

Université 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

Spécialité Matériaux innovants et chimie verte

Intitulée

Elaboration et étude des films minces de nanofils d'argent incorporé dans un polymère conducteur en vue d'application dans les cellules solaires organiques

Présentée par : ANAB Ali

Le : 16/10/2023

Devant le jury :

Président	BENKOUIDER Ali Mustapha	Pr	Université de M.S. Mascara
Examinatrice	BARKAT Lamia	Pr	Université Oran1, Ahmed Ben Bella
Examineur	GHERRAS Hammou	MCA	Université de M.S. Mascara
Encadrant	YAHIAOUI Ahmed	Pr	Université de M.S. Mascara
Co-encadrant	MOUCHAAL Younes	MCA	Université de M.S. Mascara

Année universitaire : 2022-2023

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux (LCOMM) à l'université Mustapha STAMBOULI de Mascara en collaboration avec le laboratoire de physique des couches minces et matériaux pour l'électronique (LPCMME) à l'Université Oran1, Ahmed Ben Bella.

J'aimerais en premier lieu remercier mon Dieu qui m'a donné la santé, la volonté, la détermination et le courage de réaliser et de terminer ce travail.

Je tiens à remercier Madame Aicha HACHEMAOUI Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara directrice du laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara (LCOMM) qui m'a permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Ahmed YAHIAOUI Professeur à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée depuis ma première année de thèse. Je le remercie pour son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail, pour sa disponibilité, son soutien, son encouragement, sa gentillesse J'ai beaucoup apprécié travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Younes MOUCHAAL Maître de conférences à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara mon co-directeur de thèse, pour son aide précieux, ses qualités scientifiques et humaines incontournables, ses conseils, sa disponibilité, ses encouragements et sa compréhension. Pour tout ce que vous m'avez offert, je vous remercie très sincèrement.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur Ali Mustapha BENKOUIDER Professeur de l'Université de Mustapha Stambouli de Masacra, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Madame Lamia BARKAT Professeur à l'université d'Oran 1, Ahmed Ben Bella pour avoir acceptée de juger ce travail de thèse et de se déplacer pour assister à ma soutenance.

Je remercie également chaleureusement Monsieur Hammou GHERRAS Maitre de conférences à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara d'avoir bien voulu examiner mon manuscrit de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara (LCOMM), et en particulier à l'ingénieur Mr. Adjel Boukrasse pour sa volonté d'aider et sa générosité durant mon parcours doctorale.

Mes sincères gratitude vont à Dr Fatima el Zohra Aris, M^{me} Nour El Houda Benmessabih, Dr Sarah Benguella, Dr Abderrahmane Remil, Dr Abdelbasset Kenane et Dr Leila Mouacher, qui ont dépassé le stade de simples collègues. J'apprécie également leur présence sympathique, leur soutien indéfectible et leur bonne humeur au fil des ans.

Je n'oublie plus de remercier chaleureusement mon père qui m'a toujours soutenu affectivement et moralement, t'as construit un univers de respiration et t'était une source de motivation et d'inspiration. Mes remerciements vont aussi à mes frères et ma sœur pour leurs soutiens tout au long de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ma thèse à la mémoire de ma défunte mère qui m'a toujours supporté dans mon parcours de doctorat. J'espère que ce modeste geste sera perçu comme une preuve de ma gratitude envers cette femme merveilleuse qui a toujours été pour moi une source d'inspiration et de force dans le monde moderne. Que le Dieu tout-puissant l'accueille dans sa gracieuse miséricorde.

Je dédie aussi le présent ce manuscrit

A mon cher père pour son affection et l'amour, mes frères et à ma sœur pour leurs encouragements et leurs soutiens.

A toute ma famille, à tous mes amis, à tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Ali ANAB

Table des matières

Liste des abréviations.....	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4

Chapitre I : Etude bibliographique

1	Introduction.....	7
II.	Polymères conducteurs.....	7
II.1	Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués	8
II.1.1.	Structure électronique avant dopage	8
II.1.2.	Principe de dopage des polymères conducteurs.....	11
II.2.	Types de polymères conducteurs.....	12
II.2.1	Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	12
II.2.2.	Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	12
II.3.	Synthèse des polymères conducteurs.....	12
II.3.1.	Synthèse par voie chimique	13
II.3.2.	Synthèse par voie électrochimique.....	13
II.4.	Le polypyrrole	14
II.4.1.	Synthèse de polypyrrole	14
II.4.1.1	La polymérisation chimique	14
II.4.1.2	La polymérisation électrochimique	15
II.5.	Application des polymères conducteurs	15
II.5.1	Diodes électroluminescentes organiques (OLED)	16
II.5.2.	Transistors organiques à effet de champ (OFET)	17
II.5.3.	Les cellules photovoltaïques organiques	18
II.5.4.	Membrane de séparation des gaz	18

III	Les nanofils d'argent	18
III.1	Synthèse des nanofils d'argent	19
IV.	Généralités sur les cellules solaires organiques	20
IV.1.	Structure des cellules photovoltaïques organiques.....	21
IV.1.1	Structure monocouche (jonction Schottky)	21
IV.1.2	Structures bicouches	22
IV.1.3	Structure de type hétérojonction en volume.....	23
IV.2	Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques.....	24
V.	Généralités sur les argiles.....	27
V.1.	Description des argiles	27
V.2.	Structure minérale des argiles.....	27
V.3.	La montmorillonite	28
V.4.	Caractéristiques des argiles	29
V.4.1.	La capacité d'échange cationique.....	29
V.4.2.	Propriété de gonflement	29
V.5	Modification des argiles	29
V.6	Activation des argiles	30
VI.	Conclusion	30
	Références bibliographiques	31

Chapitre II : Matériels et méthodes

I	Introduction.....	39
II	Produits utilisés	39
II.1.	Les monomères utilisés	39
II.1.1	Pyrrole	39
II.1.2	2,4-diméthoxy benzaldéhyde	40
II.1.3	2-nitrocinnamaldéhyde	40

II.2 Traitement de la Maghnite-H ⁺	41
III. Synthèse des polymères	41
III.1. Synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) (PPNC)	41
III.2. Synthèse de poly (Pyrrole-co- 2,4-diméthoxybenzaldéhyde) (PPDMB).....	42
IV Méthodes d'élaborations des couches minces	43
IV.1 Choix du substrat.....	43
IV.1.1 Préparation des substrats.....	43
IV.1.2 Nettoyage des substrats.....	43
IV.2. Dépôt par tournette (Spin coating)	44
IV.2.1. Condition de dépôt.....	45
IV.3 Dépôt par revêtement trempage-tirage (Dip coating).....	46
IV.3.1 Condition de dépôt.....	47
V. Techniques d'analyse et de caractérisation.....	48
V.1 Technique de caractérisation microscopique.....	48
V.1.1 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX)	48
V.1.2 L'explication du principe d'analyse EDX en MEB.....	49
V.2 Techniques spectroscopiques	50
V.2.1 Spectrométrie Ultra-violet visible (UV-Visible)	50
V.2.2 Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)	52
V.2.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)	53
V.2.4 Le voltamètre cyclique	54
V.2.5 Effet Hall	56
VI. Conclusion	57
References bibliographiques	58

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de PPNC

I. Introduction.....	61
II. Synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) PPNC	61
III. Les techniques de caractérisation utilisées	62
III.1 Analyse par spectroscopie UV-visible.....	62
III.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	64
III.3 Analyse par RMN ¹ H.....	65
III.4 Analyse par RMN ¹³ C.....	66
III.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
IV. Etude cinétique de la polymérisation de PPNC	68
IV.1 Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement	68
IV.2 Effet du temps sur le rendement.....	70
IV.3 Effet de la température sur le rendement	71
IV.4. Effet du rapport molaire sur le rendement	72
IV.5 Effet du solvant sur le rendement.....	74
V. Essais de solubilité	75
VI. Conclusion	75
Références bibliographiques.....	76

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de PPDMB

I Introduction.....	80
II. Synthèse de poly (pyrrole-co-2,4-dimethoxybenzaldéhyde) - PPDMB	81
III Les techniques de caractérisation utilisées.....	81
III.1. Analyse par spectroscopie UV- visible.....	81
III.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	83
III.3 Analyse par spectroscopie RMN ¹ H.....	84
III.4 Analyse par spectroscopie RMN ¹³ C	85
III.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	86

IV. Effet cinétique de la polymérisation de PPDMB	87
IV.1 Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement	87
IV.2 Effet du temps sur le rendement	89
IV.3 Effet de la température sur le rendement	90
IV.4 Effet du rapport molaire sur rendement.....	91
IV.4 Effet du solvant sur le rendement.....	93
V. Essais de solubilité.....	94
VI Conclusion	95
Références bibliographiques	96

Chapitre V : Elaboration des couches minces de nanofils d'argent (AgNWs) incorporés dans PPNC et PPDMB

I. Introduction.....	100
II. Partie expérimentale.....	101
II.1. Préparation des copolymères à base du {Pyrrole-co-2-nitro cinnamaldéhyde (PPNC)}	101
III. Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des films minces de PPNC.....	102
III.1. Élaborations des couches minces par spin coating	102
III.2. Caractérisation des copolymères et les films minces	102
III.2.1. Propriétés optiques.....	102
III.2.2. Propriétés électriques	104
III.2.3. Propriétés morphologiques.....	105
III.2.4. Propriétés électrochimiques.....	106
III.2.5. Analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	109
IV. Fabrication de films minces de nanofils d'argent incorporé dans le PPNC	110
IV.1. Dépôt des films minces d'AgNWs par dip coating	110
IV.2. Propriétés optiques	111
IV.3. Propriétés électriques.....	113
IV.4. Propriétés morphologiques	114

V. Fabrication de films minces de nanofils d'argent incorporé dans le PPDMB	114
V.1. Dépôt des films minces d'AgNWs par dip coating	114
V.2. Propriétés optiques.....	114
V.3. Propriétés électriques	116
VI. Conclusion	117
Références bibliographiques.....	118
Conclusion générale	122
Résumé	124
Absstract.....	125

Liste des Abréviations

μ : mobilité des porteurs de charge

2,4-DMB : 2,4-diméthoxybenzaldéhyde.

2-NC : 2-nitrocinnamaldéhyde.

AgNWs : nanofils d'argents

BC : Bande de conduction.

BHJ : Structure hétérojonction interpénétrée en volume

BV : Bande de valence.

CEC : Capacité d'échange cationique

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

CHCl₃ : Chloroforme

C₄H₈O : Tétrahydrofurane (THF)

C₃H₆O : Acétone

CSO : Cellules solaires organiques

EDX : spectroscopie par dispersion d'énergie aux rayons X

FTIR : Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

HOMO : L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie

ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain

LUMO : L'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie

Mag-H⁺ : Maghnite-H⁺.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

N_b : concentration du transporteur de charge en volume

N_s : la concentration du transporteur de charge en surface

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PC : Polymère conjugués.

PC₆₁BM : [6,6] -phényl-C61-butanoate de méthyle

PC₇₁BM : [6,6] -phényl-C71-butanoate de méthyle

PCE : Polymère conducteur extrinsèque

PCI : Polymère conducteur intrinsèque.

PEDOT : PSS : poly (3,4- éthylènedioxythiophène) dopé au poly (styrène sulfonate) de sodium

PPDMB: Poly [(pyrrole-co-2,4 diméthoxybenzaldéhyde)].

PPNC: Poly [(pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde)]

PPy : Polypyrrole.

Py : Pyrrole.

RMN ¹³C : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13.

RMN ¹H : Résonance magnétique nucléaire du proton.

UV: Ultra violet.

VC : Voltamétrie Cyclique

δ (ppm) : Unité de déplacement chimique.

σ : conductivité électrique

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure 1 : Formule topologique des principaux polymères conducteurs électroniques à système conjugué.....	7
Figure 2 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur	9
Figure 3 : Diagramme de l'évolution des orbitaux moléculaires matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur	10
Figure 4 : Echèle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques	11
Figure 5 : La structure de polypyrrole	14
Figure 6 : Réaction de polymérisation par voie chimique du polypyrrole.	14
Figure 7 : Mécanisme de polymérisation électrochimique du polypyrrole.	15
Figure 8 : Structure d'une OLED	16
Figure 9 : Architecture du dispositif du transistor organique à effet de champ (OFET).....	17
Figure 10 : Illustration schématique du mécanisme de croissance des AgNWs lors du procédé polyol.....	20
Figure 11 : Structure d'une cellule solaire avec une couche active.....	21
Figure 12 : exemple de structure d'une cellule solaire organique type Schottky et son diagramme de bandes d'énergie.....	22
Figure 13 : exemple de structure d'une cellule solaire organique type bicouche et son diagramme de bandes d'énergie.....	22
Figure 14 : Structure moléculaire du C ₆₀ et de ses dérivés.....	23
Figure 15 : exemple de structure d'une cellule solaire organique à réseau interpénétré.....	24
Figure 16 : Structure générale des différents types d'argile.	28
Figure 17 : Structure de la montmorillonite.....	28

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure 1 : La synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) (PPNC).....	42
Figure 2 : La synthèse de poly (pyrrole-co- 2,4-diméthoxybenzaldéhyde) -(PPDMB).....	43
Figure 3 : appareil du spin coating	44
Figure 4 : Représentation schématique du procédé de fabrication des couches minces par spin coating.....	45
Figure 5 : Illustration de la méthode de revêtement par trempage-tirage (dip-coating).....	46
Figure 6 : Équipement de Dépôt Dip Coating.....	47
Figure 7 : appareil d'analyse MEB couplé avec microanalyse EDX	48
Figure 8 : Illustration de l'interaction électron-matière montrant ses différents produits d'un échantillon.....	49
Figure 9 : Processus de génération de rayons X	50
Figure 10 : Schéma représentatif du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible.....	52
Figure 11 : Schéma représentant le principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	53
Figure 12 : Cellule électrochimique à trois électrodes	55
Figure 13 : Principe de l'effet Hall.....	56

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de PPNC

Figure 1 : La synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) (PPNC).....	62
Figure 2 : Spectre UV du PPNC.....	63
Figure 3 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPNC à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ par rapport $(h\nu)$	64
Figure 4 : Spectre IR du 2-NC et PPNC.....	65
Figure 5 : Spectre RMN ^1H du PPNC	66
Figure 6 : Spectre RMN ^{13}C de PPNC	67
Figure 7 : Image MEB de surface de couche minces du PPNC	68

Figure 8 : Effet de la quantité de Mag-H ⁺ sur le rendement de polymérisation.....	69
Figure 9 : Rendement du PPNC au cours du temps	70
Figure 10 : Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPNC en solution.	72
Figure 11 : Rendement de la polymérisation du PPNC en fonction du rapport molaire.....	73
Figure 12 : Variation du rendement de PPNC en fonction du solvant	74

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de PPDMB

Figure 1 : la réaction de polymérisation de PPDMB en solution.....	81
Figure 2 : Spectre d'absorption en UV de PPDMB	82
Figure 3 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPDMB à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ par rapport $(h\nu)$	83
Figure 4 : Spectre FTIR du 2,4 DMB et PPDMB.	84
Figure 5 : Spectre RMN ¹ H de PPDMB	85
Figure 6 : Spectre RMN ¹³ C de PPDMB	86
Figure 7 : Image MEB de surface de couche minces du PPDMB	87
Figure 8 : Effet de la quantité de Magh-H ⁺ sur le rendement de polymérisation.	88
Figure 9 : Rendement du PPDMB au cours du temps.....	90
Figure 10 : Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPDMB en solution.	91
Figure 11 : Rendement de la polymérisation du PPDMB en fonction du rapport molaire.....	93
Figure 12 : Variation du rendement de PPDMB en fonction du solvant.....	94

Chapitre V : Elaboration des couches minces de nanofils d'argent (AgNWs) incorporés dans PPNC et PPDMB

Figure 1 : Structure du poly pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde (PPNC)	101
Figure 2 : Spectres d'absorbance optique de couche mince de PPNC.....	103
Figure 3 : Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique des couches minces de PPNC	104

Figure 4 : Images MEB de surface des couche minces de polymère PPNC, a) PPNC1, b) PPNC4, c) PPNC5, d) PPNC6.....	106
Figure 5 : Voltamogrammes cycliques (CV) des matériaux PPNC, a) PPNC1, b) PPNC4, c) PPNC5, d) PPNC6.....	107
Figure 6 : Les bandes des copolymères avant le contact, comparer aux matériaux organiques de donneur / accepteur utilisés dans les cellules solaires organiques.....	109
Figure 7 : Spectres d'absorbance optique des couches minces de PPNC et PPNC: AgNWs.....	111
Figure 8 : Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des couches minces de PPNC et de PPNC: AgNWs	112
Figure 9 : Images MEB des surfaces de films minces (PPNC: AgNWs).....	114
Figure 10 : Spectres d'absorbance optique des couches minces de PPDMB et PPDMB: AgNWs.	115
Figure 11 : Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des couches minces de PPDMB et de PPDMB: AgNWs).....	116

Liste des tableaux

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de PPNC

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la copolymérisation du 2-NC avec le pyrrole catalysée par la Maghnite-H ⁺ en solution	62
Tableau 2 : Variation du rendement de PPNC en fonction de la quantité de la Maghnite-H ⁺	69
Tableau 3 : Variation du rendement de PPNC en fonction du temps, le rapport entre les monomères est de (50/50), Mag-H ⁺ = 10 %,	70
Tableau 4 : Variation des rendements de PPNC en fonction de la température	71
Tableau 5 : Variation des rendements en fonction du rapport molaire (Pyrrole) / (2-NC)	73
Tableau 6 : variation du rendement de PPNC en fonction du solvant.	74

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de PPDMB

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la polymérisation du Pyrrole avec le 2,4-dimethoxybenzaldehyde en présence de la Maghnite-H ⁺	81
Tableau 2 : Variation du rendement de PPDMB en fonction de la quantité de la Maghnite-H ⁺	88
Tableau 3 : Variation du rendement de PPDMB en fonction du temps, le rapport entre les monomères est de (50/50), Maghnite-H ⁺ = 10 %,	89
Tableau 4 : Variation des rendements en fonction de la température	90
Tableau 5 : Variation des rendements en fonction du rapport molaire [Pyrrole] / [2,4-DMB]	92
Tableau 6 : variation du rendement de PPDMB en fonction du solvant.	93

Chapitre V : Elaboration des couches minces de nanofils d'argent (AgNWs) incorporés dans PPNC et PPDMB

Tableau 1 : Les conditions opératoires du PPNC	102
Tableau 2 : Paramètres électriques des couches minces de PPNC	105
Tableau 3 : Données électrochimiques obtenues à partir des VC du PPNC avec leurs HOMO, LUMO et E _g calculés	108

Tableau 4 : Eléments constitutifs des matériaux PPNC déterminés par EDX et exprimés en (%) de poids atomique.....	110
Tableau 5 : Paramètres électriques des couches minces de PPNC et (PPNC: AgNWs).....	113
Tableau 6 : Paramètres électriques des couches minces de PPDMB et (PPDMB: AgNWs)	116

Introduction générale

Introduction générale

En raison du manque de stockage des combustibles fossiles et de leurs effets néfastes sur l'environnement, la demande d'énergie a considérablement augmenté au cours des dernières décennies [1]. L'une des stratégies les plus efficaces pour répondre à la demande mondiale croissante d'énergie est l'utilisation de technologies photovoltaïques pour récolter l'énergie du soleil. Du point de vue de la conversion de l'énergie solaire, les technologies photovoltaïques sont considérées comme la méthode la plus propre pour atteindre les objectifs souhaités [2],[3]. Les polymères conjugués sont utilisés pour produire de nombreux dispositifs photovoltaïques.

En outre, les polymères conjugués sont largement utilisés dans la fabrication de cellules solaires organiques (CSO) dans le but de réduire les coûts et d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïques élevés. En effet, une attention particulière a été mise sur les CSO en raison de leur adaptabilité, de leur légèreté et de leurs faibles coûts de construction les rendent appropriés pour plusieurs applications de plus les polymères conjugués et les semi-conducteurs organiques ont été développés [4] ces dernières années et ces matériaux sont actuellement utilisés dans des dispositifs optoélectroniques tels que les biocapteurs, les transistors à effet de champ, le photovoltaïque, les dispositifs optiques non linéaires, les dispositifs de stockage de mémoire et les diodes électroluminescente polymères/organiques (OLED/PLED) [5]–[7].

De nombreux travaux de recherche ont été publiés sur les propriétés morphologiques, physiques, optiques et photoélectriques des films minces de polymères conjugués émissifs depuis l'introduction de ces matériaux dans les dispositifs optoélectroniques. Ces développements ont permis d'améliorer l'absorption de la lumière par les polymères conjugués, la production de charges et les propriétés de transport dans les domaines de l'ultraviolet et du visible pour des applications utilisant des cellules solaires organiques [8],[9].

Récemment, Les cellules solaires à base des polymères comportent généralement une couche active composée de dérivés de fullerène (C_{60}) à faible bande interdite jouant le rôle d'accepteur d'électrons et un polymère conjugué jouant le rôle de donneur. Les matériaux de pointe actuels ont atteint des rendements allant jusqu'à 12 % grâce aux progrès rapides réalisés dans ce domaine [10],[11]. Cela s'explique principalement par le fait que les

polymères conjugués innovants ont progressé rapidement grâce à l'optimisation intelligente des dispositifs.

De nombreux projets de recherche se concentrent sur l'ordre moléculaire pour un transport de plus efficace des porteurs de charge et sur la structuration de grandes régions interfaciales entre les matériaux donneur et accepteur par la structure d'hétérojonctions en volume, ce qui augmente les chances de dissociation des excitons après exposition à la lumière du soleil, car l'efficacité de la conversion photovoltaïques dépend de la structure moléculaire du couple organique donneur-accepteur et de la structure, de l'ordre et de la morphologie à l'échelle nanométrique de ses dépôts. De plus, le choix de méthodes de dépôt performantes et adaptables, telles que le spin-coating, le dip-coating, le spray-coating, etc., fait souvent l'objet d'une attention particulière [12].

En raison de leurs performances supérieures à celles des autres types de conducteurs organiques, les copolymères à base de pyrrole et de benzaldéhyde ont fait l'objet des recherches et des rapports les plus fréquents [13]–[15]. En raison de la facilité de fabrication de couches minces et des propriétés supérieures de génération de charges électriques et optiques des polymères donneurs organiques à base de pyrrole-benzylidène, ces matériaux sont principalement explorés pour la production de cellules solaires organiques.

Cependant, le rendement de photo conversion de ces cellules solaires à base des semi-conducteurs organiques reste faible en comparaison avec les matériaux inorganiques tels que le silicium monocristallin et polycristallin qui ont une bande interdite étroite (E_g) comprise entre 1,0 et 1,7 eV [16]. Pour obtenir des rendements élevés à faible coût, il y a eu une fusion entre les matériaux inorganiques et organiques, communément appelées cellules solaires hybrides.

Au cours des dernières années, divers matériaux comme les nanostructures à base des nanofils métalliques unidimensionnels [17] ont été utilisés dans les des CSO pour augmenter la conductivité électrique et améliorer les propriétés optiques et la performance du dispositif et le transport des porteurs de charge.

L'objectif principal de cette recherche est de synthétiser des nouveau matériaux conducteurs à base du poly (pyrrole-co-2,4 diméthoxybenzaldéhyde) « PPDMB » et du poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) « PPNC » qui sont solubles dans la plupart des solvants organiques, par polycondensation en solution en présence de la Maghnite échangée comme

catalyseur naturel, plus efficace, moins couteux, Ces matériaux seront utilisés comme couche active en incorporant dans leurs structures des nanofils d'argent (AgNWs) afin d'améliorer les propriétés morphologiques et optoélectroniques des matériau résultants appliqués aux cellules photovoltaïques organiques.

Ce manuscrit de thèse est subdivisé en cinq chapitres présentant :

Le premier chapitre est une revue bibliographique dont la première partie est consacrée aux polymères conjugués, décrivant leurs propriétés chimiques, électrochimiques ainsi que leurs principaux domaines d'applications et description sur les nanofils d'argent et leur méthode de synthèse suivie d'une étude des notions de base sur les cellules solaires organiques. La deuxième partie est un rappel bibliographique sur les argiles.

Le deuxième chapitre est une description des protocoles expérimentaux lors de la synthèse des copolymères ainsi que les différents dépôts des matériaux pour élaboration des couches minces, puis nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des produits et des couches minces.

Le troisième et le quatrième chapitre est description des différents synthèses des polymères conducteurs par la copolymérisation du pyrrole avec 2-nitrocinnamaldéhyde (PPNC) et le pyrrole avec le 2,4 diméthoxy benzaldéhyde (PPDMB) en présence de la Maghnite-H⁺ en solution ensuite un travail d'optimisation est réalisés et étude des différents conditions opératoires tel que le temps de la réaction, la quantité du catalyseur, la température, rapport molaire et l'effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation, enfin ces composés ont été analysés par les différents méthodes spectroscopiques : UV-vis , IR, RMN-¹H, RMN-¹³C et le MEB.

Le cinquième chapitre est visé à synthétiser un copolymère conducteur à base de pyrrole avec le 2-nitrocinnamaldéhyde selon les conditions expérimentales étudiées puis nous élaborons ensuite leurs films minces en utilisant des techniques de revêtement en solution par centrifugation (spin coating). Et puis nous concentrons sur les études optoélectroniques, et morphologiques afin d'optimiser le composé approprié comme couche active pour les cellules solaires organiques. Les couches de PPNC ont été caractérisés par UV-vis, MEB couplé avec la microanalyse EDX, profilomètre, effet hall pour les mesures électriques et le voltamètre cyclique pour les composés PPNC élaborés. Enfin nous avons incorporé par la méthode de dip coating les nanofils d'argent (AgNWs) dans les couches minces des polymères conducteurs

après l'optimisation de ces propriétés optoélectroniques à base de PPNC et de PPDMB, les films minces hybrides à base de PPNC et PPDMB ont été analysés par UV-vis et effet Hall, et le MEB pour le PPNC.

Références bibliographiques

- [1] A. M. Zulkifli *et al.*, “Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cell Assembled from Modified Chitosan-Based Gel Polymer Electrolytes Incorporated with Potassium Iodide,” *Molecules*, vol. 25, no. 18, 2020.
- [2] A. G. S. Al-Azzawi *et al.*, “A Mini Review on the Development of Conjugated Polymers: Steps towards the Commercialization of Organic Solar Cells,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 1, 2023.
- [3] J. D. Major, “Grain boundaries in CdTe thin film solar cells: A review,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 9, 2016.
- [4] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 6, no. 4, 2021.
- [5] O. Ostroverkhova, “Organic Optoelectronic Materials : Mechanisms and Applications,” 2016.
- [6] B. Kumar, B. K. Kaushik, and Y. S. Negi, “Modeling of top and bottom contact structure organic field effect transistors,” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 31, no. 1, p. 012401, 2013.
- [7] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, and A. B. Holmes, “Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 3, pp. 897–1091, 2009.
- [8] A. R. Murad, A. Iraqi, S. B. Aziz, S. N. Abdullah, and M. A. Brza, “Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 11, pp. 1–47, 2020.
- [9] Y. Mouchaal, H. Gherrass, and A. B. Reguig, “PHYSICAL JOURNAL Morphological and physicochemical properties of dip-coated poly ene] } (PPNB) thin films : towards photovoltaic applications,” pp. 2–6, 2015.

- [10] S. Z. Geng *et al.*, “Non-fullerene Acceptors with a Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) Core for Efficient Organic Solar Cells,” *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, vol. 37, no. 10, pp. 1005–1014, 2019.
- [11] G. Zhang *et al.*, “High-Performance Ternary Organic Solar Cell Enabled by a Thick Active Layer Containing a Liquid Crystalline Small Molecule Donor,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 6, pp. 2387–2395, 2017.
- [12] M. Wright, R. Lin, M. J. Y. Tayebjee, and G. Conibeer, “Effect of Blend Composition on Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: A Review,” *Sol. RRL*, vol. 1, no. 3–4, pp. 1–31, 2017.
- [13] A. Remil, Y. Mouchaal, B. A. Reguig, and A. Yahiaoui, “Synthesis of new nitrobenzylidene derivatives and pyrrole-based copolymers for dye-sensitized solar cells: Effect of substituent on opto-electrical properties of dip-coated thin films,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 6, 2017.
- [14] H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, A. Benyoucef, A. Belfedal, and M. Belbachir, “Chemical synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer,” *Synth. Met.*, vol. 162, no. 19–20, pp. 1750–1755, 2012.
- [15] M. Laoufi, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, H. Gherras, and A. Dehbi, “Synthesis and characterization of PPDMB poly (pyrrole - co - 3 , 5 - dimethoxybenzaldehyde) and PPMB poly (pyrrole - co - 2 - methoxybenzaldehyde): a new copolymer for solar cells,” *Colloid Polym. Sci.*, no. 0123456789, 2022.
- [16] M. G. Murali and U. K. Dalimba, “Design and synthesis of new low band gap organic semiconductors for photovoltaic applications,” vol. 8987, pp. 1–10, 2014,
- [17] R. Zhang and M. Engholm, “Recent progress on the fabrication and properties of silver nanowire-based transparent electrodes,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 8, pp. 1–17, 2018.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Introduction

Les polymères étaient considérés comme des isolants électriques avant l'invention des polymères conducteurs (polymères conjugués), mais ces polymères organiques ont des propriétés électriques et optiques uniques similaires à celles des semi-conducteurs inorganiques [1]. Les polymères conducteurs typiques comprennent le polyacétylène (PA), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh), le poly(para-phénylène) et (PPP), le poly(phénylène vinylène) (PPV) **figure 1**.

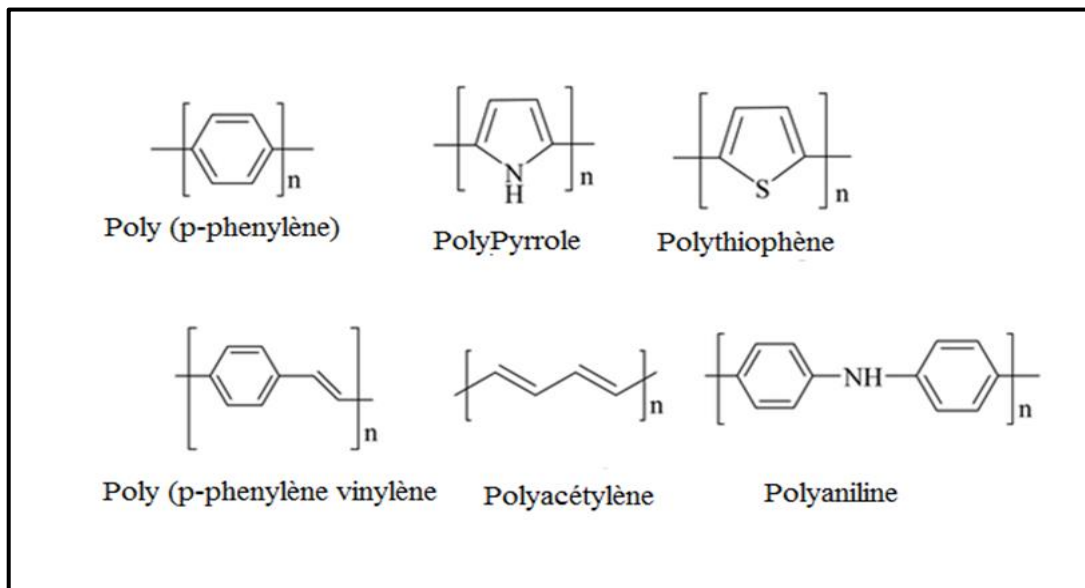


Figure 1 : Formule topologique des principaux polymères conducteurs électroniques à système conjugué.

Alan G. MacDiarmid et le physicien Alan J. Heeger ont découvert le métal de nitrure de soufre (SN)_x [2], un matériau inorganique, qui présentait une conductivité électrique plus élevée lorsqu'il était dopé au brome, et cette découverte a conduit à l'étude du polyacétylène conducteur. Le polyacétylène dopé au brome a une conductivité un million de fois supérieure à celle du polyacétylène à l'état non dopé et cette recherche a été récompensée par un prix Nobel en 2000 [3].

Les polymères conventionnels sont constitués de milliers ou de millions d'unités monomères. Ils sont rigides et solubles dans les solvants, mais une chaîne de polymères conjugués est constituée d'un nombre inférieur d'unités monomères. La propriété mécanique est obtenue par la présence d'une alternance de liaisons simples et doubles. La solubilité et l'aptitude à la transformation des polymères conducteurs dépendent principalement des

chaînes latérales attachées, et les ions dopants attachés leur confèrent des propriétés mécaniques, électriques et optiques [4].

II. Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs (PC) sont des molécules hautement conjuguées dans lesquelles alternent des liaisons simples et doubles où les liaisons π hautement délocalisées, polarisées et denses en électrons sont responsables de son comportement électrique et optique. Le système p-orbital étendu permet aux électrons de voyager à travers le polymère dans ces molécules. Par conséquent, le PC est classé soit comme semi-conducteur, soit comme conducteur, selon la manière dont les bandes d'électrons sont créées dans le composé. En raison de l'électronique des PC, la théorie des bandes d'énergie est utilisée pour décrire le mécanisme de conduction. Le concept repose sur la génération de bandes d'énergie dans les matériaux polymères en raison de niveaux d'énergie orbitaux discrets dans des systèmes à un seul atome [5].

II.1 Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués

II.1.1. Structure électronique avant dopage

Pour mieux comprendre la base moléculaire de la conductivité électrique, la théorie de la bande interdite doit être introduite. Comme mentionné précédemment, les orbitales π conjuguées le long du squelette polymère se chevauchent pour former des bandes électroniques. La théorie des bandes nous permet d'identifier deux bandes d'énergie, π et π^* [6] Puisque nous savons que chaque bande d'énergie est constituée de deux électrons de spins différents, la bande π - π^* est pleine et la bande π^* est vide. [3] La première bande (bande π) représente la bande de valence (BV) correspondant à l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et la deuxième bande représente la bande de conduction (BC) correspondant à l'augmentation de l'orbitale moléculaire occupée la plus basse (LUMO). La différence entre les deux niveaux d'énergie est appelée la bande interdite π - π^* E_g et est exprimée en électronvolts (eV) **figure 2**.

Le niveau d'énergie entre BV et BC est défini comme le niveau de Fermi, qui représente le travail nécessaire à un électron pour se déplacer entre différents états électroniques. La position du niveau de Fermi par rapport au niveau de la bande d'énergie est un facteur clé dans la détermination des propriétés électriques. Par conséquent, la capacité des électrons à se déplacer entre les bandes de valence et de conduction détermine la conductivité, et ainsi trois

groupes de matériaux peuvent être identifiés : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs [7].

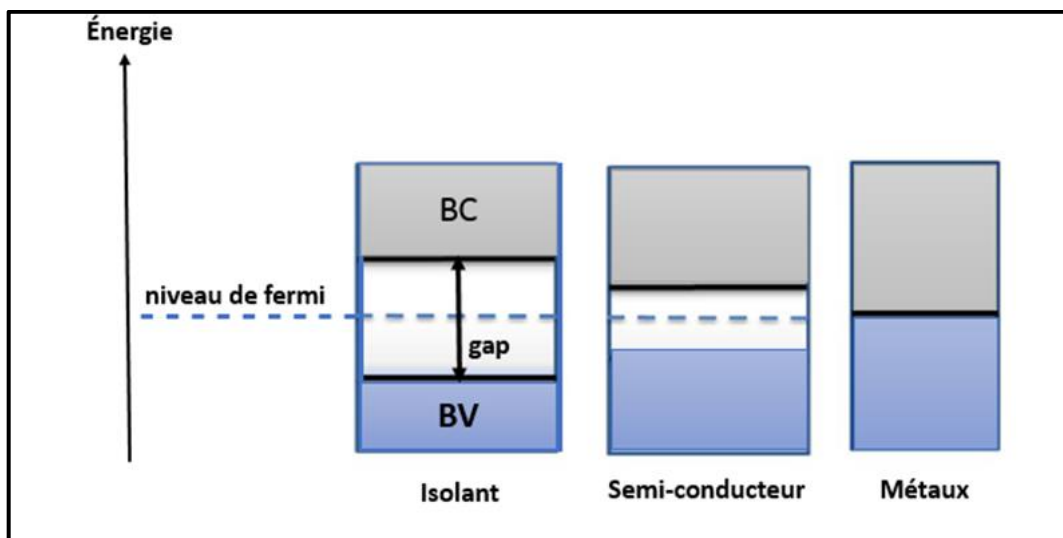


Figure 2 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Dans le cas des métaux, l' E_g est nul car BV et BC sont superposés et les électrons sont donc entièrement libres de se mobiliser entre eux. Au contraire, l' E_g pour les isolants est assez immense et la transition des électrons de BC à BV est impossible. Dans les semi-conducteurs, la différence d'énergie entre la bande π et la bande π^* est relativement faible. Ce qui rend les semi-conducteurs conducteurs d'électricité, c'est qu'en cas d'excitation, les électrons occupés dans la bande BV peuvent être mobilisés vers la bande BC.

L'ajout d'une deuxième molécule d'éthylène à une molécule existante produit une molécule de butadiène avec quatre atomes de carbone et deux liaisons π . L'ajout d'une troisième molécule d'éthylène se traduira par une molécule d'hexatriène avec 6 atomes de carbone et 3 liaisons π . **figure 3** Chaque fois que nous ajoutons une unité à la chaîne, nous ajoutons une configuration de liaison et des niveaux d'énergie supplémentaires, et les niveaux d'énergie se rapprochent, réduisant l'énergie entre HOMO et LUMO à l'énergie de la bande interdite [8].

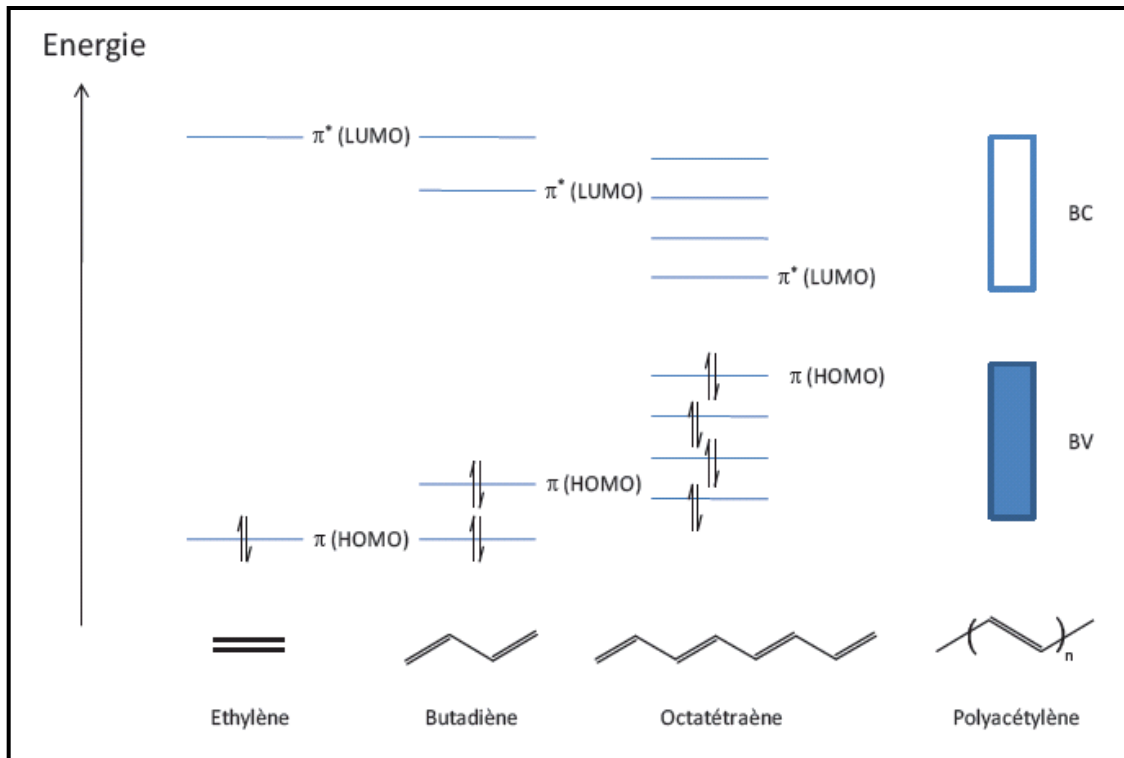


Figure 3 : Diagramme de l'évolution des orbitaux moléculaires matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs ou des isolants à large bande interdite. Grâce à l'ajout de charges, la modification chimique de la structure du polymère permet d'ajuster la valeur de l'écart ainsi que la position des bandes. Ce processus chimique, similaire à celui des semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage et peut atteindre une conductivité électrique élevée, dans certains cas comparables à celle des métaux, **la figure 4** montre la conductivité électrique du matériau

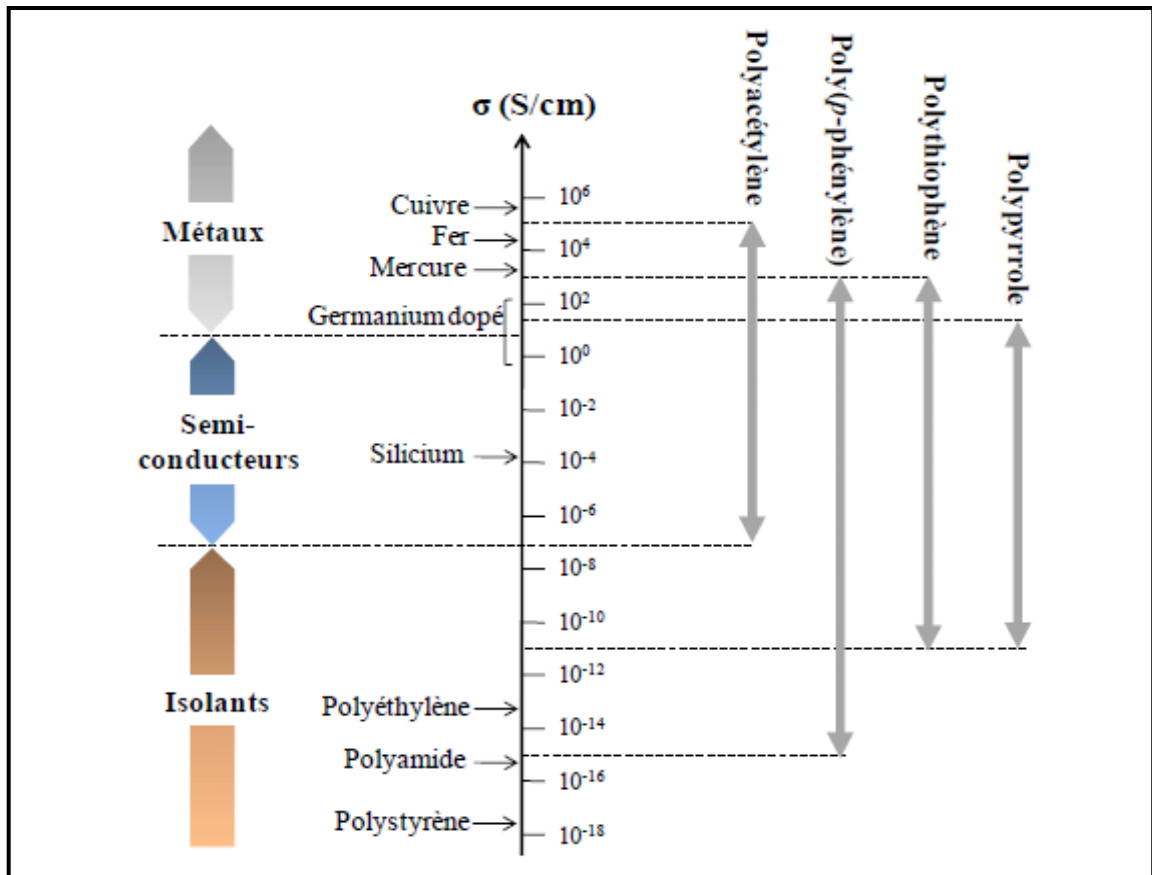


Figure 4 : Echèle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques

II.1.2. Principe de dopage des polymères conducteurs

Comme pour les semi-conducteurs, le dopage entraîne un déplacement des niveaux d'énergie des polymères conjugués. Le dopage peut donc être utilisé pour déplacer les niveaux d'énergie afin de les rendre plus conducteurs ou de modifier leurs propriétés d'absorption. Les polymères conducteurs peuvent être dopés chimiquement en les exposant à des électrons accepteurs (dopant de type p) ou des donneurs (dopant de type n), soit par voie électrochimique.

Une réaction d'oxydoréduction se produit entre les dopants et les chaînes de polymères, qui forment ensemble un complexe ionique. Ce complexe se traduit par des chaînes polymères oxydées ou réduites et leur contre-anion ou cation, si un accepteur ou un donneur est utilisé respectivement. Les halogènes tels que ceux contenus dans AsF_5 et FeCl_3 sont souvent utilisés comme accepteurs, mais les polymères tels que le PSS le sont également, tandis que les métaux alcalins sont utilisés comme donneurs [9]

Les propriétés électriques, y compris les niveaux d'énergie et le niveau de Fermi, peuvent être modifiées par le dopage, ce qui permet d'accorder le matériau pour qu'il agisse comme un semi-conducteur organique ou même un métal dans certains cas.[10] Comme dans les semi-conducteurs, le dopage dans les polymères introduit des états d'énergie dans la bande interdite juste en dessous du LUMO ou au-dessus de l'HOMO, ce qui donne lieu à des quasi-particules chargées, appelées polarons. Bien que le dopage ne modifie pas stœchiométriquement la chaîne polymère, il peut provoquer un réarrangement moléculaire en changeant la nature des liaisons pour tenir compte des charges supplémentaires dans la chaîne.

II.2. Types de polymères conducteurs

II.2.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Il s'agit de polymères conjugués, et les liaisons simples et doubles de leur structure ont produit un système d'électrons hautement délocalisés. Pour conserver leur neutralité électrique, ils peuvent être réduits, oxydés ou dopés dans un état conducteur relativement réversible en ajoutant un anion ou un cation (dopant) au polymère [11].

II.2.2. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont parfois appelés composites conducteurs et sont composés d'une matrice polymère isolante dans laquelle est répandue une poudre conductrice, généralement formée de carbone, de polymères intrinsèquement conducteurs ou de particules métalliques finement divisées. La percolation des particules fournies assure la conductivité du polymère résultant, qui est chargé.

II.3. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont généralement synthétisés par polymérisation chimique par l'ajout d'un agent oxydant ou par polymérisation électrochimique en appliquant un potentiel à une solution contenant un monomère. [12], [13]–[15] Sur la base de ces deux approches, des études intensives ont été menées pour développer ces méthodes, optimiser les conditions de préparation et contrôler la morphologie des polymères pour de meilleures propriétés optiques et électriques, résultant en de bonnes performances et une plus grande efficacité [16].

II.3.1. Synthèse par voie chimique

Les polymères conducteurs sont synthétisés chimiquement par l'oxydation des monomères, généralement à l'aide d'espèces oxydantes (FeCl_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) [13],[14] ou par la réduction des monomères à l'aide de réducteurs chimiques (N_2H_4 , LiAlH_4) [17] qui, à leur tour, induisent la polymérisation des monomères correspondants. Les oxydants chimiques ont un potentiel redox plus élevé que celui des monomères et oxydent les monomères en cations qui subissent une polymérisation ultérieure en polymères.

Il a été proposé que la polymérisation induite par la méthode chimique se déroule selon une procédure de croissance étape par étape et non selon une réaction en chaîne. L'un des avantages de la polymérisation chimique est la production de PC avec des masses molaires élevées [18].

II.3.2. Synthèse par voie électrochimique

La polymérisation électrochimique est l'une des méthodes les plus importantes pour produire des polymères conducteurs en raison de sa simplicité, de sa rentabilité et de sa reproductibilité. Le PC est principalement préparé par oxydation anodique et rarement par réduction cathodique. Généralement, la polymérisation des monomères est initiée en appliquant un potentiel d'oxydation à l'électrode de travail.

Les monomères sont oxydés en cations radicaux, qui se dimérisent par élimination de deux atomes d'hydrogène. Le dimère est ensuite oxydé et mis à réagir avec le cation dimère pour produire un oligomère. La propagation des oligomères par la même procédure forme finalement des polymères sur la surface de l'électrode de travail [19]. En ajustant le potentiel d'oxydation, l'oxydation de différents monomères peut être réalisée avec succès. Ainsi, les procédés chimiques et électrochimiques traditionnels impliquent plus généralement l'oxydation de monomères. Pour initier la polymérisation et un mécanisme étape par étape est généralement proposé. Néanmoins, un mécanisme de réaction en chaîne a également été proposé, car il a montré que les cations radicaux peuvent réagir directement avec les monomères pour former des cations dimères [18].

II.4. Le polypyrrole

Le pyrrole (Py) est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire du pyrrole est C_4H_5N et le polypyrrole (PPy) est unique en raison de sa stabilité élevée, de sa conductivité électrique élevée et du fait qu'il est relativement facile de former des homopolymères et des composites à partir de ce matériau,

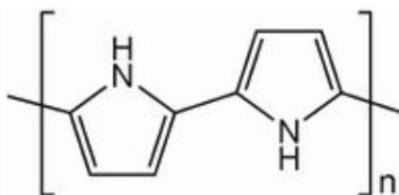


Figure 5 : La structure de polypyrrole

II.4.1. Synthèse de polypyrrole

II.4.1.1. La polymérisation chimique

Le polypyrrole a été synthétisé à l'origine en oxydant des monomères de pyrrole en présence de H_2O_2 pour obtenir un matériau sous forme de poudre noir amorphe. Le noir de pyrrole est insoluble dans les solvants organiques et présente une conductivité limitée dans la gamme de 10^{-10} à 10^{-11} s.cm⁻¹. Il est préparé avec des acides et des peroxydes, et sa conductivité augmente lorsqu'il est dopé avec des accepteurs d'électrons halogènes. Généralement, le $FeCl_3$ aqueux ou anhydre ou d'autres sels de fer (III) ou de cuivre (II) sont largement utilisés comme oxydants chimiques [20].

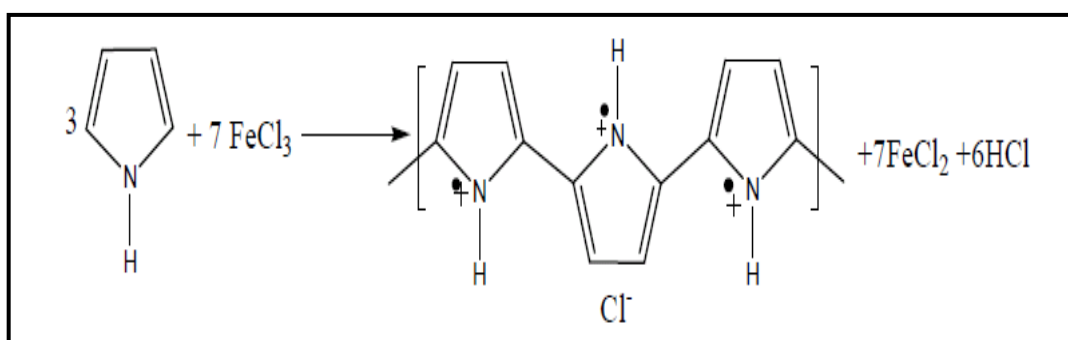


Figure 6 : Réaction de polymérisation par voie chimique du polypyrrole

II.4.1.2. La polymérisation électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse, la synthèse électrochimique est largement utilisée pour obtenir un polypyrrole hautement conducteur, et le procédé et la technique sont similaires à ceux des autres polymères conducteurs **figure 7**. En raison de la taille réduite de l'anode, le rendement produit de cette technologie est limité. Le principal avantage de cette méthode par rapport aux autres techniques est que nous pouvons contrôler l'épaisseur et la morphologie en manipulant les paramètres électrochimiques [21]–[24].

Il existe plusieurs mécanismes de synthèse électrochimique. Dans ce mécanisme de polymérisation, un cation radical est généré en raison de la déprotonation, et ce radical attaque l'unité monomère neutre. Suite à la réoxydation et à la perte de protons par les radicaux dimères, les molécules dimères peuvent être davantage oxydées, entraînant une croissance de la chaîne. La libération de protons lors de l'oxydation du pyrrole a été observée expérimentalement [25].

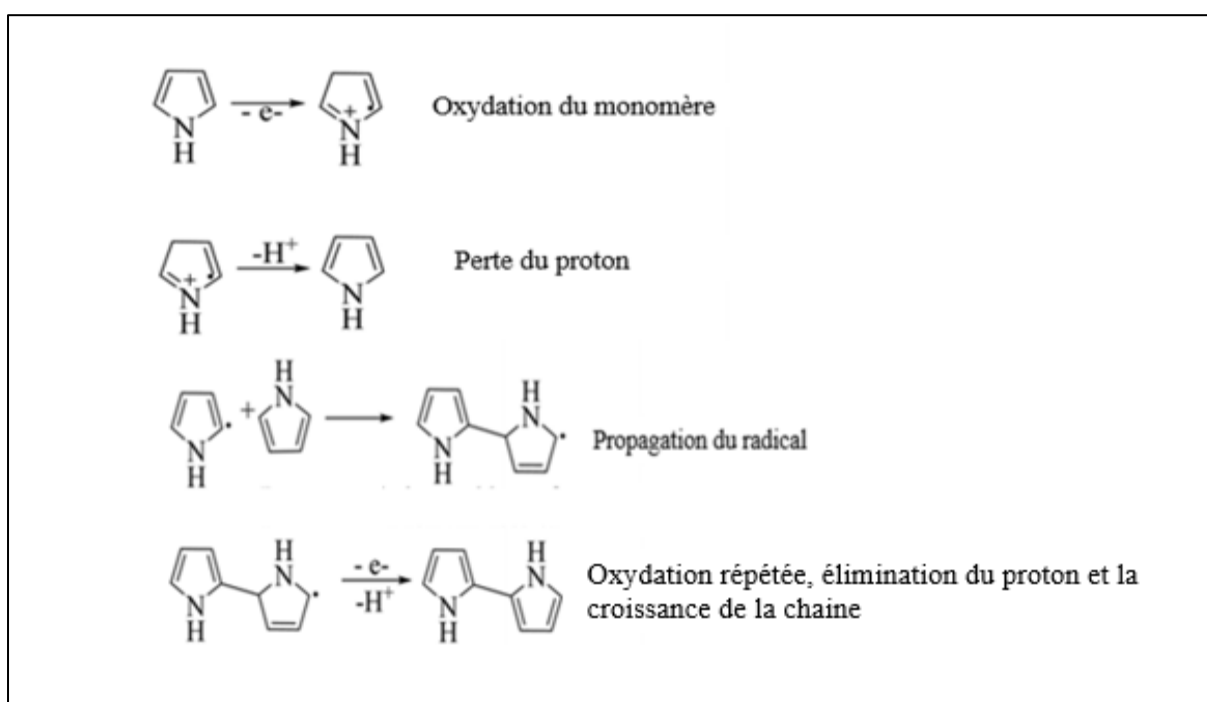


Figure 7 : Mécanisme de polymérisation électrochimique du polypyrrole.

II.5. Application des polymères conducteurs

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes. Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des

semiconducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents dispositifs électroniques.

II.5.1. Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

L'électroluminescence a été découverte pour l'anthracène par Pope et al. en 1963 [26]. En 1987, Tang et VanSlyke ont démontré une électroluminescence efficace dans de petites molécules organiques dans un dispositif bicouche avec une efficacité quantique externe de 1 %. En 1990, Burroughes et al, ont développé la première OLED en utilisant un polymère semi-conducteur tel que le PPV ce qui est appelé diode électroluminescente polymère (PLED) [27].

L'OLED typique comprend une ou plusieurs couches organiques prises en sandwich entre deux électrodes [28] Une illustration schématique d'une OLED bicouche typique est présentée à la Figure 6. L'oxyde d'indium et d'étain, qui est un oxyde conducteur transparent, est recouvert d'un substrat de verre ou d'un polymère flexible. Il est souvent utilisé comme anode et a une fonction de travail élevée. Les métaux à faible fonction de travail comme le calcium, magnésium ou l'aluminium sont couramment utilisés comme cathode [29] Dans les OLED, l'une des couches organiques est une couche de transport de trous, l'autre est une couche de transport d'électrons **figure 8**.

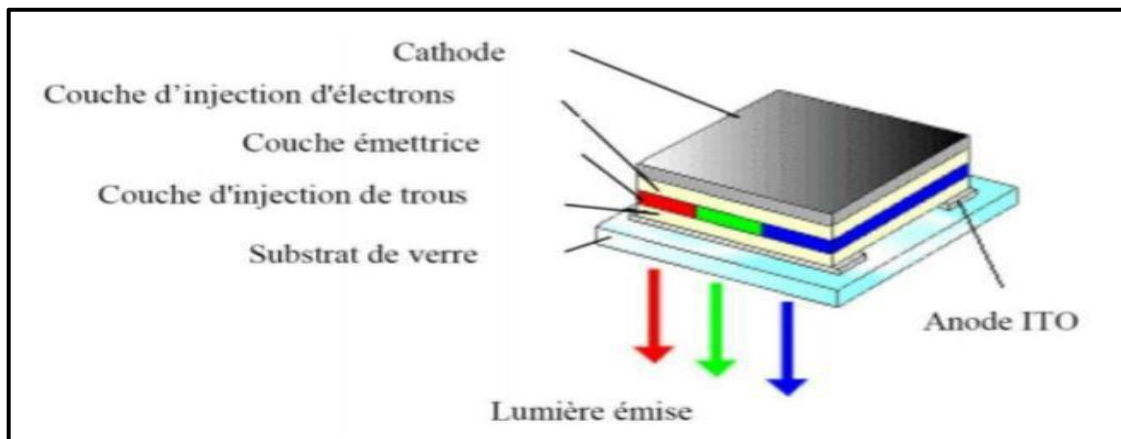


Figure 8 : Structure d'une OLED

Les OLED polymères offrent des avantages tels que la flexibilité, une couverture étendue, une faible consommation d'énergie, une résistance élevée à basse tension, un temps de réponse rapide, une finesse et un angle de vision large [29],[30]. Les films polymères

électroluminescents sont généralement pris en sandwich entre des électrodes transparentes et métalliques.

II.5.2. Transistors organiques à effet de champ (OFET)

Les OFET typiques sont composés d'une électrode de grille, d'une couche isolante, d'une couche semi-conductrice organique et des électrodes de source et de drain [32]. Lorsqu'une tension porte-source (V_{GS}) est appliquée entre les électrodes de grille et de source, des porteurs de charge se forment et s'accumulent à l'interface semi-conducteur organique/diélectrique. Par conséquent, un canal est généré et en appliquant une tension source-drain (V_{SD}), ces charges sont transportées et un courant circule de l'électrode de source à l'électrode de drain. Cet état du dispositif OFET est appelé "on", tandis que lorsque $V_{GS} = 0$, l'OFET est appelé "off".

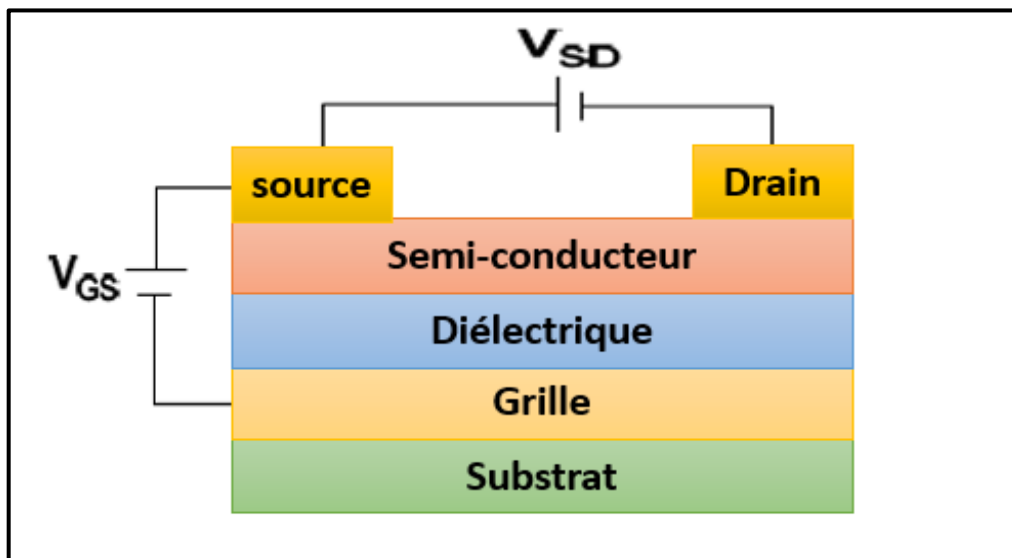


Figure 9 : Architecture du dispositif du transistor organique à effet de champ (OFET).

Les types de porteurs de charge formés dans les OFET dépendent du signe de V_{GS} . Lorsqu'un potentiel négatif ($V_{GS} < 0$) est appliqué, les trous sont générés, et le type de semi-conducteur organique est appelé de type p. En revanche, lorsqu'une tension positive est appliquée ($V_{GS} > 0$), les électrons sont formés et le type de semi-conducteur organique est désigné comme étant de type n. En outre, dans quelques cas, les semi-conducteurs organiques sont capables de transporter à la fois des électrons et des trous, ce qui est considéré comme ambipolaire [33].

Les polythiophènes sont fréquemment utilisés dans les dispositifs OFET. Pour la première fois, un polythiophène (PT) non substitué a été utilisé comme matériau semi-conducteur dans un transistor à effet de champ polymère (PFET) par Ando et ses collaborateurs [34] Il a montré une mobilité des porteurs de charge de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

II.5.3. Les cellules photovoltaïques organiques

La technologie photovoltaïque organique comprend généralement les petites molécules [34],[35], les polymères conjugués [37] et les cellules solaires à colorant [38] En particulier, les cellules photovoltaïques à base de polymères ont fait l'objet d'un intérêt considérable pour un certain nombre de raisons, telles que leur faible coût, leur flexibilité mécanique, légèreté et production à grande échelle [39] En outre, les propriétés optoélectroniques conjugués peuvent être ajustées par conception moléculaire [40] En outre, ils présentent des coefficients d'absorption élevés, de sorte qu'une épaisseur de couche active de 100 à 200 nm seulement est nécessaire pour une absorption adéquate du soleil [41] Bien que les cellules solaires de polymères aient progressé très rapidement, leur efficacité de conversion de l'énergie et leur durée de vie sont encore inférieures à celles des cellules solaires inorganiques [38],[42].

II.5.4. Membrane de séparation des gaz

Des études ont montré que les polymères conducteurs peuvent être utilisés comme membranes pour la séparation des gaz [43] le traitement de l'eau et le dessalement de l'eau de mer [44] en raison des sites ioniques fixes sur le squelette du polymère. La capacité de changer les polymères entre les états de charge (dopés et non dopés) suggère qu'un contrôle externe de la perméabilité et de la sélectivité aux gaz est possible [45]. Des études sur le polypyrrole/PC ont montré que la structure dense des membranes PPY-PC peut améliorer la sélectivité des paires de gaz industriellement importantes (H_2/N_2 , N_2 , etc.). Principaux couples de gaz industriels (H_2/N_2 , O_2/N_2 et H_2/CH_4).

III. Les nanofils d'argent

Les nanofils d'argent (AgNWs) ont reçu une attention grandissante dans la recherche depuis plusieurs années appartient aux nanomatériaux métalliques unidimensionnels (1D) ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques, optiques, thermiques et catalytiques uniques. Par conséquent, ces nanomatériaux sont devenus des candidats prometteurs pour un large éventail d'applications en optoélectronique,

nanoélectronique, nanophotonique et micromécanique en raison de leur exceptionnelle densité d'états et de leur rapport d'aspect élevé [46],[47] En particulier, l'argent (Ag) possède les conductivités électrique et thermique les plus élevées de tous les métaux, et sa forme 1D, appelée nanofils d'Ag (AgNWs), présente un énorme potentiel d'application pratique dans toute une série de technologies. Au fil des ans, de nombreux protocoles de synthèse des AgNWs ont été proposés, y compris l'utilisation de modèles souples et durs et une gamme de techniques de chimie humide comme la synthèse hydrothermique, solvothermique et à base de polyol. Il en résulte une large gamme de dimensions réalisables (diamètre 2-300 nm) et longueur (1-500 μm) [48].

III.1. Synthèse des nanofils d'argent

Le procédé classique de synthèse d'AgNWs est appelé le procédé polyol, ce procédé a été développé par le groupe de Xia au début des années 2000 [49]. Il s'agit de la conversion des ions Ag^+ (provenant du précurseur du nitrate d'argent AgNO_3) en nanoparticules d'argent à l'aide d'un agent réducteur de type polyol, typiquement l'éthylène glycol (EG). Ces nanoparticules vont d'abord former des germes, et leur forme la plus stable thermodynamiquement est un décaèdre multi-maclé avec une facette d'énergie « 111 » plus faible (visible à gauche sur la **figure 10 (A)**).

Cette propriété en ferait un point d'attache préférentiel pour les nanoparticules ultérieures, c'est-à-dire comment les graines poussent préférentiellement dans une certaine direction jusqu'à ce qu'elles forment des nanofils. Ceci est facilité par la présence de poly (vinyl pyrrolidone) (PVP). En plus de limiter l'agrégation des nanoparticules, les atomes d'oxygène du groupement vont permettre la stabilisation préférentielle des faces « 100 » et ainsi passiver cette partie des germes au profit des faces « 111 » comme décrit sur la **figure 10 (B)**.

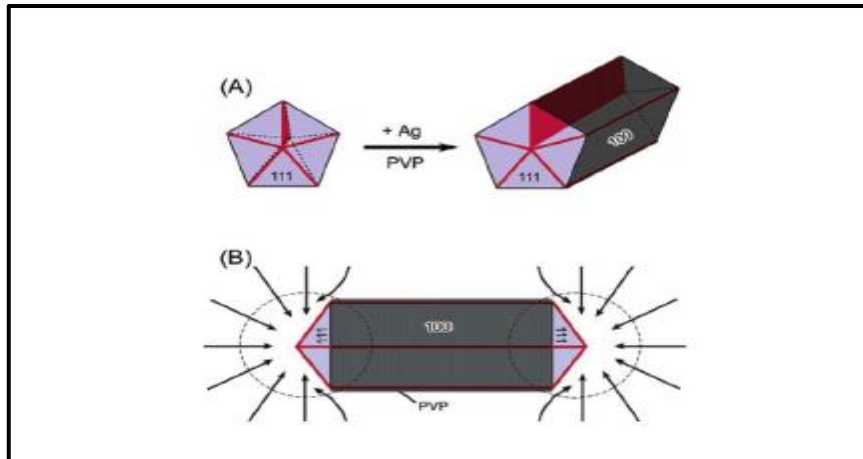


Figure 10 : Illustration schématique du mécanisme de croissance des AgNWs lors du procédé polyol [50].

IV. Généralités sur les cellules solaires organiques

L'énergie solaire est considérée comme ayant le potentiel le plus élevé parmi les autres ressources énergétiques alternatives telles que l'énergie hydroélectrique, la biomasse et l'énergie éolienne, elle est inépuisable et respectueuse de l'environnement. Les cellules solaires organiques ont attiré une attention considérable en tant qu'alternative possible à leurs homologues inorganiques composés à base de silicium offre un potentiel de production rentable et rapide, ainsi que leur légèreté et leur légèreté et leur fabrication sur des substrats flexibles par rapport aux cellules solaires inorganiques traditionnelles [51]–[53] Bien que les rendements de conversion de plus de 10 % ont été récemment rapportés [54], [55].

Une cellule solaire organique (CSO) utilise des couches organiques de type p et de type n « couche active » prises en sandwich entre une électrode transparente et une électrode métallique [56] **figure 11**. Les CSO présentent l'avantage d'offrir une solution réalisable pour la fabrication, un faible coût, un réglage de la couleur et une fabrication de dispositifs légers et flexibles. Les CSO sont donc la technologie photovoltaïque émergente de la prochaine génération pour la collecte d'énergie durable. Jusqu'à présent, les CSO à hétérojonction en volume ont réalisé d'énormes progrès avec une efficacité certifiée déjà supérieure à 18 % [57] ; cela peut être attribué à la sagesse des scientifiques chimistes qui conçoivent et synthétisent avec dévouement les matériaux organiques souhaités (en particulier les accepteurs non fullerènes) qui peuvent utiliser le rayonnement solaire dans la plus grande mesure possible.

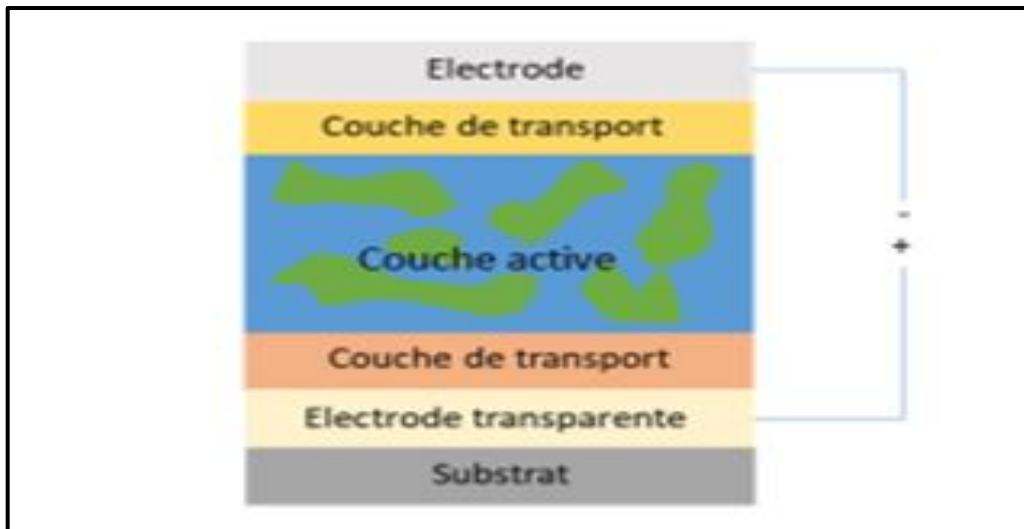


Figure 11 : Structure d'une cellule solaire avec une couche active

IV.1. Structure des cellules photovoltaïques organiques

IV.1.1 Structure monocouche (jonction Schottky)

Ces structures sont constituées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes : un métal et un semi-conducteur transparent ou TCO (Transparent Conducting Oxyde). Un schéma de principe de cette structure est présenté à la **figure 12**. L'un des contacts métal/matériau organique présente un comportement ohmique et l'autre un comportement redresseur. Le champ électrique généré à l'interface de blocage forme une barrière de potentiel, qui est responsable de la dissociation des excitons. Le polythiophène et ses dérivés ont d'abord été étudiés sans grand succès (rendements inférieurs à 0,001 %). Ensuite, l'intérêt s'est porté sur le poly(p-phénylènevinylène) [58] à structure ITO/PPV/Al, qui a une tension en circuit ouvert de 1,3 V. Cependant, les performances de telles batteries sont encore très faibles. En effet, l'inhomogénéité de la distribution du dopant et son accumulation à l'interface métal/polymère entraîne la diminution du rendement [59] Enfin, si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation.

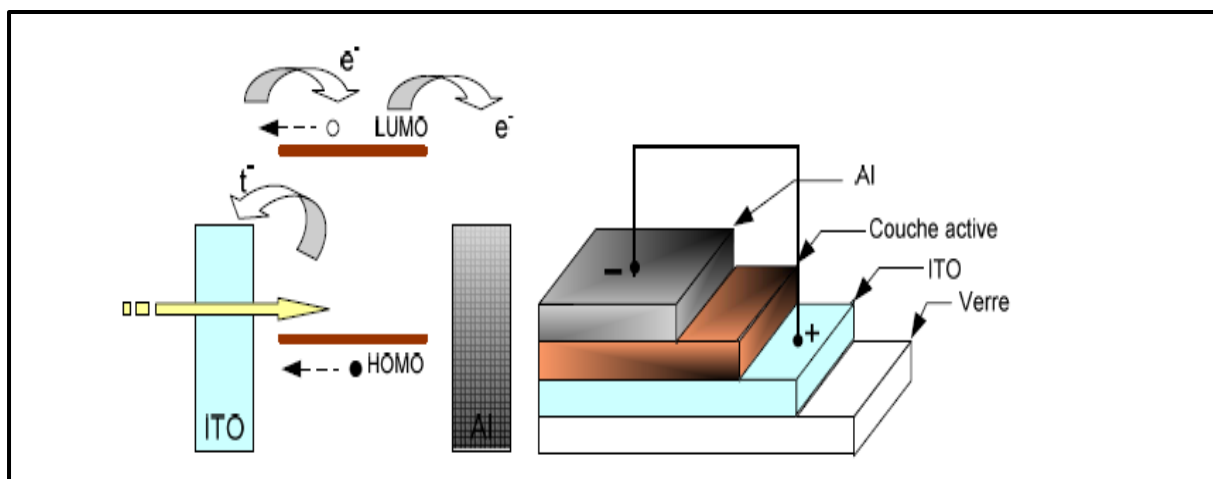


Figure 12 : exemple de structure d'une cellule solaire organique type Schottky et son diagramme de bandes d'énergie.

IV.1.2. Structures bicouches

Cette structure est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes **figure 13**.

Dans ce cas, les interfaces donneur/anode et accepteur/cathode sont ohmiques, donc la dissociation des excitons peut être attribuée à l'interface donneur/accepteur. Ces structures ont été développées au début des années 1990 par plusieurs équipes, dont n celle de A.J. Heeger à Santa Barbara et les études menées ont démontré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits ultra-rapide entre un polymère conjugué [60].

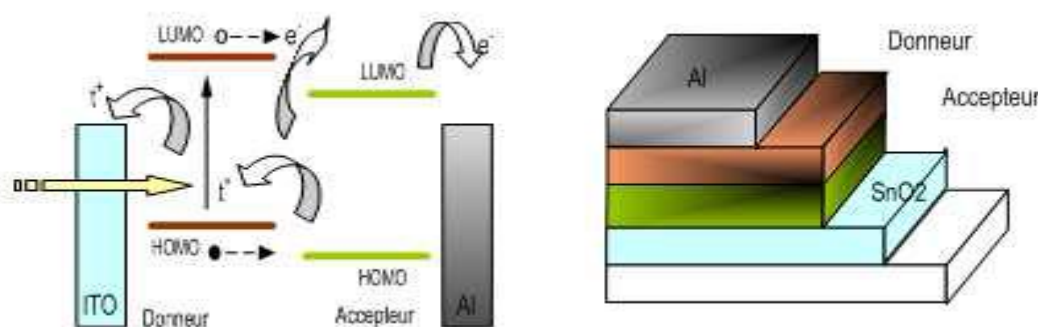


Figure 13 : exemple de structure d'une cellule solaire organique type bicouche et son diagramme de bandes d'énergie.

Les performances des dispositifs bicouches sont fortement limitées par la longueur de diffusion des excitons [61] Pour la plupart des polymères conjugués, la longueur de

diffusion des excitons est de 4 à 20 nm [62] Par conséquent, seuls les excitons produits près de la jonction p-n peuvent être dissociés. La majorité des excitons créés loin de l'interface sont perdus par recombinaison, ce qui entraîne une faible efficacité quantique et une diminution des performances des cellules solaires [63] L'une des principales avancées dans le domaine de la technologie des cellules solaires a été le remplacement du matériau de type n par le Buckminsterfullerène (C_{60}) et ses dérivés, tels que l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl- C_{61} -butyrique (PC₆₁BM) et l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl- C_{71} -butyrique (PC₇₁BM), dans les dispositifs photovoltaïques organiques **figure 14**.

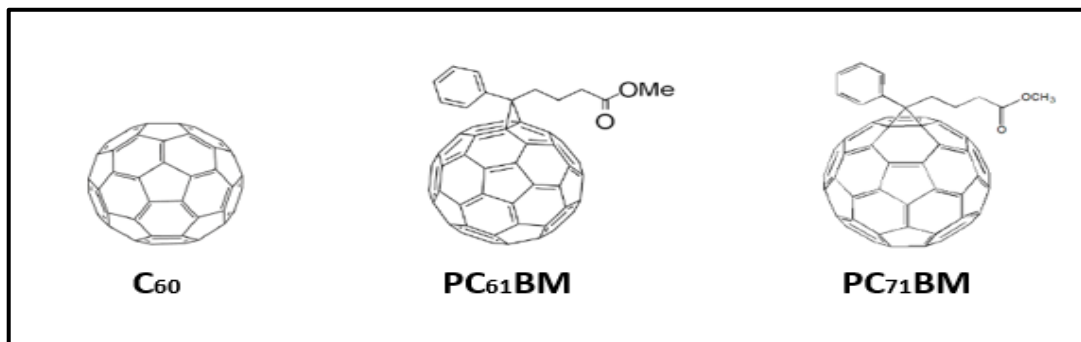


Figure 14 : Structure moléculaire du C_{60} et de ses dérivés

IV.1.3. Structure de type hétérojonction en volume

Dans cette structure, la couche active est constituée d'un mélange physique entre le donneur et l'accepteur d'électrons **figure 15**. Ce type de cellules permet de multiplier les zones interfaciales entre le matériau donneur et le matériau accepteur et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface. Cette structure a été développée parallèlement par les équipes de A. Heeger et R. Friend en 1995 [63] , qui ont utilisé comme couche active ont obtenu un rendement énergétique de 0,6 % mais ont multiplié par cinq le rendement quantique externe maximal avec une valeur de 2,4 %. D'autres études sur le même système ont montré des rendements de conversion énergétique de 1,7 % après optimisation par recuit thermique [64] ce qui constitue le record pour des cellules à base de mélanges polymère-polymère.

Il est très important de maîtriser la morphologie du film, notamment par le choix du solvant et du recuit thermique. En 2005, l'équipe d'A. Heeger a atteint un rendement d'environ 5 % en utilisant une cellule à structure à hétérojonction, établissant un record pour une structure à hétérojonction volumique [49]. Depuis, les rendements stagnent et il est difficile de

dépasser voire de reproduire la valeur de 5%, principalement à cause de la tension crête en circuit ouvert de 0,7 V.

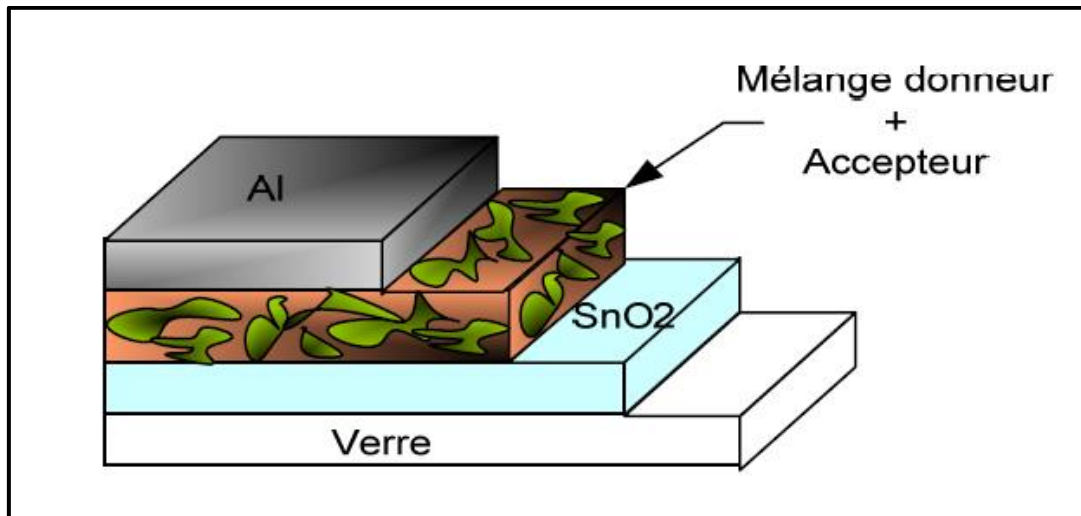


Figure 15 : exemple de structure d'une cellule solaire organique à réseau Interpénétré.

IV.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

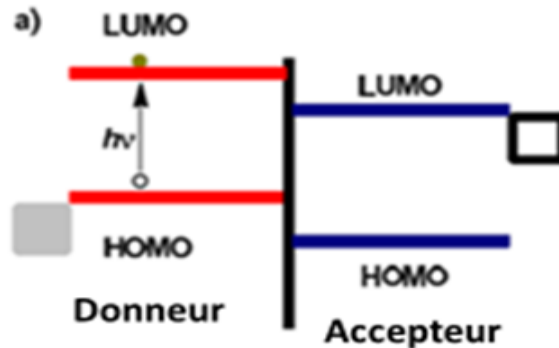
Les cellules photovoltaïques organiques sont constituées de films minces moins de 100 nm de matériaux semi-conducteurs organiques afin de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. La conversion photovoltaïque pour une cellule organique peut être décrite en quatre étapes :

a) Absorption de la lumière et génération d'excitons

L'absorption de la lumière par les polymères conjugués ou fullerènes est la première étape critique de la récupération d'énergie dans les procédés photovoltaïques. Tout d'abord, la lumière passe à travers une anode transparente, qui est généralement une bicouche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) revêtue de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly (styrène sulfonate) dopé (PEDOT : PSS). Les deux couches sont transmissives à plus de 80 % dans la région visible du spectre électromagnétique. D'autres matériaux d'anode transparents ont été étudiés, et des cathodes transparentes pour dispositifs inversés ont également été explorées [65].

Le matériau polymère absorbe généralement la majeure partie de la lumière captée par la cellule photovoltaïque polymère. L'énergie de la lumière absorbée doit être supérieure à la

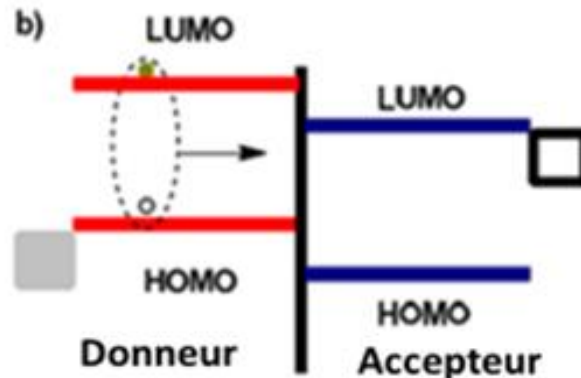
bande interdite (E_g) du polymère, ou la différence d'énergie entre l'HOMO et le LUMO du polymère. Par conséquent, plus la bande interdite du polymère est petite, plus la quantité de lumière absorbée augmente de la bande interdite du polymère.



Les matériaux photovoltaïques polymères ont généralement une bande interdite comprise entre 2,0 et 1,4 eV, permettant d'absorber jusqu'à 18% à 47% du flux de photons incidents du soleil. La quantité de lumière absorbée dépend également de l'épaisseur du film et du coefficient d'absorption du polymère. Des films plus épais peuvent absorber plus de photons, en particulier dans la région du spectre d'absorption où le polymère a un coefficient d'absorption plus faible.

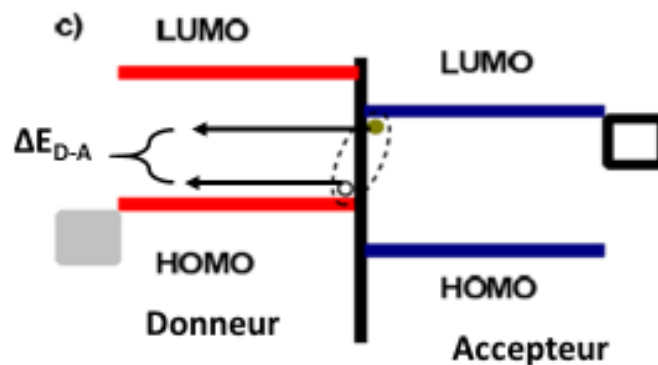
b) Diffusion des excitons

Une fois la lumière absorbée par la couche active, le semi-conducteur forme des états excités appelés excitons. Ces excitons sont liés entre eux en raison de la faible constante diélectrique du matériau organique. Les excitons se dissocient à l'interface donneur/accepteur (polymère-fullerène) avec une durée de vie requise de 0,1 à 0,5 eV pour dissocier les excitons en charges sur deux molécules distinctes. Les excitons se dissocient à l'interface (polymère/fullerène) et la distance nécessaire entre les excitons et l'interface dissociée est estimée entre 5 nm pour les excitons PC₆₁BM à 20 nm voire 80 nm pour les excitons en polymère de conjugaison. La séparation des excitons est un processus exceptionnellement rapide une fois que les excitons sont suffisamment proches de l'interface pour se dissocier [41].



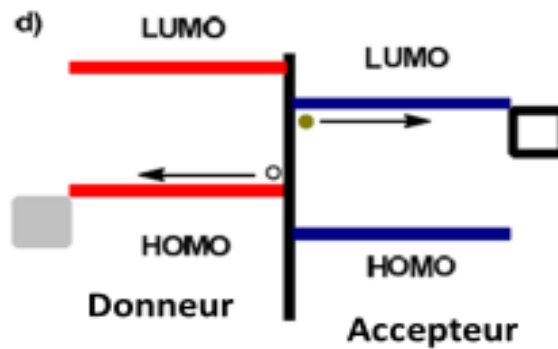
c) Dissociation de l'exciton en porteurs libres

Après la dissociation de l'exciton, les deux charges séparées sur le polymère et le fullerène créent une paire d'ions radicaux liés de manière coulombienne, appelée complexe de transfert de charge ou exciton de transfert de charge qui est principalement déterminée par la différence entre l'HOMO du polymère (donneur) et le LUMO de l'accepteur PC₆₁BM (ΔE_{D-A}). En outre, l'interaction à l'état fondamental entre les deux composants [66].



d) Collecte des porteurs de charge aux électrodes

Une fois que le complexe de transfert de charge a été dissocié en porteurs de charge libres, le champ électrique interne appliqué par les électrodes de la cellule photovoltaïque fait que les charges se déplacent vers leurs électrodes correspondantes. La vitesse à laquelle ces charges se déplacent pour un champ électrique donné est déterminée par la mobilité des porteurs de charge (μ), qui correspond à la vitesse multipliée par l'inverse du champ électrique ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [67].



V. Généralités sur les argiles

V.1. Description des argiles

L'argile est une substance naturelle composée principalement de minéraux argileux et de quelques autres substances. Elle est souple lorsqu'elle est humide et devient dure lorsqu'elle est séchée ou brûlée. Les minéraux argileux silicatés hydratés, qui contiennent de l'aluminium, du potassium et quelques autres cations, confèrent à l'argile ses caractéristiques distinctives. Le type et la quantité de minéraux argileux contenus dans une argile déterminent sa qualité et les applications pour lesquelles elle est utilisée dans l'industrie. Dans l'environnement humide et oxydant qui prédomine à la surface de la terre ou à proximité, les minéraux argileux sont extrêmement stables et ils sont principalement créés dans la nature par l'interaction des roches avec des éléments tels que l'oxygène, l'eau et d'autres, par le biais de l'altération hydrothermale, de l'altération chimique et d'autres processus naturels [68].

V.2. Structure minérale des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates composés de plusieurs couches de polyèdres tels que des oxydes de silicium tétraédriques et de l'alumine hydratée octaédrique. Chaque couche d'aluminosilicate est généralement constituée d'un type 1:1 ou de type 2:1 feuillets tétraédriques d'oxyde de silicium liés à un feuillet octaédrique d'oxyde d'aluminium ou de magnésium par des forces électrostatiques et des liaisons hydrogène, à la manière d'un sandwich la **figure 16** représente la structures des types d'argiles [69].

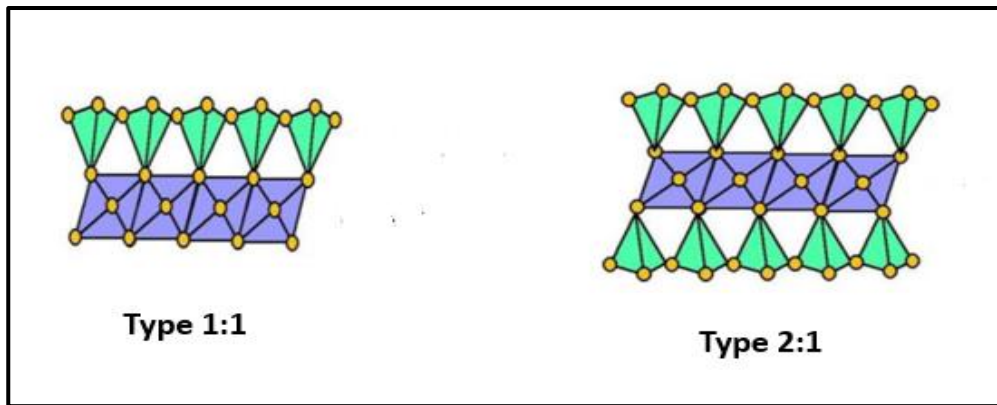


Figure 16 : Structure générale des différents types d'argile

V.3. La montmorillonite

La montmorillonite (MMT) est un minéral argileux naturel appartenant au groupe des smectites. Il s'agit d'un phyllosilicate octaédrique (O) 2:1 constitué de deux feuillets tétraédriques (T) et d'un feuillet octaédrique.(T:O:T) Contrairement à d'autres nanoparticules d'argile, la montmorillonite présente un espace intercalaire entre chaque triple feuillet **figure 17**. Chimiquement, les MMT consistent en des substitutions isomorphes dans le feuillet tétraédrique de Si^{4+} par Al^{3+} et d' Al^{3+} par Mg^{2+} dans les feuillets octaédriques. En raison de cet arrangement, la montmorillonite possède une charge résiduelle négative compensée par des cations dans l'espace interfoliaire [70].

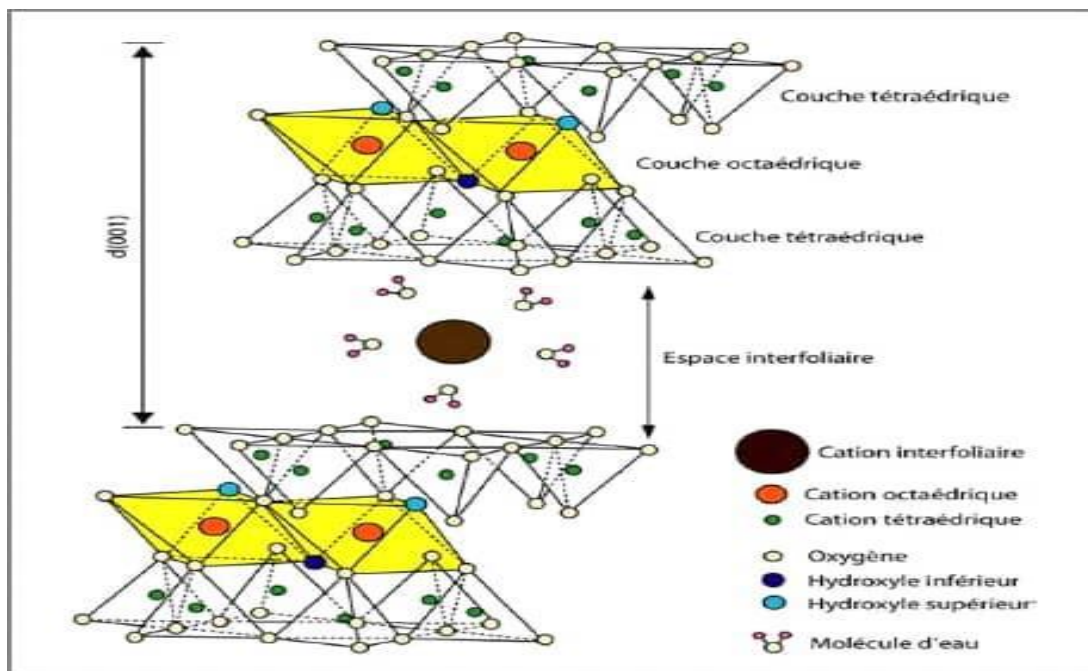


Figure 17 : Structure de la montmorillonite

V.4. Caractéristiques des argiles

Les montmorillonites possèdent, les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, car sa structure en feuillets lui confère une importante capacité d'échange cationique.

V.4.1. La capacité d'échange cationique

La montmorillonite contient environ 1 mol/kg de cations monovalents, ce qui permet à cette argile de piéger un grand nombre de molécules organiques dans les intersites entre les feuilles. Ces propriétés, combinées à une surface spécifique élevée de 500m²/g, rendent les smectites particulièrement intéressantes en tant que catalyseurs et supports de réaction [71]. Les argiles ont un large éventail d'applications grâce à leurs propriétés remarquables telles que le gonflement et la capacité d'échange de cations :

- La purification des huiles alimentaires et industrielles.
- La fabrication de produits cosmétiques et pharmaceutiques.

V.4.2. Propriété de gonflement

L'une des caractéristiques les plus étonnantes des montmorillonites est leur capacité à se dilater lorsque l'eau s'infiltré dans la zone située entre les couches. Une suspension colloïdale stable de montmorillonite peut être créée en la dispersant simplement dans l'eau. Dans le domaine industriel, leurs qualités de flexibilité et d'imperméabilité sont également très recherchées [71].

La montmorillonite ne gonfle pas lorsqu'elle est exposée au sel (comme les sels de calcium ou le chlorure de sodium). En outre, si elle est polluée par du sel, une suspension colloïdale de montmorillonite préparée dans de l'eau douce pour lui donner son gonflement perd ses caractéristiques et floccule.

V.5. Modification des argiles

Les argiles peuvent être utilisées directement sous leur forme naturelle ou après avoir subi des traitements chimiques ou thermiques, ou une combinaison des deux, afin d'éliminer les impuretés et d'améliorer certaines propriétés. En particulier, les propriétés acides des argiles peuvent facilement être améliorées par une méthode d'activation acide au cours de laquelle une solution d'acide minéral est appliquée, telle que l'acide phosphorique, l'acide

sulfurique ou l'acide nitrique. Les matériaux obtenus présentent une meilleure acidité et une augmentation du nombre de sites actifs et de la surface [72].

V.6. Activation des argiles

Il est courant de soumettre l'argile à un traitement physique chaleur ou chimique attaque acide pour améliorer ses capacités d'absorption. Bien que l'acide chlorhydrique soit parfois utilisé, l'activation par l'acide sulfurique est plus courante [73].

La Maghnite est une argile algérienne de type montmorillonite silicatée en feuillets de silicium et d'aluminium, et présente un espace interfoliaire de 1,01 nm à l'état brut. La Maghnite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 pour donner la Maghnite- H^+ à une concentration de 0,23 M.

VI. Conclusion

Dans cette partie, nous nous concentrons sur la généralité des polymères conducteurs (PC), développons leur différents modes de synthèse chimique et électrochimique, nous focalisons sur les propriétés physicochimiques des composés hétérocycliques à base de polypyrrole, puis nous mettons en évidence les domaines d'applications pour PC, puis nous sommes intéressés à comprendre la généralité des nanofils d'argent et leurs voies de synthèse pour améliorer les matériaux organiques pour les applications photovoltaïques enfin une revue bibliographique sur les argiles été étudiés.

Références bibliographiques

- [1] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, and A. M. Seifalian, “Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 14, pp. 6766–6843, 2018.
- [2] H. Derivatives, J. Louis, and A. G. Macdiarmid, “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers ;,” no. 578, pp. 578–580, 1977.
- [3] T. Amaya and T. Hirao, “Synthesis and application of redox-active hybrid catalytic systems consisting of polyanilines and transition metals,” *Synlett*, vol. 105, no. 4, pp. 435–448, 2011.
- [4] J. H. Lupinski, “Conductive polymers,” *7th Electr. Insul. Conf. EIC 1967*, pp. 131–132, 2016.
- [5] G. Salinas and B. A. Frontana-Urbe, “Electrochemical Analysis of Heavy Metal Ions Using Conducting Polymer Interfaces,” *Electrochem*, vol. 3, no. 3, pp. 492–506, 2022.
- [6] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, “Design of low band gap polymers employing density functional theory - Hybrid functionals ameliorate band gap problem,” *J. Comput. Chem.*, vol. 18, no. 15, pp. 1943–1953, 1997.
- [7] M. Wan, *Conducting polymers with micro or nanometer structure*. 2008.
- [8] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 6, no. 4, 2021.
- [9] J. Joo and S. Long, “Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 16, pp. 9567–9580, 1998.
- [10] L. Bokobza, “Some applications of vibrational spectroscopy for the analysis of polymers and polymer composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 7, 2019.
- [11] Y. Li, D. Lu, and C. P. Wong, *Electrical conductive adhesives with nanotechnologies*. 2010.
- [12] T. P. Kaloni, P. K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, and M. S. Freund, “Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 24, pp. 10248–10283, 2017.

- [13] R. M. Pankow and B. C. Thompson, "The development of conjugated polymers as the cornerstone of organic electronics," *Polymer (Guildf)*, vol. 207, 2020.
- [14] D. P. Dubal, S. H. Lee, J. G. Kim, W. B. Kim, and D. Chandrakant, "Current density (Acm) Voltage (V / SCE)," 2012.
- [15] M. Alsaïari, "Biomass-derived active carbon (AC) modified TiO₂ photocatalyst for efficient photocatalytic reduction of chromium (VI) under visible light," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 8, p. 103258, 2021.
- [16] F. Babudri, G. M. Farinola, and F. Naso, "Synthesis of conjugated oligomers and polymers: The organometallic way," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 1, pp. 11–34, 2004.
- [17] M. Kiari, R. Berenguer, F. Montilla, and E. Morallón, "Preparation and characterization of montmorillonite/pedot-pss and diatomite/pedot-pss hybrid materials. Study of electrochemical properties in acid medium," *J. Compos. Sci.*, vol. 4, no. 2, 2020.
- [18] M. Lee and G. Simkovich, "Electrical Conduction Behavior of Cementite , FeaC," vol. 18, no. March, pp. 485–486, 1987.
- [19] R. Martin, "Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures," no. 25, pp. 61–68, 1995.
- [20] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, and G. Abraham, "Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2018, 2018.
- [21] O. I. Istakova, D. V. Konev, T. O. Medvedeva, O. A. Goncharova, and M. A. Vorotyntsev, "Datasets of EQCM-controlled deposition and cycling of thin polypyrrole films in acetonitrile electrolyte solution," *Data Br.*, vol. 29, p. 105360, 2020.
- [22] T. J. Pan, X. W. Zuo, T. Wang, J. Hu, Z. D. Chen, and Y. J. Ren, "Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 180–188, 2016.
- [23] P. M. Koinkar, S. S. Patil, T. Moriga, and M. A. More, "Electrochemical synthesis of conducting polypyrrole film on tin substrate: Structural, chemical and field emission

- investigations,” *J. Nano Res.*, vol. 36, pp. 44–50, 2016.
- [24] X. Tang *et al.*, “An ammonia sensor composed of polypyrrole synthesized on reduced graphene oxide by electropolymerization,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 305, p. 127423, 2020.
- [25] H. Konishi, T. Oishi, T. Nohira, H. Ono, and E. Takeuchi, “Dy Permeation through an Alloy Diaphragm Using Electrochemical Implantation and Displantation,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2016-02, no. 47, pp. 3458–3458, 2016.
- [26] C. K. Lyu *et al.*, “Functionalized Graphene Oxide Enables a High-Performance Bulk Heterojunction Organic Solar Cell with a Thick Active Layer,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 21, pp. 6238–6248, 2018.
- [27] J. H. Burroughes *et al.*, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [28] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [29] M. S. AlSalhi, J. Alam, L. A. Dass, and M. Raja, “Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 2036–2054, 2011.
- [30] N. Zhang *et al.*, “Low driving voltage and enhanced performance of solution-processed blue flexible organic light-emitting diode with PTAA/AgNWs/PTAA composite hole injection layers,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 31, pp. 0–8, 2019.
- [31] Q. Luo *et al.*, “Perovskite Solar Cells: All-Carbon-Electrode-Based Endurable Flexible Perovskite Solar Cells (Adv. Funct. Mater. 11/2018),” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 11, p. 1870069, 2018.
- [32] M. J. Thompson, “Thin Film Transistors for Large Area Electronics,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 2, no. 4, pp. 827–834, 1984.
- [33] A. Facchetti, “Semiconductors for,” vol. 10, no. 3, pp. 28–37, 2007.
- [34] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, “Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 18, pp. 1210–1212, 1986.

- [35] Y. Chen, X. Wan, and G. Long, "High performance photovoltaic applications using solution-processed small molecules," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 11, pp. 2645–2655, 2013.
- [36] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, "Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 44–48, 2012.
- [37] F. S. Kim, X. Guo, M. D. Watson, and S. A. Jenekhe, "High-mobility ambipolar transistors and high-gain inverters from a donor-acceptor copolymer semiconductor," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 478–482, 2010.
- [38] Y. Bai *et al.*, "High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 8, pp. 626–630, 2008.
- [39] F. C. Krebs, "Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 465–475, 2009.
- [40] M. C. Scharber *et al.*, "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, 2006.
- [41] O. F. Cytometry *et al.*, *Encyclopedia of Nanotechnology*. 2012.
- [42] I. J. Ogundana, S. Y. Foo, and Z. Yu, "Low Cost Fabrication of High Efficiency Polymer Solar CELLS," *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2015-01, no. 37, pp. 2030–2030, 2015.
- [43] H. Kweon, C. W. Lin, M. M. Faruque Hasan, R. Kaner, and G. N. Sant, "Highly Permeable Polyaniline-Graphene Oxide Nanocomposite Membranes for CO₂ Separations," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 1, no. 12, pp. 3233–3241, 2019.
- [44] F. Ahmed, B. S. Lalia, V. Kochkodan, N. Hilal, and R. Hashaikeh, "Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review," *Desalination*, vol. 391, no. 2015, pp. 1–15, 2016.
- [45] G. Batrinescu *et al.*, "Conductive Conductive Polymer-Based Polymer-Based Membranes Membranes," pp. 1–26, 2015.

- [46] R. E. Booth *et al.*, “Silver Nanowire Composite Electrode Enabling Highly Flexible, Robust Organic Photovoltaics,” *Sol. RRL*, vol. 6, no. 9, 2022.
- [47] R. Zhang and M. Engholm, “Recent progress on the fabrication and properties of silver nanowire-based transparent electrodes,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 8, pp. 1–17, 2018.
- [48] F. Basarir *et al.*, “Recent progresses on solution-processed silver nanowire based transparent conducting electrodes for organic solar cells,” *Mater. Today Chem.*, vol. 3, pp. 60–72, 2017.
- [49] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, “Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing,” *Nano Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 165–168, 2002.
- [50] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, “Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 955–960, 2003.
- [51] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013.
- [52] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 207890, pp. 10715–10722, 2015.
- [53] Y. Lin, Y. Li, and X. Zhan, “Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 11, pp. 4245–4272, 2012.
- [54] C. Liu *et al.*, “Single-junction polymer solar cells with over 10% efficiency by a novel two-dimensional donor-acceptor conjugated copolymer,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 4928–4935, 2015.
- [55] A. Distler, C. J. Brabec, and H. J. Egelhaaf, “Organic photovoltaic modules with new world record efficiencies,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 29, no. 1, pp. 24–31, 2021.
- [56] A. Salam and H. Makhoulf, “Advances in Nanocomposite Materials for Environmental and Energy Harvesting Applications,” no. July, 2022.
- [57] G. V Bulavko and A. A. Ishchenko, “Organic bulk heterojunction photovoltaic structures: design, morphology and properties,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 83, no. 7, pp.

- 575–599, 2014.
- [58] Y. Xin, Z. Huang, Z. Jiang, D. Li, and L. Peng, “Photoresponse of a single poly (p - phenylene vinylene) -CdSe bulk-heterojunction submicron fiber w,” no. iii, pp. 2316–2318, 2010.
- [59] C. Polymers, “Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers,” 2017.
- [60] O. Khatib, A. S. Mueller, and H. T. Stinson, “Electron and hole polaron accumulation in low-bandgap ambipolar donor-acceptor polymer,” vol. 235307, pp. 1–8, 2014.
- [61] K. M. Coakley and M. D. McGehee, “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells,” pp. 4533–4542, 2004.
- [62] T. J. Savenije, J. M. Warman, and A. Goossens, “Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer,” no. April, pp. 148–153, 1998.
- [63] S. Gu, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, “Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells,” pp. 1324–1338, 2007.
- [64] S. Issue, “A Review of Charge Transport and Recombination in Polymer / Fullerene,” pp. 677–696, 2007.
- [65] W. Cai, X. Gong, and Y. Cao, “Solar Energy Materials & Solar Cells Polymer solar cells : Recent development and possible routes for improvement in the performance,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 114–127, 2010.
- [66] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, “Polymer – Fullerene Composite Solar Cells Angewandte,” pp. 58–77, 2008.
- [67] N. Yeh and P. Yeh, “Organic solar cells : Their developments and potentials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, pp. 421–431, 2013.
- [68] Y. Lan, Y. Liu, J. Li, D. Chen, G. He, and I. P. Parkin, “Natural Clay-Based Materials for Energy Storage and Conversion Applications,” vol. 2004036, pp. 1–25, 2021.
- [69] F. Cavalcante, “Editorial for Special Issue ‘ Clays , Clay Minerals , and Geology , ’” 2021.
- [70] A. V Noskov, O. V Alekseeva, V. D. Shibaeva, and A. V Agafonov, “Synthesis , structure and thermal properties of montmorillonite / ionic liquid ionogels,” pp. 34885–

34894, 2020.

- [71] S. Christine, A. Mana, M. M. Hanafiah, and A. J. Khan, “Environmental characteristics of clay and clay- based minerals,” *Geol. Ecol. Landscapes*, vol. 9508, no. October, pp. 1–7, 2017.
- [72] I. Chemistry, S. Academy, and S. Sk-, “Structure and chemical characteristics of modified clays,” pp. 3–18.2017.
- [73] P. Komadel and J. Madejova, *Acid Activation of Clay Minerals*, 2nd ed., vol. 5. Elsevier Ltd., 2013.

Chapitre II

Matériels et méthodes

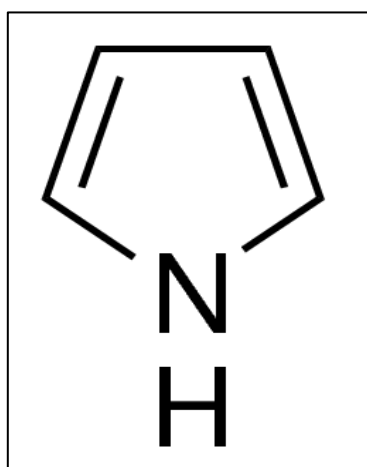
I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les réactifs, matériaux et méthodes de synthèse employés au cours de cette thèse. De plus, les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physicochimique, morphologique et électrochimique, seront également effectuées au cours de cette étude.

II. Produits utilisés

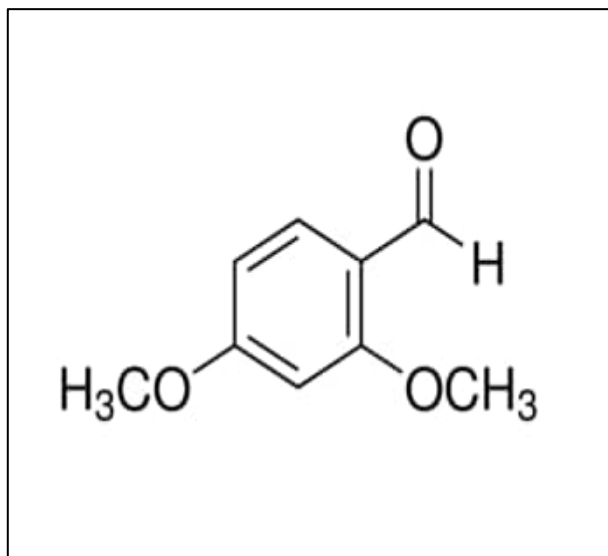
II.1. Les monomères utilisés

II.1.1. Pyrrole



- **Formule chimique :** C_4H_5N
- **Poids moléculaire :** 67,09 g/mol.
- **Densité :** 0,967 g·cm⁻³
- **T° ébullition:** 129-131 °C
- **T° fusion:** -23 °C
- **Solubilité :** Soluble dans l'alcool, l'éther et les acides dilués, et également soluble dans la plupart des produits chimiques organiques.

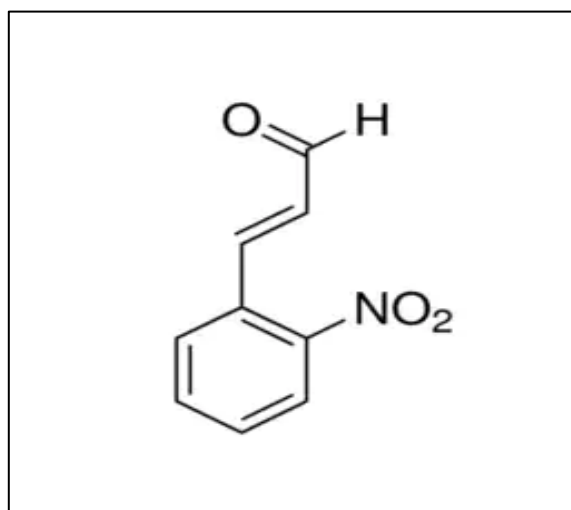
II.1.2. 2,4-diméthoxy benzaldéhyde



Il est sous forme de poudre cristalline blanche.

- **Formule chimique :** C₉H₁₀O₃
- **Poids moléculaire :** 166,17 g/mol.
- **Densité :** 1,114 g·cm⁻³
- **T° ébullition:** 290 ° C
- **T° fusion:** 72 ° C
- **Solubilité :** insoluble dans l'eau, soluble dans CHCl₃ , CH₂Cl₂ , Acétone.

II.1.3. 2-nitrocinnamaldéhyde



Il est sous forme de poudre cristalline jaune pâle

- **Formule chimique :** $C_9H_7NO_3$
- **Poids moléculaire:** 177,16 g/mol.
- **Densité:** 1,269 g·cm⁻³
- **T° ébullition:** 124-126 ° C
- **T° fusion:** 127-129 ° C

II.2. Traitement de la Maghnite-H⁺

Le traitement de l'argile a été réalisés selon les étapes suivantes :

Tout d'abord, La maghnite brute a été broyée pendant 20 min à l'aide d'un mortier en céramique puis séchée pendant 2 h dans l'étuve à 105 °C., ensuite dans un erlenmeyer de 500 ml, on disperse (30g) de Maghnite dans 120 ml d'eau distillé on laisse le mélange sous agitation pendant deux heures pour favoriser l'homogénéisation de la solution. La suspension obtenue est traitée avec 100 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration (0.5 M), le mélange est maintenu sous agitation pendant deux jours à température ambiante.

Après cette étape, le produit obtenu est filtré, puis lavé avec l'eau distillé plusieurs fois afin d'éliminer toutes traces d'ions SO_4^{2-} , un test de nitrate de baryum au résidu du rinçage est nécessaire pour assurer que le sulfate est totalement éliminé. Après les étapes de lavage, la Maghnite-H⁺ est enfin séché dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures, broyée sous forme d'une poudre fine et stocké à l'abri de l'air et l'humidité. Ce protocole d'activation de la Maghnite-H⁺ a été effectué à partir des processus rapportés dans la littérature [1]-[3].

III. Synthèse des polymères

III.1. Synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) (PPNC)

La synthèse du poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) (PPNC) **figure 1** se fait en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité identique des deux monomères (pyrrole, 2-nitrocinnamaléhyde), une quantité de Maghnite activée est ajustée au mélange réactionnel, la solution et laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures. A la fin de la réaction le mélange est filtré avec une filtration sous vide afin d'éliminer la Maghnite-H⁺, après l'étape de filtration la solution est additionnée soigneusement au méthanol à l'aide d'une ampoule à

décanter pour faire précipiter le polymère et éliminer les impuretés monomères non réagis. Enfin les produits sont placés dans un dessiccateur sous vide pendant 24 heures à température ambiante. Le produit obtenu est sous forme de poudre noire et le taux de conversion est de 86,19%.

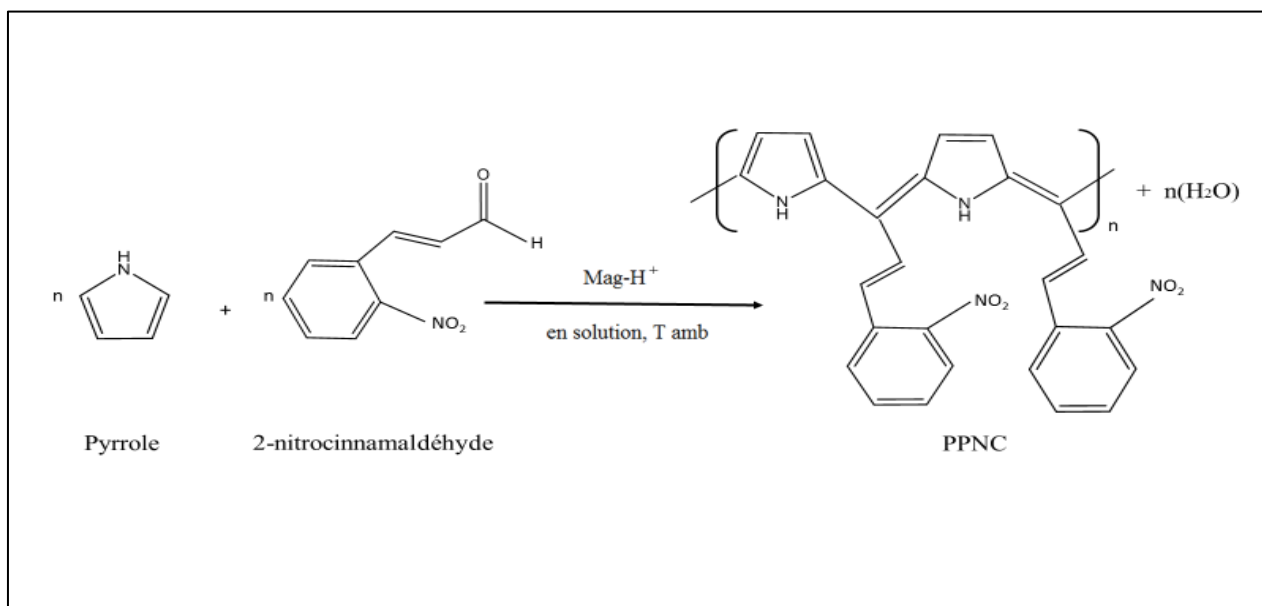


Figure 1 : La synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde) - (PPNC)

III.2. Synthèse de poly (Pyrrole-co- 2,4-diméthoxybenzaldéhyde) (PPDMB)

La synthèse du poly (Pyrrole-co-2,4 diméthoxybenzaldéhyde) **figure 2** s'effectue en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon, on introduit une quantité identique des deux monomères (pyrrole, 2,4-diméthoxybenzaldéhyde), et 10% de Maghnite H⁺, une quantité de solvant (chloroforme) est ajustée au mélange, le milieu réactionnel est soumis sous agitation magnétique pendant 24 heures. A la fin de la réaction le mélange est filtré avec une filtration sous vide afin d'éliminer la Maghnite H⁺, la solution filtrée est additionnée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter au méthanol pour faire précipiter le polymère et éliminer les monomères non réagis. Enfin les produits sont placés dans un dessiccateur sous vide pendant 24 heures à température ambiante. Le polymère obtenu est sous forme de poudre noire. et le taux de conversion est de 73,48%.

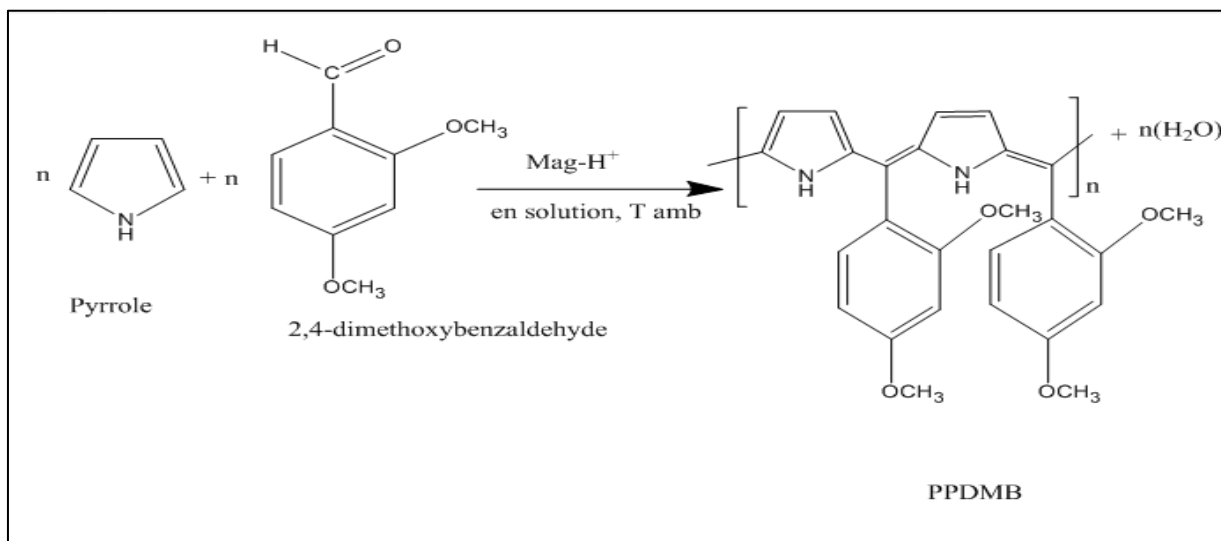


Figure 2 : La synthèse de poly (pyrrole-co- 2,4-diméthoxybenzaldéhyde) -(PPDMB)

IV. Méthodes d'élaborations des couches minces

IV.1 Choix du substrat

Les substrats des appareils optoélectroniques doivent satisfaire à des exigences strictes liées à la structure et à l'orientation cristalline, à la constante de réseau, au coefficient d'expansion thermique, aux constantes diélectriques et à la conductivité électrique.

Pour ce travail de thèse, nous avons procédé une étude optoélectronique des couches minces ou nous avons utilisé des substrats en verre et en verre recouvert d'ITO (indium Tin oxyde) afin de déposer les films minces des polymères conducteurs.

IV.1.1. Préparation des substrats

La préparation des substrats sont essentiels pour réussir dans le travail de finition. Le taux de condensation et l'adhérence du matériau dépendent fortement des conditions à la surface.

IV.1.2. Nettoyage des substrats

Pour atteindre l'uniforme, sans défaut du dépôt des couches minces, le substrat doit être exempt de poussière et d'autres particules et il doit être uniformément mouillé à la solution sol-gel. L'application la plus commune est de déposer le film sur un substrat qui est complètement mouillé à la solution.

Afin d'éliminer les particules du substrat pour assurer la bonne adhésion du matériau, un processus efficace de nettoyage est expliqué selon les étapes suivantes :

- Les substrats ont été coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant avec les dimensions souhaitées.
- Rinçage avec l'eau distillée
- Les substrats ont été plongés dans la solution de l'acétone pendant 20 min.

Les substrats nettoyés ont ensuite été gardés plongé dans une solution contenant de l'éthanol et de l'eau (dans un égal ratio) pour éviter la contamination.

- Avant le début de la déposition, Les substrats ont été séchés à l'aide d'un four de séchage contrôlé à 105°C pendant 20 min et permis de refroidir à la température ambiante.

IV.2. Dépôt par tournette (Spin coating)

Le revêtement par rotation (spin coating en anglais) est devenu le premier choix de la plupart des centres de recherche dans de nombreux domaines et consiste à déposer des films minces uniformes sur des substrats plats par force centrifuge, grâce à sa simplicité, à l'équipement relativement peu coûteux utilisé et aux bons résultats qui peuvent être obtenus **figure 3.**



Figure 3 : appareil du spin coating

Les étapes de dépôt d'une couche mince par Spin-Coating sont expliquées selon les étapes suivantes comme le montre la **figure 4** :

La matière organique en solution est déposée sur un substrat avec pipette. Le substrat est fixé à une plaque par un aspirateur, et en filant la plaque, le matériau est fait pour se répandre uniformément sur toute la surface du substrat, en raison de la force centrifuge la vitesse de rotation et l'accélération de la plaque tournante sont les deux paramètres principaux contrôlant l'épaisseur du film organique. En faisant vapeur de l'échantillon, nous sommes en mesure d'évaporer le solvant de revêtement. Cette méthode est essentiellement utilisée pour le dépôt des polymères [4].

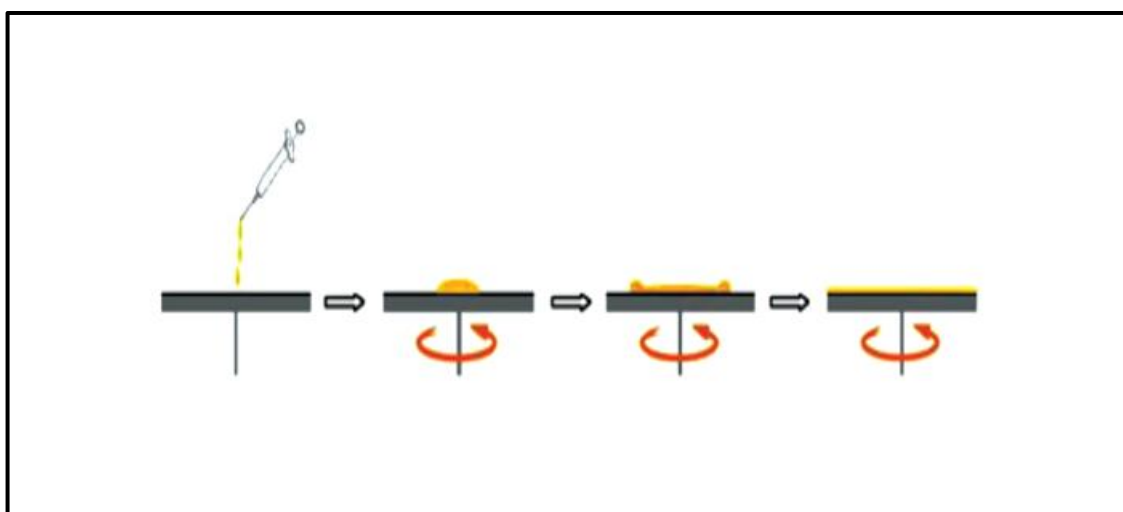


Figure 4 : Représentation schématique du procédé de fabrication des couches minces par spin coating [5]

On utilise généralement un solvant assez volatil qui s'évapore au moins partiellement pendant le processus de fabrication des films minces pour obtenir une couche bien adhérente. Il est également possible de passer le dépôt à l'étuve, pendant quelques minutes, à une température avoisinant les 100°C pour achever l'évaporation de solvant résiduel.

IV.2.1 Condition de dépôt

Les conditions de dépôt des films minces par spin coating :

- Vitesse de rotation : 4103 trs /min pendant 90s.
- Accélération de rotation : 200 rpm/s
- Concentration dans le solvant : 10 mg/ml dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2)

- Recuit sous vide primaire $T = 90^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure.

Les couches minces de PPNC ont été déposées par Spin-Coating au laboratoire (LPCMME) de l'Université d'Oran, c'est une technique relativement peu coûteuse, ce procédé présente des avantages par rapport aux autres techniques d'élaborations des couches minces

IV.3. Dépôt par revêtement trempage-tirage (Dip coating)

La technique de dépôt par immersion est l'une des méthodes de dépôt en phase liquide les plus largement employées pour la formation de films minces, qui consiste à plonger un substrat dans la solution de revêtement à une vitesse contrôlée, puis à retirer le substrat à une vitesse contrôlée **figure 5**. Lorsque le substrat est retiré, il est mouillé par la solution et le solvant commence à s'évaporer. Les matériaux solides restent sur le substrat et forment une couche mince pendant le processus de séchage. Les propriétés et l'épaisseur des couches minces dépendent de nombreux de paramètres, tels que : le temps d'immersion, la vitesse de retrait, le nombre de cycles de trempage, la composition, la concentration et la température de la solution [4].

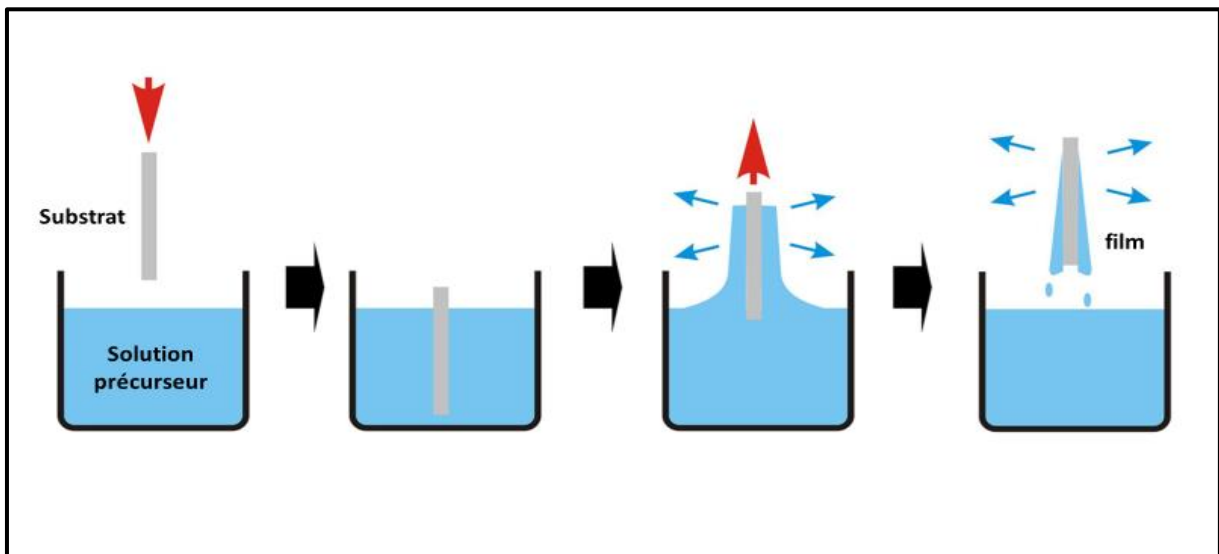


Figure 5 : Illustration de la méthode de revêtement par trempage-tirage (dip-coating)

IV.3.1. Condition de dépôt

Les dépôts par cette technique est expliqué selon les conditions suivantes :

Un dispositif de trempage automatique a été employé pour permettre l'agitation ultrasonique de la dispersion entre les étapes d'immersion. Le dépôt a été effectué sur deux substrats dos à dos afin d'éviter tout dépôt sur les faces arrière des substrats et le processus de dip-coating a été effectué pendant 25 cycles, ensuite les films minces ont été déposés à une vitesse de retrait de 0,5 mm/s, L'ensemble du dip coater a été isolé des vibrations naturelles et de la convection externe afin d'éviter la formation de bandes horizontales (non-uniformité de l'épaisseur) associées à la fluctuation de la surface de la solution qui crée. Enfin les couches minces des matériaux déposés ont ensuite été placées sous atmosphère inerte à 80°C pendant 1 h afin d'éliminer complètement le solvant résiduel.



Figure 6 : Équipement de Dépôt Dip Coating.

Les couches minces ont été déposées par dip coating au laboratoire (LPCMME) de l'Université d'Oran 1 **figure 6**.

V.3. Techniques d'analyse et de caractérisation

V.1. Technique de caractérisation microscopique

V.1.1. Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX)

Microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des images détaillées à haute résolution de l'échantillon en faisant la fracture d'un faisceau d'électron focalisé à travers la surface et en détectant un signal électron secondaire ou rétrodiffusé. Un analyseur de rayons X dispersif (EDX ou EDS) est également utilisé pour fournir des informations d'identification élémentaire et de composition quantitative **figure 7** [6].



Figure 7 : appareil d'analyse MEB couplé avec microanalyse EDX

Une variété de signaux qui portent différents détails sur l'échantillon sont produits par l'interaction faisceau-matière électron **Figure 8**. Par exemple :

La cathodoluminescence peut donner des informations sur la structure électronique et la composition chimique des matériaux.

Les électrons rétrodiffusés créent des images avec un contraste qui contient des informations sur les différences de nombre atomique.

Les électrons secondaires donnent des informations topographiques.

Les électrons transmis peuvent caractériser la structure intérieure et la cristallographie de l'échantillon. Un autre type de signal qui est souvent utilisé dans les MEB est les rayons X [7].

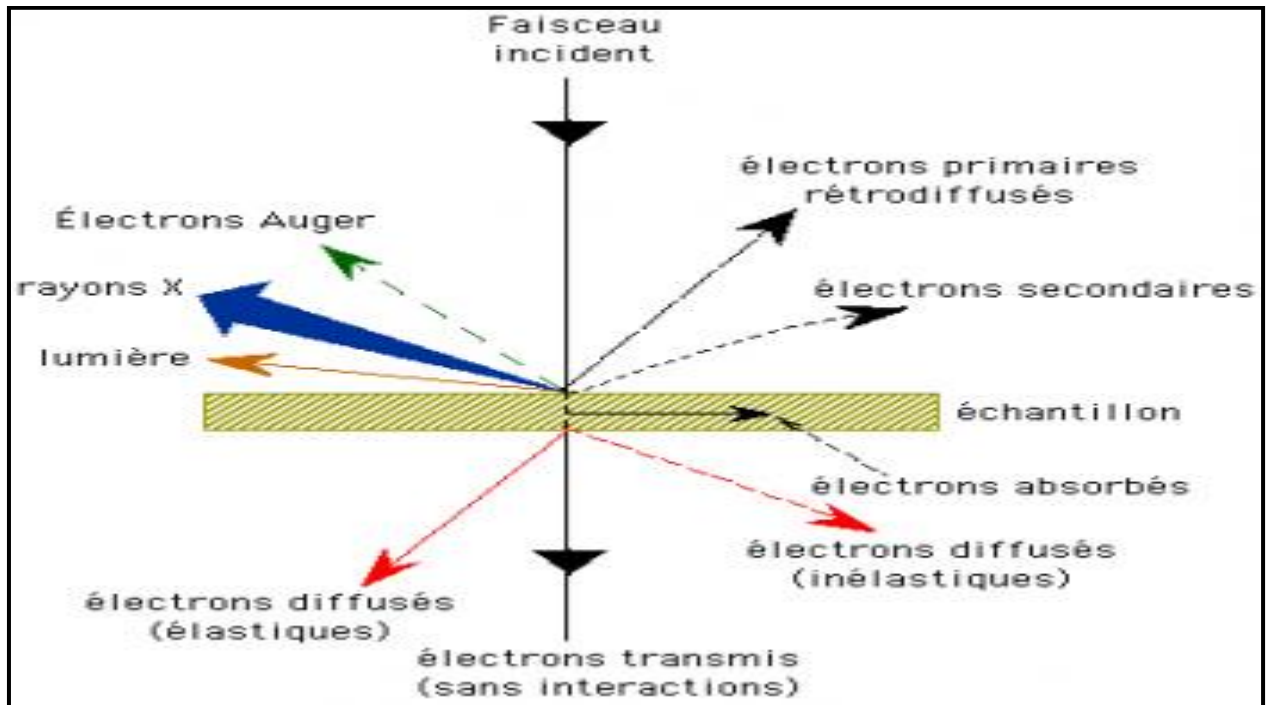


Figure 8 : Illustration de l'interaction électron-matière montrant ses différents produits d'un échantillon

V.1.2. L'explication du principe d'analyse EDX en MEB

Chaque atome possède une quantité unique d'électrons qui résident dans des conditions normales dans des positions déterminées, comme le montre la figure 9. Ces positions appartiennent à certains coquillages, qui ont des énergies différentes et distinctes.

La création des rayons X dans un MEB est un processus en deux étapes :

Premièrement, le faisceau électronique frappe l'échantillon et transporte une partie de son énergie dans les atomes de l'échantillon. Énergie qui peut ensuite être utilisée par les électrons des atomes pour " sauter " à une coquille énergétique avec plus d'énergie ou être éliminée de l'atome. L'électron laisse derrière lui un trou si une telle transition se produit.

Deuxièmement, les trous possèdent une charge positive et attirent donc les électrons négativement chargés des coquillages à haute énergie. Lorsqu'un électron provenant d'une

telle carapace d'énergie supérieure occupe le trou de la carapace inférieure à énergie, la différence d'énergie de cette transition peut être libérée sous forme de rayons X [7], [8].

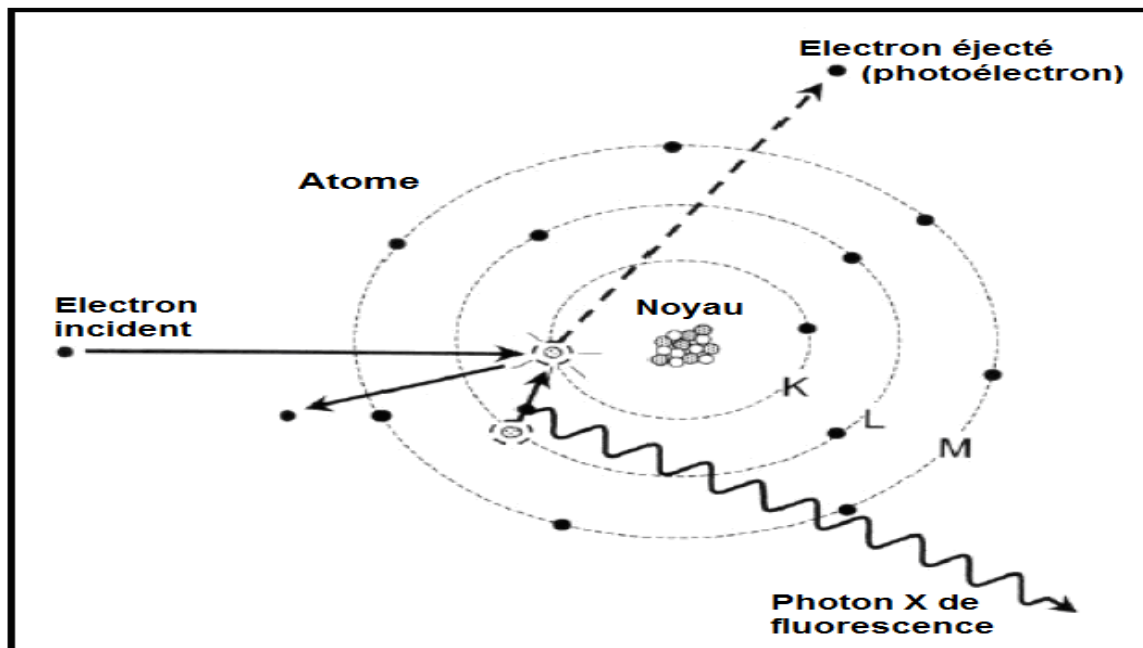


Figure 9 : Processus de génération de rayons X

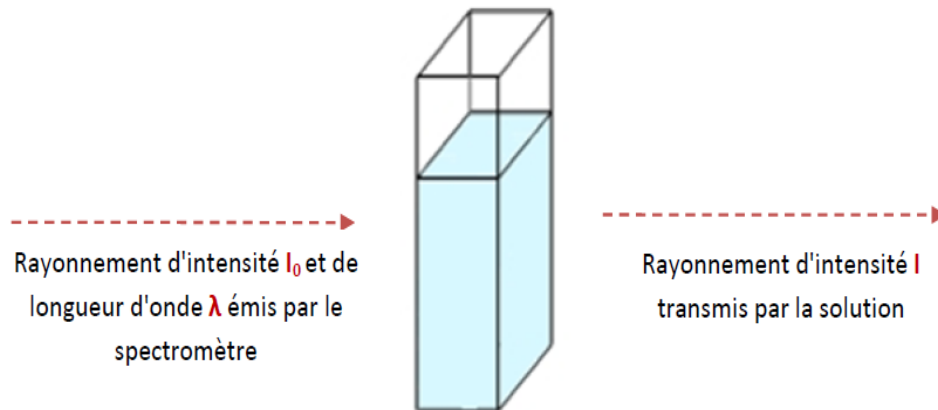
La caractérisation morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB, JEOL F-7600) et (MEB, thermofisher quattro S) ces analyses ont été effectuées à l'USTO université d'Oran et au plateau technique pour analyses physico chimique (PTAPC Laghaouat). Le MEB fonctionne en mode rétrodiffusé a permis de des images de surface des films minces déposés par un détecteur à rétrodiffusion à grand angle (LAGE) à un fort grossissement. Pour l'analyse élémentaire des films minces déposés sur les copolymères, nous avons utilisé un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). (Ultra Dry, Noran System 7, NSS Model, 20,00,000 counts/s) combiné au MEB utilisé, a permis d'obtenir des images de la surface des films minces déposés.

V.2. Techniques spectroscopiques

V.2.1. Spectrométrie Ultra-violet visible (UV-Visible)

Un rayonnement optique à fréquence continue, d'une longueur d'onde comprise entre 100 et 800 nm, traverse l'échantillon à analyser. Les photons du rayonnement transfèrent de l'énergie, ce qui excite la molécule et provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie aux orbitales de haute énergie.

L'étude du rayonnement après son passage à travers la matière analysée fournit des informations sur ses propriétés. Lorsque l'échantillon à analyser reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Il absorbe une partie diffusée de l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0) [9].



C'est à partir de ces intensités qu'on définit l'absorbance "A" qui est une grandeur sans unité qui est d'autant plus grande que le rayonnement est absorbé :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Avec:

I : intensité de la lumière transmise / (**I** est toujours inférieure à **I₀**).

I₀ : intensité de la lumière incidente.

L'absorbance **A** dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur **L** de la cuve [cm].
- La concentration **C** de la substance dissoute [mole l⁻¹].
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ , aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement [L.mole⁻¹.cm⁻¹].

Ces grandeurs sont liées par la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Les spectrophotomètres UV-vis dispose un monochromateur à double faisceau ce dernier est composé de lampes comme source de lumière, la **figure 10** illustre un dispositif à double faisceaux dans lequel deux faisceaux sont générés dans l'espace par un séparateur de faisceau, qui est un miroir en forme de V (dièdre). L'un des faisceaux est dirigé vers un photodétecteur à travers la solution de référence, tandis que l'autre est dirigé vers un photodétecteur connecté au premier à travers l'échantillon. Le dispositif de lecture amplifie les deux signaux de sortie, détermine électroniquement leur rapport et l'affiche [9].

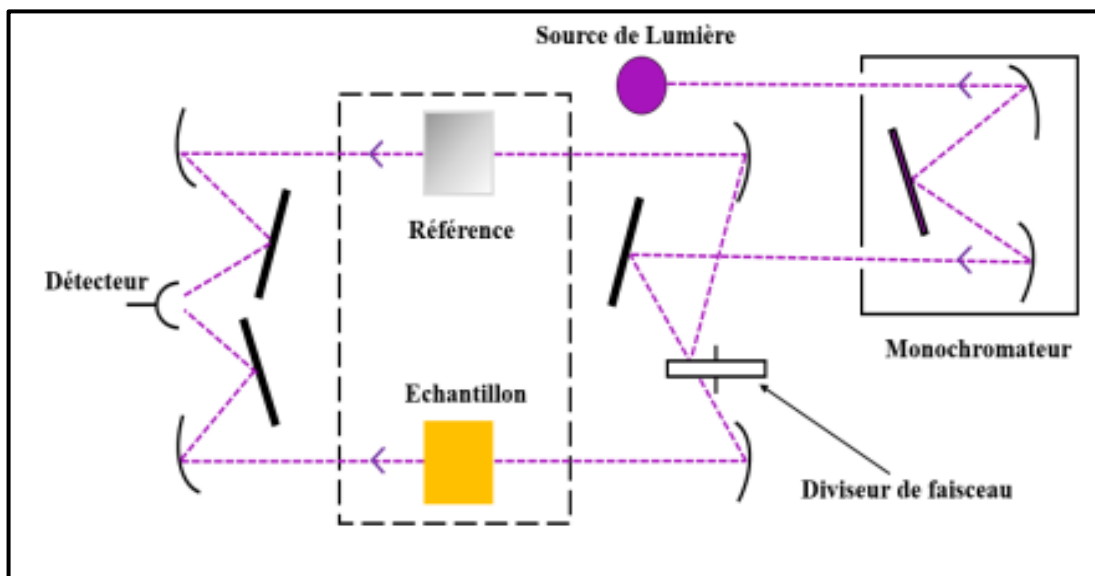


Figure 10 : Schéma représentatif du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible

Les mesures optiques ont été effectuées sur un spectrophotomètre de type spectromètre SP-UV 2005 au laboratoire de l'hydraulique à l'université de Mustapha Stambouli de Masacara.

V.2.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)

En spectroscopie infrarouge, le spectre vibrationnel d'un composé est obtenu en exposant un échantillon à un rayonnement infrarouge. Les spectromètres FTIR utilisent un interféromètre de Michelson, qui produit un interférogramme à partir d'un faisceau divisé qui contient des informations provenant de toute la gamme de fréquences IR de la source lumineuse. Le spectre IR est obtenu en analysant l'interférogramme résultant de l'interaction

avec l'échantillon **figure 11**. Le spectre infrarouge s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} et informe des vibrations moléculaires. Les spectres FTIR sont généralement présentés sous forme de graphiques d'intensité en fonction nombre d'onde (en cm^{-1}). L'intensité peut être tracée comme le pourcentage de transmission ou d'absorbance de la lumière à chaque nombre d'onde [10].

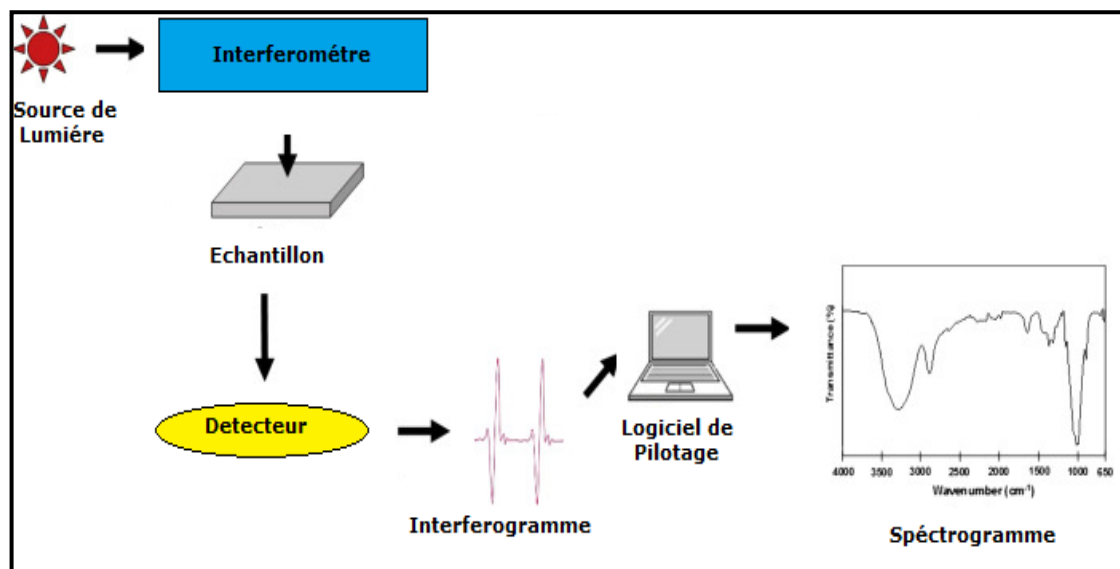


Figure 11 : Schéma représentant le principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

L'équipement utilisé pour la caractérisation des produits obtenus en utilisant un spectromètre transformé de Fourier IFS 66 Les spectres d'absorption ont été effectués dans la région 4000-400 cm^{-1} au laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux (LCOMM).

V.2.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique majeure pour la détermination de l'identité moléculaire, pour l'étude de la structure tridimensionnelle des petites et des macromolécules en solution (principalement les protéines et les acides nucléiques, mais aussi les polymères et pour déterminer les interactions, la dynamique et la flexibilité des molécules [11].

La plupart des noyaux atomiques ont un moment angulaire intrinsèque appelé spin, qui a à la fois une magnitude et une direction [12]. Le noyau en rotation a un courant circulant, qui peut générer des champs magnétiques et former des moments magnétiques, et il est caractérisé par un nombre quantique de spin nucléaire, "I". Chaque noyau a un moment

magnétique différent. Lorsqu'un noyau de spin avec un moment magnétique ($I \neq 0$) se trouve dans un champ magnétique externe B_0 , outre le spin, le comportement du noyau est aussi comme le mouvement d'un gyroscope, nommée précession de Lamoher. Sa fréquence du spin nucléaire dans le champ est déterminée par la formule suivante : $\omega = \gamma B_0 = 2\pi\nu$ où ω est la fréquence angulaire, ν est la fréquence de précession de Lamoher [11]. Lorsque la fréquence du champ de radiofréquence appliqué est égale à la fréquence de Lamoher du noyau, le noyau dans l'état de basse énergie absorbe l'énergie de la radiofréquence, et transite vers l'état de haute énergie.

Sur un appareil de spectromètre BRUKER AC 300P (Bruker), (300 MHz et 75MHz pour la RMN- ^1H et la RMN- ^{13}C , respectivement) a permis d'enregistrer les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) des substances conductrices synthétisées dissous dans le CDCl_3 . Ces analyses ont été réalisées au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'Oran 1.

V.2.4. Le voltamètre cyclique

La voltampérométrie cyclique est devenue une technique électroanalytique importante et largement utilisée dans de nombreux domaines de la chimie. Elle est généralement utilisée pour l'étude des processus d'oxydoréduction, dans les analyses de réactions électrochimiques entre les ions et les atomes de surface des électrodes étudiées pour comprendre les intermédiaires de la réaction pour obtenir la stabilité des produits de la réaction [13].

Les expériences de voltampérométrie cyclique sont réalisées sur une solution dans une cellule munie d'électrodes. La cellule électrochimique est composée d'une électrode de travail, d'une électrode de référence, et généralement d'une contre-électrode (auxiliaire).

- **L'électrode de travail** : est l'électrode où le potentiel est contrôlé et où le courant est mesuré. C'est l'électrode sur laquelle se produisent les phénomènes électrochimiques (réduction ou oxydation) étudiés.
- **L'électrode de référence** : est utilisée pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Elle doit avoir un potentiel électrochimique constant tant qu'elle n'est pas traversée par un courant. Les électrodes de référence couramment utilisées sont l'électrode argent-chlorure d'argent (Ag/AgCl) ou l'électrode au calomel saturé (SCE).
- **La contre-électrode** : ou électrode auxiliaire qui sert de source ou de puits pour les électrons afin que le courant puisse passer du circuit externe à la cellule. Il s'agit

simplement d'un conducteur qui complète le circuit de la cellule. Le courant qui entre dans la solution via l'électrode de travail quitte la solution via la contre-électrode. La contre-électrode doit être une électrode non réactive, à surface élevée, comme le platine ou le carbone [14].

Ces trois électrodes sont immergées dans un électrolyte. L'ensemble des électrodes, la solution, et le récipient contenant la solution sont appelés cellule électrochimique. L'électrolyte fournit la conductivité suffisante. Le solvant, l'électrolyte et le matériau utilisé pour l'électrode de travail, tous ces facteurs déterminent la gamme de potentiel accessible déterminent la plage de potentiel à laquelle on peut accéder pendant l'expérience de voltampèremètre cyclique voir la **figure 12**.

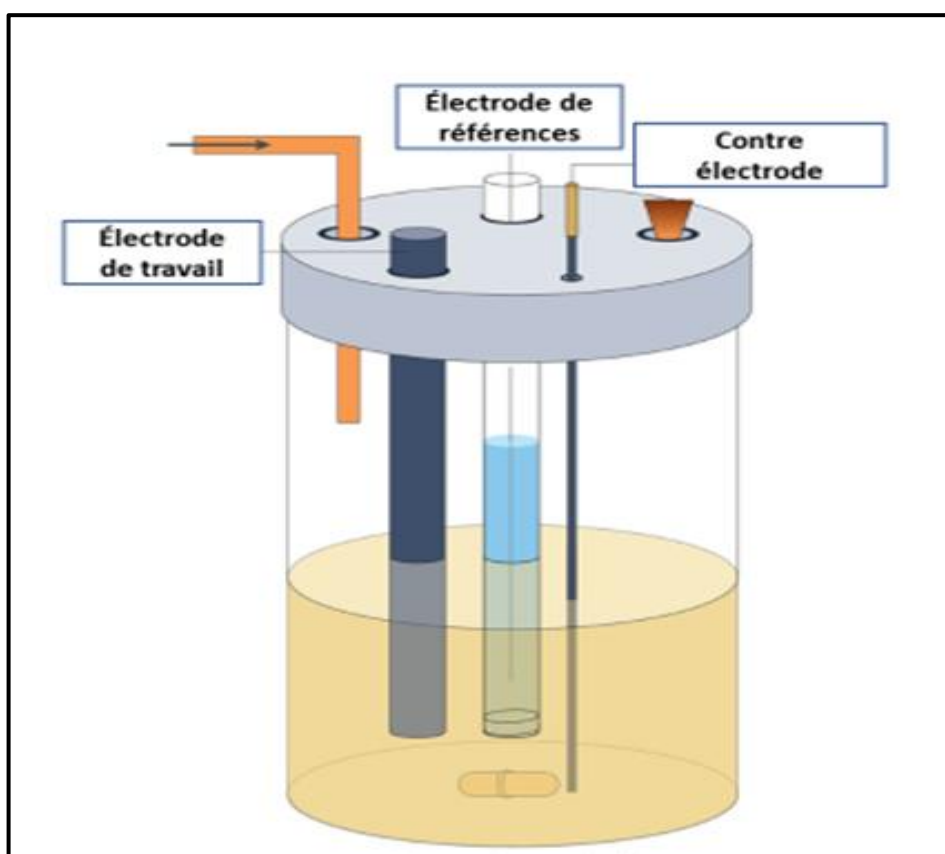


Figure 12 : Cellule électrochimique à trois électrodes

Des expériences de voltampèremètre cyclique ont été réalisées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes sous atmosphère N_2 . Nous avons préparé une solution électrolyte pour chaque composé à partir de perruthénate de tétrabutyle ammonium (TBAP) avec une concentration de 0,1 mol à température ambiante sous azote, Le voltammogramme cyclique a été enregistré à une vitesse de balayage constante de 100 mV s^{-1} et à température

ambiante, les analyses électrochimiques ont été réalisés au laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux (LCOMM).

V.2.5. Effet Hall

Les mesures de l'effet hall sont inestimables pour caractériser les matériaux semi-conducteurs, qu'ils soient à base de silicium, semi-conducteurs composés, matériaux à pellicules fines pour les cellules solaires, ou matériaux à l'échelle nanométriques comme le graphène. Les mesures portent sur une faible résistance (matériaux semi-conducteurs hautement dopé, supraconducteurs à haute température, semi-conducteurs magnétiques dilués et matériaux GMR / TMR) et sur des semi-conducteurs à haute résistance, y compris des GaAs semi-isolants, du nitrure de gallium et du tellure de cadmium .

Un système de mesure de l'effet Hall est utile pour déterminer divers paramètres des matériaux, mais le premier est la tension Hall (V_H). La mobilité du transporteur de charge, la concentration du transporteur de charge, le coefficient Hall (RH), la résistivité, la magnétorésistance (RB) et le type de conductivité du transporteur type (N ou P) sont tous dérivés de la tension du Hall [15].

Le principe de l'effet Hall stipule que lorsqu'un conducteur porteur de courant ou un semi-conducteur est introduit dans un champ magnétique perpendiculaire, une tension peut être mesurée à l'angle droit vers la voie actuelle. Cet effet de l'obtention d'une tension mesurable est connu sous le nom d'Effet Hall **figure 13** [15].

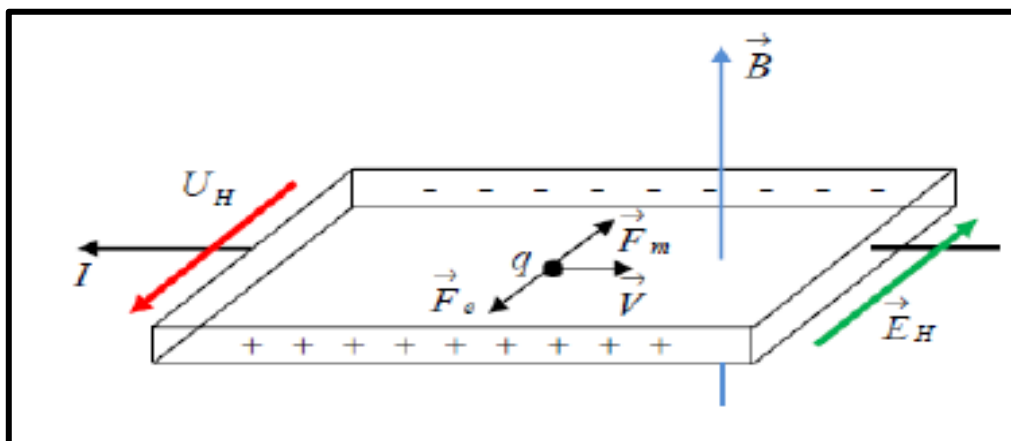


Figure 13 : Principe de l'effet Hall

Les propriétés électriques comme la conductivité σ , la mobilité μ , la résistivité ρ et la densité des porteurs de charge sont déterminées par des mesures de l'effet Hall. Nous avons utilisé un système de mesure de l'effet Hall ECOPIA (HMS 1000), ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux Pour L'Electronique (LPCMME) à l'université d'Oran 1.

VI. Conclusion

Ce chapitre décrit les procédures expérimentales utilisées pour synthétiser les polymères conducteurs, les procédés de dépôt des films minces de ces matériaux ainsi que les méthodes analytiques employées pour les caractériser.

Références bibliographiques

- [1] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, “Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010.
- [2] A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir, “Synthesis of Hydrosoluble Polymers of Oxazoline Using Maghnite-H as Catalyst,” no. May 2020, 2006.
- [3] Sarra Benguella, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, and A. Dehbi, “Synthesis of Grafted Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone) as Antibacterial and Antifungal Agent,” *Polym. Sci. - Ser. B*, vol. 62, no. 6, pp. 697–705, 2020.
- [4] J. van Stam, P. Van fraeyenhoven, M. Andersén, and E. Moons, “Comparing morphology in dip-coated and spin-coated polyfluorene:fullerene films,” *Org. Photovoltaics XVII*, vol. 9942, no. October, p. 99420D, 2016.
- [5] M. Ayachi, F. Ayad, A. Djelloul, L. Benharrat, and S. Anas, “Synthesis and Characterization of Ni-Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Spin-Coating Method,” *Semiconductors*, vol. 55, no. 5, pp. 482–490, 2021.
- [6] S. Hietzschold, “Surface Functionalization of Nickel Oxide and Gallium Nitride for Hybrid Opto-Electronics,” 2017.
- [7] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*. Elsevier B.V., 2017.
- [8] A. Albino, F. D. Nobre, and F. A. Da Costa, “The spin-1 Ising spin glass: A renormalization-group approach,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, no. 26, pp. 5713–5725, 2000.
- [9] M. L.C. Passos and M. L. M.F.S. Saraiva, “Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies,” *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 135, pp. 896–904, 2019.
- [10] J. Dubnick, V. T. Santana, and A. Dubroka, “A Versatile Setup for Fourier-Transform Infrared,” vol. 14, no. 8, 2023.

-
- [11] A. Bainbridge and J. C. Lindon, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy / overview*, 3rd ed., no. July. Elsevier Inc., 2019.
- [12] G. Liao, S. Luo, and L. Xiao, “Borehole Nuclear Magnetic Resonance Study at the China University of Petroleum,” *J. Magn. Reson.*, vol. 324, p. 106914, 2021.
- [13] C. Batchelor-Mcauley, E. Kätelhön, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda, and A. Molina, “Recent Advances in Voltammetry,” *ChemistryOpen*, vol. 4, no. 3, pp. 224–260, 2015.
- [14] M. Inagaki, H. Konno, and O. Tanaike, “Carbon materials for electrochemical capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7880–7903, 2010.
- [15] M. A. Paun, J. M. Sallese, and M. Kayal, “Hall effect sensors design, integration and behavior analysis,” *J. Sens. Actuator Networks*, vol. 2, no. 1, pp. 85–97, 2013.
- [16] H. Fan *et al.*, “Detection techniques of biological and chemical Hall sensors,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 13, pp. 7257–7270, 2021.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de

(PPNC)

I. Introduction

Les polymères conducteurs ont fait preuve d'un grand intérêt dans le domaine de l'optoélectronique en raison d'avantages tels que l'accordabilité des propriétés optiques à faible coût, la légèreté et la flexibilité [1]. Le polypyrrole (PPy) est l'un des polymères le plus conducteur et s'avère être l'un des matériaux les plus prometteurs car il présente les caractéristiques suivantes : très bonne conductivité électrique, bonne stabilité et facilité de synthèse chimique ou électrochimique [2],[3]. Le seul inconvénient majeur pour son application est son insolubilité dans la majorité des solvants courants et la difficulté de traitement [4],[5].

La copolymérisation de dérivés à base de benzaldéhyde avec les monomères de pyrrole a suscité une attention particulière en tant que procédé optimiste pour apporter une amélioration des caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux dans le but de contrôler la morphologie et d'augmenter la stabilité de la couche active par l'utilisation d'une nouvelle famille de monomères pour les dispositifs optoélectroniques [6].

Dans ce chapitre l'objectif principal du travail est de présenter la technique proposée pour synthétiser le poly {(Pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde)} (PPNC) réalisée par la condensation du pyrrole et du 2-cinnamaldéhyde catalysée par la Mag-H⁺ et puis leur caractériser par les différentes méthodes d'analyses (IR, UV-vis, RMN ¹H, ¹³C et le MEB) ensuite une étude cinétique est effectuée ou on va mettre en évidence les différents paramètres de synthèse tels que : les solvants, le rapport molaire (pyrrole/2-nitrocinnamaldéhyde), le temps, la température, et le rapport catalyseur/réactifs est leur influence sur le rendement de polymérisation pour repérer les meilleures conditions opératoires optimales.

II. Synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) PPNC

Nous avons synthétisé le poly (pyrrole) co (2-nitrocinnamaldéhyde) en solution de CHCl₃, catalysée par la Maghnite-H⁺, suivant ce schéma réactionnel illustré dans **la figure 1**, les différentes modes opératoires de synthèses des polymères étaient présentées en détail dans le chapitre précédent (Matériels et méthodes). Les conditions expérimentales sont résumées dans **le tableau 1**.

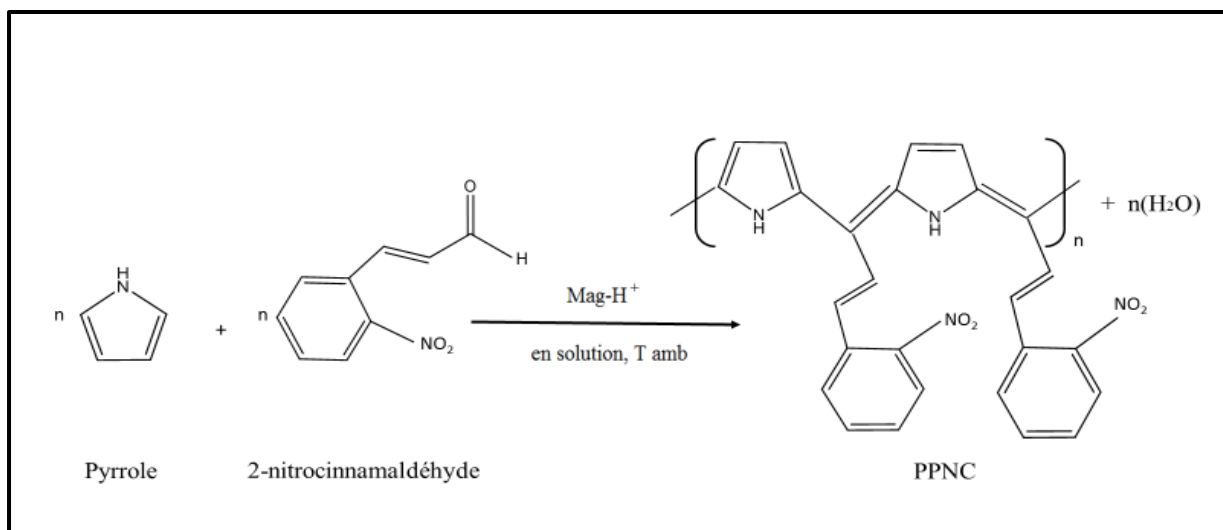


Figure 1 : La synthèse de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde) (PPNC).

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la copolymérisation du 2-NC avec le pyrrole catalysée par la Maghnite-H⁺ en solution

Expérience	Quantité de la Mag-H ⁺	temps (h)	température	rapport molaire	solvant
PPNC	10	24	ambiante	50/50	CHCl ₃

III. Les techniques de caractérisation utilisées

III.1. Analyse par spectroscopie UV-visible

Le spectre d'absorption Uv-visible de l'échantillon PPNC dissous dans le chloroforme représenté dans la **figure 2** montrent respectivement trois bandes d'absorption,

La première longueur d'onde située à 260 nm et correspond au chromophore C = C du cycle benzénique, la deuxième bande apparue à 278 nm appartient à la transition $\pi - \pi^*$ des cycles de pyrrole hétérocycliques, la dernière bande est apparue à 315 nm appartient à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle hétérocyclique de pyrrole, la dernière bande apparaît à 330 nm, ce qui correspond à la transition $\pi - \pi^*$ de la chaîne polymère. Ces résultats, en accord avec d'autres recherches [7],[8].

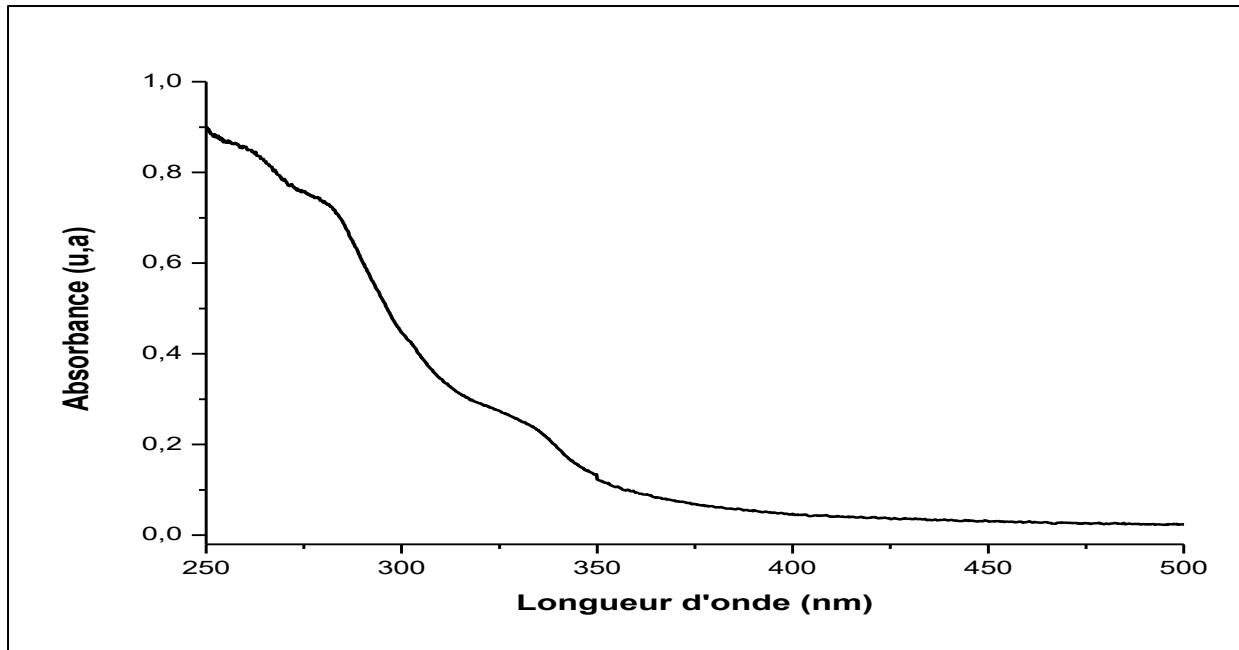


Figure 2 : Spectre UV du PPNC

A partir du spectre d'absorption UV-visible du PPNC, nous avons estimé l'intervalle de la bande interdite des polymères (PPNC), les valeurs ont été obtenues en utilisant la formule de Tauc par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes tracées de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie du photon $(\alpha h\nu)$, la valeur de $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne l'énergie du gap optique, selon l'équation suivante : $(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)^n$

Où $h\nu$ est l'énergie photonique, h est la constante de Planck, E_g est l'écart d'énergie du gap optique, A est la constante, pour les transitions directes $n=2$.

L'énergie du gap de matériaux PPNC a été calculée pour être 3,95 eV, ces résultats obtenus dévoilent que l'énergie du gap optique du matériaux est relativement élevé que celui obtenu pour les semi-conducteurs utilisés pour les applications pour les dispositifs optoélectroniques [9]-[11].

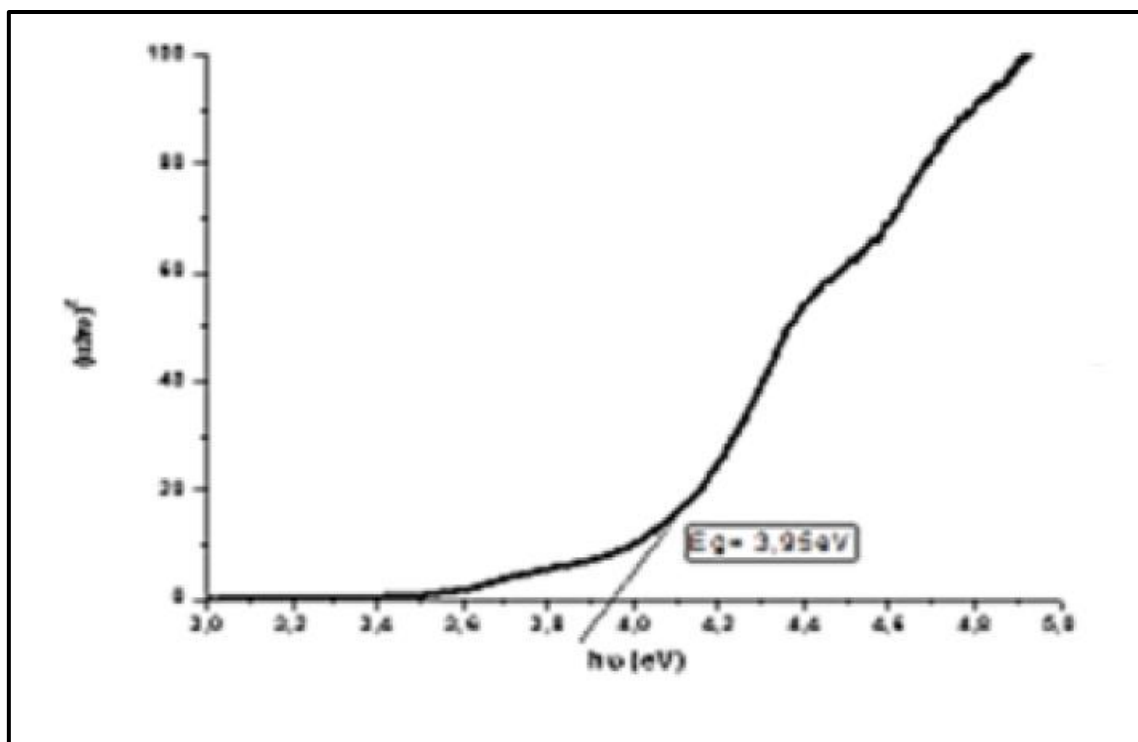


Figure 3 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPNC à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ par rapport $(h\nu)$

III.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

Les deux spectres de la **figure 4** qui représentent les bandes d'absorption caractéristiques de 2-NC et de PPNC sont indiqués ci-dessous.

Le spectre de PPNC présente une forte bande d'absorption à 1682 cm^{-1} associée à la vibration d'étirement C=C de la nouvelle liaison du système conjugué cependant une bande intense à 1700 cm^{-1} associée à la liaison du carbonyle C=O, ainsi qu'une faible bande manquante à 2750 cm^{-1} appartient à la vibration de valence de la liaison C-H de la fonction aldéhyde indiquée dans le spectre IR du monomère 2-NC ce qui confirme que la copolymérisation a été réalisées avec succès.

Le spectre FTIR de copolymère PPNC montre aussi une faible bande à 739 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration de valence de C-H dans le cycle aromatique ortho substitué. Un pic apparu à 1145 cm^{-1} correspond à la bande de vibration d'étirement C-N du pyrrole. Alors que deux bandes caractéristiques principales situées à 1341 et 1518 cm^{-1} correspondent à l'étirement symétrique et asymétrique du groupe nitro NO_2 respectivement, En outre, la bande

située à 3413 cm^{-1} due à la présence de la bande de vibration d'étirement N-H de l'hétérocycle du pyrrole.

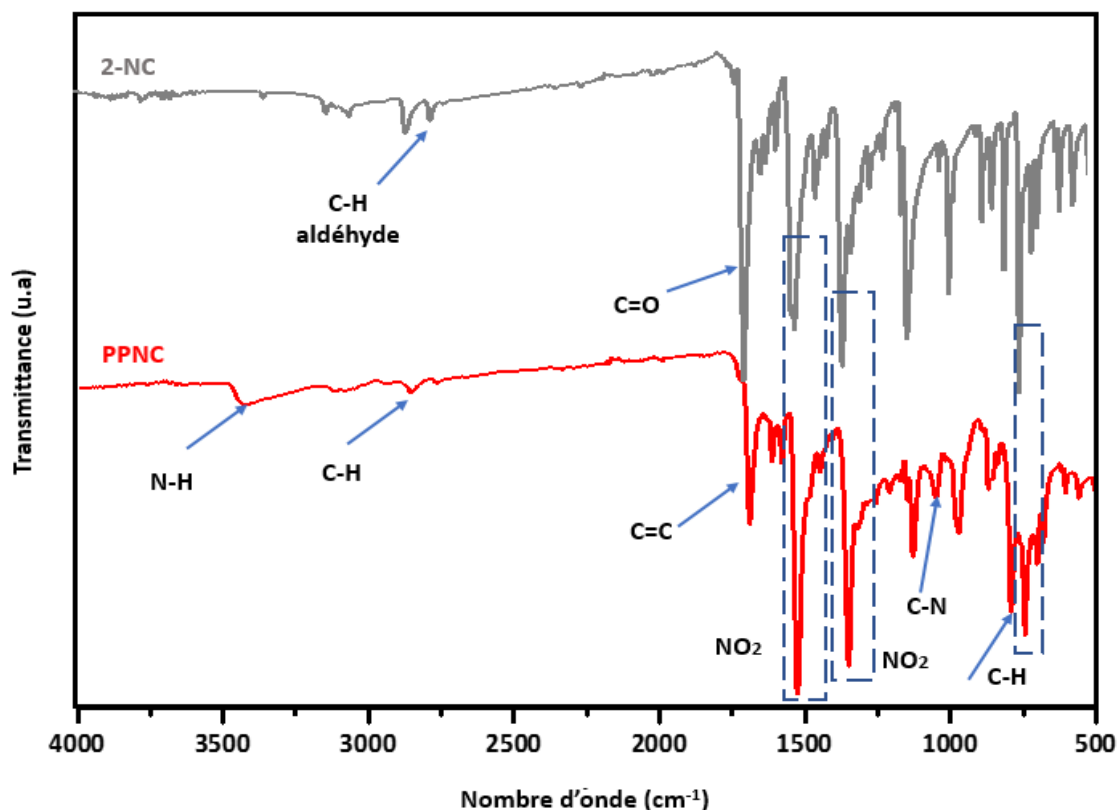


Figure 4 : Spectre IR du 2-NC et PPNC

III.3. Analyse par RMN ^1H

Le spectre RMN- ^1H du polymère synthétisé a été obtenu afin d'identifier et de confirmer la structure chimique, le spectre RMN- ^1H de ce polymère **Figure 5** montre les déplacements chimiques suivants :

Les pics situés entre (6,61,6,64) et (6,66,6,69) ont été assignés aux protons représentés en positions a et b est le signal de résonance spécifique du proton de l'hétérocycle du pyrrole, en outre deux signaux entre 7,70 et 7,71 ppm sont la résonance caractéristique des protons résultant de la double liaison terminale de l'éthylène (-C=CH) peuvent être attribués aux protons en positions (c et d). Les pics situés à (8.03, 8.08, 8.11, et 8.14 ppm) sont présentés et peuvent être attribués aux protons dans les positions f, g et h, i du nitrobenzène. Enfin les signaux situés entre (9.78 et 9.80 ppm) peuvent être attribués à des protons en

position e de liaison N-H du pyrrole. Ces caractérisations s'alignent sur les résultats d'études précédentes [12]-[14].

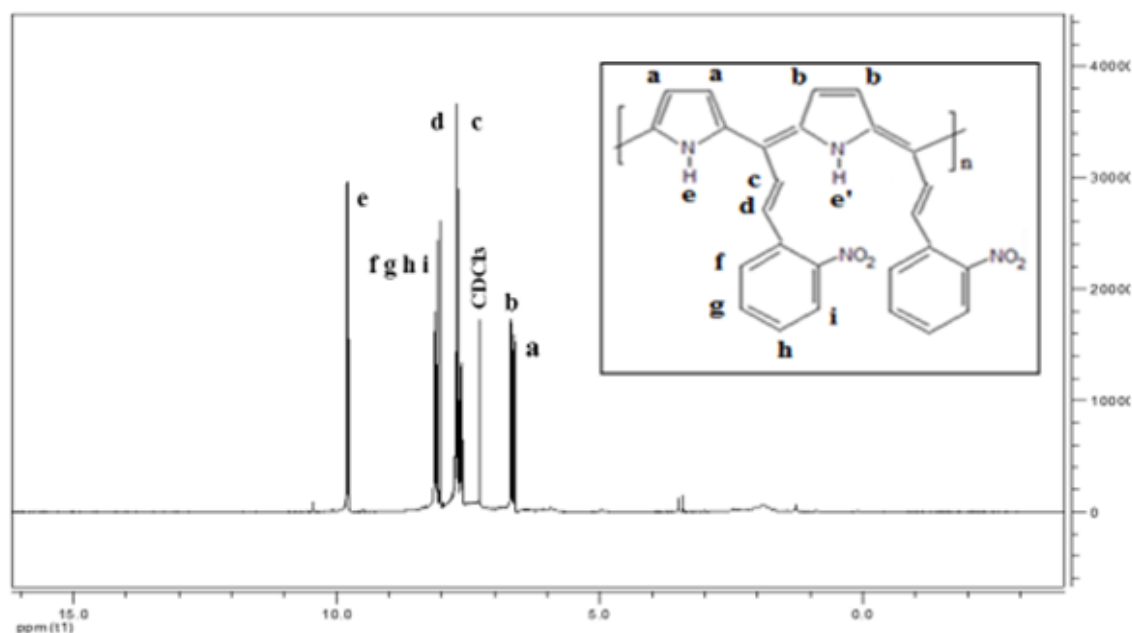


Figure 5 : Spectre RMN ^1H de PPNC

III.3. Analyse par RMN ^{13}C

Le spectre RMN ^{13}C de PPNC montré dans la **figure 6** présente les déplacements chimiques suivants :

- Un pic à 128.009 ppm, qui correspond au carbone de l'hétérocycle du pyrrole (a)
- Un pic à 148.029 ppm, correspond au carbone (C-NO₂) en position (b)
- Un pic à 147.405 ppm, appartient au carbone de l'éthylène porté par le phényle en position (c)
- Un pic à 133.872 ppm, qui correspond au carbone de nitrobenzène en position (d).
- Un pic à 132.633 ppm, qui correspond au carbone en position (e) de nitrobenzène.
- Un pic à 131.178 ppm, qui correspond au carbone en position (f) du nitrobenzène.
- Un pic à 130.031 et 129.108 ppm, appartient au carbone en position (g) du nitrobenzène.

- Un pic à 129.654 ppm, qui correspond au carbone en position (h) du cycle benzénique.
- Un pic à 129.108 ppm, qui correspond au carbone de l'éthylène détectée dans la position (i).
- Un pic à 125.246 ppm : correspond aux groupements ($-C=C$) (j) de la nouvelle liaison formée du système conjugué
- Un pic à 77.062 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé $CDCl_3$ en position (x)

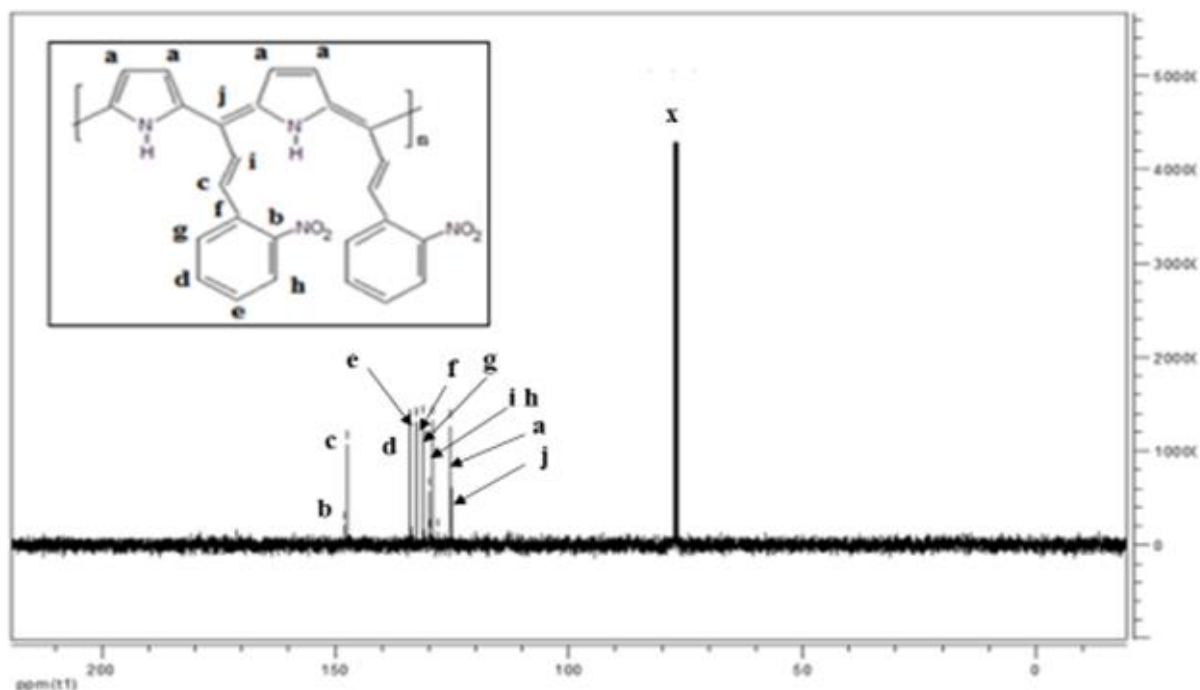


Figure 6 : Spectre RMN ^{13}C de PPNC

III.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La **figure 7** montre un micrographe MEB du film mince de PPNC déposé en surface qui indique que la couche est bien distribuée sur tout le substrat avec une bonne uniformité. Il est également noté que la couche mince de PPNC présente une structure rugueuse granulaire ce qui facilite la structure interpénétrée dans la couche active pour les dispositifs organiques à base d'hétérojonction pour une meilleure séparation et collecte des porteurs de charge dans les cellules solaires organiques.

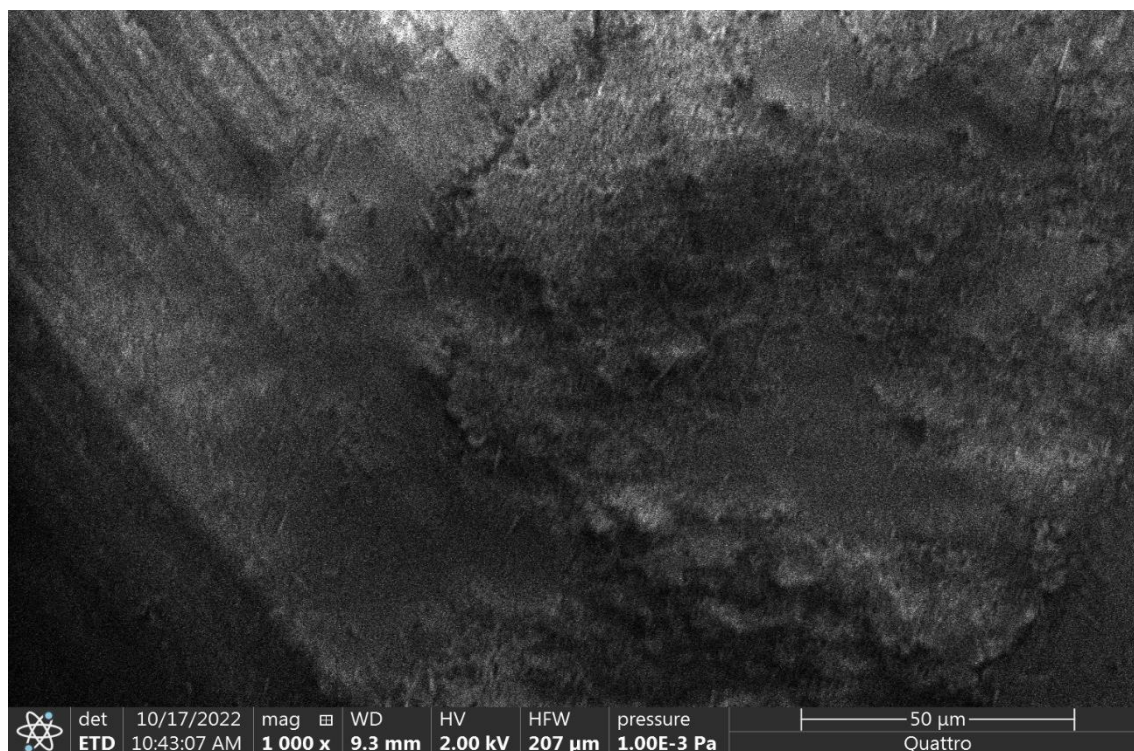


Figure 7 : Image MEB de surface de couche minces du PPNC

IV. Etude cinétique de la polymérisation de poly [(pyrrole-2-nitrocinnamaldéhyde)] PPNC

Afin d'optimiser les conditions opératoires de la polymérisation de poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) en présence de la Mag-H^+ , nous avons effectué l'étude des effets de paramètres de synthèse sur la copolymérisation tel que l'effet de quantité de catalyseur, de temps, de température et de solvant ; pour connaître leur influence sur le rendement de copolymérisation.

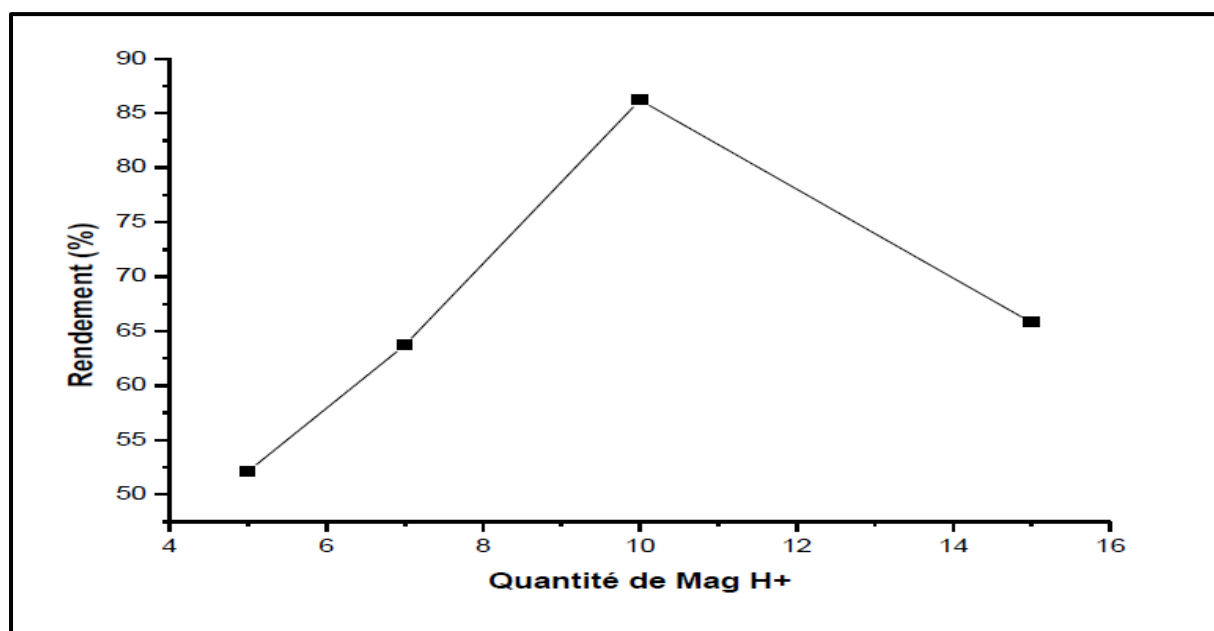
IV.1. Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement

Il est bien connu que le rapport catalyseur/monomère affecte l'activité des systèmes catalytiques. Par conséquent, nous avons examiné l'effet de la quantité de Mag-H^+ sur le rendement du PPNC. Pour réaliser cette étude, il suffit de synthétiser à partir de différentes quantités de Mag-H^+ en fixant les autres paramètres de la réaction, la quantité de catalyseur sera progressivement modifiée pour observer l'effet de cette quantité sur le rendement de la réaction. Les résultats obtenus sont illustrés dans le **tableau 2 et la figure 8**.

Tableau 2 : Variation du rendement de PPNC en fonction de la quantité de la Maghnite-H⁺

Expérience	Quantité de catalyseur (%)	Rendement (%)
1	5	52,16
2	7	61,75
3	10	86,19
4	15	65,80

La **figure 8** montre clairement que l'efficacité augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur, atteignant 86,19% pour une quantité de catalyseur de 10%. Ceci est dû à l'augmentation de la vitesse de propagation, Ce comportement s'explique par l'augmentation des sites actifs disponibles dans la Mag-H⁺ responsables de l'initiation et de l'accélération de la réaction jusqu'à la saturation de ces sites pour quantité de catalyseur 15% ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus précédemment [14]–[16].

**Figure 8** : Effet de la quantité de Mag-H⁺ sur le rendement de polymérisation

IV.2. Effet du rendement en fonction du temps

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps à été réalisée à température ambiante et en solution (CHCl_3), le rapport entre les monomères (pyrrole/ 2NC) est de (50/50), avec une quantité de Maghnite- H^+ de 10 %. Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure 9** et le **tableau 3**.

Tableau 3 : Variation du rendement de PPNC en fonction du temps, le rapport entre les monomères est de (50/50), Mag- H^+ = 10 %

Expérience	Temps (h)	Rendement (%)
1	5	30,24
2	7	40,18
3	10	61,75
4	15	75
5	24	86,19
6	48	88,49

La **figure 9** représente les résultats de l'étude sur l'effet du temps sur le rendement du polymère. En analysant ces données, nous avons observé que le rendement était proportionnel au temps, la réaction était d'abord très lente durant les 6 premières heures, puis s'accéléra jusqu'à atteindre un rendement de 75 % après 18 heures. Au-delà de cette durée, la courbe plafonne et les rendements restent quasiment constants. Le dernier phénomène peut s'expliquer par une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel qui empêche les molécules monomères d'atteindre la chaîne en croissance. Cela rend la stabilité des rendements inévitable. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus dans les études précédentes [16],[17].

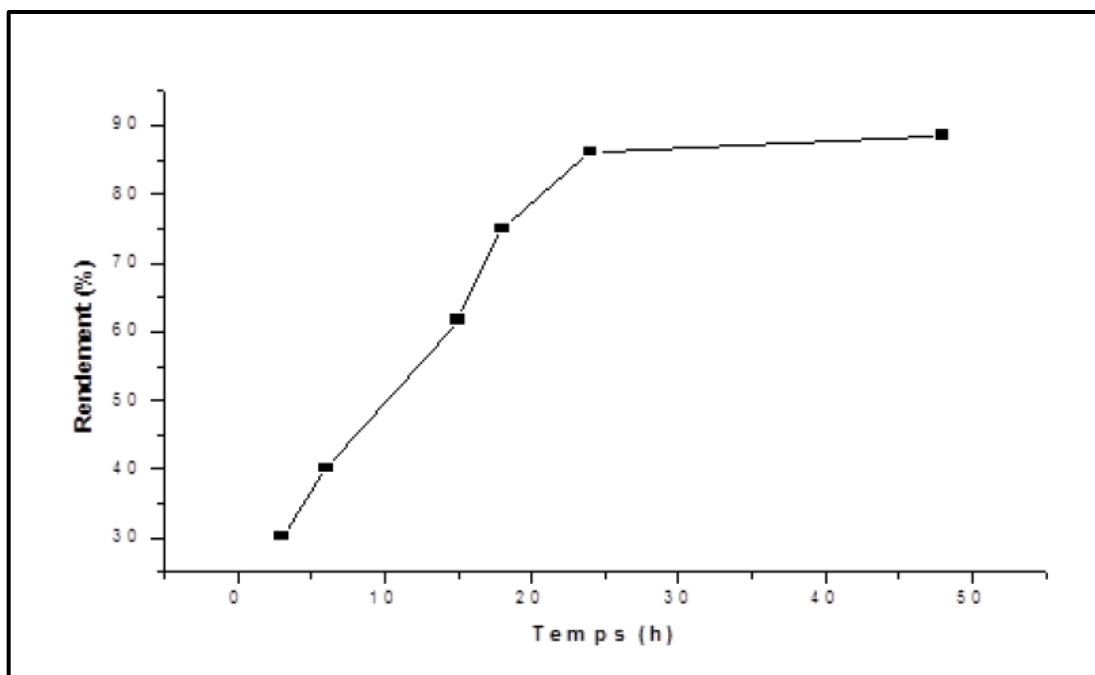


Figure 9 : Rendement du PPNC au cours du temps

IV.3. Effet de la température sur le rendement

L'effet de la température sur la réaction de polymérisation du PPNC a été effectué en solution (CHCl_3). La polymérisation a été réalisée pendant 6 h en présence de 10 % en poids de Mag-H^+ et le rapport entre les monomères constant (pyrrole/ 2-NC) est de (50/50) **figure 10**, Les résultats obtenus à différentes températures sont résumés dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Variation des rendements en fonction de la température

Expérience	Température (°C)	Rendement (%)
1	25	40,18
2	80	92
3	120	49,85

Il est bien connu que le facteur de température peut améliorer l'efficacité du matériau, pour savoir nous avons décidé d'étudier son effet sur le rendement de polymérisation **figure 10**. A partir de ces résultats, nous observons que le rendement, atteint un maximum à une température de 80 °C et après il connaît une forte diminution à 120 °C. ceci expliqué par la technologie de purification employée, d'une part, le polymère précipite des grandes chaînes de

masse et des oligomères. La température élevée conduit la formation de macrocycles ce qui rend difficile de les récupérer par cette technique. Ces résultats sont en accord avec d'autres recherches [14],[18].

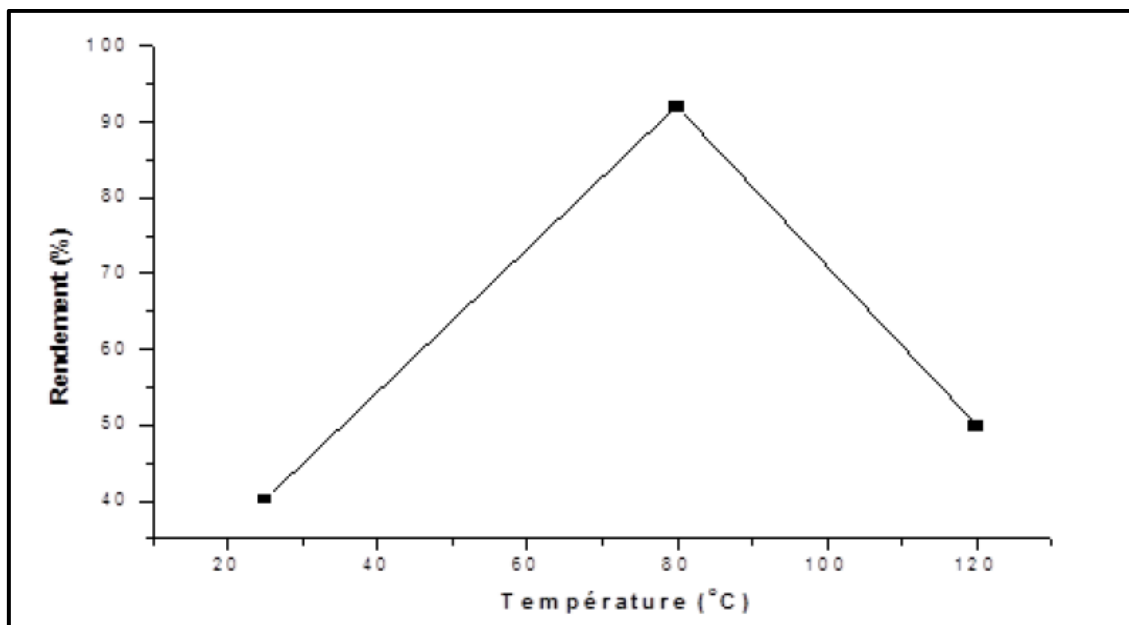


Figure 10 : Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPNC en solution.

IV.4. Effet du rapport molaire sur le rendement

L'étude de la variation du rendement en fonction du rapport molaire [pyrrole] / [2-NC] a été réalisée à température ambiante et en solution (CHCl_3), durant 48 heures catalysé par 10% de Mg-H^+ . Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau 5** et la **figure 11**.

Tableau 5 : Variation des rendements en fonction du rapport molaire
(Pyrrole) / (2-NC)

Expérience	Rapport molaire (Py/2-NC)	Rendement (%)
1	20/80	43,25
2	40/60	68,35
3	50/50	88,49
4	60/40	78,35
5	80/20	52

Les résultats obtenus indiquent l'évolution du rendement de polymérisation en fonction du rapport molaire, il atteint un maximum de (88,49%) pour un rapport molaire égal à 50/50, au-dessus de cette valeur le rendement diminue. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il s'agit d'une polycondensation de type 1:1, c'est-à-dire une mole de pyrrole qui réagit avec une mole de 2-NC. Les résultats sont semblables avec ceux obtenus dans la littérature [19].

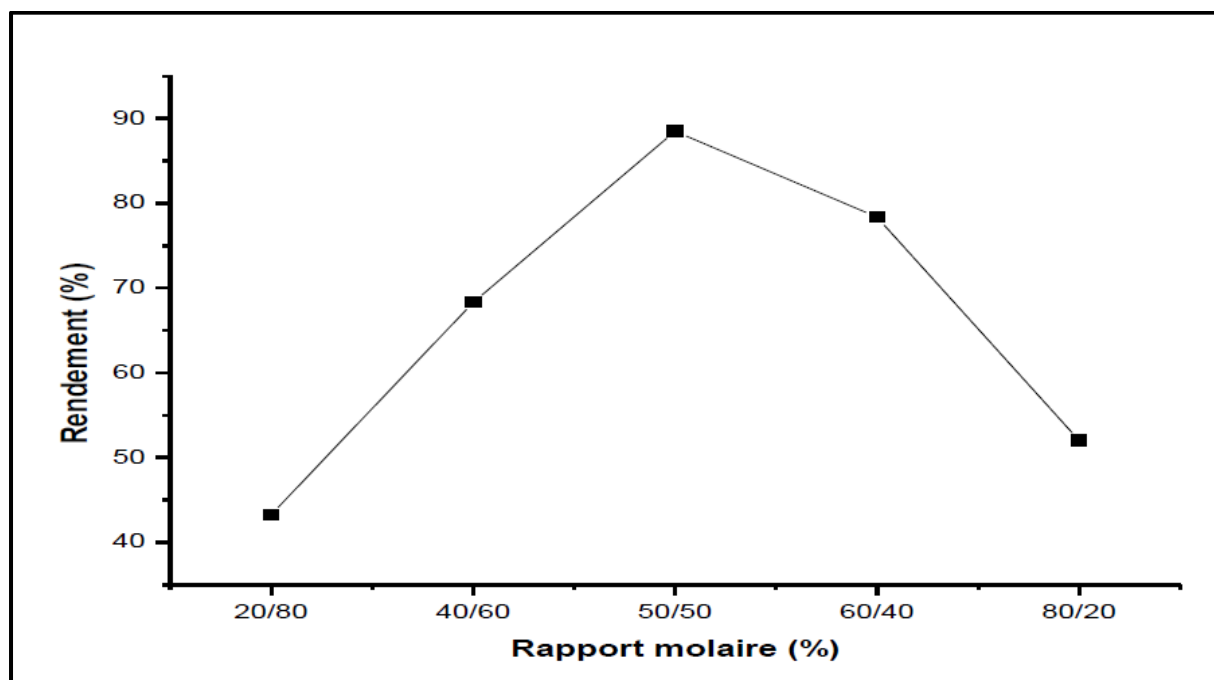


Figure 11 : Rendement de la polymérisation du PPNC en fonction du rapport molaire.

IV.5. Effet du solvant sur le rendement

Dans le but de savoir l'influence du solvant sur le rendement de la copolymérisation de pyrrole avec le 2-nitrocinnamaldéhyde catalysée par Mg-H^+ , on fait varier ce dernier en maintenant les mêmes quantités de monomères et de catalyseur. Les réactions ont lieu à température ambiante durant 48 heures. Les conditions expérimentales sont reportées dans le **tableau 6** et la **figure 12**.

Tableau 6 : variation du rendement de PPNC en fonction du solvant.

Expérience	Solvant	Constante diélectrique	Rendement (%)
1	CHCl_3	4,81	88,49
2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	7,58	89,65
3	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	20,7	73,31

D'après les résultats obtenus, on remarque une légère augmentation du rendement de la polymérisation pour des faibles constante diélectrique du solvant en revanche le rendement connaît une diminution en utilisant l'acétone comme solvant ce qui influe sur le processus de polymérisation, Le rendement maximum est obtenu quand on utilise le THF comme solvant pour un taux de conversion de 89,65 %.

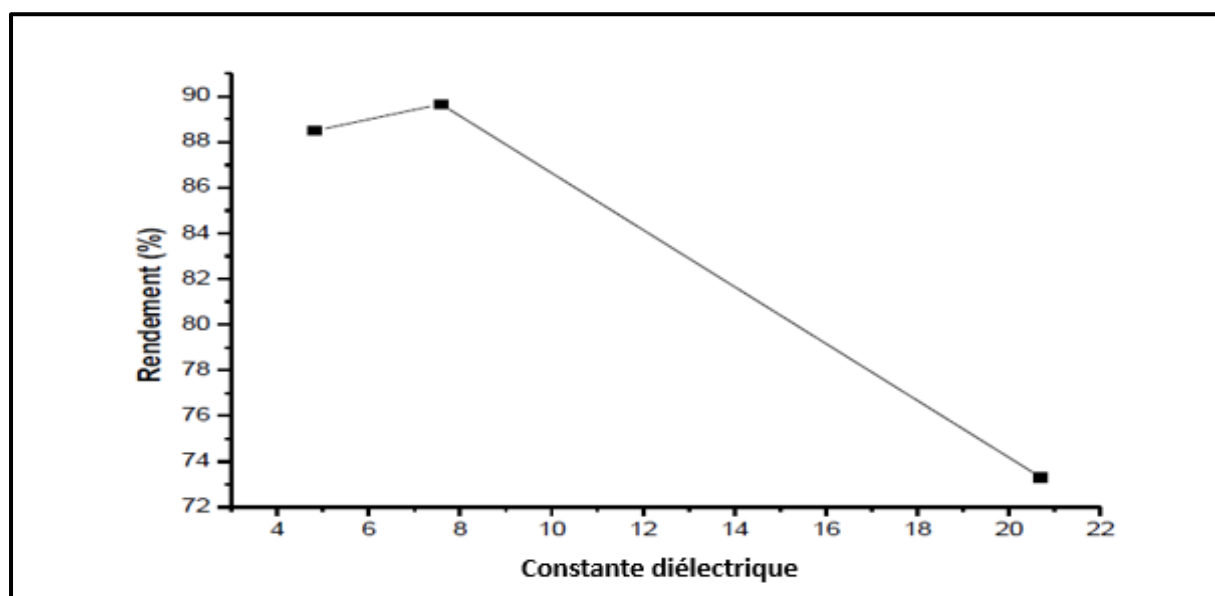


Figure 12 : Variation du rendement de PPNC en fonction du solvant

V. Essais de solubilité

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

Solvant	Chloroforme	Acétonitrile	Toluène	NMP	Acétone	Méthanol	Éthanol	Eau
Test	+	+	+	+	+	-	-	-

Avec : (-) : insoluble ; (+) : soluble

VI. Conclusion

La synthèse du poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) en présence du Mag-H⁺ donne d'excellents résultats en solution. Les facteurs d'influence sur la réaction de synthèse ont été étudiés, et les conditions optimales de réaction ont été obtenues.

Le rendement de polymérisation révèle une forte dépendance de la quantité de Mag-H⁺, du rapport molaire [pyrrole]/[2-nitrocinnamaldéhyde], le temps de la réaction, la température et le solvant. Le rendement a atteint son maximum à 88,49 % avec 10 % en poids de Mag-H⁺ à température ambiante pendant 48 h, pour 50/50 le rapport molaire semble adéquat, la vitesse de polymérisation du polymère dans le THF s'est également avérée être beaucoup plus important par rapport à l'acétone.

Les produits obtenus ont été parfaitement caractérisés par FT-IR, UV-vis, RMN-¹H et ¹³C le MEB. La Mag-H⁺ a montré son pouvoir catalytique elle est efficace, et respectueuse de l'environnement, son utilisation dans la polymérisation conduit à de bons résultats.

Références bibliographiques

- [1] M. E. Ramoroka *et al.*, “Synthesis and Reactivities of Conducting Hexathienylbenzene-Star-Branched Copolymer as Donor Material for Organic Photovoltaic Cell,” vol. 9, no. April, pp. 1–14, 2022..
- [2] S. A. Campbell, J. R. Smith, F. C. Walsh, and C. P. De Leo, “Conducting polymer coatings in electrochemical technology Part 2 – Application areas,” vol. 86, no. 1, 2008.
- [3] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, and G. Abraham, “Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2018.
- [4] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, “Acta Biomaterialia Conductive polymers : Towards a smart biomaterial for tissue engineering,” *ACTA Biomater.*, 2014.
- [5] I. S. Chronakis, S. Grapenson, and A. Jakob, “Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning : Electrical and morphological properties,” vol. 47, pp. 1597–1603, 2006.
- [6] M. Hoyos, R. Vaquero-bermejo, E. Bl, and M. G, “Synthesis of high thermal stability Polypropylene copolymers with pyrrole functionality,” vol. 31, no. March, 2022.
- [7] A. Physics, “Pulsed laser deposition vs . matrix assisted pulsed laser evaporation for growth,” vol. 599, pp. 591–599, 2005.
- [8] M. Koenig, V. Trouillet, A. Welle, K. Hinrichs, and J. Lahann, “Molecular Changes in Vapor-Based Polymer Thin Films Assessed by Characterization of Swelling Properties of Amine-Functionalized Poly-p-xylylene,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 221, no. 19, pp. 1–8, 2020.
- [9] S. M. Amorim, G. Steffen, J. M. N. de S Junior, C. Z. Brusamarello, A. P. Romio, and M. D. Domenico, “Synthesis, characterization, and application of polypyrrole/TiO₂ composites in photocatalytic processes: A review,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 29, no. 7, pp. 1055–1074, 2021.

- [10] D. Gajalakshmi and V. Tamilmani, "Tuning pyrrole oligomers for optoelectronic and anti-corrosion applications: a DFT/TDDFT study," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 139, no. 12, pp. 1–10, 2020.
- [11] A. Belfedal, Y. Bouizem, J. D. Sib, and L. Chahed, "Films thickness effect on structural and optoelectronic properties of hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H)," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 11, pp. 1404–1409, 2012.
- [12] B. Larbi, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, B. Abdelghani, C. Karime, and B. Mohamed, "Synthesis of poly[(pyrrole-2,5-diyl)-co-(4-hydroxybenzylidene)] catalysed by maghnite- H⁺," *Orient. J. Chem.*, vol. 29, no. 4, pp. 1615–1620, 2013.
- [13] A. Remil, Y. Mouchaal, B. A. Reguig, A. Yahiaoui, "Synthesis of new nitrobenzylidene derivatives and pyrrole-based copolymers for dye-sensitized solar cells: Effect of substituent on opto-electrical properties of dip-coated thin films," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 6, 2017.
- [14] M. Laoufi, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, H. Gherras, and A. Dehbi, "Synthesis and characterization of PPDMB poly (pyrrole - co - 3 , 5 - dimethoxybenzaldehyde) and PPMB poly (pyrrole - co - 2 - methoxybenzaldehyde): a new copolymer for solar cells," *Colloid Polym. Sci.*, no. 0123456789, 2022.
- [15] B. I. Cherifi, M. Belbachir, and A. Rahmouni, "Green anionic polymerization of vinyl acetate using Maghnite-Na⁺ (Algerian MMT): synthesis characterization and reactional mechanism," *Discov. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 1, 2021.
- [16] H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfedal, A. Dehbi, and A. I. Mourad, "Synthesis and characterization of poly (2 , 5-diyl pyrrole-2-pyrrolyl methine) semiconductor copolymer," vol. 39, no. 9, pp. 1–7, 2018.
- [17] D. E. Kherroub, L. Bouhadjar, and A. Boucherdoud, "Synthesis and characterization of novel conductive copolymer poly[(phenylazepane-2-one)-co-(pyrrole)] with improved solubility and conductivity properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 1827–1841, 2021.
- [18] A. Rahmouni and M. Belbachir, "Molecular structure of PANI and its homologue PANI-PEO2000 catalyzed by Maghnite-H⁺ (Algerian MMT): synthesis, characterization and

physical and chemical properties,” *Polym. Bull.*, vol. 76, no. 9, pp. 4677–4701, 2019.

[19] M. S. Refat, A. M. a Adam, and S. Communication, “Research and Reviews : Journal of Material Sciences,” *J. Mater. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 90–93, 2014.

[20] A. R. Murad, A. Iraqi, S. B. Aziz, S. N. Abdullah, and M. A. Brza, “Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 11, pp. 1–47, 2020,.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de

(PPDMB)

I. Introduction

Les polymères intrinsèquement conducteurs d'électricité sont devenus de plus en plus intéressants [1],[2], face à la difficulté d'accès et au coût élevé des matières premières constituant les semi-conducteurs inorganiques [3]. Le facilité de mise en œuvre, leur légèreté et leur faible coût en font de bons candidats pour des applications technologiques.

Les copolymères à base de pyrrole et de dérivés du benzaldéhyde sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés en tant que matériaux π -conjugués. Les travaux sur ce matériau constituent donc une part importante de la recherche sur les polymères conducteurs [4].

La synthèse de copolymères s'est avérée être un moyen efficace de compenser certains défauts des polymères conducteurs. en étant capable de moduler : la stabilité chimique et thermique, les propriétés optiques et la solubilité, en faisant varier la nature et la composition des monomères, solubilité, en variant la nature et la composition des monomères, ce qui permet d'obtenir une structure polymère différente [5].

Dans ce chapitre, notre travail est de synthétiser un nouveau polymère conducteur, à base de Pyrrole et du monomère 2,4-diméthoxybenzaldéhyde (PPDMB) la réaction de copolymérisation catalysée par un catalyseur écologique vert la Maghnite- H^+ a été préparée par un traitement acide. On va ensuite regrouper les résultats expérimentaux en vue d'obtenir un meilleur rendement de la synthèse du PPDMB catalysée par la Maghnite- H^+ . Les produits obtenus ont été caractérisés par les différentes méthodes d'analyses : IR, UV-visible, RMN et MEB.

II. Synthèse de poly (pyrrole-co-2,4-diméthoxybenzaldéhyde) - PPDMB

Nous avons synthétisé le poly (pyrrole-co-2,4-diméthoxybenzaldehyde) en utilisant la Mag- H^+ comme catalyseur et le chloroforme comme solvant en suivant le schéma réactionnel illustré à la **figure1**, et les différentes procédures de synthèse de polymères décrites dans le chapitre précédent (Matériels et méthodes) en détail. Le **tableau 1** résume les conditions expérimentales.

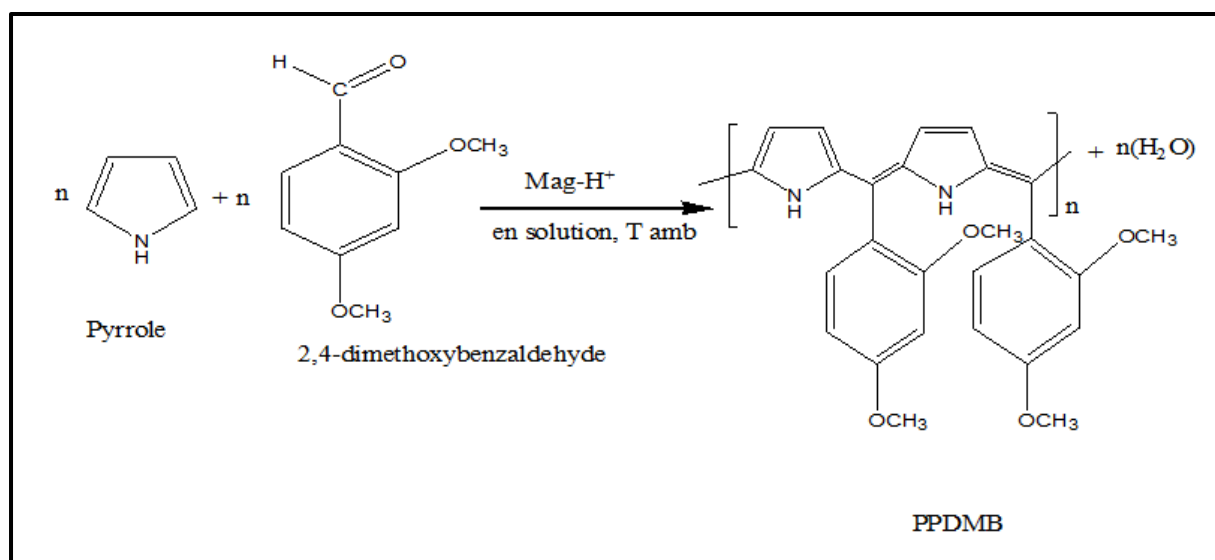


Figure 1 : la réaction de polymérisation de PPDMB en solution

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la polymérisation du Pyrrole avec le 2,4-diméthoxybenzaldehyde en présence de la Maghnite- H^+ .

Expérience	Quantité de la Mag-H+	temps (h)	température	rapport molaire	solvant
1	10	24	ambiante	50/50	CHCl_3

III. Les techniques de caractérisation utilisées

III.1. Analyse par spectroscopie UV- visible

Le spectre d'absorption UV-vis du PPDMB dans le chloroforme représenté dans la **figure 2** montre l'apparition de trois bandes d'absorptions :

- La première bande située à 255 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de la liaison aromatique hétérocyclique.
- Une deuxième bande située à 275 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ du pyrrole.
- Une troisième bande située à 325 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de la bande gap les mêmes résultats ont été obtenus par [6],[7].

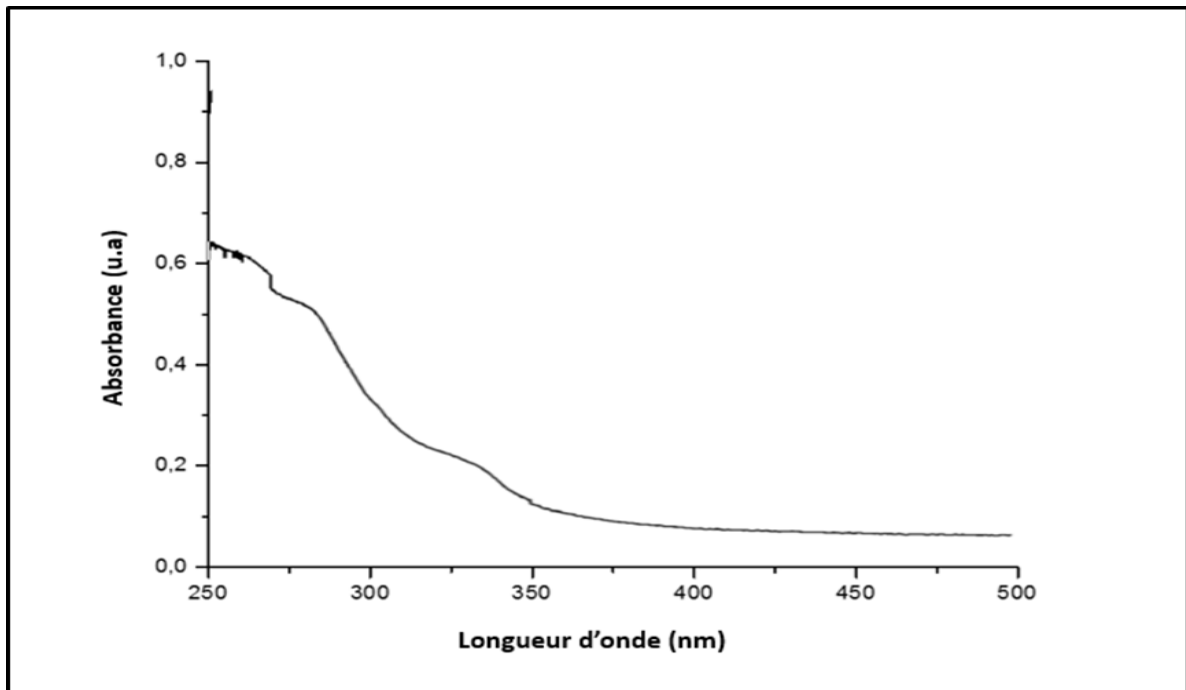


Figure 2 : Spectre d'absorption en UV de PPDMB

A partir du spectre d'absorption UV-visible du PPNC, nous avons estimé l'intervalle de la bande interdite des polymères (PPNC), les valeurs ont été obtenues en utilisant la formule de Tauc par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes tracées de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie du photon $(\alpha h\nu)$, la valeur de $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne l'énergie du gap optique, selon l'équation suivante : $(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)^n$

Où $h\nu$ est l'énergie photonique, h est la constante de Planck, E_g est l'écart d'énergie du gap optique, A est la constante, pour les transitions directes $n=2$.

Comme le montre la **figure 3**, l'énergie de gap est égal à 3,71 eV ces résultats révèlent que l'énergie de gap optique de matériaux PPDMB est relativement élevée que celle obtenue pour les semi-conducteurs utilisés dans les applications optoélectroniques [8]-[9].

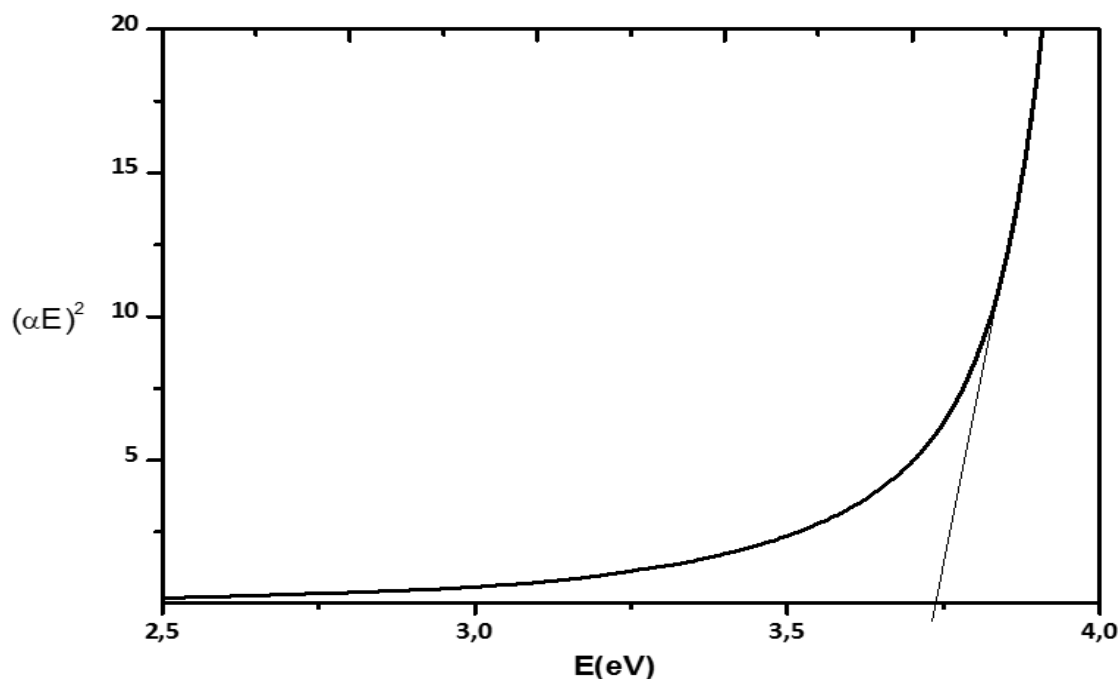


Figure 3 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPDMB à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ par rapport $(h\nu)$

III.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie FTIR est un outil très utile pour étudier les propriétés vibrationnelles des matériaux synthétisés. Les spectres FTIR du 2,4 DMB et du PPDMB obtenus sont illustrés dans la **figure 4**.

Le spectre PPDMB montre une forte bande d'absorption apparue à 1668 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'étirement de C=C du système conjugué et disparition d'une bande intense située à 1660 cm^{-1} appartient à la liaison du carbonyle C=O ainsi une faible bande manquante détectée à 2870 cm^{-1} appartenant à la liaison de vibration de valence de C-H de la fonction aldéhyde illustré dans le spectre IR du monomère (2,4 DMB) ce qui confirme que la polymérisation a été effectuée avec succès.

Un pic distinct près de 727 cm^{-1} est dû à la vibration de déformation hors plan de la liaison caractéristique du C-H du cycle aromatique. Le pic apparaît à 3349 cm^{-1} indique à la vibration de valence du N-H dans le pyrrole. Alors que deux bandes situées à 2920 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de valence de la liaison O-CH₃ du groupe métoxy et du (=C-H) du cycle benzénique respectivement. Ainsi qu'une bande intense apparaît à 1620 cm^{-1} associé à la double liaison C=C du cycle aromatique dans le benzène, de plus une bande

à 1045 cm^{-1} est attribué à la bande C-N du pyrrole présent dans le polymère. Le pic à 1149 cm^{-1} est attribué à la bande d'étirement du C-O du groupe méthoxy les mêmes résultats ont été obtenus par [10]–[12].

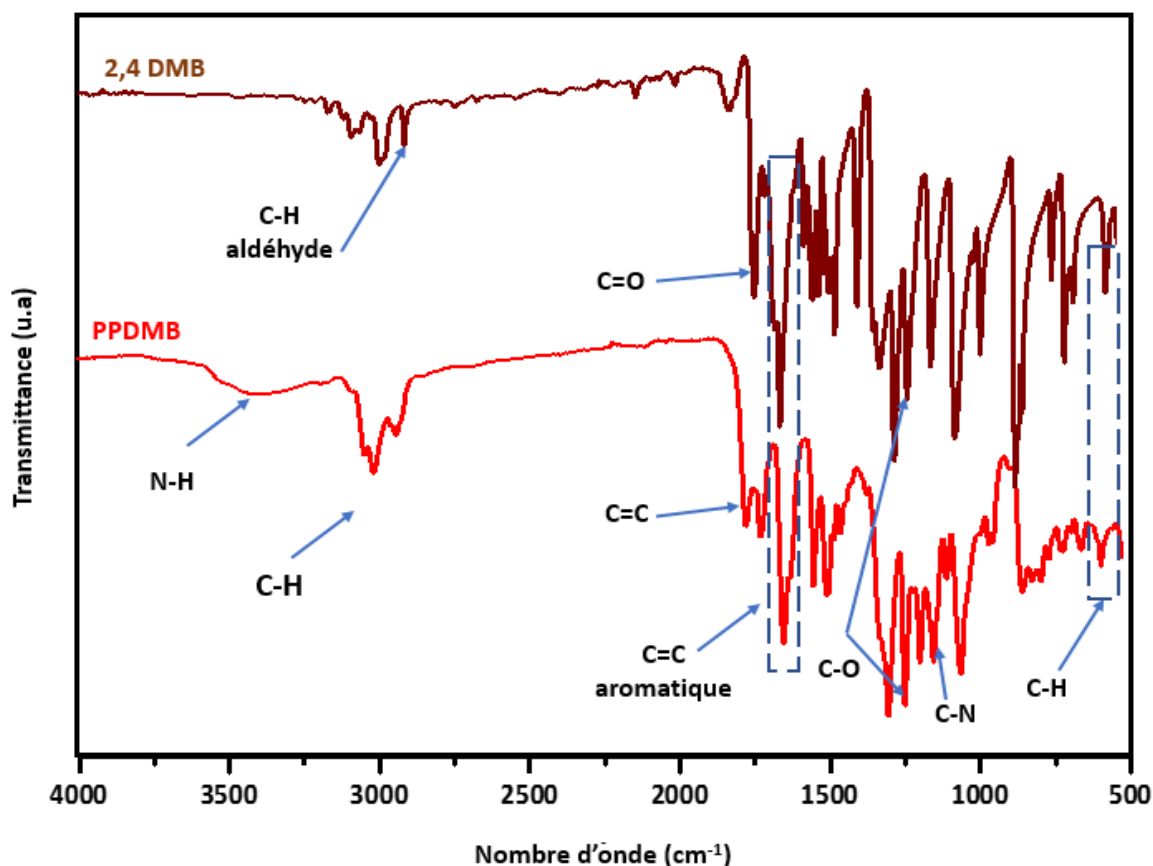


Figure 4 : Spectre FTIR du 2,4 DMB et PPDMB.

III.3. Analyse par spectroscopie RMN¹H

La **figure 5** montre le spectre RMN-¹H du PPDMB dans le CDCl₃ présente les déplacements chimiques suivants :

Un premier signal a été détecté à 3,80 ppm correspond au proton des groupes méthoxy (O-CH₃) porté par le cycle aromatique dans la position f, ensuite les pics situés entre 5,72 et 5,73 sont attribués aux protons affichés dans les positions a et b il s'agit des signaux de résonance spécifique des protons de l'hétérocycle du pyrrole, en outre l'apparition de deux signaux situés entre 6,30 et 6,33 ppm sont la résonance caractéristique des protons du cycle aromatique correspond aux protons en position c et d. Enfin un pic apparait à 8 ppm est

assigné au proton en position g de la liaison N-H du pyrrole les résultats sont semblables avec [11]–[13].

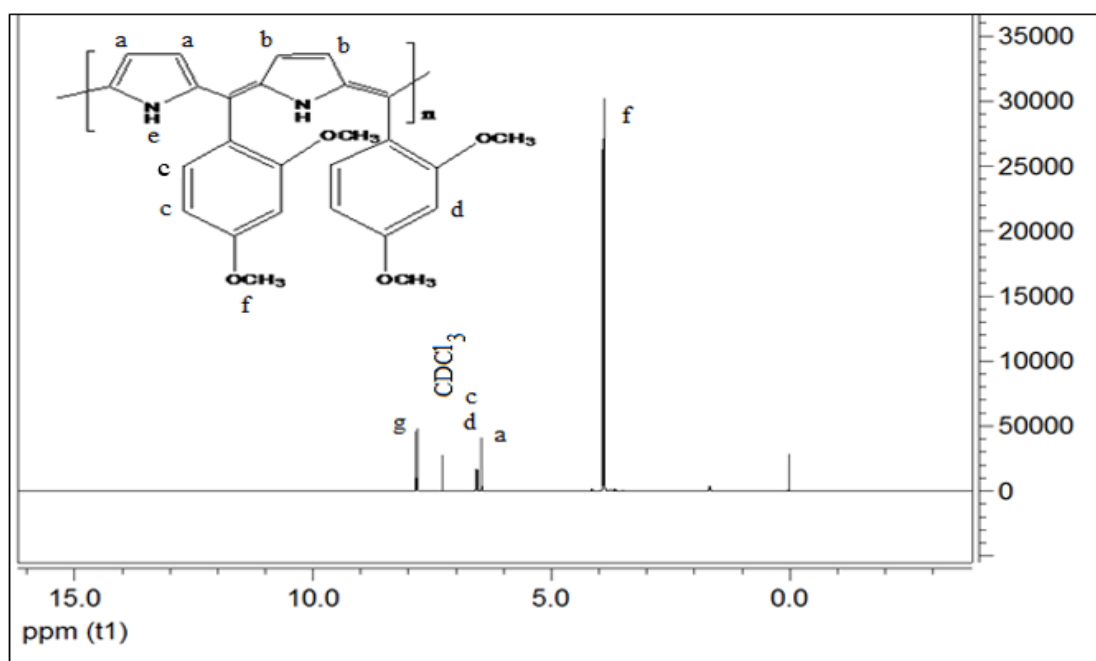


Figure 5 : Spectre RMN ^1H de PPDMB

III.4. Analyse par spectroscopie RMN ^{13}C

Le spectre RMN- ^{13}C de PPDMB est illustré dans la **figure 6** montre les déplacements chimiques suivants :

- Un pic à 123.64 ppm, qui correspond au carbone de l'hétérocycle du pyrrole (a) et (b)
- Un pic à 110.19 ppm : correspond aux groupements $\text{C}=\text{C}$ (c) de la nouvelle liaison carbone-carbone du système conjugué.
- Un pic à 55.45 ppm correspond aux groupe méthoxy ($\text{O}-\text{CH}_3$) en position (d)
- Un pic à 163.66 ppm, qui correspond au carbone dans la position (e) du phényle.
- Un pic à 160.75 ppm, qui correspond au carbone en position (f) para du groupe méthoxy.
- Un pic à 130.77 ppm, qui correspond au carbone en position (g) du cycle aromatique.

- Un pic à 97.77 ppm, qui appartient au carbone en position méta (h) du cycle benzénique
- Un pic à 77.037 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé CDCl_3 .

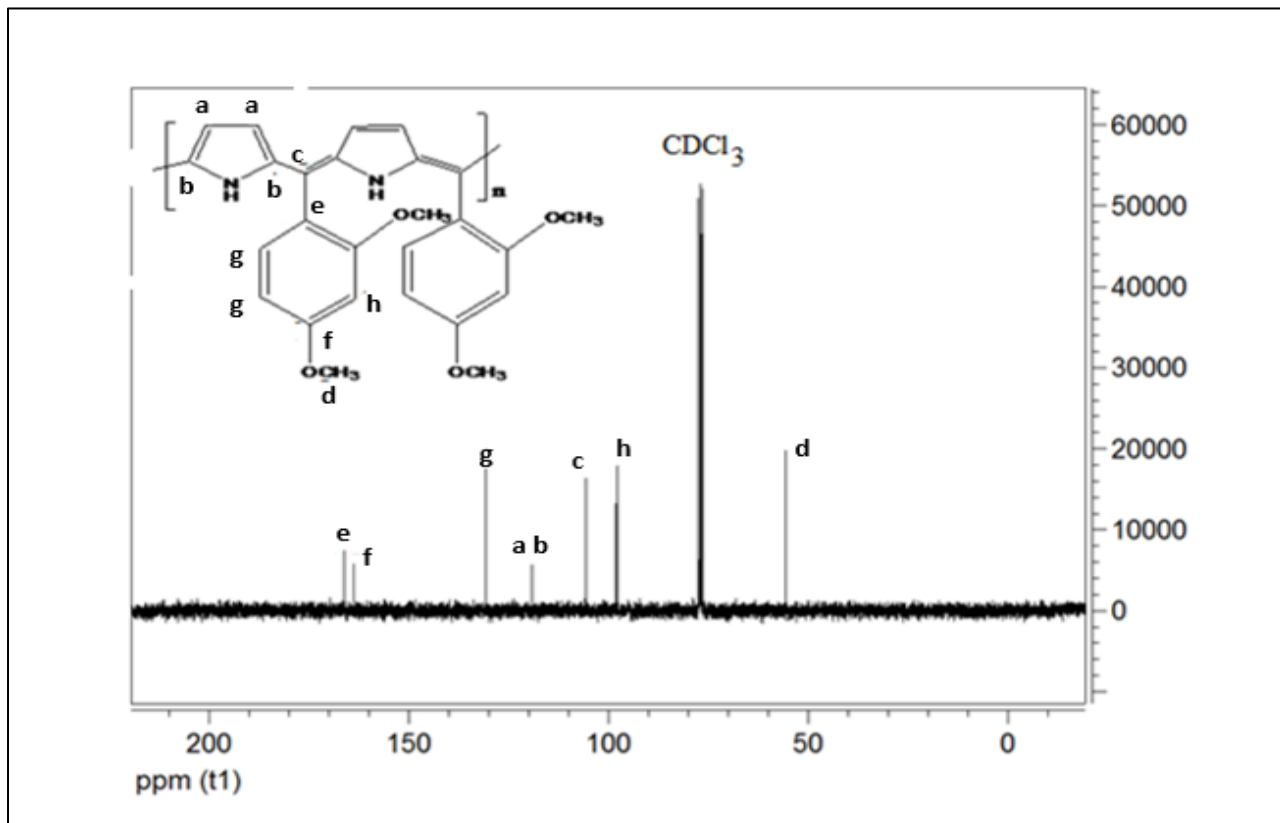


Figure 6 : Spectre RMN^{13}C de PPDMB

III.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes instrumentales les plus répandues pour étudier et analyser l'imagerie des micro et nanoparticules et caractériser les objets solides.

La **figure 7** montre un micrographe MEB du film mince de PPDMB déposé en surface qui indique que la couche est bien distribuée sur tout le substrat avec une bonne uniformité. Il est également noté que la couche mince de PPDMB présente une structure rugueuse granulaire ce qui facilite la structure interpénétrée dans la couche active pour les dispositifs organiques à base d'hétérojonction pour une meilleure séparation et collecte des porteurs de charge dans les cellules solaires organiques [14],[15].

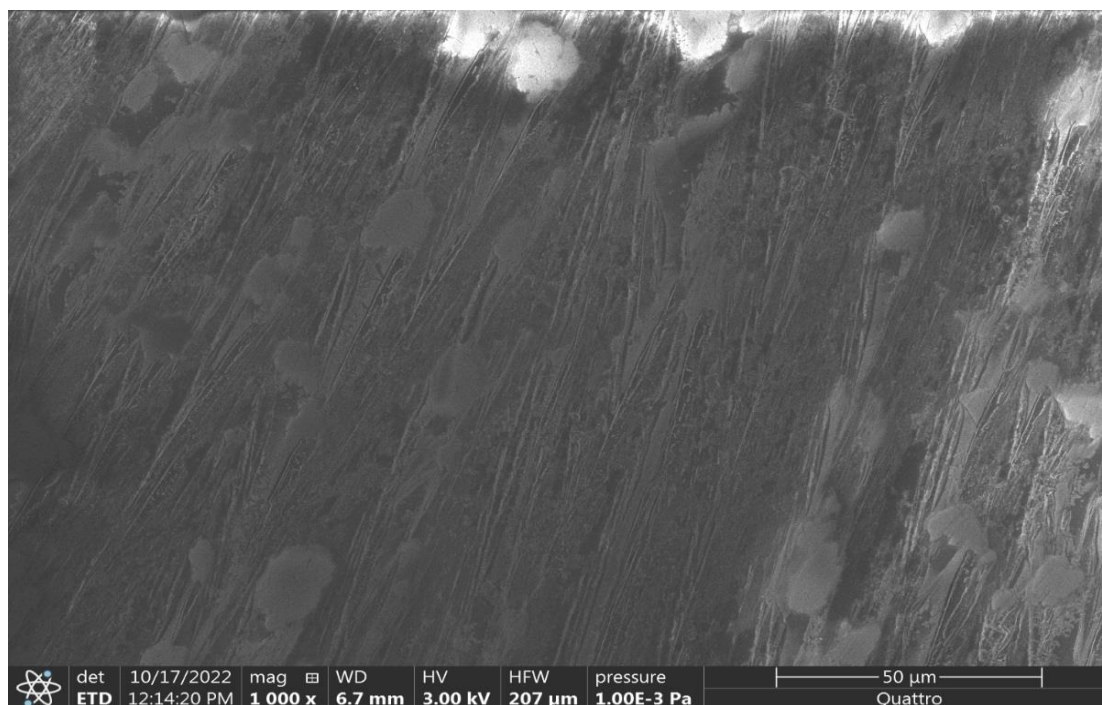


Figure 7 : Image MEB de surface de couche minces du PPDMB

IV. Etude cinétique de la polymérisation du PPDMB

L'objectif de cette partie est d'étudier la cinétique de la polymérisation du pyrrole et du 2,4-diméthoxybenzaldéhyde à l'aide de Maghnite-H⁺, ce qui permet à faire varier séparément les différents paramètres dont la quantité de catalyseur, le temps de la réaction, la température, le solvant et le rapport molaire afin de connaître leur influence sur le rendement des polymères obtenus et de déterminer les conditions optimales de la réaction.

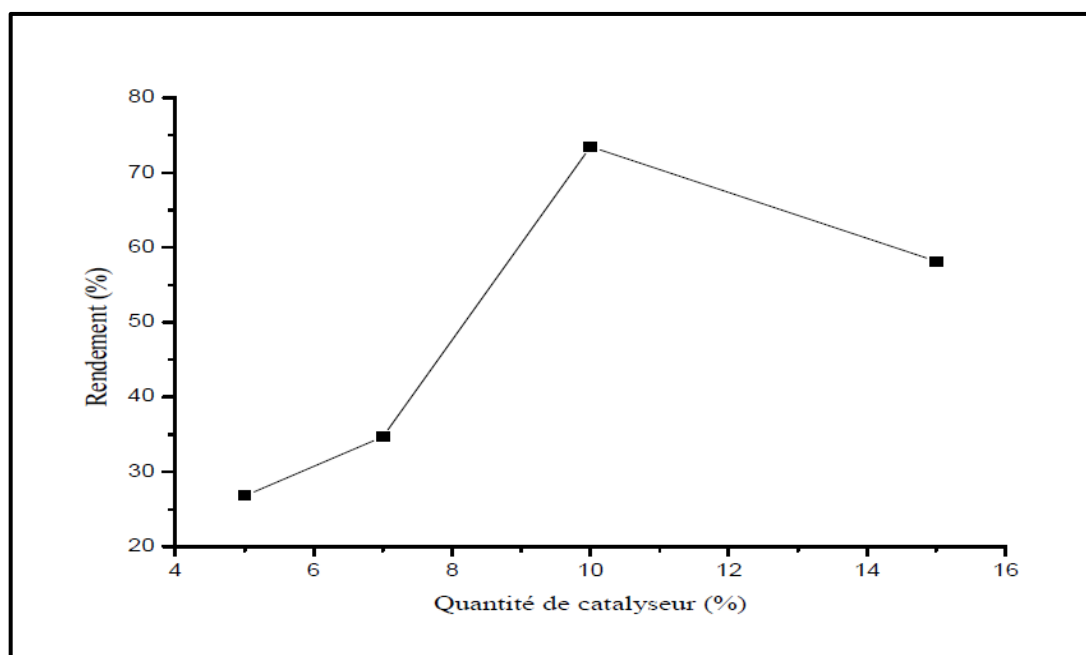
IV.1. Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement

Afin d'étudier l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement, les réactions de polymérisation ont été effectuées en solution (CHCl₃), à température ambiante 298 K, pendant 24 heures, le rapport entre les monomères (pyrrole/2,4-diméthoxybenzaldéhyde) est maintenu à (50/50), et en faisant varier les quantités de la Maghnite-H⁺. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau 2** et la **figure 8**.

Tableau 2 : Variation du rendement de PPDMB en fonction de la quantité de la Maghnite-H⁺

Expérience	Quantité de catalyseur (%)	Rendement (%)
1	5	26,76
2	7	34,68
3	10	73,48
4	15	58,15

Les résultats obtenus montrent que le rendement de la polycondensation augmente en fonction de la quantité de catalyseur jusqu'au point optimal qui correspond à 10 % en poids ou le rendement atteint sa valeur maximale est de 73,48 %, Ce comportement s'explique par l'augmentation des sites actifs disponibles dans le Magh-H⁺ responsables de l'initiation et de l'accélération de la réaction de polymérisation jusqu'à la saturation de ces sites, ce nombre est proportionnel à la quantité de catalyseur utilisée dans la réaction **figure 8**, au-delà de cette valeur le rendement devient plus faible à 58.15%. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par [16],[17].

**Figure 8** : Effet de la quantité de Magh-H⁺ sur le rendement de polymérisation

IV.2. Effet du temps sur le rendement

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps à été réalisée à température ambiante et en solution (CHCl_3), le rapport entre les monomères (pyrrole/ 2,4-diméthoxybenzaldéhyde) est de (50/50), avec une quantité de Maghnite- H^+ de 10 %. Les résultats obtenus sont représentés dans le **tableau 3** et la **figure 8**.

Tableau 3 : Variation du rendement de PPDMB en fonction du temps, le rapport entre les monomères est de (50/50), Magh- H^+ = 10 %,

Expérience	Temps (h)	Rendement (%)
1	5	25
2	7	28,77
3	10	43,83
4	15	60,43
5	24	73,48
6	48	86,80

La courbe de la **Figure 9**, montre les résultats concernant l'étude de l'influence du temps sur le rendement du PPDMB. En analysant ces données, nous constatons que le rendement est proportionnel au temps, la réaction est tout d'abord très lente au bout de **15** premières heures puis elle s'accélère atteignant un meilleur rendement de 86.80% au bout de **48** heures. Ce phénomène est la résultante du caractère plus soluble du 2,4-diméthoxybenzaldéhyde, cette solubilité entraîne une diminution de la viscosité du milieu réactionnel par conséquent le rendement du polymère connaît une augmentation.

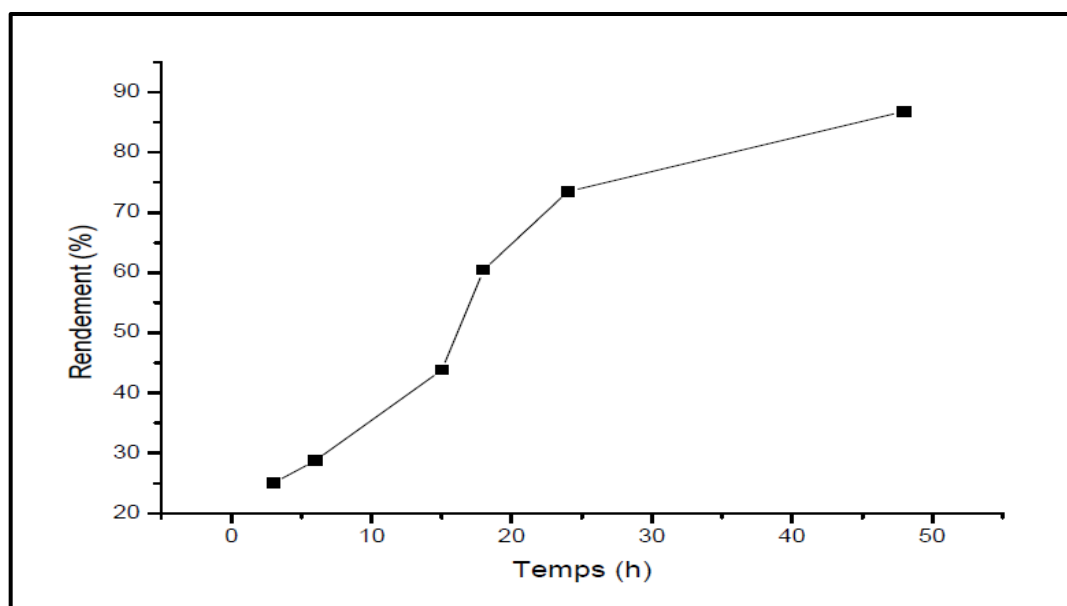


Figure 9 : Rendement du PPDMB au cours du temps.

IV.3. Effet de la température sur le rendement

L'effet de la température sur la réaction de polymérisation du PPDMB a été étudié en solution (CHCl_3). La polymérisation a été réalisée pendant 6 h en présence de 10 % en poids de Magh-H^+ et le rapport entre les monomères constant (pyrrole/ 2,4-DMB) est de (50/50). Les résultats obtenus à différentes températures sont résumés dans le **tableau 4** et la **figure 10**.

Tableau 4 : Variation des rendements de PPDMB en fonction de la température

Expérience	Température (°C)	Rendement (%)
1	25	28,77
2	80	69,66
3	120	66,98

D'après ces résultats, on observe l'influence de la température sur le rendement de la polymérisation, il atteint une valeur maximale de 69.66% pour une température de 80°C. Cela peut s'expliquer par une augmentation significative de la vitesse de la réaction de propagation et décroître jusqu'à une valeur de 66,98 % pour une température égale à 120°C. Cette diminution du rendement du copolymère est essentiellement due à l'augmentation du transfert

de chaîne intramoléculaire et de la formation de macrocycles aussi expliqué par la technique de purification employée permettant de précipiter les chaînes polymères de grande masse et éliminer les oligomères.

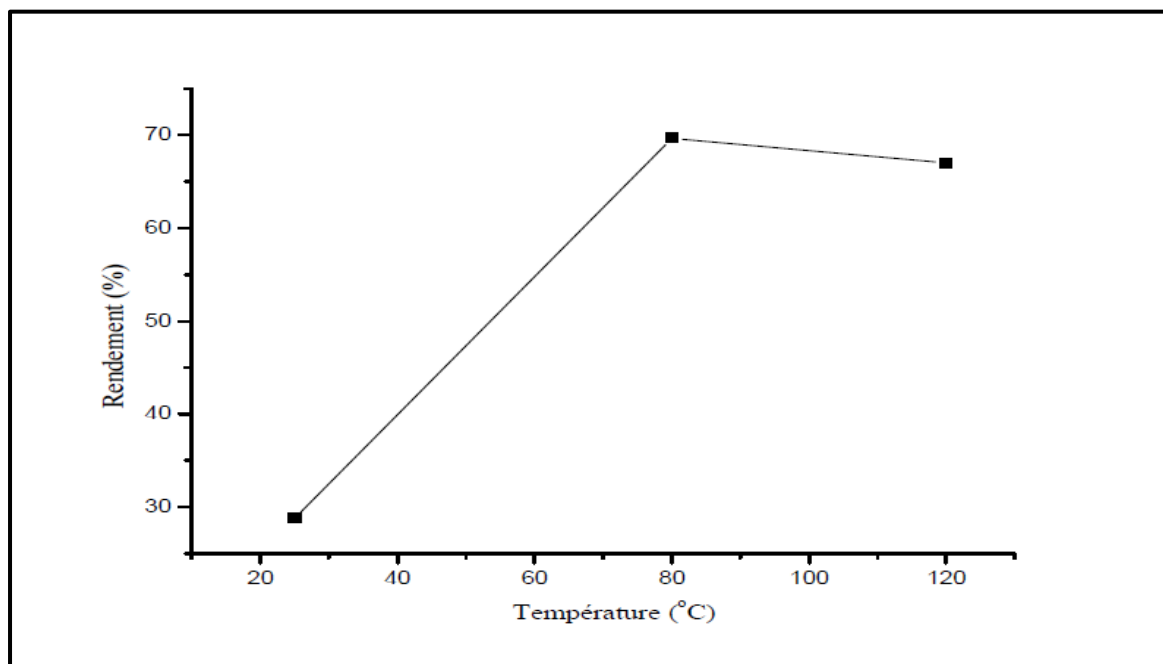


Figure 10 : Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPDMB en solution.

IV.4. Effet du rapport molaire sur le rendement

L'étude de la variation du rendement en fonction du rapport molaire [pyrrole] / [2,4-diméthoxybenzaldehyde] a été réalisée à température ambiante et en solution (CHCl_3), durant 48 heures catalysé par 10% de Maghnite- H^+ . Les résultats obtenus sont représentés dans le **tableau 5** et la **figure 11**.

Tableau 5 : Variation des rendements en fonction du rapport molaire
[Pyrrole] / [2,4-DMB]

Expérience	Rapport molaire (Py/2,4 DMB)	Rendement (%)
1	20/80	32,68
2	40/60	46,80
3	50/50	86,80
4	60/40	57,51
5	80/20	33,98

Les résultats obtenus montrent bien l'évolution du rendement de la polymérisation en fonction du rapport molaire, il atteint un maximum de (86.80%) pour un rapport molaire égale 50/50, au-delà de cette valeur le rendement subit une diminution. Cela peut être expliqué par le fait que c'est une polycondensation de type 1 :1 c'est à dire une mole de pyrrole qui réagit avec une mole de 2,4-diméthoxy-benzaldehyde **figure 11**. Les résultats obtenus semblables ont été trouvés par [7],[8],[18].

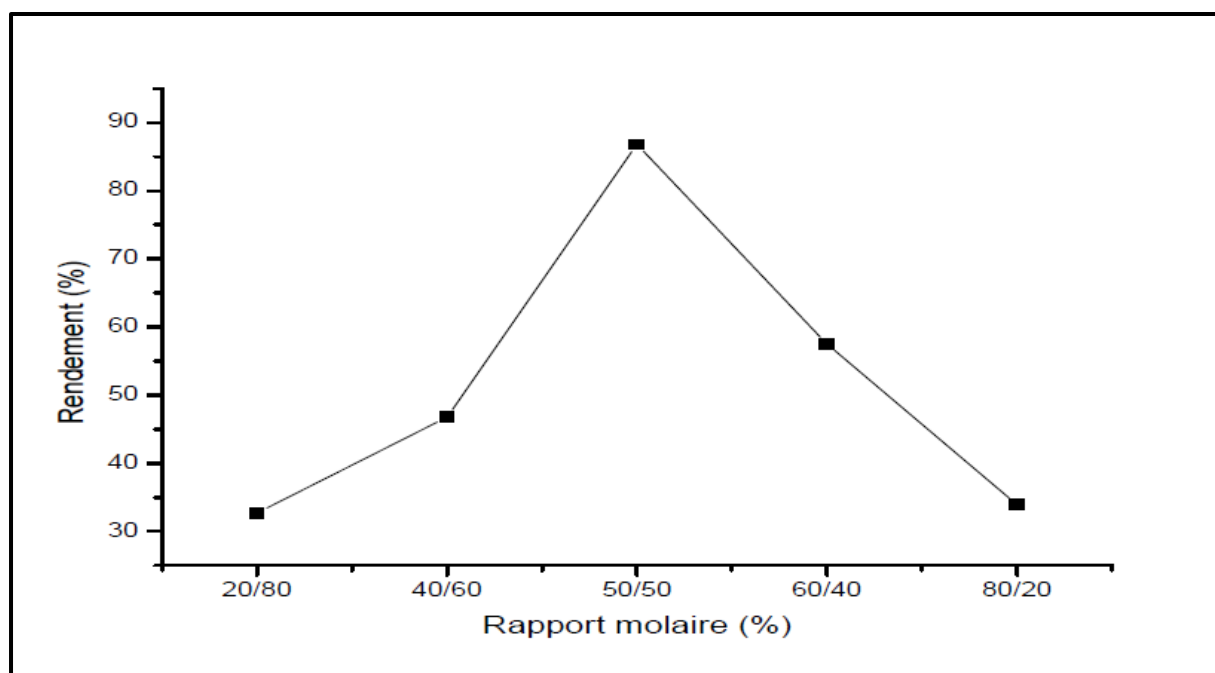


Figure 11 : Rendement de la polymérisation du PPDMB en fonction du rapport molaire.

IV.5. Effet du solvant sur le rendement

Dans le but de savoir l'influence du solvant sur le rendement de la copolymérisation de pyrrole avec le 2,4 DMB catalysée par Mag-H^+ , on fait varier ce dernier en maintenant les mêmes quantités de monomères et de catalyseur. Les réactions ont lieu à température ambiante durant 48 heures. Les conditions expérimentales sont reportées dans le **tableau 5** et la **figure 12**.

Tableau 6 : variation du rendement de PPDMB en fonction du solvant.

Expérience	Solvant	Constante diélectrique	Rendement (%)
1	CHCl_3	4,81	86,80
2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	7,58	89,53
3	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	20,7	70,45

Selon les résultats obtenus, on remarque une légère augmentation du rendement de la polymérisation pour des faibles constante diélectrique du solvant en revanche le rendement connait une diminution en utilisant l'acétone comme solvant ce qui influe sur le processus de polymérisation, Le rendement maximum est obtenu quand on utilise le THF comme solvant pour un taux de conversion de 89,53 %.

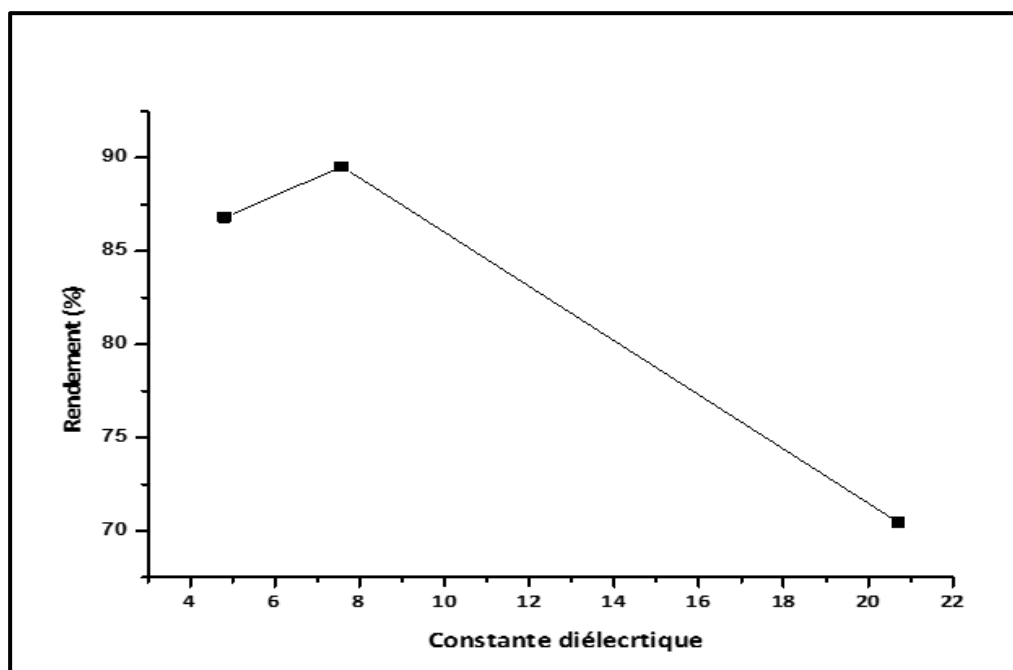


Figure 12 : Variation du rendement de PPDMB en fonction du solvant

VI. Essais de solubilité

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

Solvant	Chloroforme	Acétonitrile	Toluène	NMP	Acétone	Méthanol	Éthanol	Eau
Test	+	+	+	+	+	-	-	-

Avec : (-) : insoluble ; (+) : soluble

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude est portée sur la copolymérisation de pyrrole avec 2,4-diméthoxybenzaldéhyde (PPDMB), la méthode de catalyse de la réaction était hétérogène et verte efficace, respectueuse de l'environnement et récupérable utilisant Maghnite-H⁺ comme argile activée. La maghnite-H⁺ a été activée par un traitement acide de la Maghnite brute et au même temps elle est consacrée aux résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse du PPDMB.

Les produits obtenus ont été caractérisés par les différentes méthodes spectroscopiques IR, RMN (¹H et ¹³C) qui montrent des caractéristiques de copolymère synthétisés. La dispersion efficace et uniforme de la couche mince de PPDMB est confirmée par le micrographe MEB.

L'analyse par UV, nous montre que le PPDMB possède une longueur d'onde ($\lambda_{\max} = 325$ nm) il s'agit de la nouvelle liaison C=C ce qui confirme que la copolymérisation a été réalisée avec succès en outre la spectroscopie UV a montré que le PPDMB a une bande interdite de 3,71 eV, ce qui en fait un matériau semi-conducteur.

Le rendement de polymérisation dépend fortement de la quantité de Mag-H⁺, du rapport molaire (Py/2,4 DMB), du temps de réaction, de la température et du solvant. La réaction avec 10 % en poids de Mag-H⁺ à température ambiante pendant 48 h a donné un rendement maximal de 89,53 %, ce qui semblait suffisant pour un rapport molaire de 50/50, et la vitesse de polymérisation du polymère dans le THF a également augmenté la réaction, ce qui s'est avéré plus élevé que celle de l'acétone.

Références bibliographiques

- [1] H. Derakhshankhah *et al.*, “Conducting polymer-based electrically conductive adhesive materials: design, fabrication, properties, and applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 14, pp. 10947–10961, 2020.
- [2] M. Jaymand, *Recent progress in chemical modification of polyaniline Dedicated to Professor Dr. Ali Akbar Entezami.*, vol. 38, no. 9. Elsevier Ltd, 2013.
- [3] A. Khelifa Baghdouche, M. Guergouri, S. Mosbah, M. Bencharif, and L. Bencharif, “Electrochemical synthesis and physicochemical properties of new conjugated polymers based on fluorene,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 857, p. 113708, 2020.
- [4] H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, A. Benyoucef, A. Belfedal, and M. Belbachir, “Chemical synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer,” *Synth. Met.*, vol. 162, no. 19–20, pp. 1750–1755, 2012.
- [5] T. Jarosz and P. Ledwon, “Electrochemically produced copolymers of pyrrole and its derivatives: A plentitude of material properties using ‘simple’ heterocyclic co-monomers,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 2, pp. 1–20, 2021.
- [6] B. Asmaa, S. Bassaid, B. Daho, and M. Messori, “Synthesis and characterization of a composite organic semiconductor,” no. May, 2020.
- [7] K. Djakhdane *et al.*, “The effect of sand wind , temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof The effect of sand wind , temperature and exposure time on tri-layer polyethylene fi lm used as greenhouse roof,” vol. 8011, no. July, 2016.
- [8] D. I. James, “Synthesis and characterisation of low band gap polymers for organic photovoltaics and transistors,” no. April, 2014.
- [9] F. Liu, H. Wang, Y. Zhang, X. Wang, and S. Zhang, “Synthesis of low band-gap 2D conjugated polymers and their application for organic field effect transistors and solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 64, pp. 27–36, 2019.
- [10] M. I. Babaghayou, A. I. Mourad, V. Lorenzo, S. F. Chabira, and M. Sebaa, “Anisotropy evolution of low density polyethylene greenhouse covering fi lms during

- their service life,” *Polym. Test.*, vol. 66, no. January, pp. 146–154, 2018.
- [11] H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfedal, A. Dehbi, and A. I. Mourad, “Synthesis and characterization of poly (2 , 5-diyl pyrrole-2-pyrrolyl methine) semiconductor copolymer,” vol. 39, no. 9, pp. 1–7, 2018.
- [12] M. Laoufi, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, H. Gherras, and A. Dehbi, “Synthesis and characterization of PPDMB poly (pyrrole - co - 3 , 5 - dimethoxybenzaldehyde) and PPMB poly (pyrrole - co - 2 - methoxybenzaldehyde): a new copolymer for solar cells,” *Colloid Polym. Sci.*, no. 0123456789, 2022.
- [13] B. Daho, C. Fontanesi, and M. Messori, “Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂,” vol. 53, no. 12, pp. 1656–1664, 2019.
- [14] J. U. Lee, J. W. Jung, T. Emrick, T. P. Russell, and W. H. Jo, “Morphology control of a polythiophene – fullerene bulk heterojunction for enhancement of the high-temperature stability of solar cell performance by a new donor – acceptor diblock copolymer,” vol. 105201, 2019.
- [15] T. J. Pan, X. W. Zuo, T. Wang, J. Hu, Z. D. Chen, and Y. J. Ren, “Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 180–188, 2016.
- [16] H. Derdar, C. Zakaria, and M. Belbachir, “Activation and Characterization of Algerian Kaolinite , New and Green Catalyst for Synthesis of Polystyrene and Poly (1 , 3-dioxolane) ACTIVATION AND CHARACTERIZATION OF ALGERIAN KAOLINITE , NEW AND GREEN CATALYST FOR SYNTHESIS OF POLYSTYRENE,” no. November, 2021.
- [17] A. Moulkheir, A. Harrane, and M. Belbachir, “Maghnite-H 1 , a Solid Catalyst for the Cationic Polymerization of a -Methylstyrene,” vol. 109, pp. 1476–1479, 2008.
- [18] M. S. Refat, A. M. a Adam, and S. Communication, “Research and Reviews : Journal of Material Sciences,” *J. Mater. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 90–93, 2014.

- [19] A. R. Murad, A. Iraqi, S. B. Aziz, S. N. Abdullah, and M. A. Brza, “Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 11, pp. 1–47, 2020.

Chapitre V

Élaboration des couches minces de nanofils d'argent (AgNWs) incorporés dans le PPNC et PPDMB

I. Introduction

Les films minces ont un grand impact sur l'ère moderne de la technologie, ils sont considérés comme une colonne vertébrale, et le développement de polymères conjugués et des semi-conducteurs organiques a conduit aux applications avancées dans différents domaines optoélectroniques comme les diodes émettant des lumières organiques (OLED) [1] transistor à effet de champ (FET) [2], photovoltaïques (PVs) [3], anti-corrosion [4], batteries rechargeables [5], détecteurs de photos de stockage d'énergie et chimio et bio-capteurs [6]. L'enjeu crucial pour toutes les applications des films minces dépend de leur morphologie et de la stabilité des techniques de dépôt.

Ces dernières années, les dispositifs photovoltaïques à base des polymères conducteur composés du couple (pyrrole/benzylidène) ont suscité un grand intérêt en raison de leurs avantages de faible coût, de flexibilité mécanique, de capacité de production à grande échelle, la légèreté et leur facilité d'utilisation [7],[8]. Néanmoins ces matériaux ont une mobilité plus faible une durée de vie plus courte, une stabilité plus faible et des longueurs de diffusion plus courtes par rapport aux matériaux inorganiques.

De nombreuses approches ont été proposées pour augmenter l'efficacité de la collecte de charges des cellules solaires organiques, telles que l'utilisation de polymères à faible bande interdite [9],[10], de différents solvants comme additifs [11], la formation de centres de piégeage de la lumière pour plus d'absorption via des métaux. La formation de centres de piégeage de la lumière pour plus d'absorption en utilisant des nanostructures métalliques [12] Dans les cellules solaires organiques, le dopage avec des nanostructures métalliques peut contribuer et pour augmenter la conductivité électrique et améliorer les propriétés optiques [13],[14] créer des voies de transfert de charge, ce qui réduit la recombinaison des charges afin d'améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les nanofils métalliques tels que les nanofils d'argent (AgNWs) sont incorporées dans la couche active à base de polymères conducteurs dans les cellules photovoltaïques organiques afin d'améliorer l'absorption optique ou la performance du dispositif et le transport des porteurs de charge.

Dans ce chapitre en première partie, on va effectuer un travail d'optimisation des propriétés optoélectroniques et morphologiques des couches minces de PPNC déposées sur des substrats en verre par dépôt par centrifugation (spin coating) sera nécessaire afin d'optimiser les performances des cellules solaires réalisées à base des semi-conducteurs organiques. L'analyse

optoélectronique et morphologique des couches minces est effectuée par UV-visible, effet Hall et la Microscopie à Balayage Electronique (MEB) couplé EDX.

En deuxième partie, Nous nous sommes donc attachés dans le cadre de cette thèse à réaliser des couches minces à base des matériaux PPNC et PPDMB en incorporant dans leurs structures des nanomatériaux à base des nanofils d'argent AgNWs pour réaliser des couches actives hautement performantes.

II. Partie expérimentale

II.1. Préparation des copolymères à base du {Pyrrole-co-2-nitro cinnamaldéhyde (PPNC)}

Poly {(pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde) (PPNC)} ont été synthétisés en solution suivant les conditions expérimentales sont résumées dans le **tableau 1**.

Dans un ballon de 100 ml, nous avons introduit une quantité identique de 1mmol de (pyrrole et de 2-nitro cinnamaldéhyde) dans 5 ml de solvant puis en ajoutant la Maghnite-H⁺ 10% en poids à partir du mélange réactionnel comme catalyseur. Le polymère obtenu est ensuite filtré afin d'éliminer l'argile. Après cette étape la solution est soigneusement ajoutée au méthanol et laissée sous agitation pour purifier les produits. Enfin, les produits résultants sont restés dans un dessiccateur à vide pendant 24 heures et on obtient comme résultat des polymères sous forme de poudre noir. La structure du poly pyrrole-co-2-nitrocinnamaldéhyde (PPNC) synthétisé est représentée dans **la figure 1**.

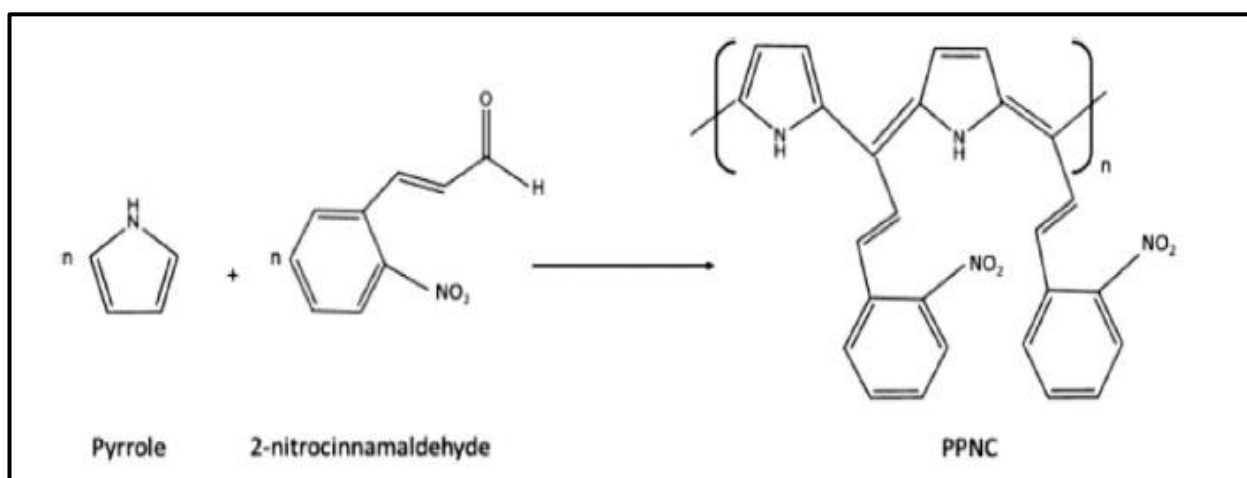


Figure 1 : Structure du poly pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde (PPNC)

Tableau 1. Les conditions opératoires de PPNC

Copolymères	Temps (h)	Solvant	Temperature (°C)	Rendement (%)
PPNC ₁	24	CHCl ₃	Ambiante	86,19
PPNC ₂	48	CHCl ₃	Ambiante	88,49
PPNC ₃	6	CHCl ₃	80	92
PPNC ₄	6	CHCl ₃	120	49,85
PPNC ₅	48	C ₄ H ₈ O	Ambiante	89,65
PPNC ₆	48	C ₃ H ₆ O	Ambiante	73,31

III. Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des films minces de PPNC

III.1. Élaborations des couches minces par spin coating

Pour réaliser les films minces de PPNC, nous avons dissous dans le dichlorométhane les six matériaux avec différentes conditions de synthèse présentées dans le **tableau 1** ont été préparés pour le dépôt de couches minces. Les films ont été préparés par procédé spin-coating des solutions de polymères sur des substrats en verre transparents, propres et traités, de haute qualité.

Les solutions de revêtement ont été déposées sous une vitesse de rotation de 4103 rpm atteinte avec une accélération de 200 rpm/s. Le dépôt a été effectué pendant 90 s. L'épaisseur des films ont été contrôlée par un profilomètre mécanique. Les épaisseurs de film mesurées se situent entre 40 et 60 nm. Après le dépôt, les films minces de PPNC ont été séchés à température ambiante puis chauffés dans un four à 363 K pendant 1 h pour assurer l'élimination de l'humidité éventuelle.

III.2. Caractérisation des copolymères et les films minces

III.2.1. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption UV-Vis des films minces PPNC représentés sur la **figure 2** montrent que les films minces déposés par les polymères synthétisés sont absorbés dans une large gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 700 nm. L'absorption de la lumière par la couche photo active permettant la transition de l'électron de la bande de valence à la bande de

conduction [15]. Comme indiqué dans la **figure 2**, PPNC₄ et PPNC₆ ont atteint l'absorption optique la plus élevée correspond à la longueur d'onde de 350 nm.

L'étude optique a révélé que l'intensité d'absorption des copolymères étudiés dans la configuration des films minces dépend étroitement du solvant, de la température et du temps de réaction. Les paramètres étudiés dans ce travail ont montré que l'absorbance élevée peut être atteinte soit en utilisant un temps de réaction long (48 h) pour solvant chloroforme ou le temps de réaction (6 h) synthétisé à 120 °C comme température de réaction.

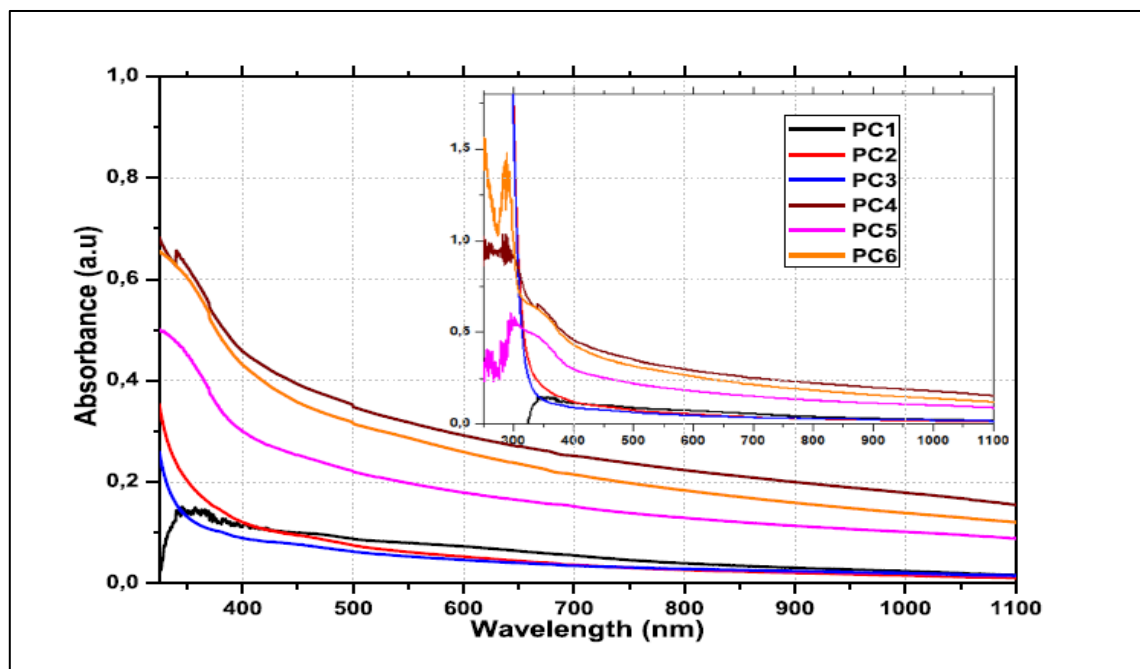


Figure 2 : Spectres d'absorbance optique de couche mince de PPNC.

A partir des spectres d'absorption UV-visible du PPNC, nous avons estimé avec succès l'intervalle de la bande interdite des polymères (PPNC) comme illustrée dans la **figure 4**, les valeurs ont été obtenues en utilisant la formule de Tauc par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes tracées de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie du photon ($\alpha h\nu$), la valeur de $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne l'énergie du gap optique, selon l'équation suivante : $(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n$

Avec : E_g est l'énergie de la bande interdite optique représentée par $E_g = c/\lambda$ est A la constante de Planck, c 'est la vitesse de la lumière, λ est la longueur d'onde absorbée, α est le coefficient d'absorption donné par $\alpha = 2.303 A/d$ où A est l'absorption optique et d est l'épaisseur de l'échantillon, $h\nu$ est l'énergie de photon incident en eV, A est la constante de netteté du bord de

bande et n indique les différents types de transition électronique autorisée. Si $n = 2$ le système correspond à une transition interbande directe, par contre, si $n = \frac{1}{2}$ représente une transition interbande indirecte.

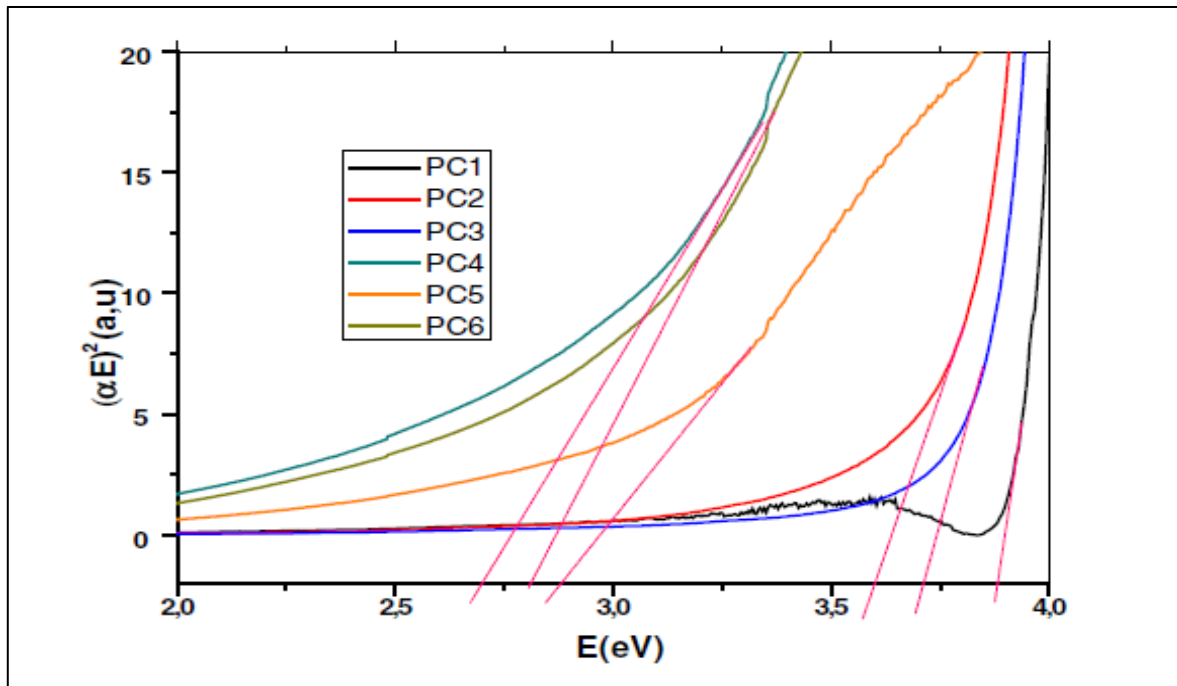


Figure 3 : Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique des couches minces de PPNC

Les énergies du gap des matériaux PPNC₁, PPNC₂, PPNC₃, PPNC₄, PPNC₅ et PPNC₆ ont été calculés pour être 3.87, 3.60, 3.71, 2.69, 2.88, 2.83 respectivement.

III.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films minces de PPNC déposés sur des substrats en verre ont été estimés par l'effet Hall et les mesures de résistance effectuées à température ambiante (300 K).

La mesure des paramètres électriques a été réalisée dans un support pour échantillon de quatre points disposés en carré et connecté à un générateur pour effectuer les mesures électriques selon la configuration de Van der Pauw. En prenant quatre contacts électriques sur l'échantillon, les mesures sont effectuées sous un champ magnétique de 0,56 T pour les mesures de l'effet Hall. Les mesures électriques ont été présentées à partir des valeurs moyennes sur les mesures en différents points sur les échantillons.

Tableau 2 : Paramètres électriques des couches minces de PPNC

Echantillon	T (°C)	t (h)	Solvant	σ (s/cm).10 ⁴	μ (cm ² /Vs)	N_b (cm ³).10 ²¹	N_s (cm ⁻²).10 ¹⁴
PPNC ₁	Ambiante	80	CHCl ₃	8,62	142,6	38	151
PPNC ₂	Ambiante	24	CHCl ₃	0,01	46	14	55
PPNC ₃	80	6	CHCl ₃	0,376	140	17	67
PPNC ₄	120	6	CHCl ₃	5,17	319,8	10	40
PPNC ₅	Ambiante	48	C ₄ H ₈ O	2,01	13	97,1	38,93
PPNC ₆	Ambiante	48	C ₃ H ₆ O	10,36	677,1	0,9	38

Le film mince de PPNC₆ montre la plus haute conductivité électrique ainsi que la plus haute concentration du transporteur de charge en surface, en volume et la mobilité attribuée à 10,36.10⁴ S.cm⁻¹, 9,567×10²⁰ cm⁻³, 3,826×10¹⁴ cm⁻³ et 677,12 cm²/Vs, respectivement par rapport autres couches minces de PPNC₁ et PPNC₄ avec des différences significatives. Cette augmentation est principalement en raison de la génération facile de transporteur et d'une mobilité relativement rapide dans ce matériau. Ces résultats, en accord avec d'autres recherches [16],[17].

En revanche les matériaux PPNC₂ et PPNC₃ ont présenté des propriétés électriques plus faibles indiquées par des valeurs de conductivité et de mobilité relativement plus faibles qui peuvent être attribuées à la contamination du copolymère.

III.2.3. Propriétés morphologiques

Nous avons réalisé des images MEB présentées dans la **figure 4** pour caractériser la surface supérieure des films déposés de PPNC, la morphologie du film est uniforme, bien dispersée et couvre l'ensemble du substrat, ce qui améliore considérablement la compatibilité avec les couches déposées ultérieurement. En comparant les surfaces des dépôts de copolymères caractérisés, PPNC₁ et PPNC₅ ont présenté une surface très lisse tandis que PPNC₄ et PPNC₆ ont une surface rugueuse sous forme granulaire.

La structure rugueuse du polymère facilite la réalisation des structures interpénétrées qui permettent une meilleure séparation et collecte des porteurs de charge dans la couche active des dispositifs à base d'hétérojonction organique [18],[19].

Ces différentes caractéristiques de surface semblent être liées à la structuration moléculaire des films déposés et en raison de la masse moléculaire plus élevée et de la solubilité du PPNC dans le CH_2Cl_2 , qui affecte à son tour la microstructure et la morphologie de surface résultante [20].

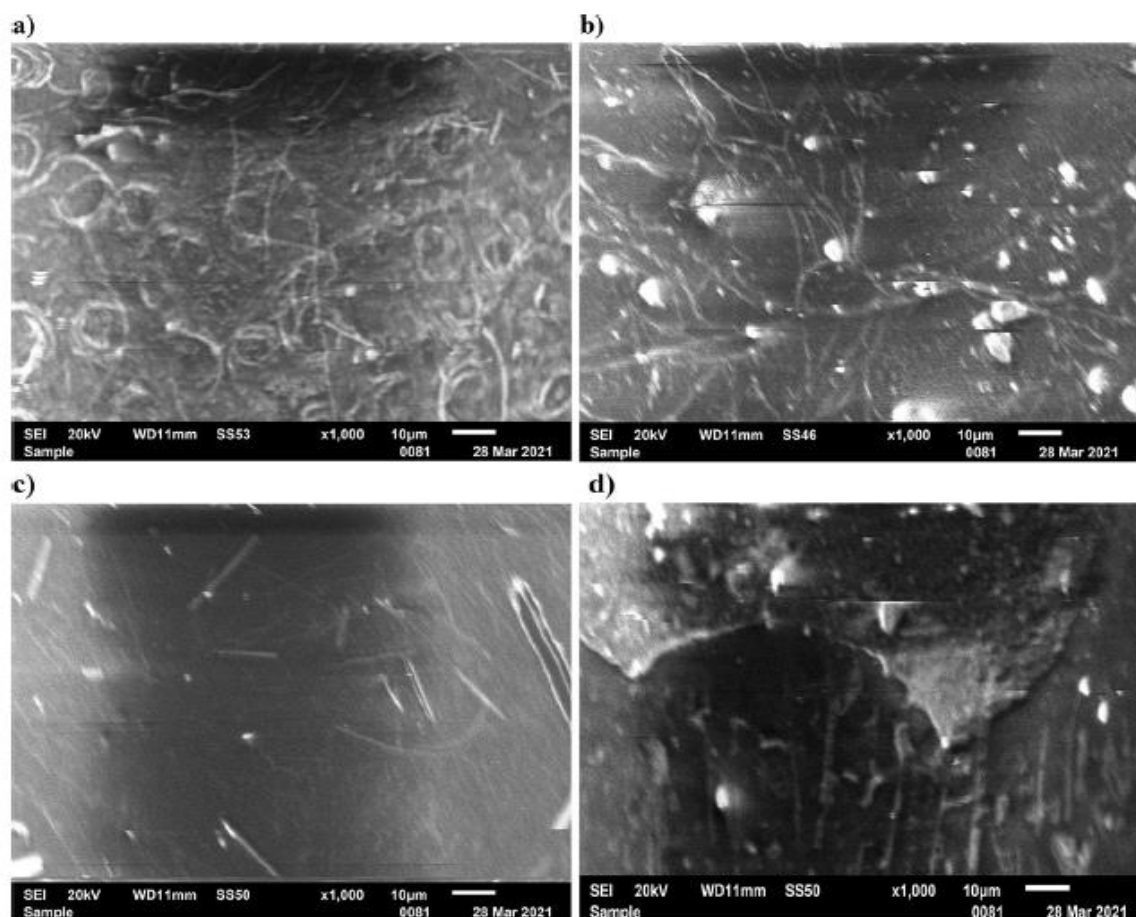


Figure 4 : Images MEB de surface des couche minces de polymère PPNC, a) PPNC₁, b) PPNC₄, c) PPNC₅, d) PPNC₆

III.2.4. Propriétés électrochimiques

L'électroactivité du copolymère a été évaluée par voltamètre cyclique. Il est essentiel d'identifier précisément les diagrammes des niveaux d'énergie de nos matériaux synthésés car la génération de charges et les caractéristiques de transport dans les matériaux semi-conducteurs dépendent fortement des positions des niveaux d'énergie des porteurs de charges dans ces matériaux. Ainsi, afin de calculer les potentiels d'oxydation et de réduction des matériaux PPNC produits, nous avons utilisé la voltampérommétrie cyclique.

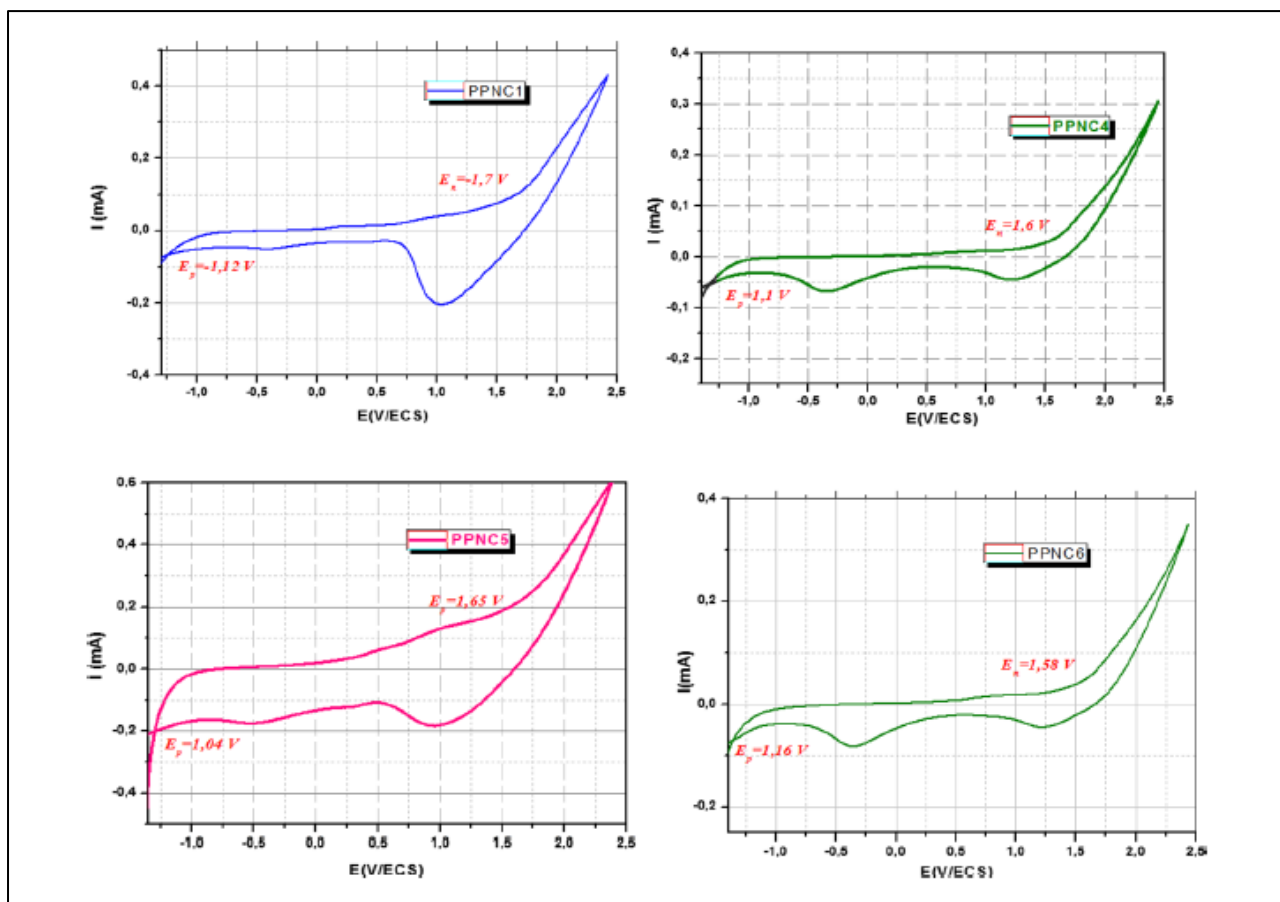


Figure 5 : Voltamogrammes cycliques des matériaux PPNC, a) PPNC1, b) PPNC4, c) PPNC5, d) PPNC6

Le matériau PPNC₅ a atteint une valeur de courant maximale qui est due à la forte densité de charge confirmée par les mesures électriques regroupées dans le **tableau 4** ou l'effet de la mobilité sur le courant a été réduit dans la phase solubilisée.

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été identifiés à partir des potentiels d'oxydation et de réduction calculés pour les différents copolymères à partir des courbes VC présentées dans la **figure 5**. On remarque que l'effet des paramètres de la réaction de synthèse ont une influence sur les niveaux d'énergie électronique des composés étudiés qui peuvent être utilisés comme outil de réglage des niveaux d'énergie de l'interface dans les dispositifs à hétérojonction. Selon les équations rapportées dans les articles [21],[22], les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été déterminée selon les équations suivantes :

$E_{\text{HOMO}} = - (E_p + 4,4 \text{ eV})$, et $E_{\text{LUMO}} = - (E_n + 4,4 \text{ eV})$; où (E_p) et (E_n) sont les potentiels d'amorçage en fonction de la SCE pour les processus d'oxydation et de réduction du polymère, respectivement.

Les bandes interdites à partir de la différence HOMO et LUMO sont estimées à environ 2,7 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs déduites des mesures optiques. Ces calculs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des copolymères sont regroupés dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Données électrochimiques obtenues à partir des VC du PPNC avec leurs HOMO, LUMO et E_g calculés

Matériaux	E_p (V)	HOMO (eV)	E_n (V)	LUMO (eV)	E_g (eV)
PPNC ₁	-1,2	3,28	1,7	6,1	2,82
PPNC ₄	-1,1	3,3	1,6	6	2,7
PPNC ₅	-1,04	3,36	1,65	6,05	2,69
PPNC ₆	-1,16	3,26	1,58	5,98	2,72

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés de nos copolymères sont rassemblés dans la **figure 6** en comparant avec les autres matériaux organiques comme le fullerènes (C_{60}) et leurs dérivés solubles PCBM :[6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle) et d'une part et Phtalocyanine de cuivre (CuPc) et le poly 3-hexyle Thiophène (P3HT) d'autre part par rapport aux valeurs de niveau de vide, respectivement par conséquent ces copolymères sont des matériaux actifs donneurs/accepteurs organiques) qui garantissent les meilleures performances dans les dispositifs optoélectroniques organiques [23].

Ces mesures de niveau d'énergie et leur forme étagée confirme qu'il est possible d'assembler des polymères comme couche active dans les cellules solaires organiques car l'absorption optique offre la possibilité de générer des charges et assurent un transport facile des porteurs de charge vers les électrodes grâce à l'enchaînement de charge vers les électrodes LUMO pour les électrons et HOMO pour les trous.

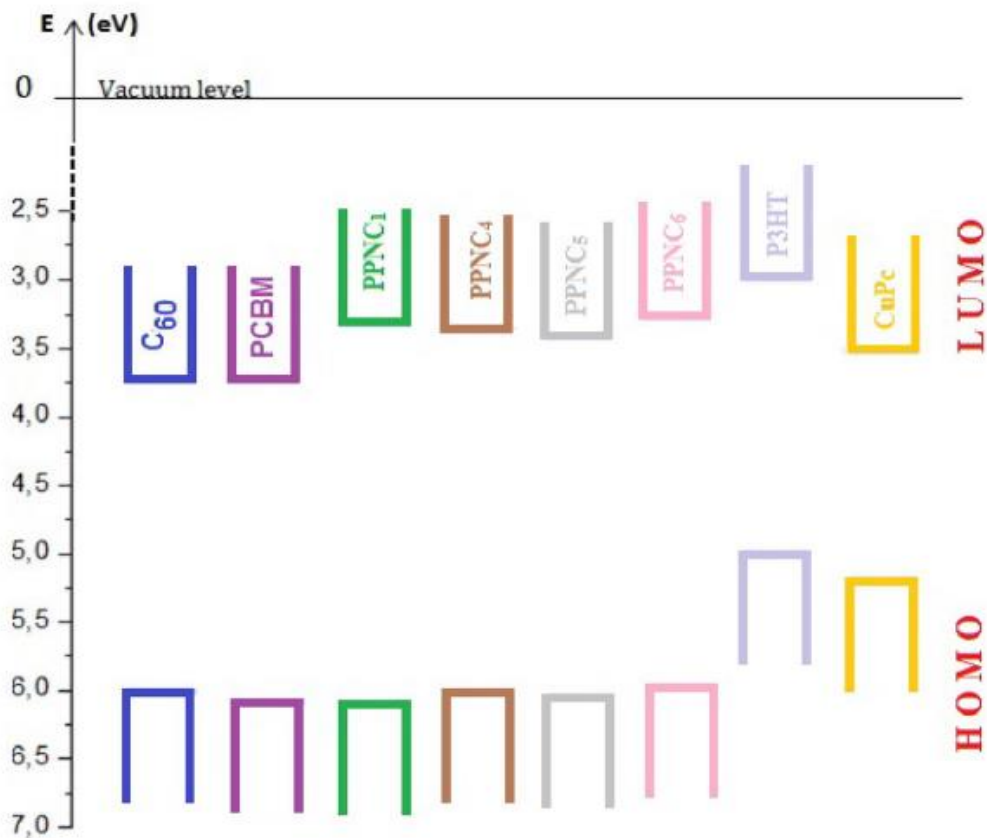


Figure 6 : Les bandes des copolymères avant le contact, comparer aux matériaux organiques de donneur / accepteur utilisés dans les cellules solaires organiques.

III.2.5. Analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les éléments de base des matériaux synthétisés ont été analysés qualitativement et quantitativement à l'aide de la technique EDX. Le signal a été recueilli dans une région précise (20 μm) pour tous les échantillons, qui a ensuite été capturée sur une caméra par un MEB.

Selon les résultats obtenus regroupés dans le **tableau 4**, on a constaté une légère diminution de la concentration en atomes de carbone dans le PPNC₄ détectée, montrant que la température élevée a une influence sur la copolymérisation d'une part et d'autre part, l'augmentation de la concentration en atomes d'oxygène dans les différentes structures confirme que la polymérisation a été effectuée avec succès.

Tableau 4 : Eléments constitutifs des matériaux PPNC déterminés par EDX et exprimés en (%) de poids atomique.

Elément	PPNC ₁		PPNC ₄		PPNC ₅		PPNC ₆	
	Atome (%)	Erreur (%)	Atome (%)	Erreur (%)	Atome (%)	Erreur (%)	Atome (%)	Erreur (%)
C	31.35	10.93	21.25	11.73	27.28	11.31	25.24	10.77
N	9.08	11.97	6.62	12.24	7.98	12.32	7.41	13.01
O	54.92	10.00	64.61	9.55	60.33	9.89	59.81	10.06
Na	2.94	9.67	4.56	9.64	2.81	10.10	4.15	10.61
Mg	0.50	9.81	0.81	9.38	0.53	10.09	0.63	11.93
Al	0.13	11.10	0.21	11.20	-	-	-	-
Si	1.05	5.74	1.91	5.82	0.04	15.77	0.27	5,93
Ca	0.03	17.07	0.05	14.87	27.28	11.31	25.24	8,41

IV. Fabrication de films minces de nanofils d'argent incorporé dans le PPNC

IV.1 Dépôt des films minces d'AgNWs par dip coating

Sur la base d'études d'optimisation optoélectronique réalisée sur différents films minces de PPNC, nous avons sélectionné un matériau élaboré dans différentes conditions de synthèse avec un temps de réaction de 48 h et de l'acétone comme solvant dans des conditions ambiantes afin de créer des couches minces de nanofils d'argent incorporé dans le PPNC.

Il existe plusieurs méthodes de dépôt afin d'intégrer les nanofils d'argent (AgNWs) dans les couches minces de PPNC, Notre choix est porté sur une méthode de dépôt par dip coating est une technique très simple qui consiste à plonger le substrat en verre dans une solution contenant la solution à recouvrir (nanomatériau) pour augmenter la répartition des nanofils sur la surface et améliorer la conductivité. Les films d'AgNWs ont été incorporés dans les couches minces de PPNC par le procédé de dépôt par immersion selon les étapes suivantes :

Tout d'abord, nous avons préparé une solution de concentration 10 mg/ml en utilisant des nanofils d'argent fournis par Sigma Aldrich avec un rapport « diamètre/longueur » de

(100nm/25 μ m) dissous dans l'isopropanol (C₃H₈O) puis on laisse la solution sous agitation dans un bain ultrasonique pendant 1 heure.

Ensuite, les films de PPNC déposés préalablement par spin coating sur des substrats en verre bien nettoyés placés dos à dos plongés dans la solution précurseur composée (AgNWs: C₃H₈O) et retiré à une vitesse de 0,5 mm.s⁻¹ et les traitements appropriés tels que les cycles de trempage (25 cycles). L'épaisseur du film mesurée variait de 40 à 60 nm. Enfin les couches minces des matériaux déposés ont ensuite été placées sous atmosphère inerte à 80°C pendant 1 h afin d'éliminer complètement le solvant résiduel.

IV.2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des couches minces de PPNC et PPNC: AgNWs sont illustrés dans la **figure 7** et montrent que les films minces des deux matériaux déposés sont absorbés dans une large gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 700 nm, selon les résultats obtenus, l'intensité d'absorption optique est augmentée d'une façon significative en introduisant les AgNWs à la couche mince du matériau PPNC par rapport au film minces à base de PPNC est observée. L'une des raisons de cette augmentation de l'intensité d'absorption optique de la couche photoactive est vraisemblablement liée à l'augmentation du piégeage de la lumière due à l'incorporation des nanofils d'Ag [24].

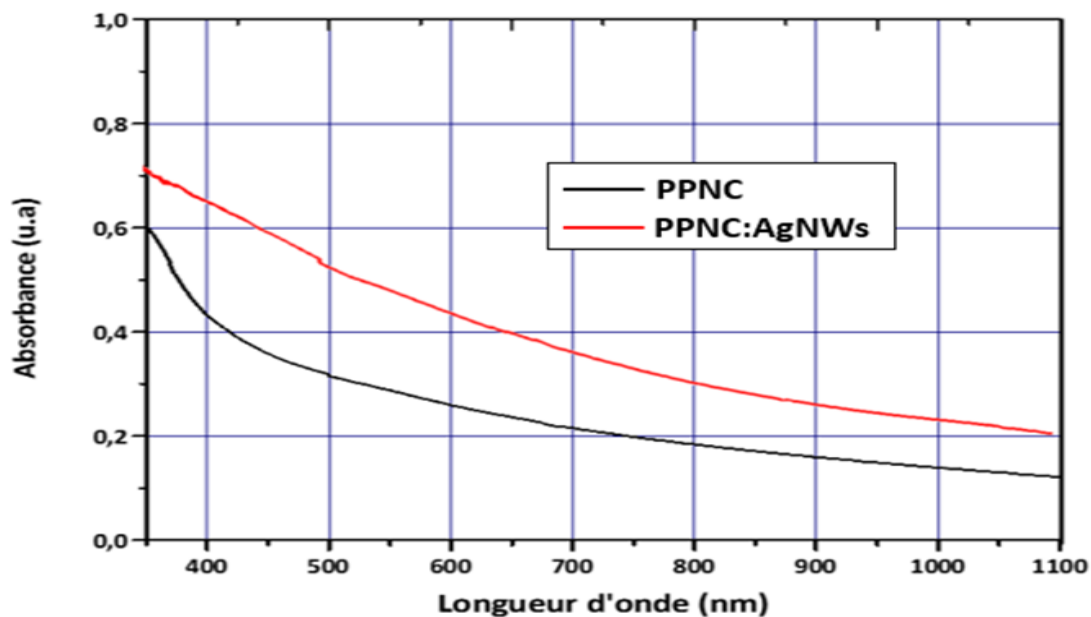


Figure 7 : Spectres d'absorbance optique des couches minces de PPNC et PPNC: AgNWs.

A partir des mesures optiques, la bande interdite des matériaux peut être estimée illustrées dans la **figure 7** représente le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ des film PPNC et PPNC: AgNWs, les énergies de gap des films (E_g) sont obtenues par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes tracées de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie du photon $(\alpha h\nu)$, la valeur de $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne l'énergie du gap optique en utilisant la méthode Tauc selon l'équation $(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n$.

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g est la bande de gap optique, A est la constante de netteté du bord de bande et n est un nombre de transitions électroniques ($n=2$ pour les transitions directes ou $n=1/2$ pour les transitions indirectes).

Les énergies du gap des matériaux de PPNC et PPNC: AgNWs ont été calculées pour être 2,83, 2,57. respectivement. On constate que l'énergie de gap connait une diminution dans le cas des nanofils d'argent (AgNWs) incorporé dans le polymère conducteur, ce qui indique un changement dans la structure du matériau de PPNC.

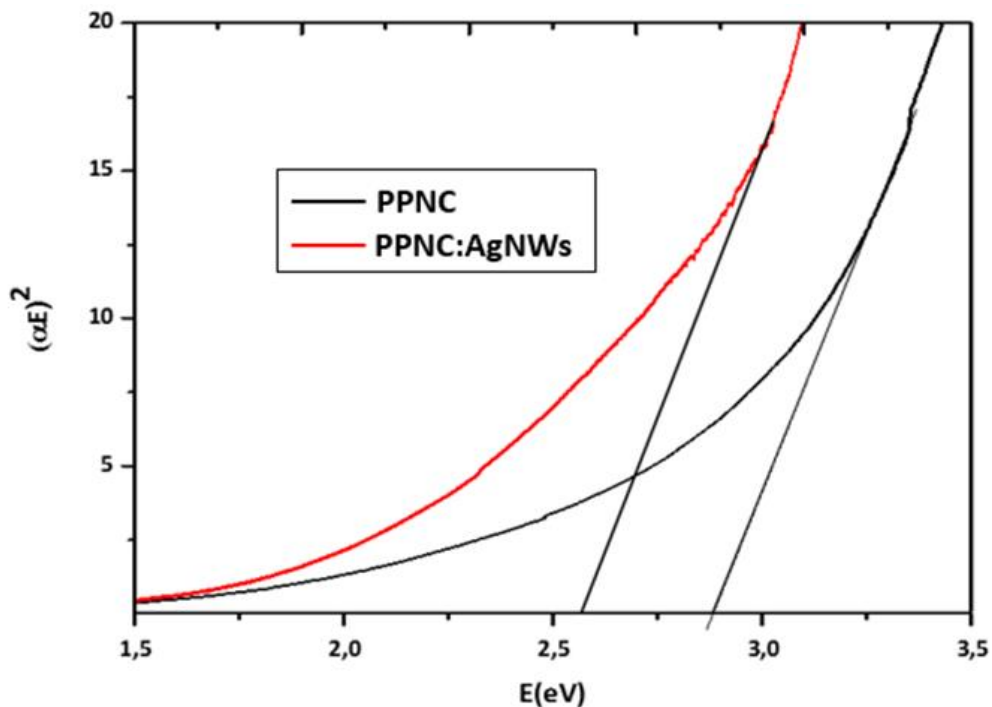


Figure 8 : Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des couches minces de PPNC et de PPNC: AgNWs

IV.3. Propriétés électriques

Les mesures électriques des films minces de PPNC et PPNC: AgNWs sont rapportées dans le **tableau 5** estimés par l'effet Hall effectuées à température ambiante (300 K). D'après les résultats obtenus, Nous avons en effet observé les propriétés électriques du matériau en introduisant des AgNWs dans la couche mince de PPNC sont considérablement améliorées. Le film mince de PPNC: AgNWs présente une conductivité électrique ainsi que la mobilité et la concentration du transporteur de charge en surface, et en volume attribuée à $12,01 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $958 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $50,07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et $38 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ respectivement [24].

Tableau 5 : Paramètres électriques des couches minces de PPNC et (PPNC: AgNWs)

Echantillon	$\sigma \text{ (S/cm)} \cdot 10^4$	$\mu \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	$N_b \text{ (cm}^{-3}\text{)} \cdot 10^{21}$	$N_s \text{ (cm}^{-2}\text{)} \cdot 10^{14}$
PPNC	10,36	677,1	0,9	10,020
PPNC: AgNWs	12,01	958	38	50,0772

IV.4. Propriétés morphologiques

Pour étudier la distribution des AgNWs dans la couche mince de PPNC, les images MEB de la couche active sont illustrées dans la **figure 9**. Comme le montre l'analyse MEB, les images de la couche présentent une bonne uniformité et les nanofils d'argent sont bien dispersés à la surface et sont piégés dans le matériau et l'agglomération s'est effectuée dans différentes régions du film de PPNC provient des nanofils métalliques AgNWs (figure à gauche), par ailleurs il est également remarqué que les couches contiennent des structures formant un réseau sous forme de nanofils (figure à droite) , ce qui confirme une bonne interaction entre les nanofils et le polymère.

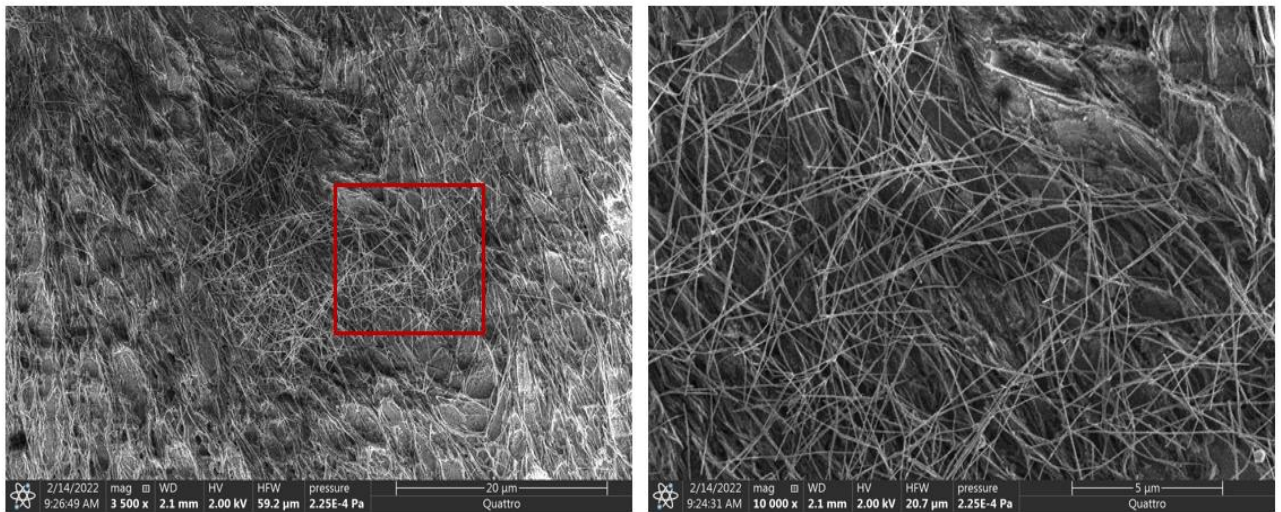


Figure 9 : Images MEB des surfaces de films minces (PPNC: AgNWs)

V. Fabrication de films minces de nanofils d'argent incorporé dans le PPDMB

V.1. Dépôt des films minces d'AgNWs par dip coating

Nous avons choisi un matériau développé dans différentes conditions de synthèse avec un temps de réaction de 24 h et du chloroforme comme solvant dans des conditions ambiantes afin de créer des films minces de nanofils d'argent intégrés dans le PPDMB sur la base d'étude d'optimisation optoélectronique réalisée sur différents films minces de PPNC.

Dans notre étude, l'approche de revêtement par immersion « dip coating » a été utilisée pour incorporer les nanofils d'Ag dans les couches de PPDMB en plongeant le substrat dans la solution précurseur de (AgNWs: C_3H_8O) de concentration 10 mg/ml et en retirant à une vitesse constante (0,5 mm/s). L'épaisseur du film mesurée variait de 40 à 60 nm. La solution s'écoule le long du substrat pendant le retrait pour créer un revêtement d'épaisseur égale, dans des conditions très contrôlées et stables. Enfin les couches minces des matériaux déposés ont ensuite été placées sous atmosphère inerte à 80°C pendant 1 h afin d'éliminer complètement le solvant résiduel.

V.2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des films minces de PPDMB et de PPDMB: AgNWs représentés dans la **figure 10**, qui indiquent que les films minces des deux matériaux déposés absorbent la

lumière entre 350 et 700 nm. D'après les résultats, l'ajout de nanofils d'Ag dans le film mince du matériau PPDMB augmente fortement l'intensité de l'absorption optique par rapport au film mince à base de PPDMB. Une des explications de cette augmentation de l'intensité d'absorption optique de la couche photoactive est très probablement liée à l'augmentation du piégeage de la lumière causée par l'intégration des nanofils d'Ag. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus dans les études précédentes [24].

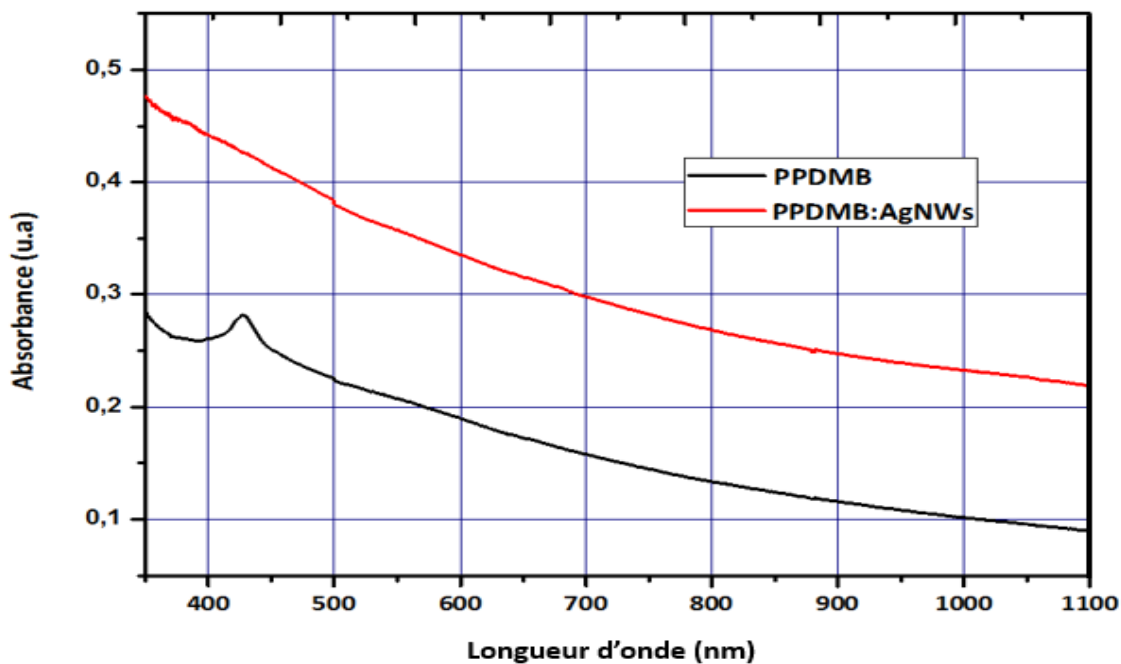


Figure 10 : Spectres d'absorbance optique des couches minces de PPDMB et PPDMB:AgNWs.

A partir de mesures optiques, la bande interdite du matériau peut être estimée, comme le montre la **figure 11**, qui représente le graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de PPDMB et PPDMB: AgNWs, et l'énergie de la bande interdite (E_g) est donnée par $(\alpha h\nu)^2$

Les énergies du gap des matériaux de PPDMB et PPDMB: AgNWs ont été calculées pour être 3,40 et 3 eV respectivement, il a été constaté que l'énergie de gap était réduite lorsque des nanofils d'argent (AgNWs) étaient intégrés dans le polymère conducteur suggérant un changement dans la structure du matériau PPDMB.

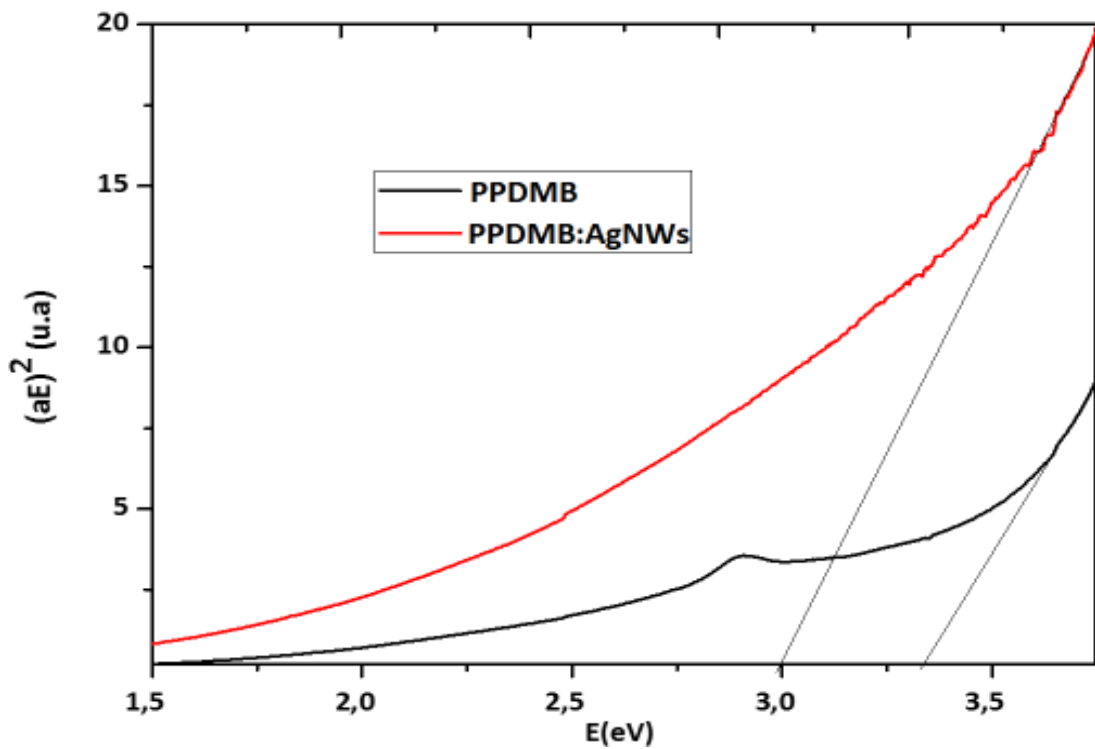


Figure 11 : Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des couches minces de PPDMB et de PPDMB: AgNWs

V.3. Propriétés électriques

Les mesures électriques des films minces de PPDMB et PPDMB: AgNWs sont résumés dans le **tableau 6** estimés par l'effet Hall effectuées à température ambiante (300 K).

Tableau 6 : Paramètres électriques des couches minces de PPDMB et (PPDMB: AgNWs)

Echantillon	σ (S/cm) . 10^4	μ (cm ² /Vs)	N_b (cm ⁻³). 10^{21}	N_s (cm ⁻²). 10^{14}
PPDMB	0,9412	1016,63	57,13	2,8902
PPDMB: AgNWs	2,2303	3198	56,47	42,9079

D'après les résultats obtenus, Nous avons en effet observé une forte amélioration des propriétés électrique du matériau en introduisant des AgNWs dans la couche mince de PPDMB. Le film mince de PPDMB: AgNWs présente une conductivité électrique ainsi que la concentration du transporteur de charge en surface, en volume et la mobilité attribuée à $2,23 \cdot 10^4$

S.cm⁻¹, 42,90×10¹⁴ cm⁻³, 56,47×10²¹ cm⁻³ et 3198 cm²/Vs, respectivement. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus dans des études antérieures.[24].

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu optimiser les meilleures propriétés optoélectriques des films minces déposés de PPNC sont obtenues en utilisant soit de l'acétone avec un temps de réaction long, soit du chloroforme avec un temps de réaction court et des conditions ambiantes pour la pression et la température de réaction.

Une absorbance suffisante a été atteinte couvrant l'ensemble du spectre optique visible et une conductivité considérable de 10,36.10⁴ (S/cm) assurée par une mobilité de charge de 677,1 (cm²/ Vs). Les paramètres de synthèse ont également affecté le niveau d'énergie électronique et ont permis d'ajuster légèrement l'énergie de la bande interdite autour de 2.7 eV selon les conditions optimales.

Les nanofils d'argents ont été incorporés avec succès dans la couche photoactive des PPNC et PPDMB, les effets optiques, électriques, le processus de fabrication des films minces hybrides et la morphologie de la couche active de PPNC ont été étudiés. L'intensité d'absorption optique est améliorée de manière efficace en intégrant les AgNWs dans la couche active de PPNC et PPDMB dans le domaine visible (350-700 nm). Par ailleurs les mesures électriques révèlent également que les composés de (PPNC :AgNWs) et (PPDMB :AgNWs) présentent les valeurs élevées pour une conductivité électrique de 12,01.10⁴ et 2,23 10⁴ (S/cm) par rapport aux PPNC et PPDMB, qui ont 10,36.10⁴ et 0,94 10⁴ (S/cm) respectivement.

Références bibliographiques

- [1] O. Ostroverkhova, "Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 22, pp. 13279–13412, 2016.
- [2] Q. Xie *et al.*, "Random copolymerization realized high efficient polymer solar cells with a record fill factor near 80%," *Nano Energy*, vol. 61, pp. 228–235, 2019.
- [3] N. Camaioni *et al.*, "Effect of residual catalyst on solar cells made of a fluorene-thiophene- benzothiadiazole copolymer as electron-donor: A combined electrical and photophysical study," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 4, pp. 550–559, 2012.
- [4] I. Çakmakci, B. Duran, and G. Bereket, "Influence of electrochemically prepared poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) and poly(pyrrole)/poly(N-methyl pyrrole) composites on corrosion behavior of copper in acidic medium," *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 1, pp. 70–77, 2013.
- [5] M. Aydin, B. Esat, Ç. Kili, M. E. Köse, A. Ata, and F. Yilmaz, "A polythiophene derivative bearing TEMPO as a cathode material for rechargeable batteries," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 12, pp. 2283–2294, 2011.
- [6] S. A. Waghuley, S. M. Yenorkar, S. S. Yawale, and S. P. Yawale, "Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 128, no. 2, pp. 366–373, 2008.
- [7] L. Feng, M. Niu, Z. Wen, and X. Hao, "Recent advances of plasmonic organic solar cells: Photophysical investigations," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 2, pp. 1–33, 2018.
- [8] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, "Polymer solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 153–161, 2012.
- [9] E. Bundgaard and F. C. Krebs, "Low band gap polymers for organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 11, pp. 954–985, 2007.
- [10] L. Lu and L. Yu, "Understanding low bandgap polymer PTB7 and optimizing polymer solar cells based on IT," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 26, pp. 4413–4430, 2014.

- [11] T. Xu and L. Yu, "How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells," *Mater. Today*, vol. 17, no. 1, pp. 11–15, 2014.
- [12] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, "The role of buffer layers in polymer solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 285–310, 2011.
- [13] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1112–1116, 2006.
- [14] C. T. Chien *et al.*, "Graphene-Based Integrated Photovoltaic Energy Harvesting/Storage Device," *Small*, vol. 11, no. 24, pp. 2929–2937, 2015.
- [15] A. Remil, Y. Mouchaal, B. A. Reguig and A. Yahiaoui "Synthesis of new nitrobenzylidene derivatives and pyrrole-based copolymers for dye-sensitized solar cells: Effect of substituent on opto-electrical properties of dip-coated thin films," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 6, 2017.
- [16] A. Nicosia, F. Vento, G. M. Di Mari, L. D'urso, and P. G. Mineo, "TiO₂-based nanocomposites thin film having boosted photocatalytic activity for xenobiotics water pollution remediation," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 2, pp. 1–11, 2021.
- [17] G. Prunet *et al.*, "A review on conductive polymers and their hybrids for flexible and wearable thermoelectric applications," *Mater. Today Phys.*, vol. 18, p. 100402, 2021.
- [18] W. Li, S. Zeiske, O. J. Sandberg, D. B. Riley, P. Meredith, and A. Armin, "Organic solar cells with near-unity charge generation yield," *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 12, pp. 6484–6493, 2021.
- [19] Y. Chen, M. Zhang, F. Li, and Z. Yang, "Recent Progress in Perovskite Solar Cells: Status and Future," *Coatings*, vol. 13, no. 3, 2023.
- [20] F. Zhang, E. Mohammadi, X. Luo, J. Strzalka, J. Mei, and Y. Diao, "Critical Role of Surface Energy in Guiding Crystallization of Solution-Coated Conjugated Polymer Thin Films," *Langmuir*, vol. 34, no. 3, pp. 1109–1122, 2018.
- [21] C. J. Yang and S. A. Jenekhe, "Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure, and Properties of New Aromatic Polyazomethines," *Macromolecules*, vol. 28, no. 4, pp.

1180–1196, 1995.

- [22] V. A. Otellin and D. E. Korzhevskii, “Formation and structural organization of a barrier on the brain outer surface,” *Morfologiya*, vol. 122, no. 6, pp. 14–18, 2002.
- [23] C. Poriel *et al.*, “9H-Quinolino[3,2,1-k]phenothiazine: A New Electron-Rich Fragment for Organic Electronics,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 50, pp. 17930–17935, 2016.
- [24] M. K. Francis *et al.*, “All-solution Processed Highly Transparent Silver Nanowires/PEDOT:PSS Conducting Thin Films for Optoelectronic Applications,” *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 4, pp. 1370–1374, 2020.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse ont été dirigés vers la réalisation de nouveaux matériaux semi-conducteurs à base de polymères conjugués solubles, dérivés du benzaldéhyde avec le pyrrole. Notre choix s'est porté préférentiellement sur ces polymères conducteurs en raison de leurs nombreux avantages tels que leur facilité de fabrication, leur stabilité et leurs propriétés électriques et optiques remarquables.

Au tout début de ce travail, nous avons effectué une profonde étude sur la possibilité de synthétiser des polymères conducteurs à partir des réactions de copolymérisation du pyrrole avec 2-nitrocinnamaldéhyde « PPNC » et 2,4 diméthoxy benzaldéhyde « PPDMB » catalysée par la magnite- H^+ a été démontrée qui permettent une bonne solubilisation des polymères conducteurs ensuite il a été possible d'optimiser les conditions opératoires pour atteindre une synthèse reproductible des différents polymères qui nous permet de montré ces résultats suivants :

- L'augmentation du temps de réaction des monomères entraîne une augmentation du rendement du polymère.
- Les conditions douces sont idéales pour la réaction de polymérisation.
- Le rapport molaire idéal pour obtenir un rendement élevé apparaît être (50/50).
- Les polymères préparés sont solubles dans la plupart des solvants organiques tels que le chloroforme, l'acétonitrile, l'acétone, NMP et toluène
- La polymérisation dans le THF donne des meilleurs résultats.

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des polymères π -conjugués de (PPNC et PPDMB) ont montré la formation des squelettes macromoléculaires fonctionnels qui possèdent une alternance simple et double liaison. Ces observations sont confirmées par les résultats de l'analyse FTIR, UV-vis, RMN- 1H et ^{13}C .

Les observations microscopiques par MEB ont démontré que les polymères conducteurs synthétisés à base de PPNC et de PPDMB ont une structure rugueuse granulaire ce qui améliore la structure d'interpénétration dans la couche active pour les dispositifs organiques à hétérojonction afin d'améliorer la séparation et la collecte des porteurs de charge dans les cellules solaires organiques.

Lors de ce travail de thèse, nous avons également prouvé que les conditions expérimentales des polymères synthétisés à base de PPNC est une importance à la fois fondamentale et pratique de comprendre l'effet des paramètres de synthèse et de la modification de ces paramètres sur les propriétés optiques, électroniques, électriques et morphologiques des surfaces polymères et des films minces pour le développement de nouveaux matériaux fonctionnels.

Le développement de la synthèse des polymères conducteurs a permis d'avancer vers l'optimisation des meilleures conditions optoélectriques des couches minces de PPNC sont obtenus à des condition de synthèse du composé dans les conditions ambiantes et pour un temps de réaction élevée dans l'acétone. Le film mince optimisé de PPNC a montré une absorbance adéquate a été atteinte, couvrant tout le spectre optique visible, et une conductivité significative de $10,3 \cdot 10^4$ S/cm et une mobilité de charge de $677,1$ (cm^2/Vs), le niveau d'énergie électronique a également été déterminé à 3 eV.

La dernière étape, la plus essentielle, a consisté à incorporer des nanomatériaux à base des nanofils d'argent (AgNWs) dans les polymères conducteurs synthétisés, en raison des qualités électriques et optiques exceptionnelles des nanofils métalliques. La couche active hybride à base des nanofils d'argent présente des performances supérieures à celles des matériaux à base de PPNC et PPDMB en raison de ses propriétés optiques et électriques améliorées. La conductivité et la mobilité de charge des matériaux hybrides de PPNC et PPDMB à base des AgNWs développés ont été augmentées pour $12,01 \cdot 10^4$, $2,23 \cdot 10^4$ (S/cm) et $677,1$, 3198 (cm^2/Vs) respectivement, grâce à l'impact important des AgNWs sur leurs propriétés électriques.

En perspectives, nous prévoyons une méthode plus efficace pour créer des polymères à faible bande interdite et renforcer l'efficacité de la couche photoactive des polymères synthétisés utilisés dans les cellules solaires organiques. Ces performances dépendent de la nanomorphologie de la couche photoactive, qui peut être affectée par un certain nombre de facteurs de traitement :

- Le choix du solvant approprié pour la fabrication de couches minces de cellules solaires organiques est essentiel pour obtenir une qualité de film, une morphologie et des performances de dispositif idéales. Cela affecte la solubilité des matériaux, l'uniformité du film et l'efficacité globale des cellules solaires.

- Le recuit thermique assure l'évaporation des solvants et des composants volatils indésirables, qui garantit une meilleure organisation et interconnexion électrique entre les chaînes polymères.
- La composition du mélange : Il est important de noter que le rapport optimal entre les nanomatériaux et les polymères conducteurs peut varier en fonction des matériaux spécifiques, Des expériences et caractérisations approfondies sont généralement effectuées pour déterminer le rapport idéal pour chaque système de cellules solaires spécifique, en tenant compte de facteurs tels que le transport de charge, l'absorption de la lumière, la morphologie et la stabilité.

Résumé

En raison de leurs caractéristiques électriques et mécaniques, les polymères conducteurs (PC) présentent un grand intérêt et ont fait l'objet de plusieurs études pertinentes ces dernières années. Les matériaux polymères conjugués à base des composés hétérocycliques ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs en particulier le polypyrrole (PPy) est un matériau le plus prometteur en raison de sa combinaison d'une excellente conductivité électrique, bonne stabilité et facile à synthétiser par voie chimique ou électrochimique. Notre étude s'est portée sur la synthèse des nouveaux matériaux conjugués des copolymères à base de poly (pyrrole-co- 2-nitrocinnamaldéhyde) « PPNC » et le poly (pyrrole-co-2,4 diméthoxy benzaldéhyde) catalysée par Maghnite-H⁺ « PPDMB » afin d'apporter une amélioration des propriétés physico-chimiques, morphologiques et optoélectriques de ces composés en tant que couche active dans les cellules solaires organiques.

Nous avons mis en évidence, l'effet de plusieurs paramètres de synthèses tels que la durée et la température de la copolymérisation, la quantité de Maghnite-H⁺ le solvant et le rapport molaire sur le rendement de copolymérisation de PPNC et de PPDMB. Les copolymères PPNC et PPDMB synthétisés ont été caractérisés par RMN (H⁺ et C¹³), UV-vis, IR et le MEB).

De plus, Les nanofils d'argent (AgNWs) suscitent de plus en plus d'intérêt en tant que candidats prometteurs pour améliorer les propriétés optoélectriques des semi-conducteurs à base de PPNC et PPDMB dans les dispositifs optoélectroniques, par ailleurs le matériau hybride est fabriqué en mélangeant des AgNWs dans les matrices polymères conductrices des couches minces optimisées déposés par spin coating. Dans ce travail, nous avons également exploré les propriétés électriques, optiques, structurelles des films minces hybrides de (PPNC, PPDMB : AgNWs) et morphologiques pour (PPNC: AgNWs) déposés par dip-coating.

Enfin, les effets de l'incorporation des (AgNWs) avec les films minces de PPNC et PPDMB ont été étudiés et montrent une progression significative de l'absorbance dans une large gamme du visible notamment de la conductivité et de la mobilité est observée dans le cas des films minces hybride par rapport aux couche active à base de PPNC et PPDMB.

Mots clés : Copolymère, Maghnite-H⁺, nanofils d'argent, polymère conducteur, conductivité, Pyrrole, 2-nitrocinnamaldéhyde, 2,4 diméthoxy benzaldéhyde, PPNC, PPDMB.

Abstract

Due to their electrical and mechanical characteristics, conducting polymers (CPs) are of great interest and have been the subject of several relevant studies in recent years. Conjugated polymer materials based on heterocyclic compounds have attracted the attention of several researchers, in particular polypyrrole (PPy) is a most promising material due to its combination of excellent electrical conductivity, good stability and ease of chemical or electrochemical synthesis. Our study focused on the synthesis of new conjugated materials based on poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde) "PPNC" and Maghnite-H⁺-catalyzed poly (pyrrole-co-2,4 dimethoxy benzaldehyde) "PPDMB" copolymers, with the aim of improving the physicochemical, morphological and optoelectrical properties of these compounds as active layers in organic solar cells.

We have highlighted the effect of several synthesis parameters, such as copolymerization time and temperature, the amount of Maghnite-H⁺, the solvent and the molar ratio, on the copolymerization yield of PPNC and PPDMB. The PPNC and PPDMB copolymers synthesized were characterized by NMR (H⁺ and C¹³), UV-vis, IR and SEM.

Furthermore, silver nanowires (AgNWs) are attracting increasing interest as promising candidates for improving the optoelectrical properties of PPNC and PPDMB-based semiconductors in optoelectronic devices, while hybrid material is fabricated by mixing AgNWs into the conductive polymer matrices of optimized spin-coated thin films. In this work, we also explored the electrical, optical and structural properties of hybrid thin films of (PPNC, PPDMB: AgNWs) and morphological properties for (PPNC: AgNWs) deposited by dip-coating. Finally, the effects of incorporating (AgNWs) with PPNC and PPDMB thin films have been studied and show a significant increase in absorbance over a wide visible range, particularly in conductivity and mobility, in the case of hybrid thin films compared with PPNC and PPDMB-based active layers.

Keywords: Copolymer, Maghnite-H⁺, silver nanowires, conductive polymers, conductivity, Pyrrole, 2-nitrocinnamaldehyde, 2,4 dimethoxy benzaldehyde, PPNC, PPDMB.