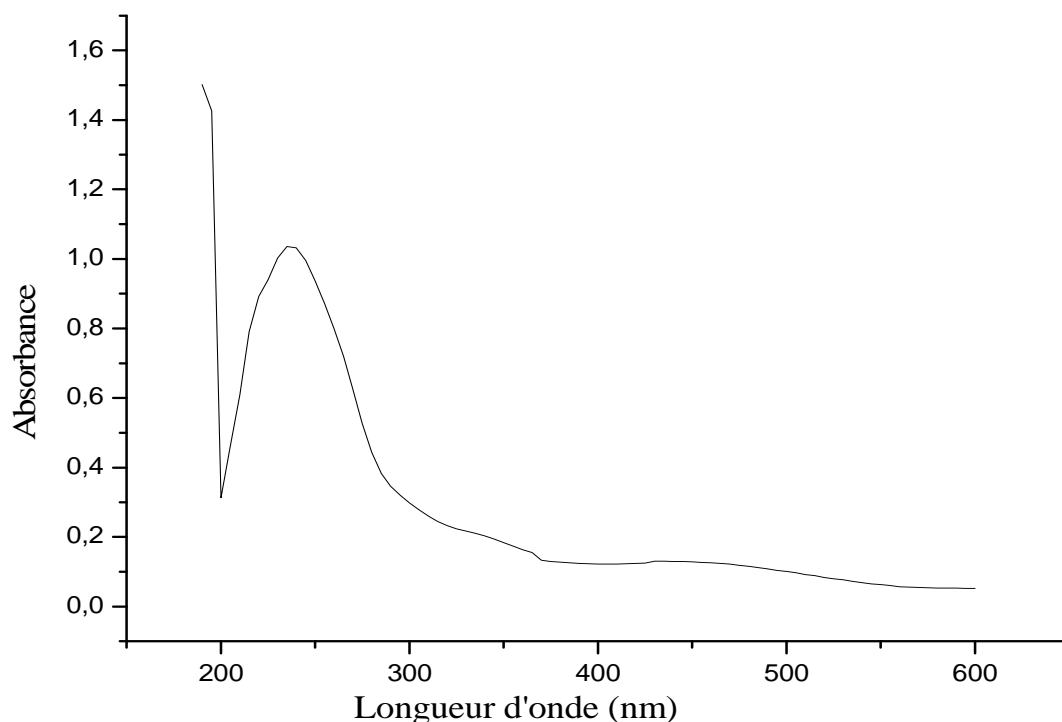
- Une deuxième bande à  $\lambda_{\text{max}} = 260$  nm correspond au chromophore  $\text{C}=\text{O}$ , (transition  $\text{n-}\pi^*$ ) de la fonction aldéhyde.

Le spectre d'absorption UV du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène) dans l'acétonitrile (**Figure 04**) montre :

L'apparition des deux bandes d'absorptions :

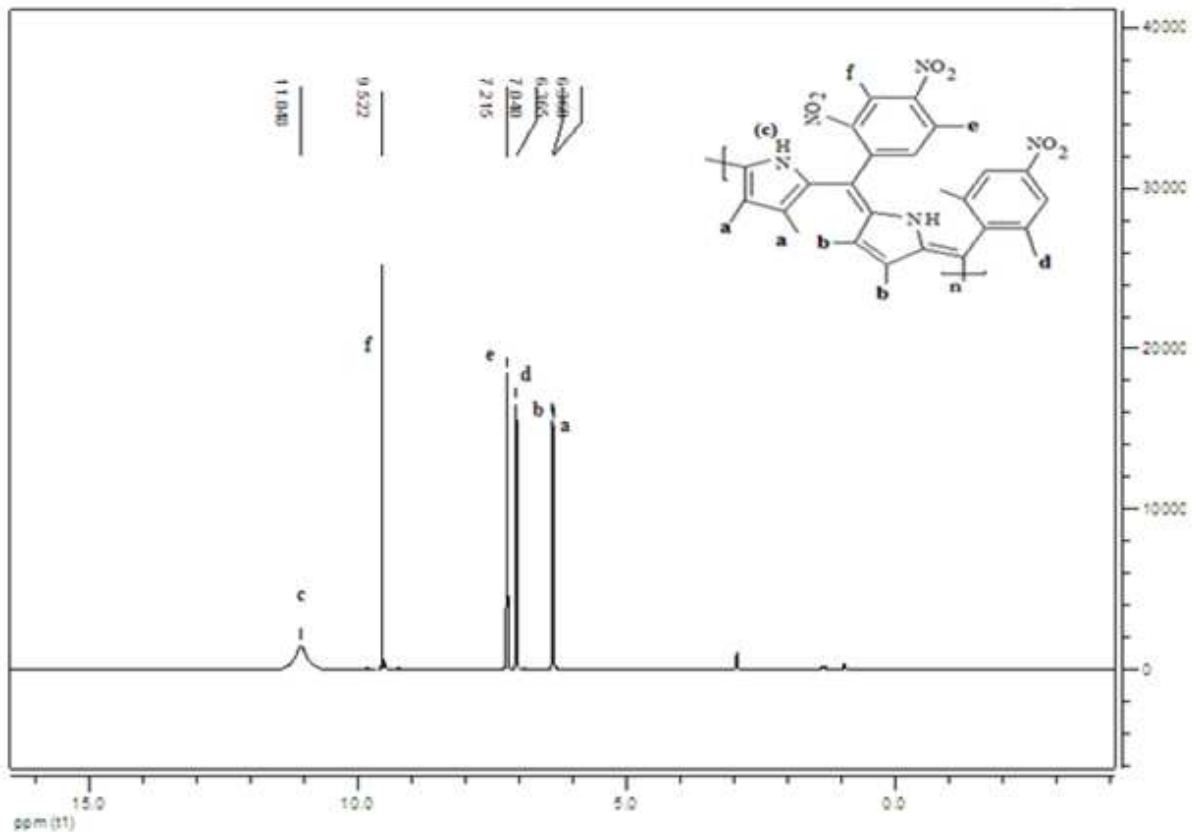
- Une première bande située à 240 nm correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  de aromatique hétérocyclique et phénylique.

- Une deuxième bande située à 435 nm correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  de la conjugaison.



**Figure 04:** Spectre UV du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).

### III.3. Analyse par RMN<sup>1</sup>H



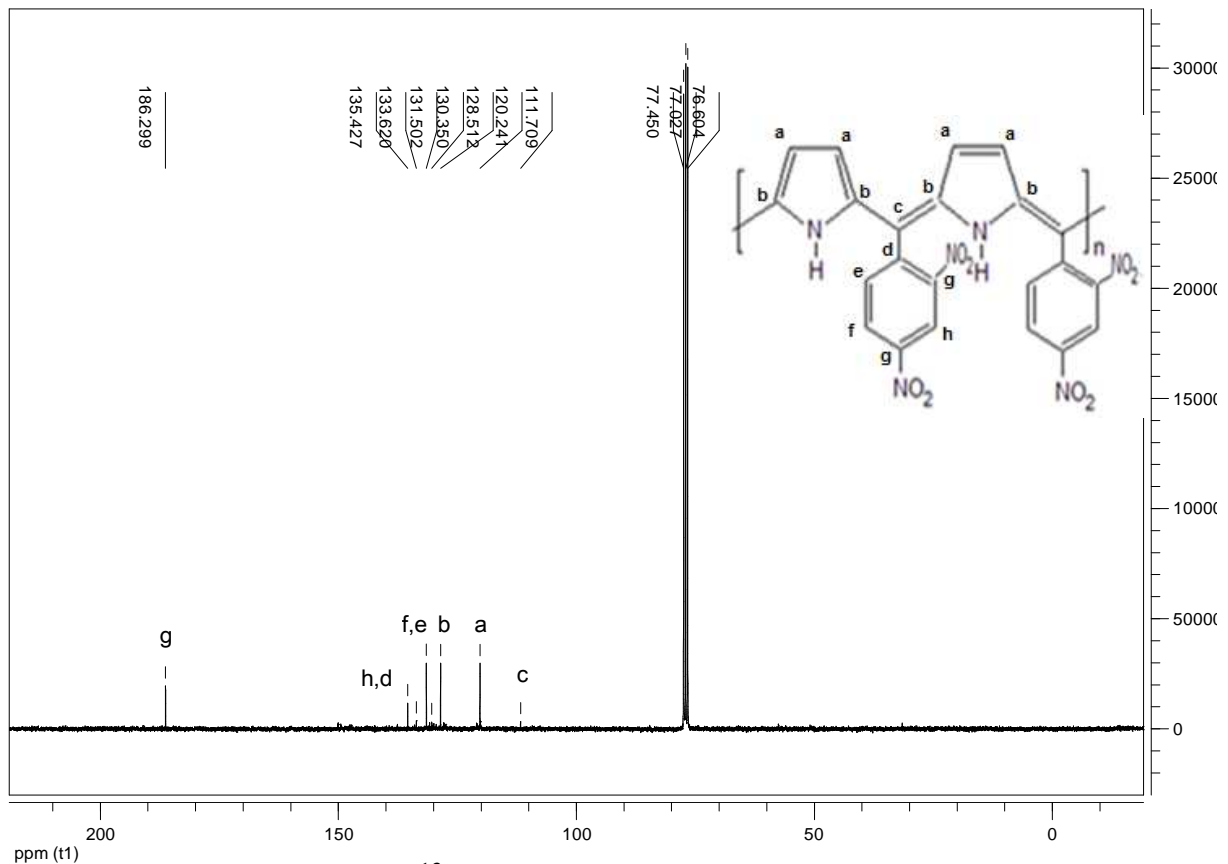
**Figure 05:** Spectre RMN<sup>1</sup>H du poly(2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).

D'une manière générale, le spectre RMN<sup>1</sup>H de ce polymère (**Figure 05**) montre les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 6.360$  ppm correspond au proton -CH(a) du pyrrole présent dans le polymère.
- $\delta = 6.365$  ppm correspond au proton -CH(b) du pyrrole présent dans le polymère.
- $\delta = 11.048$  ppm correspond au proton NH(c) du pyrrole présent dans le polymère.

Pour le groupement 2,4-Dinitrobenzène, nous constatons les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 7.040$  ppm correspond au proton -CH (d)
- $\delta = 7.215$  ppm correspond au proton -CH(e)
- $\delta = 9.522$  ppm correspond au proton -CH (f).

III.4. Analyse par RMN-<sup>13</sup>C

**Figure 06:** Spectre RMN<sup>13</sup>C du poly (2,5diyl pyrrole 2,4-dinitrobenzylidène).

Le spectre RMN-<sup>13</sup>C de ce polymère (**Figure 06**) montre les déplacements chimiques suivants :

- Un pic à 111.709 ppm : correspond aux groupements  $-C=C$  (**c**) de la nouvelle liaison carbone-carbone.
- Un pic à 120.241 ppm, qui correspond à **C<sub>a</sub>**.
- Un pic à 128.512 ppm, qui correspond à **C<sub>b</sub>**.
- Un pic à 130.350ppm, qui correspond à **C<sub>e</sub>**.
- Un pic à 131.502 ppm, qui correspond à **C<sub>f</sub>**.
- Un pic à 133.620 ppm, qui correspond à **C<sub>d</sub>**.
- Un pic à 135.427 ppm, qui correspond à **C<sub>h</sub>**.
- Un pic à 186.299 ppm, qui correspond à **C<sub>g</sub>**.

- Un pic à 77.027 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé  $\text{CDCl}_3$ .

## IV. Elaborations des couches minces

### IV.1. préparation des substrats

Pour obtenir des résultats précis, une condition préalable est d'utiliser des substrats propres. Par conséquent, avant chaque expérience, le substrat est bien nettoyé, les étapes de nettoyage que nous avons mentionnées au chapitre précédent, suivant les substrats utilisés dans ces travaux sont des rectangles de surface  $2.5 \times 2 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur de 1 mm, découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche réalisée le caractère amorphe du verre convient à l'analyse structurale couches minces et sa transparence dans le domaine du proche infrarouge et qui facilite également les analyses structurales et optiques.

### IV.2. Fabrication de films minces par dip-coating

La technique trempage-retrait ou « dip-coating », utilisée lors de notre étude pour le dépôt de couches minces de PPDNB, consiste à plonger le substrat dans la solution préparé et à le retirer à vitesse constante (0.5 mm/s). Pendant la remontée, la solution va s'écouler le long du substrat. Le substrat est trempé dans la solution et puis retiré dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Cette technique est connue pour permettre de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur deux substrats et avec une épaisseur variant de 100 nm à quelques dizaines de micromètres.

les couches déposées sont transférées dans un four électrique pour subir des recuits thermiques à température de  $80^\circ\text{C}$  pour une durée d'une heure.

## V. Caractérisation des copolymères et de leurs couches minces revêtues par immersion.

### V.1. Propriétés morphologiques

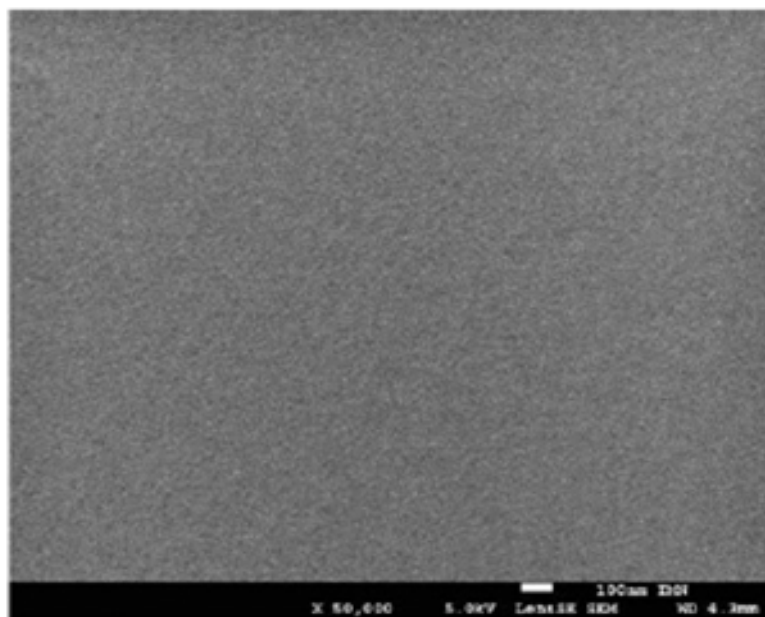
Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme [12-14], couvrant la surface entière du substrat et bien répartie, ce qui offre une compatibilité, et deviendra considérablement meilleure avec les couches déposées successives, La morphologie de ce matériau en couche mince (PPDNB) a été principalement analysée par Microscopie Electronique à Balayage présenté dans la **figure 07**. Qui montre une surface homogène des échantillons.

**La figure 08** représente l'image MEB en coupe de couche déposé par le Dip-coting, l'épaisseur de la couche mince dépend de plusieurs paramètres tels que la viscosité, la concentration de la solution, la vitesse et le nombre de dépôts [15].

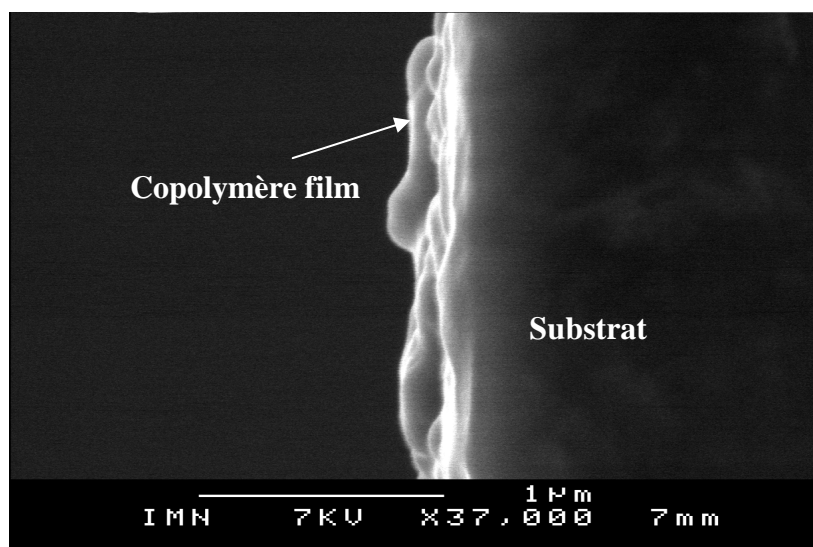
De plus, par comparaison avec les couches des polymères précédents on a observé une dépendance morphologique du dérivé de benzaldéhyde où l'épaisseur des films dépend systématiquement du benzyldène. L'épaisseur estimée à partir des images MEB était de 38 nm. Le film déposé était continu le long des substrats et présente une rugosité et une organisation inhomogène en coupe.

Ces différentes caractéristiques des surfaces des trois copolymères pourraient être liées au poids moléculaire plus élevé et au degré de solubilité de ces polymères dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .





**Figure 07 :** Images MEB de la couche mince de polymère PPDNB.



**Figure 08 :** Images MEB transversales de la couche mince de polymère PPDNB.

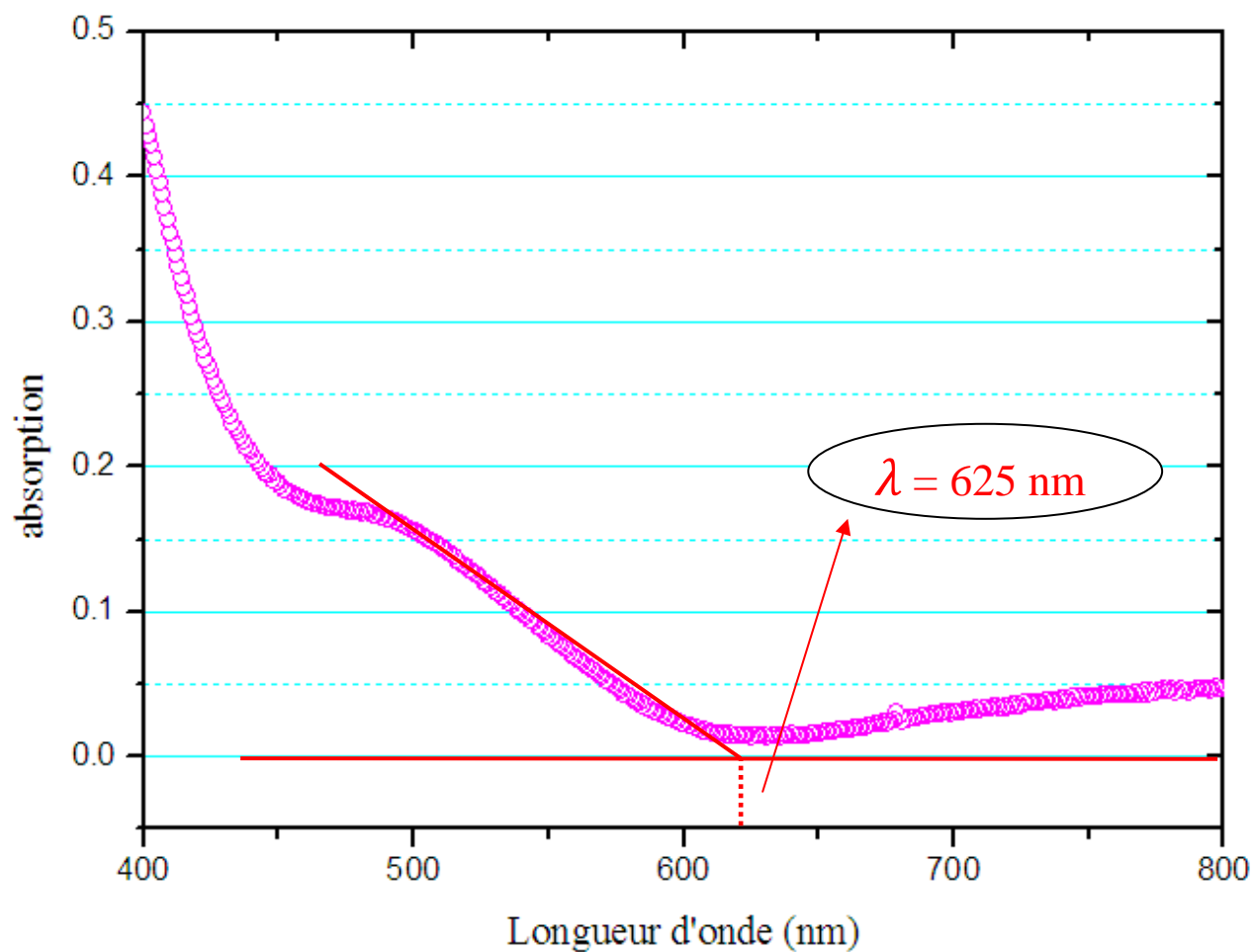
## V.2. Propriétés optiques

A partir de la spectroscopie UV-visible, on remarque que les films revêtus de copolymères présentent en général une bonne absorption optique avec des intensités et régions accordables, comme le montre **la figure 9**. Un maximum d'absorption à plus de 4eV (correspondant à la région proche des ultraviolets), qui met en évidence la transition  $\pi$ - $\pi^*$  entre le niveau le plus élevé de la bande d'électrons  $\pi$  occupée et le niveau la plus bas de la bande inoccupée du polymère [16-18].

Il est évident que l'absorption des copolymères déposés sur des films minces dépend du dérivé des monomères benzylidène, s'ils ont la même forme d'absorption contrairement aux composés PPDNB déposés en couches minces présentant une meilleure absorption dans les limites des régions visibles (**figure 09**).

Le spectre d'absorption révèle que les couches minces revêtues par dip-coating conviennent mieux aux applications optoélectroniques en raison de leur absorption dans la région visible, de la possibilité de génération de charge confirmée pour les composés PP4NB, et de la bonne conductivité de la chaîne des copolymères.

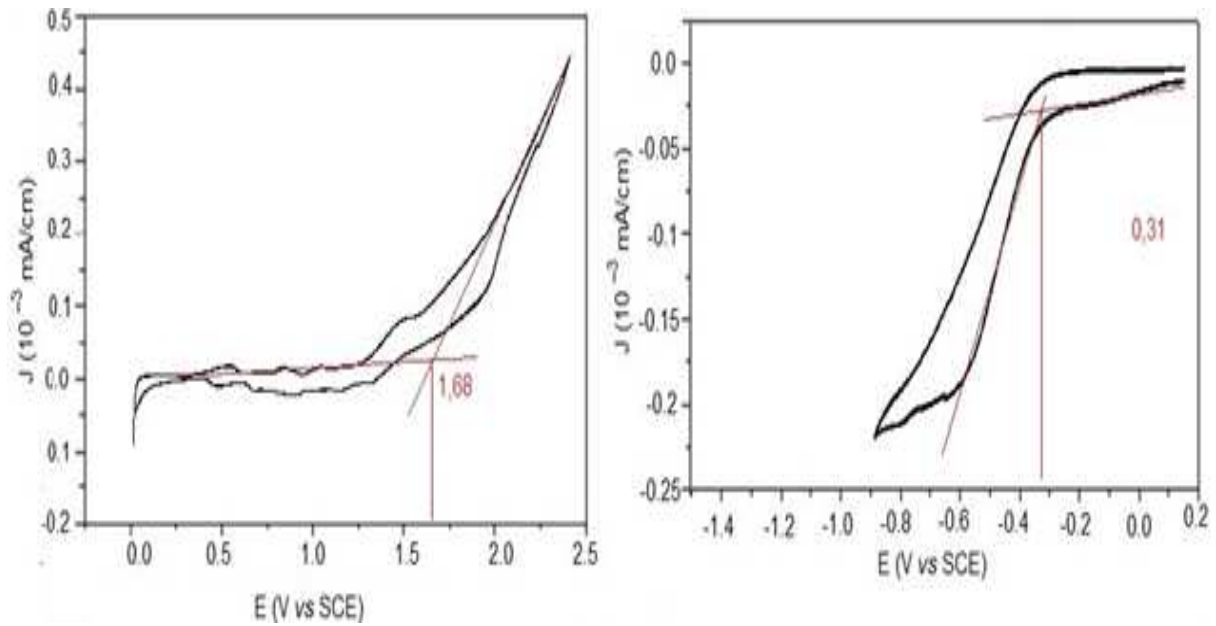
En ce qui concerne les données d'absorption  $\lambda_{\text{bord}}=625$  nm, nous avons calculé la bande interdite d'énergie ( $E_g$ ) PPDNB [19], qui se situe autour de 1.98 eV. Cette valeur du gap  $E_g$  calculée reflète la nature semi-conductrice du film revêtu de copolymère.



**Figure 09 :** Spectres d'absorbance optique de couche mince PPDNB.

### V.3. Propriétés électrochimiques

La **figure 10** représente les potentiels d'oxydation-réduction de nos copolymère synthétisés PPDNB ont été déterminés par voltamétrie cyclique (VC). Ces mesures ont servi à estimer l'énergie HOMO et LUMO de ce copolymère.

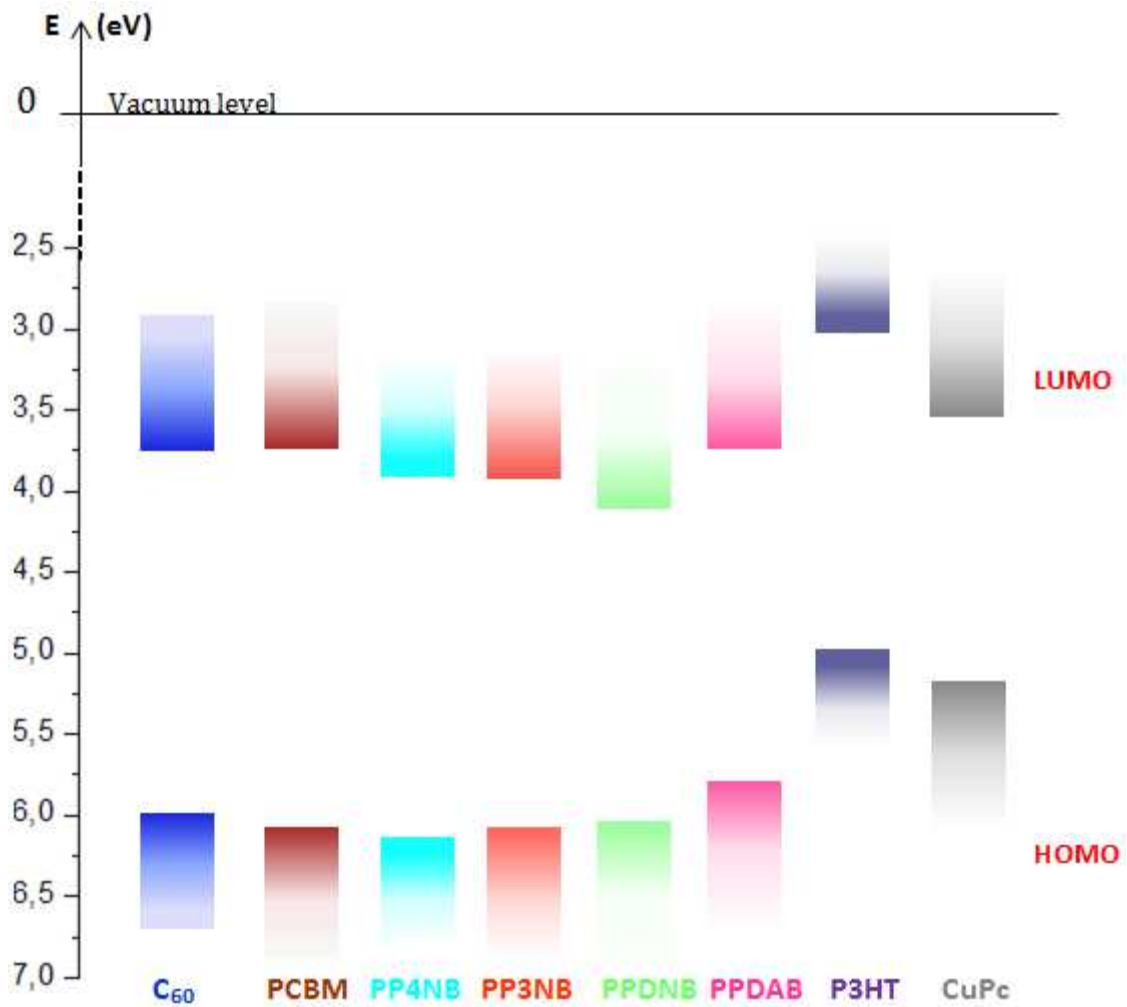


**Figure 10 :** Voltamétrie cyclique d'oxydation et de réduction respectivement de PPDNB dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

A partir des valeurs  $E_{ox}$  et  $E_{red}$  mesurées (mesure typique de **la figure 10**), les niveaux d'énergie HOMO et LUMO de PPDNB calculés avait comme valeur 6,08 et 4,09 eV respectivement. La bande interdite déduite des mesures voltammétriques est environ 1,9 eV ce résultat est donc en bon accord avec les valeurs déduites des mesures optiques.

Ces calculs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO de nos copolymères PP3NB, PPDAB et PPDNB sont tracés dans (**la figure 11**) et comparer au PP4NB, fullerène ( $\text{C}_{60}$ ), à son dérivé soluble (PCBM : [6,6]-phényl- $\text{C}_{61}$ -butanoate de méthyle), le phtalocianine de cuivre (CuPc) et poly 3-hexyle thiofène (P3HT) par rapport aux valeurs de niveau de vide respectivement[20-22], ces matériaux étant les matériaux actifs organiques donneurs / accepteurs assurant les meilleures performances dans les dispositifs optoélectroniques organiques.

Ces mesures de niveaux d'énergie confirment que les copolymères peuvent être intégrés dans les cellules solaires organiques en tant que couche active grâce à la possibilité de générer des porteurs de charge grâce à l'absorption optique [23].



**Figure 11 :** Les bandes des copolymères avant le contact, comparer aux matériaux organiques de donneur / accepteur utilisés dans les cellules solaires organiques.

**VI. Conclusion :**

La technique du Dip-Coating utilisée pour le dépôt des couches minces est généralement simple et utilisable à basse température. Le copolymère déposé a été synthétisé par la polycondensation du pyrrole avec le 2,4-Dinitrobenzaldéhyde.

La structure du copolymère obtenu a été confirmée par différentes méthodes d'analyses: (IR), (UV-Vis), (RMN  $^1\text{H}$ ) et (RMN  $^{13}\text{C}$ ).

Les valeurs HOMO et LUMO estimées par voltamétrie cyclique montrent que la bande interdite est d'environ 1.9 eV, ce qui est en accord avec les résultats déduits des mesures d'absorptions optiques  $E = 1.98\text{eV}$ .

Les mesures optiques UV-Vis ont montré une absorption dans une grande partie de la région du visible pour les films minces de notre copolymère synthétisé PPDNB.

La spectroscopie MEB a montré une morphologie des couches minces rugueuses, inhomogène et couvrantes tout le substrat.

**Références bibliographiques**

- [1] Kim, C.Y.; Lee, J.Y.; Kim, D. Y. ; Korean Phys 5, 795, 953, (1998).
- [2] Kim, I. W.; Lee, J.Y.; Lee, H.; Synthetic Metals 78, 117, (1996).
- [3] Lee, G. J.; Lee, S. H.; J. Appl. Poly. Sci, 84, 2583, (2002).
- [4] Oh, E. J.; Jang, K. S.; Synth. Met, 119, 109, (2001).
- [5] Qi, Z.; Pickup, P.G.; Chem. Mater, 9, 2934, (1997).
- [6] Gherrasa. H, Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Benyoucef. A, Belfedal. A, Belbachir. M, Synthetic Metals 162, 1750– 1755 (2012).
- [7] Lu. Z, Dai. P, Wang. C, Liang. M, Zong. X, Sun Z et S Xue; Tetrahedron 72, 3204-3212 (2016).
- [8] He. P, Qiao. X L, Qian. Q, Li. H X, Chinese Chemical Letters, 27, 1277- 1282 (2016)
- [9] Mouchaal. Y, Gherrass. H, Reguig. A B, Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Makha. M, Khelil. A, Bernede. J C, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 69: 20203, 1-5 (2015).
- [10] Belbachir M., Bensaoula A, US Patent 7,094,823 B2. (2006).
- [11] Gherras. H, Hachemaoui. A, Yahiaoui. A, Belbachir. M , Synthetic Metals 162, 1750-1755, (2012).
- [12] Kannan. B., Pandeewari. R, Jeyaprakash. B.G, Ceram. Int. 40 (4) 5817 (2014).
- [13] Pandeewari. R, Jeyaprakash. B.G, Biosens. Bioelectron. 53, 182 (2014).
- [14] Dhanasankar. M, Purushothaman. K.K, Muralidharan. G, Appl. Surf. Sci. 257(6), 2074 (2011).
- [15] Kim. Y. H, Han. T. H, Cho. H, Min. S. Y, Lee. C. L, Lee. T. W, Adv. Funct. Mater, 24, 3808–3814 (2014).

- [16] Pawar. S.M, Pawar. B.S, Moholkar. A.V, Choi. D.S, Yun. J.H, Moon. J.H, Kolekar. S.S, Kim. J.H, *Electrochimica Acta* 55 (57-61) (2010).
- [17] Tlemçani. T, Benamar. E, Cherkaoui El Moursli. F, Hajji. F, Edfouf Z, 125 A. Ulyashin, *Energy Procedia* 84 (127-133) (2015).
- [18] Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J.-C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (52), 14147–14151 (2013).
- [19] Sicard, L.; Quinton, C.; Peltier, J. D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Biapo, U.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. - A Eur. J.* 23 (32), 7719–7727 (2017).
- [20] Poriel, C.; Rault-Berthelot, J. *J. Mater. Chem. C*, 5 (16), 3869–3897 (2017).
- [21] Hou. Q, Meng. F, Sun. J, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 144–151, (2013).
- [22] Choi. D. W, Park. J. S, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 259, no. PB, pp. 238–243, (2014).
- [23] Park. J, Jung K, Lee A, *Int. J. Photoenergy*, (4). 10. 1155 (2012).



## **Conclusion générale**

Notre étude s'est portée sur la synthèse et l'élaboration et la caractérisation des couches minces des copolymères dérivés de polypyrrole par la méthode du retrait-trempage ou la méthode dite Dip coating, choix justifié par les nombreux avantages que présente cette technique, parmi lesquels nous citerons sa simplicité de mise en oeuvre, son coût de fabrication et la possibilité d'utiliser une variété de précurseurs pas chers et non toxiques.

L'objectif principal de notre travail est d'arriver à réaliser des couches minces à base du PP3NB, PPDAB et de PPDNB non couteuses, de qualité comparable à celles élaborées par des techniques plus sophistiquées et avec des propriétés favorables pour les applications photovoltaïques, dans des conditions expérimentales les plus appropriées.

Au cours de cette étude, nous avons montré que le nouveau procédé de polymérisation catalysée par la Mag-H<sup>+</sup> pouvait être appliqué à la polymérisation des poly {(2,5-diyl pyrrole 2,4- dinitrobenzylidène}}, poly{(pyrrole-2,5-diyl)(p-diméthyl-aminobenzylidène )}, et poly{(2,5-diyl pyrrole) [3-Nitro benzylidène]}, qui ont été synthétisés par la polycondensation du pyrrole avec différents dérivés du nitrobenzaldéhyde. La pureté des monomères ainsi que le séchage du catalyseur sont des conditions à assurer pour réaliser une bonne synthèse.

L'étude de ces polymérisations à abouti aux conclusions suivantes :

- La polymérisation est possible en solution, par catalyse hétérogène.
- La polymérisation en solution s'est réalisée à température ambiante avec le rapport molaire de 50/50.
- Les méthodes d'analyses utilisées : IR, UV-visible, RMN<sup>1</sup>H, et RMN<sup>13</sup>C confirment la structure des polymères obtenus.
- Les polymères obtenus sont solubles dans la plupart des solvants organiques tel que le toluène, le chloroforme, l'acétonitrile, l'acétone et le diméthylsulfoxyde.

Plusieurs réactions ont été effectuées en variant la quantité du catalyseur, le temps la température, le rapport des monomères et le solvant dans le but de déterminer des

meilleures conditions opératoires pour la synthèse du PP3NB. Les meilleurs rendements des copolymérisations sont obtenus dans les conditions suivantes :

- ✓ Une quantité de catalyseur de 10 % par rapport à la masse du monomère de base (Pyrrole).
- ✓ Une durée de synthèse de 24 heures.
- ✓ Un rapport molaire [pyrrole]/ [3-Nitrobenzaldéhyde] de 50/50.
- ✓ Une température ambiante.
- ✓ Le solvant le plus approprié est l'acétonitrile.

Les couches minces ont été réalisées par trempage retrait (Dip-Coating) dans une solution des copolymères synthétisés qui dissouts dans le dichlorométhane.

A partir des valeurs  $E_{ox}$  et  $E_{red}$  du voltamétrie cyclique on a mesuré les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du PP3NB, PPDAB et PPDNB, obtenant ainsi les bandes interdites qui sont donc en bon accord avec les valeurs déduites des mesures optiques. Les mesures optiques, Uv-Vis ont montré une absorption dans une grande partie de la région du visible pour les couches minces réalisées avec une morphologie bien répartie, couvrant toute la surface et texture rugueuse confirmée par une observation au MEB.

Ce procédé simple de synthèse des copolymères et la méthode du Dip-Coating ont permis de réaliser des cellules photovoltaïques organiques avec de bons propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques, les rendant des candidats potentiels pour les applications à l'échelle industriel.

## **Perspectives**

L'application des copolymères semi-conducteurs dans les cellules solaires organiques comme donneurs ou accepteurs dans la couche active.

## *Résumé*

---

### **Résumé :**

La maîtrise des propriétés optoélectroniques des copolymères conjugués par substitution de leurs radicaux est un moyen prometteur pour augmenter l'absorption de lumière et le transport des charges dans la couche active des dispositifs organiques. Dans cette thèse, nous présentons la synthèse chimique de trois différents dérivés de benzaldéhyde conjugués et de copolymères à base de pyrrole puis leur conception en couches minces sur des substrats en verre par trempage d'enracinement à partir d'une solution dans du dichlorométhane. Les mesures Uv-Vis ont montré une bonne absorption de la partie visible de ces copolymères avec un gap optique autour de 2 eV. Les propriétés morphologiques observées au microscope électronique à balayage des trois films minces à base des copolymères synthétisé illustrent des surfaces homogènes et continues avec une rugosité et une forme de surface modulables selon le dérivé de Nitrobenzylidène qui contient le copolymère.

Les potentiels d'oxydation ( $E_p$ ) et de réduction ( $E_n$ ) des copolymères synthétisés estimés par voltamétrie cyclique qui a conduit à déterminer la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus petite orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) respectivement. Le diagramme de niveau d'énergie HOMO et LUMO de copolymères synthétisé par rapport aux matériaux organiques les plus couramment utilisés comme couples donneur / accepteur a montré une forme en cascade, ce qui nous a permis d'opter pour des cellules solaires organiques basées sur plusieurs couches actives dans le but d'améliorer ses performances.

### **Abstract.**

The mastery of the optoelectronic properties of conjugated co-polymers by substituting their radicals is a promising way for increasing the light absorption and charge carriers transport in the organic devices active layer. In this paper, we present the chemical synthesis of four different conjugated benzaldehyde derivatives and pyrrole-based copolymers (P-P:B) then their conception in thin films on glass substrates by dip coating from a solution in dichloromethane. Uv-Vis measurements showed absorption in good part of visible region, with an optical gap around 2 eV. Morphological properties observed by scanning electron microscope of the four P-P:B based thin films illustrated homogenous and continuous surfaces with roughness and surface shape that can be modulated according to Nitrobenzylidene derivative that contain the copolymer. First oxidation ( $E_p$ ) and reduction ( $E_n$ ) potentials of synthesized co-polymers have been estimated by cyclic voltammetry which led to estimate highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) respectively. The HOMO and LUMO energy level diagram of P-P:B compared to the most commonly used organic materials as donor/acceptor couples showed a cascade shape, which allowed us to opt for organic solar cells based on multiple active layers in the aim to improve its performance.

### **RESUMUE**

**Les polymères conducteurs ouvre un champ d'investigation dont leur propriété une grande conductivité électrique, la légèreté, et la simplicité de mise en œuvre....etc.**

**Pour cette raison l'objectif de notre travail c'est la synthèse d'un copolymère à partir de pyrrole et le 2,4 dinitrobenzaldéhyde avec l'utilisation de la maghnite  $H^+$  par voie chimique pour but d'obtenir un polymère conducteur avec une solubilité voulue et suivie par une étude cinétique donc les produits résolus ont été caractérisés par les différentes méthodes d'analyse : spectroscopie infrarouge (IR) la spectroscopie (UV) (RMN<sup>1</sup>H) (RMN<sup>13</sup>C)**

**Abr : que les résultats obtenus ont bien répondu aux objectifs qu'on s'est fixé**

**Mot clé : polymérisation chimique, maghnite  $H^+$ , les polymères conducteurs, pyrrole et 2,4 dinitrobenzaldéhyde**

### *Résumé*

Ce travail a deux objectifs. Le premier porte sur la synthèse des nouveaux polymères conducteurs solubles à base de pyrrole par un procédé économique et écologique en utilisant la maghnite- $H^+$ . En effet, l'utilisation de ce catalyseur évite la toxicité des produits ainsi que le coût qui est beaucoup moins important que celui des catalyseurs classiques.

Le second, la réalisation des couches à base de ces copolymères par dip-coating ainsi que leur caractérisation morphologique, optique et électronique a buté de savoir leur performance dans les cellules photovoltaïques organiques.

### **Résumé :**

La maîtrise des propriétés optoélectroniques des copolymères conjugués par substitution de leurs radicaux est un moyen prometteur pour augmenter l'absorption de lumière et le transport des charges dans la couche active des dispositifs organiques. Dans cet article, nous présentons la synthèse chimique de quatre différents dérivés de benzaldéhyde conjugués et de copolymères à base de pyrrole puis leur conception en couches minces sur des substrats en verre par

## *Résumé*

---

trempage d'enracinement à partir d'une solution dans du dichlorométhane. Les mesures Uv-Vis ont montré une bonne absorption de la partie visible avec un intervalle optique autour de 2 eV. Les propriétés morphologiques observées au microscope électronique à balayage des quatre films minces à base de P-P: B illustrent des surfaces homogènes et continues avec une rugosité et une forme de surface modulables selon le dérivé de Nitrobenzylidène qui contient le copolymère.

Les potentiels d'oxydation ( $E_p$ ) et de réduction ( $E_n$ ) des copolymères synthétisés ont été estimés par voltamétrie cyclique qui a conduit à estimer la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus petite orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) respectivement. Le diagramme de niveau d'énergie HOMO et LUMO de P-P: B par rapport aux matériaux organiques les plus couramment utilisés comme couples donneur / accepteur a montré une forme en cascade, ce qui nous a permis d'opter pour des cellules solaires organiques basées sur plusieurs couches actives dans le but d'améliorer ses performances.