

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Mlle. Bouazza Asmaa

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Génie des Matériaux

Thème :

Caractérisation et optimisation de la synthèse d'un polymère semi-conducteur extrinsèque

La soutenance est prévue le 12 juin 2017 à 14h00 Amphi "A", devant le jury composé de

M. BOUADI Mohammed	Maître de conférences A	Univ. Tiaret	Président
M. LARABI Abdelkarim	Maitre-assistant A	Univ. Tiaret	Examineur
M. AMMARI Abdelkader	Maitre-assistant A	Univ. Tiaret	Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016/2017

Remerciements

En tout premier lieu, je tiens à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience pour accomplir ce Modeste travail.

*Je voudrais remercier mon encadreur Monsieur **Ammari. Abdelkader**, pour son accueil, son aide, son attention et sa gentillesse tout au long du mémoire, qui ont fait de ces six mois des moments très plaisants et intéressants.*

*Je voudrai remercier également Monsieur **Bouadi Mohammed** de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **Sarabi Abdelkarim**, qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **Belarbi Elhabib** du laboratoire de la synthèse et catalyse pour les mesures de la conductivité électrique.*

J'exprime aussi toute ma reconnaissance et gratitude à l'administration et à l'ensemble du corps des enseignants de l'Université de Tiaret pour leurs efforts à nous garantir la continuité et l'aboutissement à ce mémoire de fin d'études de Master.

J'aimerais aussi particulièrement remercier *mes parents* et *ma famille*, surtout ma grande sœur « *Olivia* » pour leur affection et leur soutien tout au long de mes années d'études.

Je remercie enfin tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réussite de ce travail et qui n'ont pas pu être cités ici.

Merci



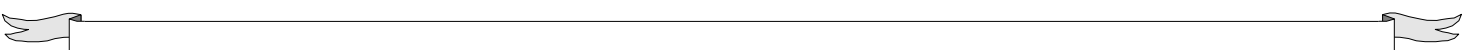


Dédicace

J'ai dédié ce travail à :

Mes parents et toute famille

Mes collègues et mes amies



Liste des figures

Chapitre I : L'effet photoélectrique dans les semi-conducteurs

- I.1** : Le premier satellite scientifique menu d'un panneau solaire.
- I.2** : Cellules solaires organiques imprimée sur des substrats plastiques.
- I.3** : Diagramme de bandes d'énergie dans l'espace des k d'un semi-conducteur à gap direct.
- I.4** : Diagramme énergétique de l'interface d'un semi-conducteur.
- I.5** : Diagramme énergétique montrant la formation de.
- I.6** : Diagramme énergétique montrant la formation de l'hétérojonction.
- I.7** : Echelle de conductivité de quelques polymères et autre corps en $S.cm^{-1}$.
- I.8** : Illustration de l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur du chemin de conjugaison.
- I.9** : Mécanismes de transfert intra- et inter chaînes suivant la confirmation que prend une macromolécule isolée.
- I.10** : Schéma des processus de l'effet photovoltaïque.
- I.11** : Structures moléculaires de quelques matériaux organiques utilisés dans les cellules photovoltaïques.
- I.12** : Schéma de principe du fonctionnement d'une cellule nanocristalline.
- I.13** : Les types d'hétérojonctions rencontrées dans les cellules solaires organiques.
- I.14** : Structure d'une cellule à réseau interpénétré.
- I.15** : Quelques polymères : (PPV), (P3HT), (MDMO-PPV) et (PCBM).
- I.16** : 2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine MPc (M=Zn, Cu, H2...), (PTCDA), (PTCBI).
- I.17** : Schéma descriptif montrant les étapes de génération de la photo courant.
- I.18** : Mécanisme de transfert d'un exciton singulet d'une molécule D* vers une molécule A.

I. 19 : Diagramme énergétique à la jonction *D/A* et les conditions de dissociation d'un exciton.

Chapitre II : Généralités sur la poly (aniline)

II.1 : (a) Structure idéale de la polyaniline (PANI), (b) les positions.

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

II.3 : Image obtenues par microscopie à balayage de la polyaniline.

II.4 : Mécanismes de dopage de la polyaniline.

II.5 : Mécanisme de dopage avec I_2 (a) sur l'éméraldine base et (b) sur la leucoéméraldine base.

II.6 : Mécanisme de dopage avec I_2 (a) première étape, formation de HI par oxydation de l'éméraldine base en pernigraniline et (b) protonation de l'éméraldine base par HI.

II.7 : Mécanisme de dopage à l'iode de l'éméraldine base. La seconde étape se limite seulement à une petite partie des cycles quinoïdes en fonction de la quantité de HI formé.

II.8 : Mécanisme de dopage avec l'acide chlorhydrique (HCl).

II.9 : Les polyanilines auto-dopées.

II.10 : Conductivité électrique (σ) de la polyaniline.

Chapitre III : Techniques et méthodes expérimentales

III.1 : Spectromètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).

III.2 : L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible.

III.3 : Exemple de transitions électroniques faibles $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$.

III.4 : Mécanisme de transfert de charge donneur-accepteur.

III.5 : (a) Diagramme énergétique des transitions (b) spectre électromagnétique.

III.6 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

III.7 : Spectromètre infrarouge FTIR SHIMADZU 8400.

III.8 : Cellule de mesures électrique.

III.9 : La structure chimique de la polyaniline.

III.10 : Appareil de la distillation sous vide de l'aniline.

III.11 : Le montage utilisé pour la synthèse.

III.12 : Solution de PANI colloïdale d'un précipité vert foncé.

III.13 : a) Filtration de la suspension sous vide ; b) la polyaniline obtenue.

III.14 : Processus de la fabrication des films de la polyaniline.

III.15 : Processus de préparation des solutions.

III.16 : Dispositif Dip-coating.

III.17 : Etapes de la formation du film.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 : Tracé de T_{auc} de l'échantillon PANI-2 en dispersion.

IV.2 : Tracés de T_{auc} de la polyaniline PANI-1, PANI-3 et PANI-4.

IV.3 : Tracé de T_{auc} de la polyaniline pour différentes températures de synthèses avec un séchage à 150°C pendant 15 min.

IV.4 : Spectre FTIR de la polyaniline PANI-2.

IV.5 : Spectre FTIR de la polyaniline PANI-3 et PANI-4.

IV.6 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour l'échantillon PANI-1.

IV.7 : Variation de la conductivité en fonction de la température des échantillons PANI-2 et PANI-3.

IV.8 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour l'échantillon PANI-4.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.....	7
Tableau II.1 : Structure des polymères conducteurs dans leur forme non dopée.....	24
Tableau II.2 : Différentes formes de la polyaniline.....	25
Tableau II.3 : Oxydants généralement utilisés et leurs potentiels d'oxydation.....	27
Tableau III.1 : Paramètre de synthèse des échantillons.....	52
Tableau IV.1 : Paramètres du traitement thermique des films de la polyaniline.....	59



Liste des abréviations

A

APS..... Persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2S_2O_8\}$.
AEAffinité électronique.

B

BV.....Bande dite de valence.
BCBande dite de conduction.

C

CdTe.....Tellurure de cadmium.
CuPc..... Phthalocyanine de cuivre.
CSA..... Acide camphorsulfonique ($C_{10}H_{16}O_4S$).
 C_p Seuil de percolation.
 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$Solutions des complexes de cuivre (II).

D

D/A.....Donneur/Accepteur.
DMSO.....Diméthylsulfoxyde.
DRX.....Diffraction des rayons X.
DTGS.....Deuterated Tri-glycine Sulfate.
DSC.....calorimétrie différentielle à balayage.

E

E_g.....Energie de gap.
E_L.....Energie de liaison.
E_{exciton}.....Energie de l'exciton.

F

FTIR.....Spectroscopie d'absorption Infrarouge à transformée de Fourier.
FeCl₃.....Trichlorure de fer.

G

GaAs.....Arséniure de gallium.
GaP.....Phosphure de gallium.

H

HOMO.....Orbital moléculaire la plus haut occupée.
HCl.....Acide chlorhydrique.
H₂SO₄.....Acide sulfurique.
HSO₂OH.....Acide sulfonique.

I

I_2 Iode.

$I_{PD-\chi A}$ Energie de la paire du polaron.

K

$KBrO_3$ Bromate de potassium.

KIO_3 Iodate de potassium.

$KClO_3$ Trioxochlorate de potassium.

K_2CrO_4 Chromate de potassium.

$KMnO_4$ Permanganate de potassium.

L

LUMO Orbital moléculaire la plus basse inoccupée est appelée.

Li/Al Composé lithium/aluminium.

M

MCT Mercure Cadmium Tellure.

MDMO-PPV Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène].

MnO_2 Dioxyde de Manganèse.

N

N_A Matériau
accepteur.

N_D Matériau de type donneur.

O

OLED Diodes électroluminescentes organiques.

OM Orbitales moléculaires.

OTS Octadécyltrichorosilane.

P

P3HT Poly(3-hexylthiophène).

PAA Acide polyacrylique (($C_3H_4O_2$)_n).

PANI Polyaniline.

PANI-1 polyaniline synthétisé à 0°C.

PANI-2 polyaniline synthétisé à -5.4°C.

PANI-3 polyaniline synthétisé à 13.5°C.

PANI-4 polyaniline synthétisé avec l'acide chloridrique.

PANI/PU Polyaniline/polyuréthane.

PCBM Mélange de [6,6]-phényl- C^{61} -butyric acid-méthyl-ester.

PI Potentiel d'ionisation.

PPV Polyphenylene vinylene.

PTCDA Dianhydride pérylène-3, 4,9,10-tétracarboxylique.

PTCBI Pérylène-3, 4, 9,10-tétracarboxylic Bisbenzimidazole.

PTCDI N, N'-Dipentyl-3, 4, 9,10-perylenedicarboximide.

S

SCouche de colorant mono-moléculaire (sensibilisateur).

S*Molécule excitée.

T

TCOTransparent conductor oxyde.

THFTétrahydrofurane.

TiO₂Dioxyde de titane.

X

xEtats distinguables d'oxydation.

Z

ZCEZone de charge d'espace.



Table des Matières

Introduction générale.....i

Bibliographie

Chapitre I : L'effet photoélectrique dans les semi-conducteurs

<i>I.1 Historique</i>	1
<i>I.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque</i>	2
<i>I.2.1 L'absorption optique des semi-conducteurs inorganiques</i>	2
<i>I.2.2 Créations des charges</i>	4
<i>I.2.3 Mobilité des porteurs de charges</i>	4
<i>I.3 Les semi-conducteurs organiques</i>	6
<i>I.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique</i>	11
<i>I.4.1 Les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques</i>	12
<i>I.4.1.1 Cellules solaires nanocristallines</i>	13
<i>I.4.1.2 Cellules de type hétérojonction Donneur/Accepteur (D/A)</i>	14
<i>a. Absorption des photons dans les matériaux et création des excitons</i>	17
<i>b. Diffusion des excitons vers l'interface entre les deux matériaux organiques</i>	18
<i>c. Dissociation des excitons</i>	19
<i>d. Transport des charges vers les électrodes</i>	19

Bibliographie

Chapitre II : Généralités sur la poly (aniline)

<i>Introduction</i>	22
<i>II.1 La polyaniline (PANI)</i>	22
<i>II.2 Différentes formes de la polyaniline</i>	22
❖ <i>Selon l'état d'oxydation</i>	24
❖ <i>Selon la morphologie</i>	25
<i>II.3 Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline</i>	26
<i>II.3.1 Synthèse chimique</i>	26
<i>i) La température de polymérisation :</i>	26

ii) <i>La nature de l'acide</i>	27
iii) <i>La nature de l'oxydant</i>	27
iv) <i>La nature du solvant</i>	28
v) <i>Rapport molaire monomère /oxydant</i> :	28
II.3.2 La synthèse par voie électrochimique	28
II.4 Propriétés de la polyaniline	28
II.5 Les mécanismes de dopage de la polyaniline	29
II.5.1 Le dopage oxydant	29
II.5.2 Le dopage acide	31
II.6 Conductivité électrique des polymères conducteurs et composites	33
II.7 Les applications de la polyaniline	33

Bibliographie

Chapitre III : Techniques et méthodes expérimentales

Introduction	40
Partie I : Méthodes de caractérisation	40
III.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	40
i) <i>Les différents types de transitions</i>	41
ii) <i>Transitions de transfert de charge</i>	43
III.2 Spectroscopie d'absorption Infrarouge (FTIR)	43
i) <i>Régions typiques d'un spectre IR</i>	45
ii) <i>Appareillage</i>	45
III.3. Mesure de la conductivité électrique	46
i) <i>Principe</i>	47
Partie II : Techniques expérimentales	48
III.4 Les produits utilisés	48
i) <i>Le monomère</i>	48
❖ <i>Propriétés physiques</i>	48
❖ <i>Propriétés chimiques</i>	49
ii) <i>Dopant/oxydant</i>	49
III.5. Synthèse de la polyaniline	50
i) <i>Protocole opératoire</i>	50

ii) Purification.....	51
III.6 Réalisation des films de la polyaniline.....	52
i) Choix et préparation des substrats.....	53
ii) Préparation des solutions de dépôt.....	53
iii) Dépôt des films	54
iv) Traitement thermique.....	55
Bibliographie	

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction	57
IV.1. Les résultats de la spectroscopie UV-visible.....	57
i) Solution à base de la polyaniline	57
ii) Films de la polyaniline.....	59
IV.2. Spectroscopie d'absorption FTIR.....	60
IV.3. Mesure de la conductivité électrique	62
i) Effet de la température.....	62
ii) Effet du dopant.....	64
Conclusion générale	
Bibliographie	

Introduction générale

Dans leur vaste majorité, les polymères « conventionnels » sont des matériaux isolants. Il a fallu attendre les années 70 pour découvrir une nouvelle famille de polymères : les polymères semi-conducteurs. Ces polymères sont caractérisés par une structure conjuguée alternant des simples et doubles liaisons.

Que ce soit polymères composites conducteurs ou conventionnels, l'utilisation répandue des polymères est due à leur facilité de mise en œuvre, à leurs propriétés mécaniques variées, ainsi qu'à leur légèreté et leur malléabilité. De plus, ils sont souvent moins coûteux que les matériaux traditionnels tels que les métaux et les céramiques [1].

Les polymères conducteurs ou conjugués commencent à prendre une première place non négligeable, dans le domaine des technologies de l'information et de la communication. Les polymères semi-conducteurs possèdent les propriétés électriques et optiques des métaux, en plus de celles des polymères conventionnels. Le polyacétylène est le premier membre de la famille des polymères semi-conducteurs. Il a été découvert en 1977 par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa [1]. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel de l'année 2000. Après le polyacétylène, plusieurs polymères semi-conducteurs ont attiré l'attention des chercheurs. C'est ainsi que les polyhétérocycles (polyaniline, polypyrrole, poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), polythiophène, etc.), ont été étudiés à partir des années 80s.

Dans ce travail de mémoire nous avons choisi la polyaniline (PANI) qui est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés [2] en raison de sa nature, son excellente polyvalence y compris sa grande stabilité, ses propriétés électroniques et optiques [3], sa facilité de préparation en grande quantité et un coût relativement faible [4]. La polyaniline est largement utilisée dans différents champs d'application : le stockage de l'énergie [5], la catalyse [6], la détection chimique, les cellules photochimiques, les piles rechargeables, les membranes de séparation, les capteurs et les revêtements anticorrosion [7].

Ce mémoire est réparti en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur l'effet photoélectrique dans les semi-conducteurs organiques du fait qu'on s'intéresse au comportement semi-conducteur de la polyaniline.
- Le deuxième chapitre est une revue bibliographique sur les différents types de la polyaniline, ses propriétés et ses applications.
- Dans le troisième chapitre nous présentons les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail et les différentes techniques expérimentales de la synthèse et la réalisation des dépôts en films minces à base de la polyaniline.
- Le dernier chapitre est consacré à la description aux résultats obtenus et leurs interprétations.

Et à la fin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Bibliographies

- [1] A. J. Heeger, *Reviews of Modern Physics*, 73, 681, (2001).
- [2] M. Bagherzadeh, & Ghasemi, M. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 5(2), 1-11, (2015).
- [3] X. Gao, et al. / *Chemical Engineering Journal* 283, 682-691, (2016).
- [4] Z. Luo et al. / *Materials Chemistry and Physics* 139, 572-579, (2013).
- [5] N. Casado et al. / *Progress in Polymer Science* 52, 107–135, (2016)
- [6] L. Yang et al. / *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 83-86, (2015).
- [7] T.J. Pan et al. / *Journal of Power Sources* 302, 180-188, (2016).

Chapitre I :

L'effet photoélectrique dans les semi-conducteurs

I.1 Historique

La conversion de la lumière en électricité, appelé effet photovoltaïque, a été découverte en **1839** par le physicien français, Alexandre Edmond Becquerel (en irradiant une électrode en argent dans un électrolyte, il obtint une tension électrique). En **1954**, Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque au silicium. On entrevoit alors, la possibilité de fournir de l'électricité grâce à ces cellules. Au même moment, l'industrie spatiale naissante, cherche de nouvelles solutions (autre que le procédé nucléaire) pour alimenter ses satellites. En effet, en **1958**, les premiers satellites avec panneaux solaires ont été envoyés dans l'espace et une cellule avec un rendement de 9% était mise au point.

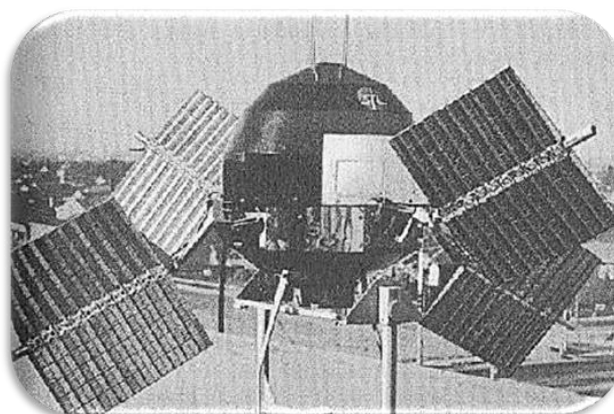


Figure I.1 : Le premier satellite scientifique muni d'un panneau solaire.

Ainsi au cours des années 80, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts. La croissance de l'industrie fut spectaculaire, et notamment à travers de nombreux produits de faible puissance fonctionnant grâce à l'énergie solaire, tel que : les montres, les calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et réfrigérateurs solaires. En **1995**, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001. Bien que le prix se soit peu stabilisé, la quantité de modules photovoltaïques expédiés chaque année ne cesse d'augmenter.



Figure I.2 : Cellules solaires organiques imprimée sur des substrats plastiques.

I.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Pour obtenir une conversion photovoltaïque efficace, les matériaux choisis doivent satisfaire les conditions suivantes :

- Ils doivent absorber les photons issus du rayonnement solaire incident.
- Des charges libres doivent être créées à l'intérieur de ces matériaux.
- Ces charges doivent ensuite rejoindre les électrodes ce qui suppose des mobilités de porteurs suffisamment élevées associées à une collection de charges efficace.

I.2.1 L'absorption optique des semi-conducteurs inorganiques

Lorsque le flux solaire pénètre dans un semi-conducteur inorganique, une partie de ce rayonnement est réfléchi, une autre est absorbée et une dernière composante traverse la couche de matériau sans être absorbée. Les propriétés optiques d'un solide sont conditionnées par son schéma de bandes conventionnel tracé dans l'espace réciproque (k) [1]. Pour une incidence quasi normale sur une surface de séparation entre deux milieux (1) et (2), le coefficient de réflexion, ou la fraction de l'intensité lumineuse réfléchi, est donné par la formule de Fresnel étant donné que le premier milieu est le vide :

$$R = \left[\frac{n - 1}{n + 1} \right]^2 = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right]^2 \quad (\text{I.1})$$

Où : n étant l'indice de réfraction et ϵ_r la constante diélectrique relative du milieu. Pour tous les semi-conducteurs inorganiques, n varie entre 3 et 4, de sorte qu'environ 30 % du rayonnement incident est réfléchi.

L'absorption d'un photon dans un solide présentant un gap direct (**Fig. I.3. a**) est très probable du fait que cette transition électronique est seulement associée à deux particules : électron – photon. Le photon assure la conservation de l'énergie lors de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette structure de bande directe correspond à des matériaux tels que : Arséniure de gallium (GaAs), Tellure de cadmium (CdTe) etc...

Dans le cas d'un diagramme à gap indirect (**Fig. I.3.b**), une troisième particule entre en jeu. Elle est associée aux vibrations du réseau cristallin et est désignée sous le terme de « phonon » d'énergie Ω . Son intervention dans le processus d'absorption conduit à une probabilité d'absorption réduite près du seuil, et donc à un « front d'absorption » qui est moins raide que celui qui caractérise les transitions directes. Cette structure de bande indirecte s'applique à des matériaux comme le silicium, le germanium, le phosphore de gallium (GaP), etc...

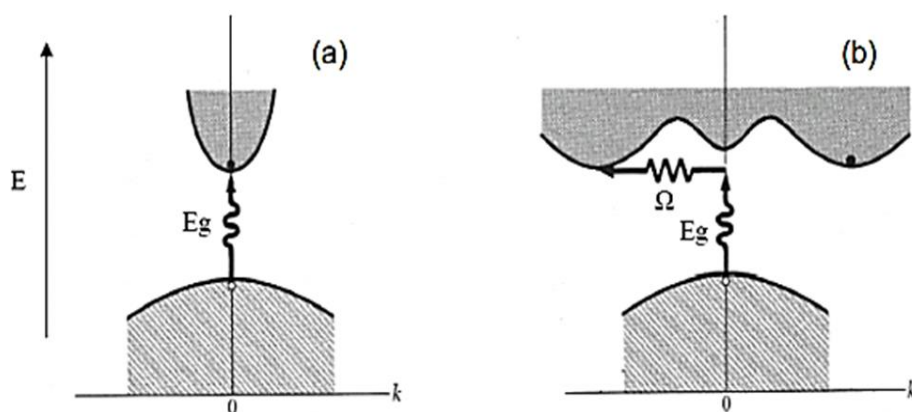


Figure I.3 : Diagramme de bandes d'énergie dans l'espace des k d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b). Le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction nécessite l'énergie E_g dans le premier cas et l'énergie $(E_g + \Omega)$ pour la transition indirecte.

On définit le taux de génération de paires électrons-trous G créées dans un cristal à une distance x de la surface par la relation:

$$G(x) = \alpha(\lambda) \cdot N_0 \cdot \exp[-\alpha(\lambda) \cdot x] \quad (\text{I.2})$$

Où : α : Coefficient d'absorption, λ la longueur d'onde et N_0 le nombre de photons incidents. Ce modèle de génération considère une décroissance exponentielle de l'absorption avec l'épaisseur du matériau.

I.2.2 Créations des charges

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure à E_g (pour les semi-conducteurs ayant un gap direct) ou à $E_g + \Omega$ (pour les semi-conducteurs ayant un gap indirect) est absorbé, une paire électron-trou est créée. Les charges électriques (e^-/h^+) restent liées par une force coulombienne et forment un ensemble appelé « exciton ». Pour générer un courant électrique les excitons doivent se dissocier en électrons et trous libres avant que ces deux éléments ne se recombinent. Il existe principalement deux types de recombinaison. Le premier est dû à un processus physique d'émission spontanée (recombinaison radiative) [2].

Le deuxième mécanisme est celui qui résulte de la recombinaison par pièges qui peuvent être des impuretés et des défauts présents dans le matériau. Ces impuretés introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite et créent ainsi des centres de recombinaison.

I.2.3 Mobilité des porteurs de charges

Lorsque les paires électrons-trous se sont dissociées, les charges libres doivent diffuser jusqu'aux électrodes. La mobilité des porteurs de charges définit l'aptitude de ces électrons ou de ces trous à se déplacer à l'intérieur d'un matériau. Elle s'exprime en $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Son expression générale est donnée par la relation :

$$\mu = \left| \frac{qt_c}{2m^*} \right| \quad (\text{I.3})$$

Avec : t_c le temps entre deux collisions du porteur avec les atomes du cristal ou des impuretés (libre parcours moyen), m^* est la masse effective du porteur de charge (e^-/h^+). Le dispositif de collecte nécessite un champ électrique important pour séparer les paires électron-trou. Il peut être créé en juxtaposant le semi-conducteur en contact intime avec un métal (barrière Schottky) ou avec un autre semi-conducteur. Dans ce dernier cas, les semi-conducteurs peuvent être du même matériau mais dopés différemment (Homo-jonction) ou de matériaux différents (Hétéro-jonction).

- **Barrière Schottky**

Le contact Schottky est typiquement réalisé entre un semi-conducteur de type P et un métal ayant un faible travail de sortie (aluminium, magnésium...) ou un semi-conducteur de type N

et un métal ayant au contraire un grand travail de sortie. Ce dernier cas est représenté par le diagramme énergétique suivant :

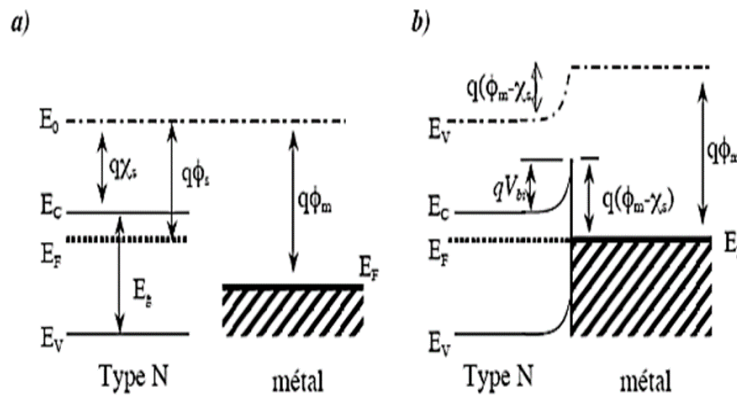


Figure I.4 : Diagramme énergétique de : a) semi-conducteur et métal isolés b) semi-conducteur et métal en contact et à l'équilibre.

Lors de la mise en contact des deux matériaux, et en raison de la différence des travaux de sortie, les électrons diffusent du semi-conducteur vers le métal. Ce phénomène entraîne l'apparition d'une zone de charge d'espace (ZCE). La tension de diffusion augmente progressivement pour atteindre la valeur d'équilibre V_{bi} (**Fig. I.4.b**) qui arrête la diffusion et définit l'état d'équilibre (V_{bi} est donnée par la différence des travaux de sortie des deux matériaux).

- **Homo-jonction**

Elle résulte de la juxtaposition dans un même matériau semi-conducteur de deux zones : une de type P et l'autre de type N. (**Fig I.5**) montre la formation de cette jonction.

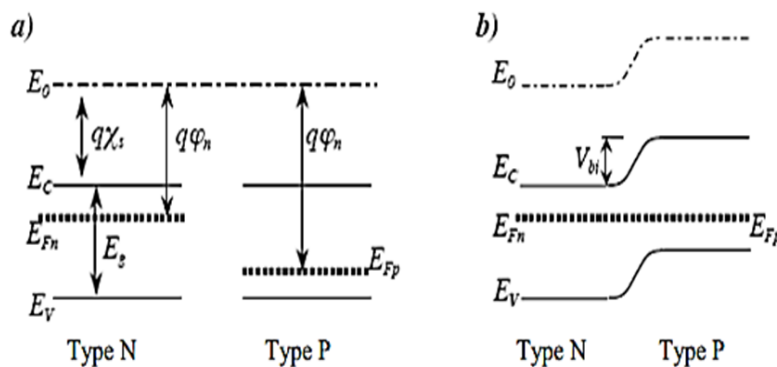


Figure I.5 : Diagramme énergétique montrant la formation de l'homo-jonction a) régions p et n isolées b) régions p et n en contact à l'équilibre.

Cette juxtaposition entraîne des courants de diffusion d'électrons et de trous au voisinage de la jonction. Une barrière de potentiel est alors créée. Elle s'oppose aux courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone. Cette barrière ne dépend que des travaux de sortie des deux régions (V_{bi}) est déterminée par la différence entre les niveaux de Fermi).

- **Hétéro-jonction**

Elle se forme au contact de deux matériaux semi-conducteurs ayant des valeurs de gaps différentes. On remarque sur (**Fig. I.6.b**), contrairement à l'homo-jonction, l'apparition d'un pic qui peut également apparaître dans la bande de valence selon la nature et le dopage des deux semi-conducteurs. Dans ce cas, la barrière d'énergie dépend du gap, de l'affinité électronique et de la concentration des dopants des deux semi-conducteurs.

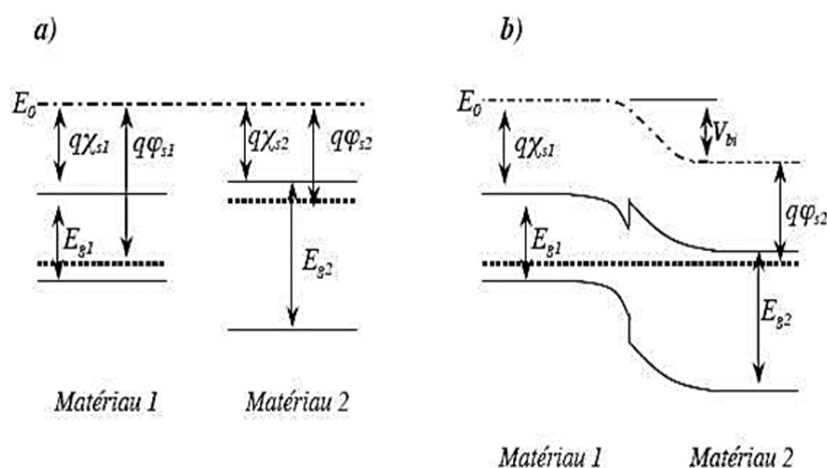


Figure I.6 : Diagramme énergétique montrant la formation de l'hétérojonction a) régions P et N isolées, b) régions P et N en contact à l'équilibre.

I.3 Les semi-conducteurs organiques

Lors de l'absorption d'un photon par un matériau, l'énergie de ce dernier est transmise à un électron. Les électrons les plus prompts à recevoir cette énergie sont ceux les plus éloignés des noyaux atomiques. Ils appartiennent à la bande dite de valence (**BV**). Ces électrons participent à la cohésion des atomes entre eux, et ne peuvent pas spontanément participer à la conduction électronique. Quand l'électron reçoit l'énergie de la part du photon, celui-ci est promu à un niveau d'énergie supérieur, si la transition est permise. Cette éventualité est un paramètre intrinsèque au matériau l'état d'énergie final de l'électron doit donc, être libre et permis pour que ce phénomène soit possible. Si c'est le cas, alors l'électron rejoint la bande dite de conduction (**BC**). Les électrons situés dans cette bande sont totalement délocalisés et permettent

la conduction électronique. Les bandes de valence et de conduction sont séparées par la bande interdite « gap ».

Polymère conjugué	Gap (eV)
Trans-PA	1.4-1.5 [9]
PANI-EB	1.4 [10]
PANI-PNG	1.8-2.0 [10]
PT	2.0-2.1 [11]
PPY	3.2 [12]

Tableau I.1 : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.

Ce gap définit donc des transitions électroniques interdites, qui sont autant de longueurs d'ondes correspondantes à des « énergies de photons » ne permettent pas la promotion d'un électron vers un niveau d'énergie supérieur.

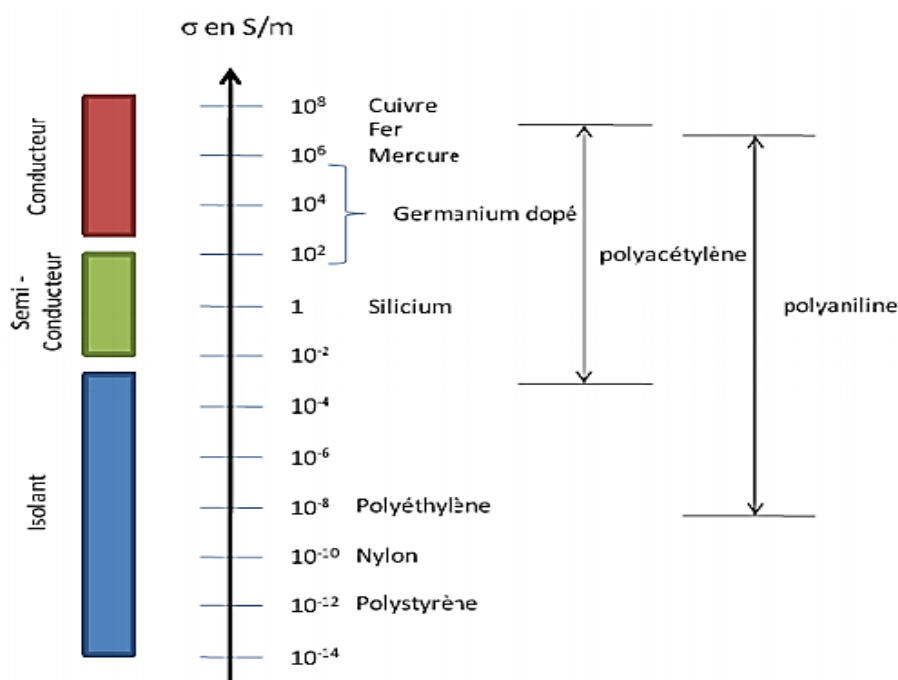


Figure I.7 : Echelle de conductivité de quelques polymères et autres corps en $S \cdot m^{-1}$.

Les semi-conducteurs possèdent quant à eux une bande interdite comprise entre ~ 0.1 eV et ~ 3 eV. Le matériau est alors, capable d'absorber des photons solaires et de promouvoir des électrons dans la bande de conduction, sans qu'il soit désexcité rapidement sous forme de chaleur. Ces propriétés d'absorption et de conduction en font d'excellents pour des applications en cellule solaire.

- **Propriétés électroniques des semi-conducteurs organiques**

Le cas des semi-conducteurs organiques est particulier. Comme cela a été spécifié ci-dessus, H. Shirakawa, A. Macdiarmid et A.J. Heeger en 1977, ont mis en évidence le caractère semi-conducteur du polyacétylène. Afin de comprendre ce phénomène, il faut remonter aux différents états d'hybridation du carbone (principal élément des molécules organiques). Dans le cas de l'hybridation sp^2 , les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ vont donner lieu à trois orbitales hybrides sp^2 . Les orbitales se recouvrent coaxialement avec celles des atomes voisins, permettent la formation de 3 liaisons σ .

Les unique orbitales naturelles $2p_z$ restantes étant orthogonales et vont donner lieu à un recouvrement latéral, formant ainsi les orbitales moléculaires liantes π et anti-liantes π^* . Ceci a pour conséquence de rigidifier le squelette de la molécule en rendant tous les atomes coplanaires. C'est la présence de ce système π au sein de la molécule qui va permettre aux électrons de se délocaliser. Dans le cas le plus simple de l'éthylène, le système π est réduit à son strict minimum l'écart des niveaux d'énergie des orbitales π et π^* y est donc très élevé. Lorsque la taille du système π augmente, l'écart entre les deux orbitales diminue. Pour ne pas violer le principe d'exclusion de Pauli, des niveaux d'énergies sont créés pour permettre leur peuplement aussi bien sur l'orbital liante qu'anti-liante. En faisant tendre la taille du chemin de délocalisation vers l'infini, comme par exemple pour le polyacétylène, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires deviennent si proches les uns des autres qu'ils en viennent à former des ensembles continus de niveaux énergétiques, appelés bandes d'énergie. Autrement dit, c'est le couplage intramoléculaire et intermoléculaire qui va engendrer l'apparition de ces bandes. La nomenclature admise pour les semi-conducteurs organiques utilise les termes **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) pour signifier l'orbital moléculaire le plus haut occupé, assimilée ainsi à la bande de valence des semi-conducteurs inorganiques, tandis que l'orbital moléculaire le plus basse inoccupée est appelée **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) assimilée quant à elle à la bande de conduction.

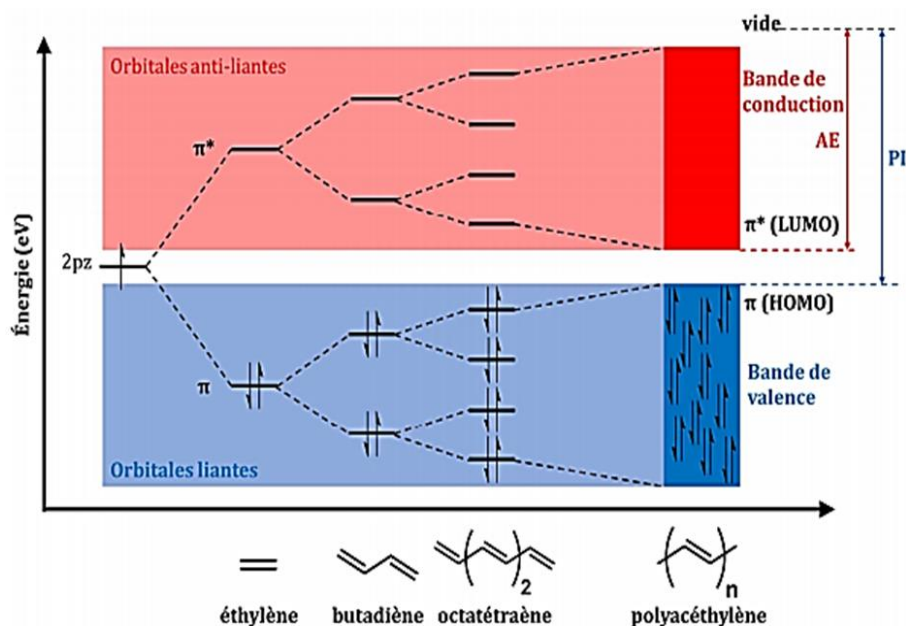


Figure I.8 : Illustration de l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur du chemin de conjugaison.

La **HOMO** est constituée des orbitales moléculaires liantes et la **LUMO** des anti-liantes. Cela revient à dire que le niveau **HOMO** correspond au niveau de la première oxydation de la molécule, c'est-à-dire son potentiel d'ionisation (**PI**), tandis que le niveau **LUMO** correspond à la première réduction, i.e. l'affinité électronique (**AE**) de la molécule.

• Propriété d'absorption

La largeur de la bande interdite influence directement les propriétés d'absorption des polymères semi-conducteurs. En effet, une énergie de bande interdite comprise entre 1 et 3 eV correspond environ à l'énergie des photons du visible. Ainsi un semi-conducteur de $E_g = 2$ eV absorbe les photons dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 620 nm et apparaît rouge orangé puisque n'absorbe pas le rouge. C'est pourquoi les composés comportant des doubles liaisons conjuguées sont souvent colorés.

$$E_g (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda (\text{nm})} \quad (\text{I.4})$$

Les polymères conjugués présentent également l'avantage de posséder un coefficient d'extinction relativement important (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) du à la probabilité de transition élevée permise par le chevauchement des orbitales moléculaires (**HOMO** et **LUMO**). Ceci

permet de travailler, dans le contexte des cellules photovoltaïques, avec de plus faibles épaisseurs de couche active (~ centaine de nanomètres) que dans le cas du silicium (coefficient d'extinction inférieur à 10^4 cm^{-1}).

- **Transport de charges**

Le transport de charges dans les matériaux semi-conducteurs organiques se fait principalement selon un mécanisme par sauts successifs ou « hopping » entre états localisés. Le modèle de transport cohérent observé dans les (cas de certains monocristaux moléculaires à basse température) du fait de nombreux défauts de conjugaison présents et de fort couplage électron- photon.

On peut définir deux types de transports de charges dans ces matériaux : le transport intramoléculaire et le transport intermoléculaire.

- ▲ Le transport intramoléculaire ou intra-chaine se fait le long de la chaîne conjuguée. Du fait de l'existence de défauts structuraux. Ce transport intramoléculaire n'est pas suffisant pour permettre le déplacement des charges sur des distances macroscopiques.
- ▲ Le transport intermoléculaire (ou inter-chaine) permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre. Ce mécanisme est lié au couplage entre orbitales π de deux chaînes voisines et est étroitement dépendant de l'organisation des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Les polymères étant généralement amorphes ou semi-cristallins, la mobilité des charges est généralement limitée par ce transport inter-chaine [3].

Le transport de charge est caractérisé par une grandeur macroscopique : la mobilité des charges. Cette mobilité des charges est une propriété particulière des porteurs, définie selon l'équation (I.5) :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{I.5})$$

Où : v est la vitesse de dérive d'un porteur de charge sous le champ électrique appliqué E . La mobilité des charges dans les polymères semi-conducteurs est très inférieure à celle observée dans le silicium ($1.45 \cdot 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et est généralement plus faibles que celle mesurées dans les semi-conducteurs moléculaires ($\sim 1\text{-}15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [4].

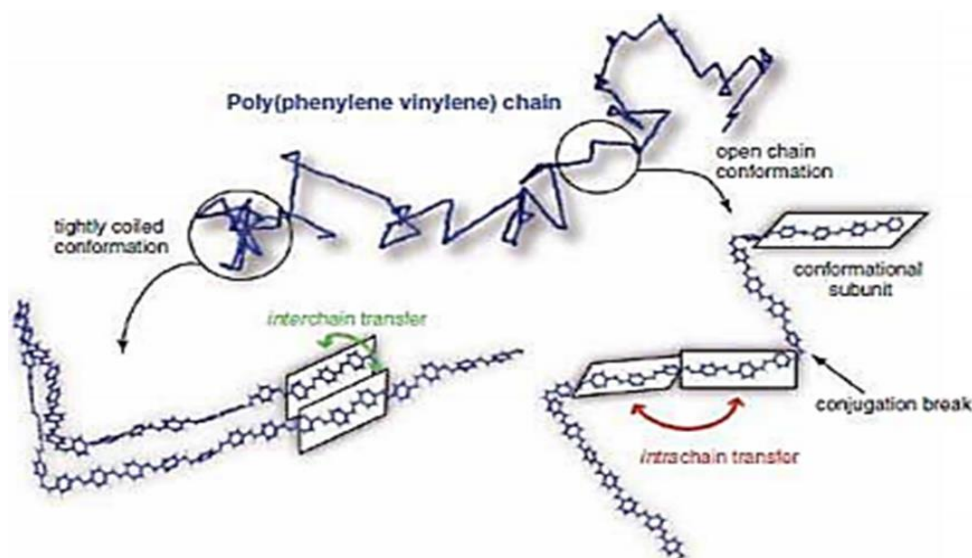


Figure I.9 : Mécanismes de transfert intra- et inter chaînes suivant la confirmation que prend une macromolécule isolée [5].

Après avoir rappelé les principales propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques nous pouvons désormais nous intéresser à l'utilisation des polymères en cellules photovoltaïques.

I.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

La production d'énergie électrique à partir de la lumière solaire incidente est le résultat d'une succession de processus que l'on peut décrire par le diagramme de la figure **I.10**. Ce diagramme servira de trame aux paragraphes suivants, consacrés à la présentation des différentes étapes prenant part à l'effet photovoltaïque.

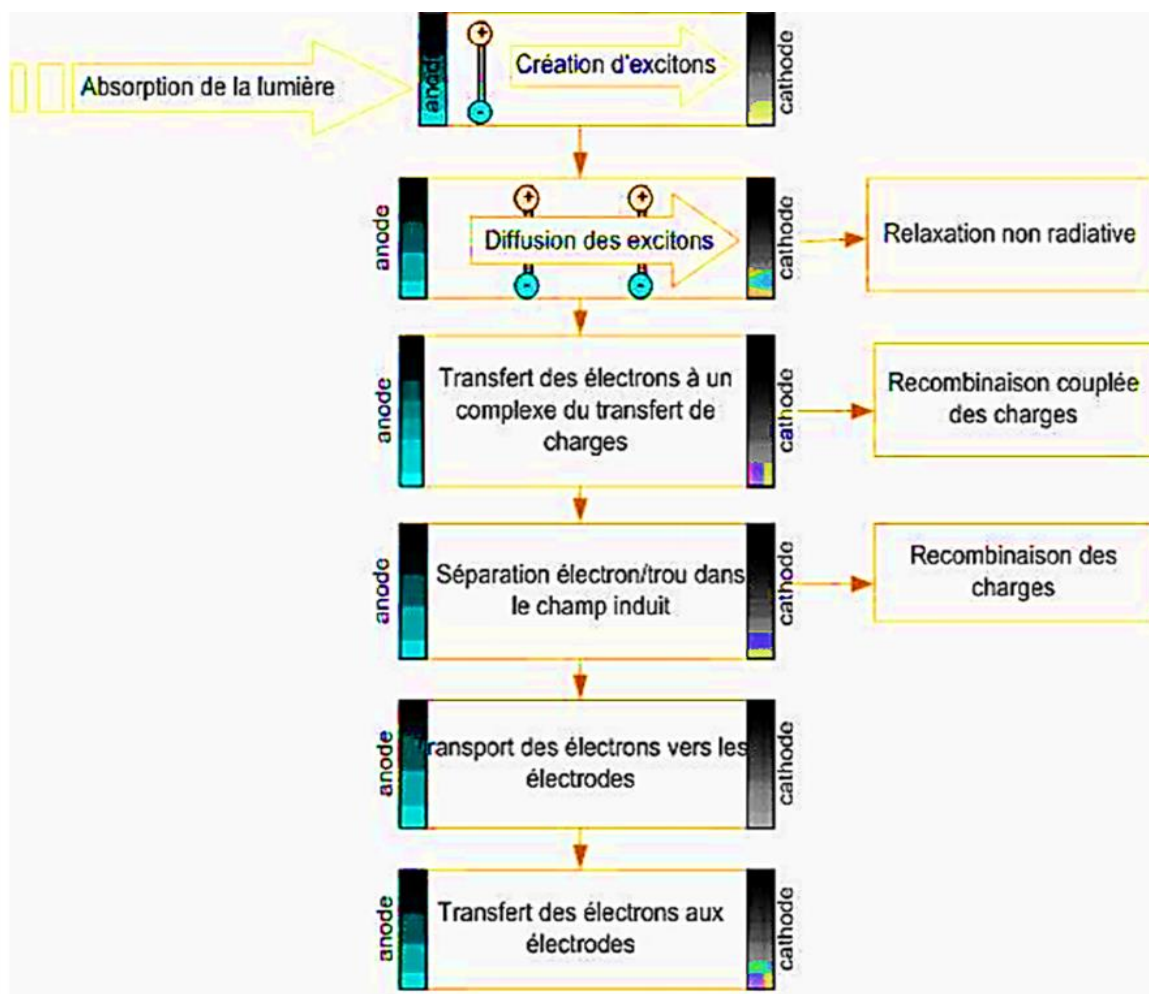


Figure I.10 : Schéma des processus de l'effet photovoltaïque [6].

I.4.1 Les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques

Quel que soit le type de cellules étudiés, les positions respectives des travaux de sortie des électrodes et les niveaux énergétiques **HOMO** et **LUMO** des matériaux organiques, apparaissent déjà comme des paramètres importants qui conditionnent le rendement quantique. C'est pourquoi de nombreux matériaux ont été synthétisés et présentés dans des structures en tant que matériaux transporteurs de trous (par exemple le Dianhydride pérylène-3, 4, 9,10-tétracarboxylique (PTCDA), Merocyanine, ...) ou transporteurs d'électrons (3, 4, 9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole (PTCBI), N, N'-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI) ...). Quelques molécules ayant donné des résultats remarquables sont présentés sur la figure I.11.

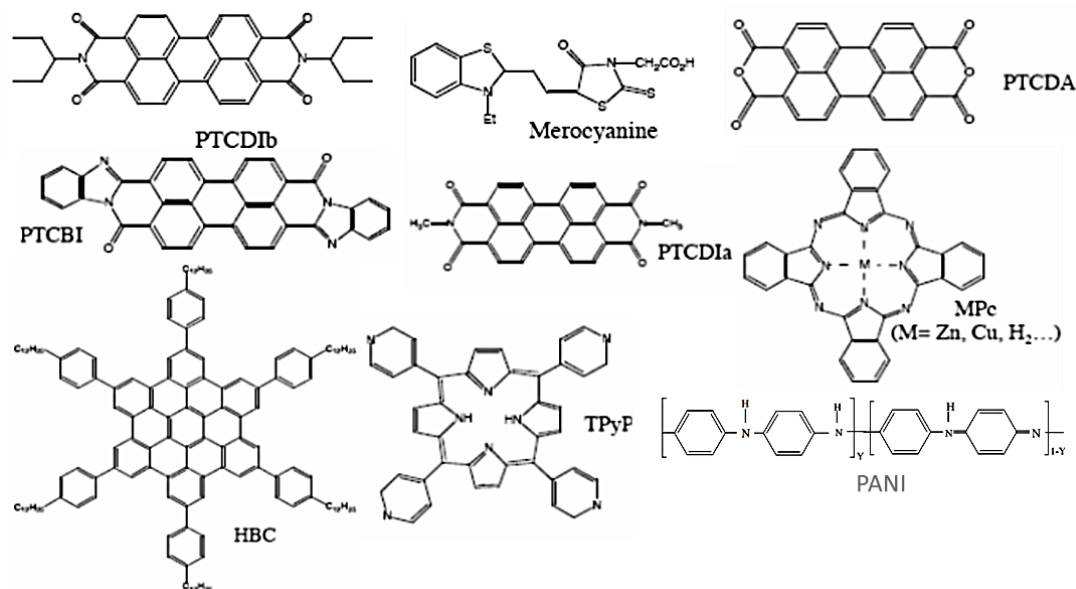


Figure I.11 : Structures moléculaires de quelques matériaux organiques utilisés dans les cellules photovoltaïques.

I.4.1.1 Cellules solaires nanocristallines

Ce type de cellule solaire a été proposé par M. Graätzel et B. O'Reagan en 1991 [7]. Il est basé sur le même principe que la photosynthèse des plantes. La principale originalité réside dans la différenciation des fonctions d'absorption et de séparation des charges. En effet, dans une jonction *p-n* classique, le matériau semi-conducteur doit absorber la lumière incidente puis séparer (par l'intermédiaire d'une jonction) les excitons en porteurs de charge libres. Dans une cellule solaire nanocristalline (**Fig. I.12**), l'absorption des photons est réalisée par une couche de colorant mono-moléculaire (appelé sensibilisateur *S*) greffée à la surface d'un oxyde semi-conducteur (dioxyde de titane, TiO_2). La molécule ainsi excitée S^* injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. L'électron rejoint ensuite le circuit externe par l'intermédiaire d'une électrode transparente (**TCO** : « Transparent conductor oxide »). Le système TiO_2 +colorant baigne dans un électrolyte (appelé médiateur) composé d'iodure. Le retour d'un électron de la bande de conduction du semi-conducteur vers le colorant oxydé (recombinaison) est alors concurrencé par la réduction de *S* par l'électrolyte (interception). Cette deuxième réaction l'emporte (formation de triiodure), du fait de la rapidité du processus, et finalement l'électrolyte oxydé est réduit à la cathode (triiodure \rightarrow iodure). Un déplacement de trous a donc lieu entre le colorant et la cathode par l'intermédiaire du médiateur. La tension maximale délivrée par la cellule correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La couche du colorant absorbe

seulement **1%** du rayonnement incident sur une surface plane aussi l'utilisation de films poreux de dioxyde de titane est requise. Des rendements de **11%** sont atteints par des cellules présentant ce type de structure [8].

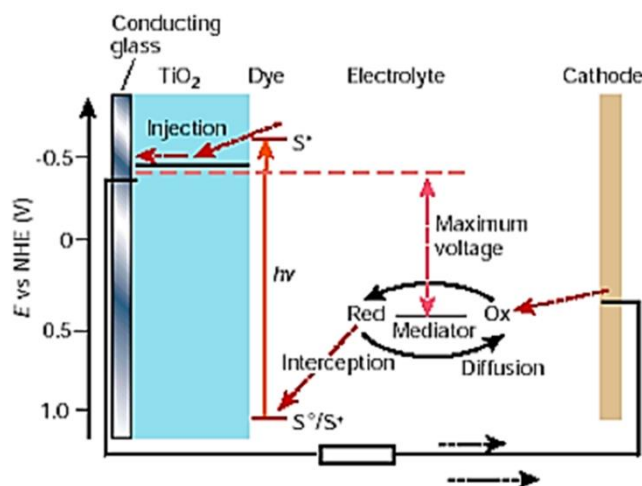


Figure I.12 : Schéma de principe du fonctionnement d'une cellule nanocristalline.

I.4.1.2 Cellules de type hétérojonction Donneur/Accepteur (D/A)

En 1978, A. K. Ghosh et al. ont présenté une cellule photovoltaïque organique ayant un rendement de 0,7% [9,10]. Dans ce travail, une couche de mérocyanine est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques d'aluminium et d'argent. Les rendements de conversion de ce type de cellules sont restés longtemps inférieurs à **1%** jusqu'à la publication de C. W. Tang en 1986 qui décrit une structure de cellule bicouche [11]. Cette cellule, est formée par la superposition d'un film de phthalocyanine de cuivre (**CuPc**) et de pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic bisbenzimidazole (**PTCBI**), a permis d'obtenir un rendement de **1%**, et un facteur de forme de 0,65. Les deux matériaux utilisés dans cette cellule possèdent des électronégativités différentes. Ils sont référencés comme matériau de type donneur (N_D) pour le **CuPc** dont le potentiel d'ionisation est faible (< 5 eV) et comme matériau accepteur (N_A) pour le **PTCBI** dont l'affinité électronique est importante (> 4 eV). On considère qu'un accepteur conduit mieux les électrons que les trous et inversement dans le cas d'un donneur. De manière abusive, ils sont parfois qualifiés de matériaux de type *n* et de type *p* bien qu'ils ne soient pas dopés.

Aujourd'hui on peut envisager d'atteindre des rendements de **6.7%** [12] en modifiant la configuration des cellules. Ainsi, les cellules photovoltaïques organiques formées

d'hétérojonction D/A peuvent être séparées en deux groupes : les hétérojonctions planaires (**Fig. I.13. 1**) et les hétérojonctions en volume (**Fig. I.13. 2**) désignées parfois par les termes anglais de « **bulk** ». Ces dernières peuvent s'arranger de deux manières différentes : elles peuvent former une jonction « **inter-digitée** » (**Fig. I.13. a**), ou une jonction « **interpénétrée** » (**Fig. I.13. b**).

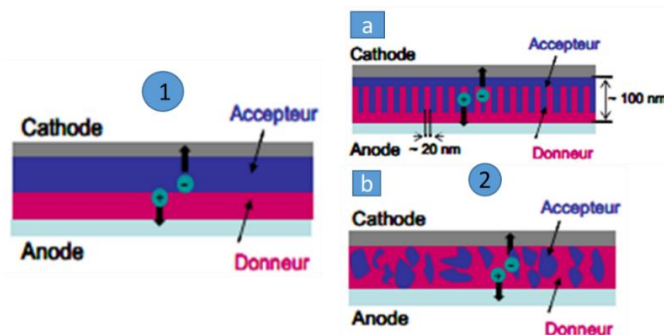


Figure I.13 : Les types d'hétérojonctions rencontrées dans les cellules solaires organiques.

Les hétérojonctions en volume sont le plus souvent élaborées par la technique «spin-coating» à partir d'un mélange de [6,6]-phényl- C^{61} -butyric acid-méthyl-ester (**PCBM**) (dérivé du C^{60} plus soluble) et d'un polymère.

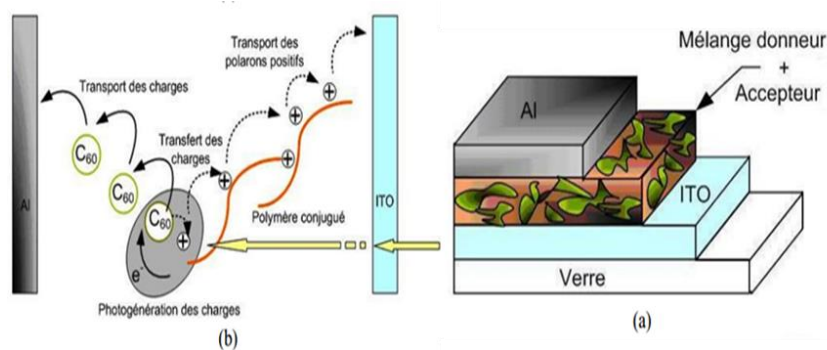


Figure I.14 : Structure d'une cellule à réseau interpénétré (a) et (b) mécanisme de transfert de charge.

On peut observer la structure moléculaire du **PCBM** et de quelques polymères utilisés dans ce type d'hétérojonction.

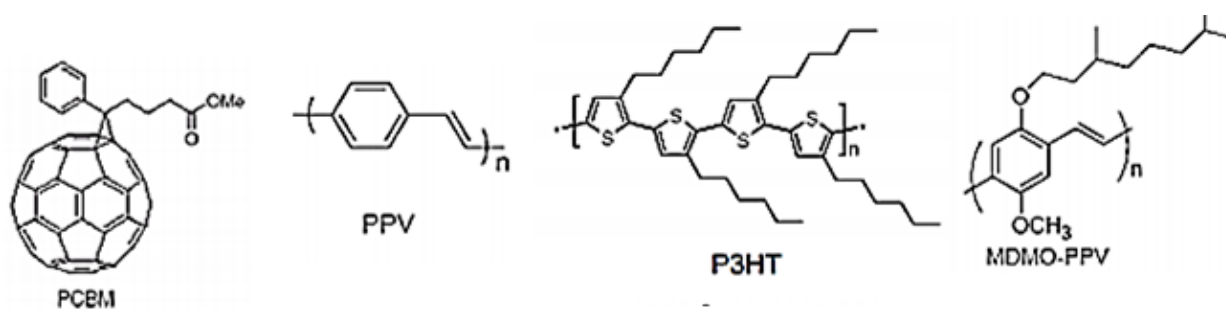


Figure I.15 : Quelques polymères : polyphénylène vinylène (PPV), poly(3-hexylthiophène) (P3HT), poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MDMO-PPV) et [6,6]-phényl- C^{61} -butanoate de méthyle (PCBM).

Les hétérojonctions planaire D/A sont, quant à elles, principalement fabriquées par l'évaporation sous vide de matériaux moléculaires appelés aussi « petites molécules » représentées sur la figure I.16.

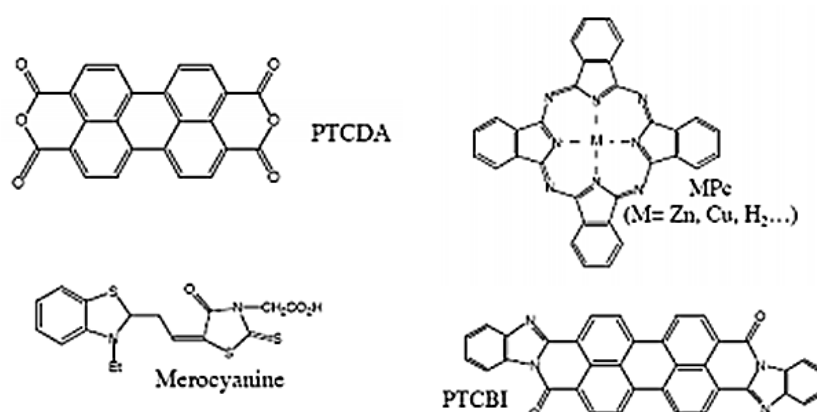


Figure I.16 : 2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine MPc ($M=Zn, Cu, H_2, \dots$), Dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), Merocyanine et 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole (PTCBI).

• Principe de fonctionnement d'une hétérojonction planaire

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque formée par la jonction de deux matériaux organiques, l'absorption s'effectue dans les deux couches en doublant la largeur de la zone photo-active. La génération du photocourant s'effectue à l'interface entre les matériaux organiques [13,14]. Les étapes de génération du photocourant, schématisées sur la figure I.18 : sont les suivantes :

- ❖ Absorption des photons dans les matériaux et création des excitons.
- ❖ Diffusion des excitons vers l'interface entre les deux matériaux organiques.
- ❖ Dissociation des excitons.
- ❖ Transport des charges vers les électrodes.

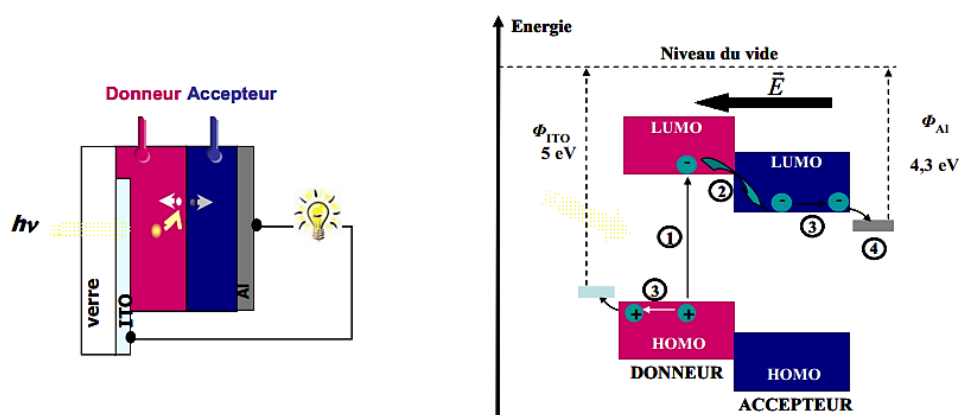


Figure 1.17 : Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photocourant.

a. Absorption des photons dans les matériaux et création des excitons

La conversion photovoltaïque organique commence par l'absorption de la lumière (photons). D'après la loi de B er-Lambert l'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle au coefficient d'absorption du matériau multiplié par l'épaisseur du film ($I(\lambda, x) = I_0(\lambda) e^{-\alpha x}$). Elle doit être suffisamment importante pour que toute la lumière soit absorbée au travers de la cellule. La bande interdite (**gap**) des semi-conducteurs est aussi un paramètre important à contrôler puisque un petit gap de 1.1 eV permet d'absorber **77%** de radiations solaires. Or, la plupart des matériels organiques possèdent des gaps supérieurs à **2 eV**, limitant alors, l'absorption efficace des photons à **30%**. Par contre, grâce à leur coefficient d'absorption généralement élevé, des épaisseurs de films de l'ordre de 100 nm sont suffisantes pour absorber près de **60%** de la lumière et **90%** si un contact arrière réfléchissant est utilisé.

L'absorption des photons par un matériau provoque la création des excitons (e^-/h^+). Lorsque les deux charges sont localisées sur la même molécule ou sur la même unité monom rique, le pair e^-/h^+ est appelé « exciton de Frenkel », qui est par ailleurs le plus souvent rencontré dans les matériels organiques. Au contraire si la distance entre l'électron et le trou correspond à plusieurs unités monomériques, c'est un exciton de type « Wannier ».

Dans les matériaux inorganiques comme le silicium, la valeur de l'énergie de liaison (E_L) est très faible et l'énergie associée à l'agitation thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Dans les matériaux organiques l'énergie de liaison est comprise entre 0,4 et 1,4 eV [15]. Et l'agitation thermique ne suffit pas à dissocier les excitons.

b. Diffusion des excitons vers l'interface entre les deux matériaux organiques

La durée de vie des excitons et la longueur de diffusion constituent des paramètres importants dans le fonctionnement de ce type de cellule. Les excitons ont une durée de vie τ très courte. Si rien ne se produit pendant ce délai, l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon (désexcitation radiative) ou en chaleur. Tout est perdu pour le processus de conversion photovoltaïque. Il faut donc, dissocier les charges liées avant leur recombinaison. Pendant leur durée de vie, les excitons diffusent sur une longueur L_D dont la valeur est généralement de quelques nanomètres [16].

Les mécanismes de diffusion peuvent être du type Förster ou de type Dexter. Le premier mécanisme est lié aux interactions dipôle-dipôle entre deux molécules. Il intervient à longue portée (30 à 100 Å) et peut permettre le changement de spin (la transition état triplet \rightarrow triplet est interdite). Le mécanisme de Dexter résulte de l'échange de direct d'un exciton, par saut ou par diffusion, entre deux molécules. Il est quant à lui de faible portée (6 à 20 Å) et n'autorise pas les changements de spins [17].

La figure I.19 montre le transfert entre états singlets d'une molécule se comportant comme un donneur (D) pour une excitation et d'une molécule de type accepteur (A) pour une excitation.

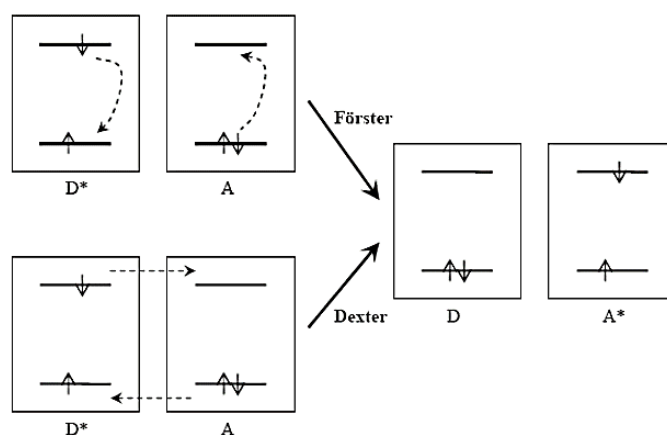


Figure I.18 : Mécanisme de transfert d'un exciton singlet d'une molécule D^* vers une molécule A.

c. Dissociation des excitons

Les excitons sont ensuite dissociés à l'interface D/A en charges positives et négatives. Celles-ci sont localisées dans des matériaux différents et séparées spatialement par l'interface. D'un point de vue thermodynamique, cette séparation en charges de signes contraires nécessite que l'énergie de la paire du polaron ($I_{PD} - \chi_A$) soit inférieure à l'énergie de l'exciton ($E_{exciton}$) [18]. La figure I.20 montre ce processus dans le cas où les excitons sont générés dans le donneur. On peut constater qu'il y a transfert de l'électron du donneur vers l'accepteur. À l'opposé, lorsque les excitons sont générés dans l'accepteur, c'est le trou qui doit passer de l'accepteur vers le donneur avec la même condition sur les énergies : $I_{PD} - \chi_A < E_{exciton}$ [19,20].

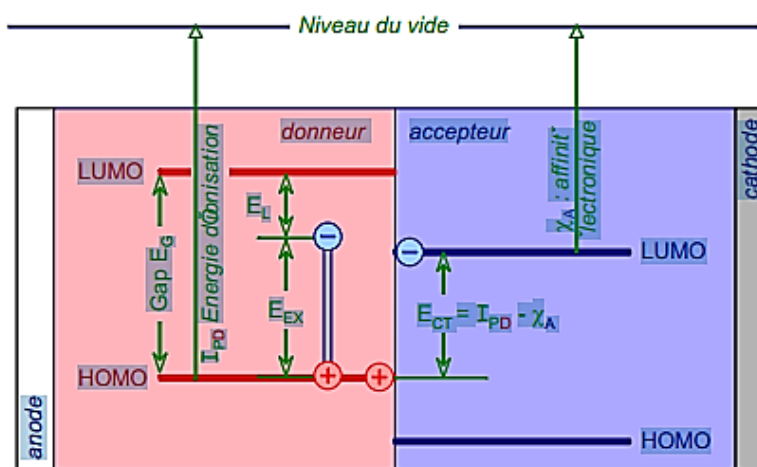


Figure I. 19 : Diagramme énergétique à la jonction D/A et les conditions de dissociation d'un exciton.

d. Transport des charges vers les électrodes

Les porteurs de charge créés doivent rejoindre les électrodes dont l'une est un TCO (généralement en ITO Indium dopé Tin oxide « SnO_2 ») et l'autre peut être réfléchissante (aluminium, argent, or). Le transport de charge vers les électrodes est contrôlé généralement par un mécanisme de saut entre sites (Conduction de type Poole-Frenkel). Les valeurs des mobilités dépendent de nombreux facteurs. Parmi les plus importants on peut citer les pièges d'origine chimique, liés à la structure, aux impuretés etc....

Bibliographies

- [1] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", vol.51, 1981.
- [2] J. Nelson, *The physics of solar cells (properties of semiconductor materials) (properties of semiconductor materials)*. London: Distributed by World Scientific Pub. Co., 2003.
- [3] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, "Charge transport in organic semiconductors," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 926–952, Apr. 2007.
- [4] J. Zaumseil and H. Sirringhaus, "Electron and Ambipolar transport in organic field-effect transistors," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1296–1323, Apr. 2007.
- [5] E. Collini and G. D. Scholes, "Coherent Intrachain energy migration in a conjugated polymer at room temperature," *Science*, vol. 323, no. 5912, pp. 369–373, Jan. 2009.
- [6] J.-M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, no. 4, pp. 523–542, Jan. 2002.
- [7] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [8] M. Grätzel, "Corrigendum to 'Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells' [J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 164 (2004) 3–14]," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 168, no. 3, p. 235, Dec. 2004
- [9] D. L. Morel *et al.*, "High-efficiency organic solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 32, no. 8, pp. 495–497, Apr. 1978.
- [10] A. K. Ghosh and T. Feng, "Merocyanine organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 12, pp. 5982–5989, Dec. 1978.
- [11] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 2, p. 183, 1986.
- [12] J. Y. Kim *et al.*, "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing," *Science*, vol. 317, no. 5835, pp. 222–225, Jul. 2007.

- [13]C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 2, p. 183, 1986.
- [14]Y. Harima, K. Yamashita, and H. Suzuki, "Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, vol. 45, no. 10, pp. 1144–1145, Nov. 1984.
- [15]I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and R. A. Pascal, Jr, "Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules," *Chemical Physics Letters*, vol. 327, no. 3-4, pp. 181–188, Sep. 2000.
- [16]S. K. RITTER, "GOLDEN CHEMICAL ENGINEERING DAYS," *Chemical & Engineering News*, vol. 84, no. 51, pp. 52–55, Dec. 2006.
- [17]A. Moliton, *Opto(c)Lectronique Mola(c)Culaire et Polyma]re: Des concepts aux Composants*. Paris: Springer Editions, 2003.
- [18]P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 7, p. 3693, 2003.
- [19]J. J. M. Halls *et al.*, "Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study," *Physical Review B*, vol. 60, no. 8, pp. 5721–5727, Aug. 1999.
- [20]V. Lemaire, M. Steel, D. Beljonne, J.-L. Brédas, and J. Cornil, "Photoinduced charge generation and recombination dynamics in model donor/Acceptor pairs for organic solar cell applications: A full quantum-chemical treatment," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 16, pp. 6077–6086, Apr. 2005.

Chapitre II : Généralités sur la poly (aniline)

Introduction

Notre travail est porté sur l'aniline et ses dérivés, nous allons présenter dans ce chapitre des généralités sur la poly (aniline) qui occupe une place particulière dans la famille des polymères organiques conducteurs.

II.1 La polyaniline (PANI)

La polyaniline est un polymère organique connue depuis plus de 150 ans, mais c'est juste dans les années 1980 qu'on a constaté qu'il possède une nature conductrice [1]. Ses propriétés physico-chimiques, notamment, ses fascinants états redox intrinsèques avec bonne stabilité chimique ont favorisées l'utilisation dans plusieurs applications. En raison de sa disponibilité, moyens simples et faciles pour la préparation à moindre coût, son poids léger [2] et une bonne aptitude au traitement [3, 4].

II.2 Différentes formes de la polyaniline

La polyaniline dans sa structure idéale est un poly (cycle aromatique) comportant des cycles benzéniques reliés entre eux dans la position para (**Fig. II.1.b**) par des atomes d'azote. Dans le tableau II.1 ci-dessous, on donne la structure des polymères conducteurs dans leur forme non dopée.

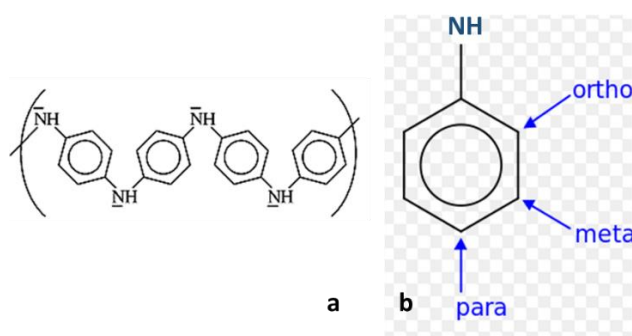


Figure II.1 : (a) Structure idéale de la polyaniline (PANI), (b) les positions ortho, méta et para.

Les deux facteurs les plus importants qui déterminent la structure chimique de la polyaniline sont l'état redox et le niveau de dopage. La polyaniline a principalement trois états distinguables

d'oxydation (x), à savoir le bien réduite (Leucoéméraldine), le demi oxydé (Emeraldine) et le (Pernigraniline) état entièrement oxydé, avec pratiquement un nombre infini d'états d'oxydations possibles existants entre les deux [1].

Famille	Nom	Structure
Polyènique	Polyacétylène (PA)	
Aromatique	Poly (para-phénylène) (PPP)	
	Poly (fluorène)	
Aromatique hétérocyclique	Polypyrrole (PPy)	
	Poly (N-pyrrole substitué) (R=alkyl, aryl)	
	Polythiophene (PTh)	
	Polysélénéophène (X=Se) Polyfurane (X=O)	
	Poly (thiéno[3,2-b]pyrrole)	
	Polypyridine	
Aromatique hétéroatome	Polyaniline (PANi)	
	Poly (N-aniline substituée) (R=alkyl, alkyloxy)	
	Poly (phénylènesulfide) (PPS)	
	Poly (diphénylamine)	
Mixte	Poly (phénylène-vinylène) (PPV)	
	Poly (thiénylène-vinylène) (PTV)	

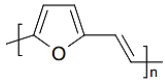
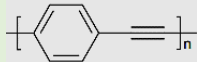
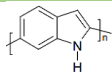
	Poly (furylène-vinylène) (PFV)	
	Poly (phénylène éthynylène) (PPE)	
	Poly (indole)	

Tableau II.1 : Structure des polymères conducteurs dans leur forme non dopée.

❖ **Selon l'état d'oxydation :** Les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de x sont :

- La forme réduite, $x = 1$: Leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- La forme semi-oxydée, $x = 0,5$: Eméraldine base (EB, bleue)
- La forme oxydée, $x = 0$: Pernigraniline base (PB, violette)

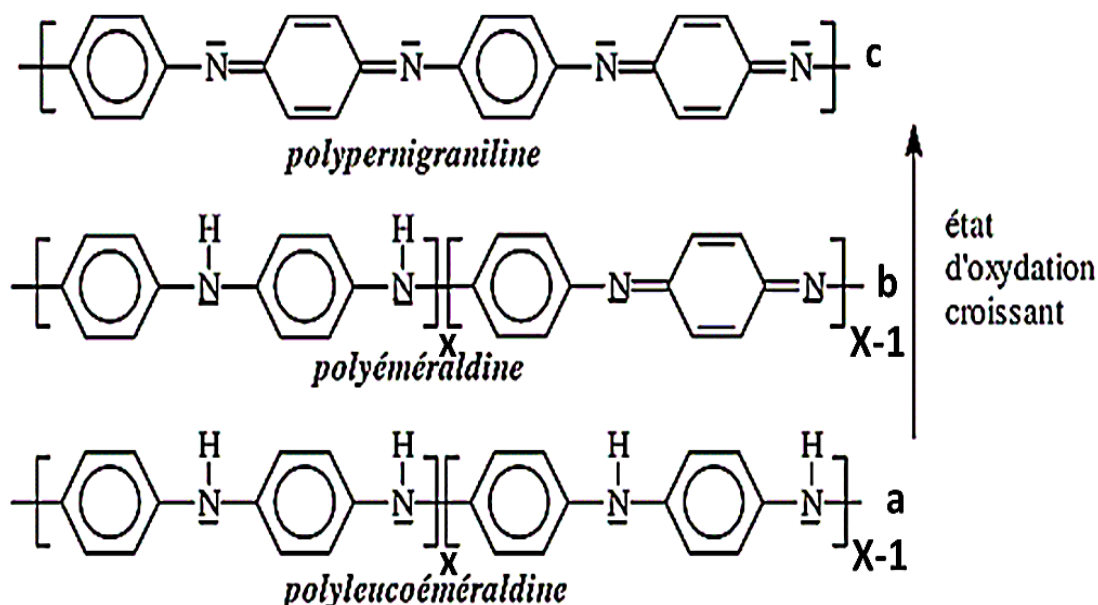


Figure II.2 : Différents états d'oxydation de la polyaniline et leur dénomination.

Le tableau II.2 résume les différentes formes de la polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur. Dans leur forme base, elles ont toutes une conductivité inférieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, ce sont toutes des formes pratiquement isolantes. Toutes ces formes présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes. Cependant, la leucoéméraldine entièrement réduite et la pernigraniline entièrement oxydée sont instables dans l'air aux conditions ambiantes. Ainsi, la leucoéméraldine est un puissant agent

réducteur qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air pour donner l'éméraldine [5,6] et la pernigraniline subit de son côté une dégradation hydrolytique via la scission de chaînes [7,8].

L'éméraldine base poudre de couleur bleu foncé correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline. Celle-ci est stable et peut être stockée pendant longtemps (plusieurs mois) sans modification de sa structure chimique. L'éméraldine base est la forme la plus étudiée de la polyaniline. Contrairement à la forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine base est soluble dans plusieurs solvants.

Degré d'oxydation (x)	Nom de la forme de PANI	Couleur
1	Polyleucoéméraldine base	Transparente
0.5	Polyéméraldine base	Bleue
0	Polypernigraniline base	Violette

Tableau II.2 : Différentes formes de la polyaniline [9].

❖ Selon la morphologie

Des études spectrométriques ont été réalisées sur la polyaniline plast-dopée par des diester d'acides sulfosuccinique semi-cristallins avec de longues chaînes flexibles. Elles ont montré que le désordre dynamique pour la polyaniline dopée concerne les queues aliphatiques des contres-ions et non toute la chaîne polymère [10].

La morphologie granulaire de la polyaniline apparaît lorsqu'elle est préparée dans des acides forts alors que la morphologie nano-tubulaire est observée lorsqu'elle est préparée dans les acides faibles comme l'acide acétique ou les acides carboxyliques [11]. Il a aussi été rapporté qu'un dopage complet de la polyaniline n'est possible que si l'oxydation se fait dans un milieu aqueux ou dans des acides faibles.

La synthèse peut donner des produits ayant une variété de propriétés et différentes morphologies supramoléculaires. Ces morphologies peuvent être obtenues sous forme de précipités au cours de l'oxydation, sous forme de dispersions colloïdales, ou des films sur une variété de supports.

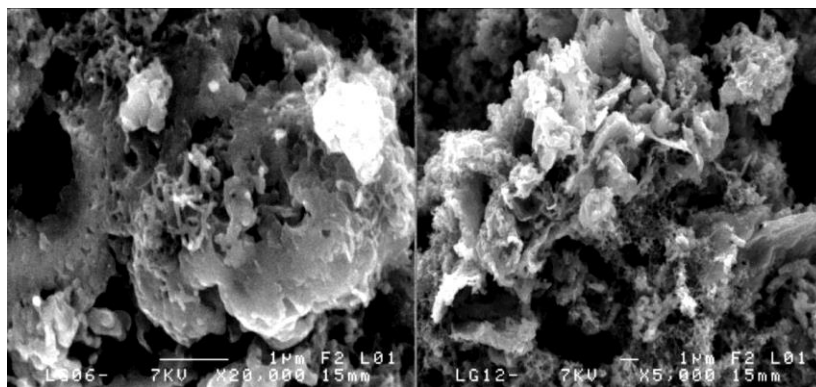


Figure II.3 : Image obtenues par microscopie à balayage de la polyaniline.

II.3 Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère, l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique. Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline qu'on peut citer comme suit :

- La polymérisation par émulsion inverse [12].
- La polymérisation auto-catalytique [13].
- La polymérisation enzymatique [14].
- La polymérisation photochimique [15].

II.3.1 Synthèse chimique :

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques [16]. La polyaniline peut être alors, obtenue par mélange des monomères de l'aniline avec un agent oxydant fort en milieu acide [17]. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.L⁻¹ avec un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium {(NH₄)₂S₂O₈}/aniline) inférieur ou égal à 1,15 et un temps de polymérisation d'une à deux heures [16]. L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres :

i) La température de polymérisation :

- ▲ Basse température (<-30°C) [18, 19,20], température atteinte par addition de sels tels que LiCl et CaF₂, la masse molaire de la polyaniline est élevée (> 400 000 g.mol⁻¹) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.

- ▲ Entre 0 et 5°C [21] (domaine de températures largement utilisé), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol⁻¹.
- ▲ Température ambiante [22,23], la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.

ii) La nature de l'acide :

Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère, l'aniline, dans l'eau et de limiter les réactions secondaires [24]. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation [25], la morphologie [25], les propriétés physicochimiques [24] et la masse molaire [24]. Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (**HCl**) et l'acide sulfurique (**H₂SO₄**).

iii) La nature de l'oxydant :

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium APS {(NH₄)₂ S₂O₈}, l'iodate de potassium (**KIO₃**), le permanganate de potassium (**KMnO₄**), le chromate de potassium (**K₂CrO₄**), le bromate de potassium (**KBrO₃**), le trioxochlorate de potassium (**KClO₃**), le trichlorure de fer (**FeCl₃**) ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline.

Par exemple, l'utilisation de FeCl₃ [26] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

Oxydant	E (V _{SCE})
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1.94
H ₂ O ₂	1.78
Ce(SO ₄) ₂	1.72
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.23

Tableau II.3 : Oxydants généralement utilisés et leurs potentiels d'oxydation.

iv) La nature du solvant :

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou de l'éthanol (0,2 - 0,6 (v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [27].

v) Rapport molaire monomère /oxydant :

Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire du monomère/oxydant ($n_{aniline}/n_{oxydant}$). Ce problème a été étudié par Guan, et al [28]. Étant donné, que différents oxydants sont capables d'accepter un nombre différent d'électrons, ces auteurs ont proposé un coefficient k . Ce coefficient, doit être $\gg 1$ (un grand excès d'aniline), quand un polymère de bonne qualité est exigé.

$$k = \frac{2.5 \cdot n_{aniline}}{E \cdot n_{oxydant}} \quad (\text{II.1})$$

Où E est le nombre d'électrons acceptés par une molécule d'oxydant lors du passage de l'aniline à l'éméraldine.

II.3.2 La synthèse par voie électrochimique

Les premiers travaux traitant de l'électro-polymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [29]. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

L'aniline est soluble dans l'eau seulement dans des conditions acide. La nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi que sa vitesse de polymérisation. On obtient une polyaniline ayant une structure spongieuse poreuse avec des oxyacides et une morphologie de « spaghettis » longitudinale avec l'acide chlorhydrique [30].

II.4 Propriétés de la polyaniline

Comme cela a déjà été dit, la polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons n sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On peut décrire la bande de conduction comme étant

comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. Il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés de la PANI [31].

II.5 Les mécanismes de dopage de la polyaniline

Pour rendre le polymère conducteur, il est nécessaire de le doper. Le dopage implique le déficit (oxydation) ou l'ajout (réduction) d'électrons au système π délocalisé du squelette polymère. Pour des raisons d'électroneutralité, des contre-ions (appelés dopants) sont insérés dans la matrice polymère. Dans le cas d'un dopage p (par oxydation, plus fréquent que le dopage n), on observe majoritairement une entrée d'anions dans le polymère, d'où la formation d'un sel polymère. La polyaniline tient une place à part en ce qui concerne le mécanisme du dopage [32, 33,34]. En effet, nous allons voir que son état conducteur est accessible soit par oxydation, soit par protonation (Fig. II.4).

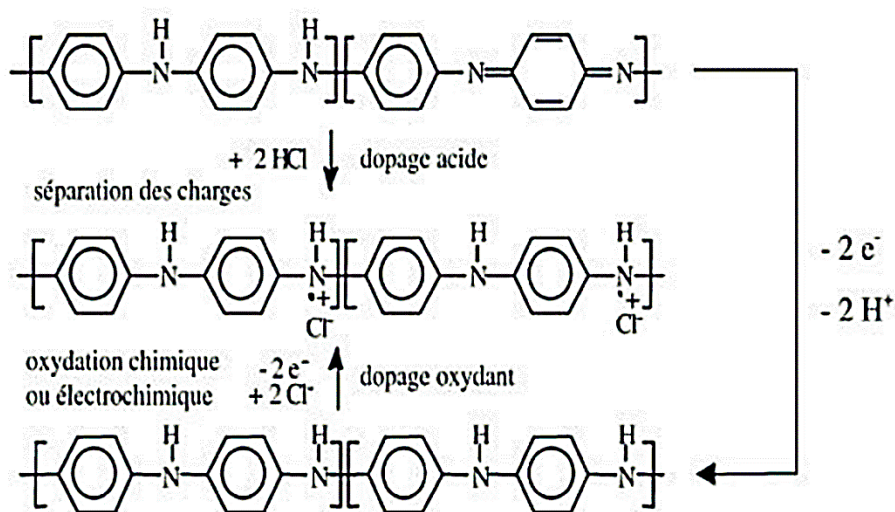


Figure II.4 : Mécanismes de dopage de la polyaniline : la forme conductrice est la polyéméraldine protonée (au centre), qui peut être obtenue soit par oxydation de la polyleucoéméraldine (en bas), soit par protonation de la polyéméraldine (en haut).

II.5.1 Le dopage oxydant

Il existe peu de travaux qui ont étudié le mécanisme de dopage de la polyaniline à l'iode, souvent contradictoires dans les résultats expérimentaux et leur interprétation. Z.X. Rong et K.T. Man ont étudié le dopage avec I_2 dans une solution d'éthanol de l'éméraldine et de la leucoéméraldine dans leurs formes base. Ils ont proposé deux mécanismes différents [35], une

prenante place sur l'azote des fonctions imine (cycle quinoïde) dans le cas de l'éméraldine (**Fig. II.5 a**) et l'autre sur l'azote des fonctions amine (cycle benzénique) pour la leucoéméraldine [**36**] (**Fig. II.5 b**). Dans les deux cas, les contre-ions formés sont attribués à I_3^- et I_5^- et une augmentation de la conductivité de 8 à 11 ordres de grandeur est observée pour l'éméraldine et la leucoéméraldine, respectivement.

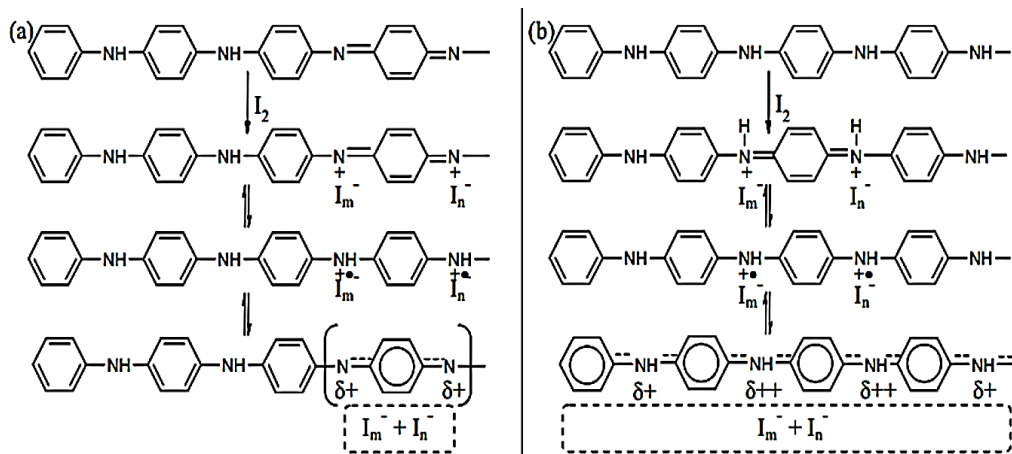


Figure II.5 : Mécanisme de dopage avec I_2 (a) sur l'éméraldine base et (b) sur la leucoéméraldine base [35,36].

Récemment, J. Stejskal [**37**] a étudié la réaction de l'éméraldine base avec l'iode (I_2) dans un mélange de l'éthanol et l'eau. Le mécanisme de dopage à l'iode correspondrait à une protonation de l'éméraldine base avec **HI** (**Fig. II.6 b**) qui est produit lors de l'oxydation de l'éméraldine base en pernigraniline (**Fig. II.6 a**). Une augmentation de 5 ordres de grandeur de la conductivité est observée et le contre-ion est présumé être I^- même si rien n'exclut I_3^- et I_5^- .

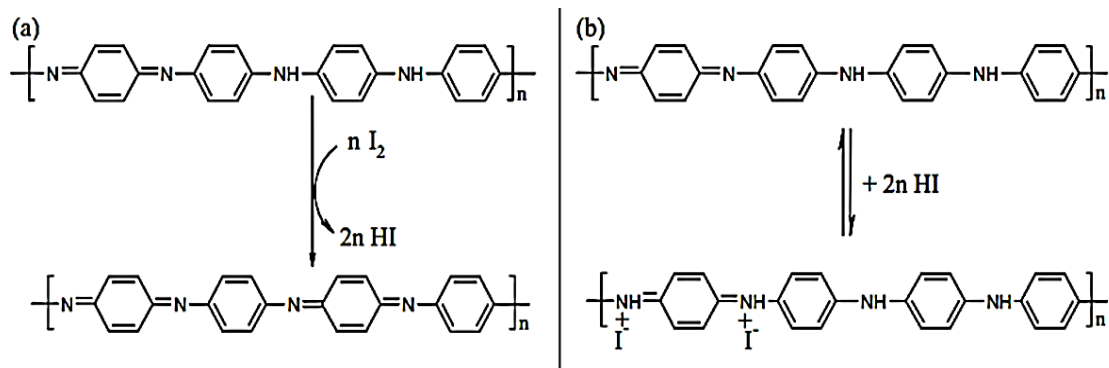


Figure II.6 : Mécanisme de dopage avec I_2 (a) première étape, formation de **HI** par oxydation de l'éméraldine base en pernigraniline et (b) protonation de l'éméraldine base par **HI** [38].

L'équipe de Gizdavic-Nikolaidis [39] a dopé l'éméraldine base en l'exposant à des vapeurs d'iode. Le polymère obtenu a une conductivité supérieure de 5 ordres de grandeur par rapport à sa forme non dopée. Le mécanisme de dopage proposé (Fig. II.7) se rapproche de celui présenté par Stejskal [37], mais les contre-ions sont attribués I_3^- et non à I^- . La première étape correspond à une oxydation par l'iode de quelques cycles benzéniques entraînant la formation de **HI** comme sous-produit de la réaction puis la seconde et dernière étape, est la protonation des cycles quinoïdes entraînant la formation de polarons (cations-radicaux).

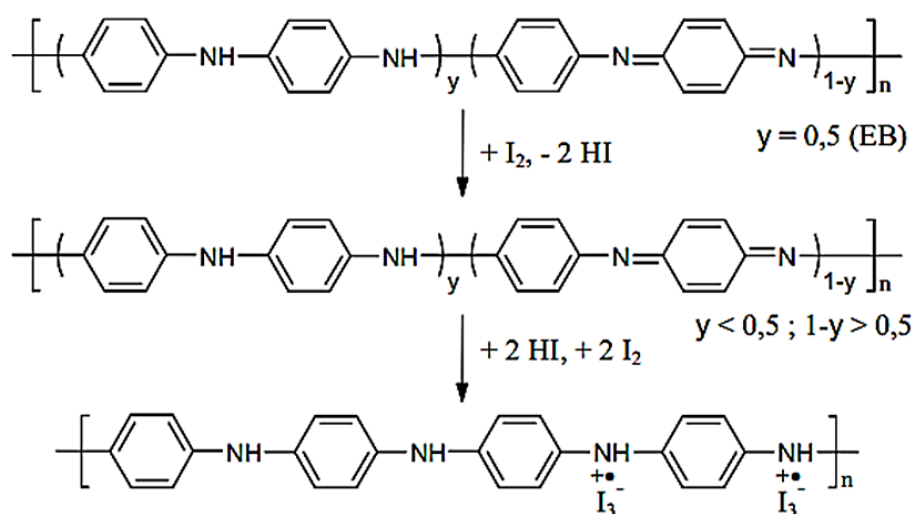


Figure II.7 : Mécanisme de dopage à l'iode de l'éméraldine base. La seconde étape se limite seulement à une petite partie des cycles quinoïdes en fonction de la quantité de **HI** formé [39].

II.5.2 Le dopage acide

Le mécanisme de dopage acide est bien compris contrairement à celui avec l'iode. Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'éméraldine base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (**HCl**) ou encore l'acide sulfurique (**H₂SO₄**), pour obtenir la forme dopée, le sel de polyéméraldine. Lors de la synthèse de la polyaniline, le milieu étant acide, la polymérisation et le dopage se font simultanément. La plupart des auteurs s'accorde sur un dopage via la protonation des imines (cycles quinoïdes), le mécanisme proposé est présenté dans la figure II.8.

D'autres acides tels que l'acide camphorsulfonique CSA ($C_{10}H_{16}O_4S$), l'acide polyacrylique PAA ($(C_3H_4O_2)_n$) ont également été utilisés pour améliorer la solubilité et la stabilité thermique des polymères conducteurs obtenus [40,41].

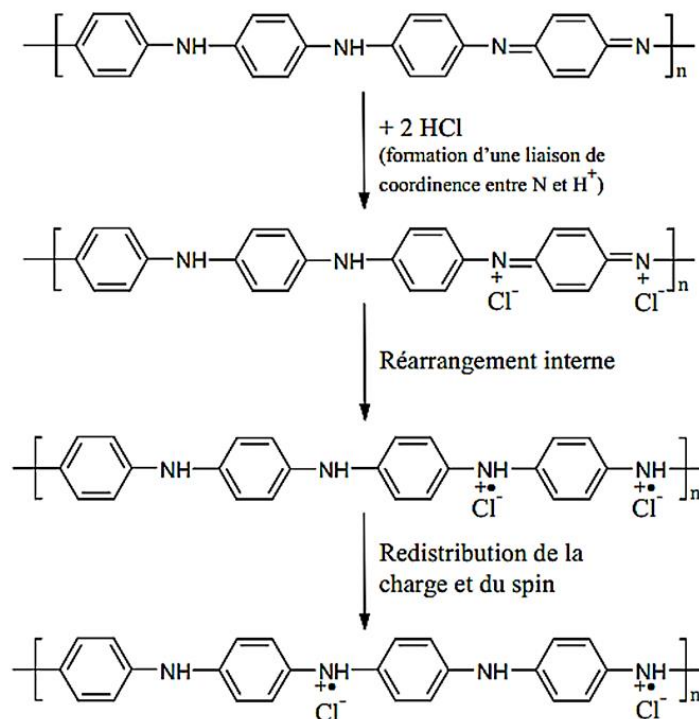


Figure II.8 : Mécanisme de dopage avec l'acide chlorhydrique (HCl).

Les polyanilines substituées [42, 43,44] directement sur leurs cycles aromatiques par des groupements acides tels que l'acide sulfonique ou (HSO₂OH) l'acide phosphonique (**Fig. II.9 a et b**, respectivement) sont des polyanilines capables de s'*auto-doper*. L'« auto-dopage » semble s'opérer immédiatement via la protonation des imines des cycles quinoïdes rendant ainsi le polymère conducteur. Le mécanisme proposé se joint à celui du dopage de l'émeraude base avec un acide fort tel que l'HCl. La conductivité du polymère auto-dopé est moins importante mais sa stabilité est améliorée par rapport aux polymères dopés non substitués.

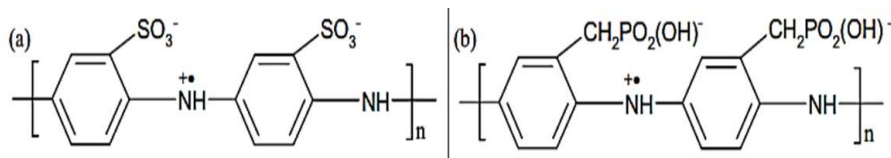


Figure II.9 : Les polyanilines auto-dopées : (a) la polyaniline sulfonée et (b) la polyaniline phosphonée.

II.6 Conductivité électrique des polymères conducteurs et composites

Le dopage variable des polymères conducteurs conduit à des matériaux dont la conductivité peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs (10^{-3} à 10^5 S/m) [38]. Le même type de comportement électrique est observé dans les composites formés d'inclusions conductrices (en polymère ou métal) et d'une matrice isolante. Il a été démontré que les films de polymères conducteurs présentent ce type de structures où des zones (de 10 à 50 nm) très conductrices sont séparées par un milieu moins conducteur [45]. Ce comportement (**Fig. II.10**) a pour origine deux phénomènes physiques : La percolation liée au taux d'inclusions conductrices et conductivité par saut entre les particules conductrices. Le matériau (composite ou polymère conducteur) présente une structure hétérogène, à une échelle du nanomètre dans le polymère conducteur, et à l'échelle du micron dans les composites.

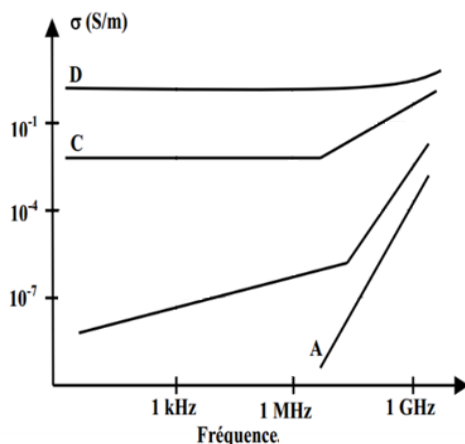


Figure II.10 : Conductivité électrique (σ) de la polyaniline dopée (A : non dopé, B : très faiblement dopé, C : faiblement dopé, D : fortement dopé) [38].

II.7 Les applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [46]. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageuse car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modélisées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication des dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [47,48].

Avec l'ordre élevé de sa conductivité qui peut atteindre et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCI sont aussi de bons candidats pour le blindage

électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [49,50]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [51]. Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10^4 [52].

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes par rapport à d'autres matériaux, mais commencent à percer en ce début de millénaire. On peut citer :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- Les afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- Les textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- L'optique non linéaire : les transistors organiques, les super condensateurs et les Cellules photovoltaïques.
- La protection contre la corrosion [53] (remplaçant des phosphates ou chromates) et les Peinture conductrice.

Bibliographie

- [1] E. Song and J.-W. Choi, "Conducting Polyaniline Nanowire and its applications in Chemiresistive sensing," *Nanomaterials*, vol. 3, no. 3, pp. 498–523, Aug. 2013.
- [2] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein, "Polyaniline: A new concept in conducting polymers," *Synthetic Metals*, vol. 18, no. 1-3, pp. 285–290, Feb. 1987.
- [3] A. G. MacDiarmid, "'Synthetic Metals': A novel role for organic polymers (Nobel lecture)," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. 14, pp. 2581–2590, Jul. 2001.
- [4] N. Casado, G. Hernández, H. Sardon, and D. Mecerreyes, "Current trends in redox polymers for energy and medicine," *Progress in Polymer Science*, vol. 52, pp. 107–135, Jan. 2016.
- [5] A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Polyaniline: Doping, structure and derivatives," *Synthetic Metals*, vol. 29, no. 1, pp. 141–150, Mar. 1989.
- [6] A. Wu, E. C. Venancio, and A. G. MacDiarmid, "Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes," *Synthetic Metals*, vol. 157, no. 6-7, pp. 303–310, Apr. 2007.
- [7] J. Yano and S. Yamasaki, "Three-color electrochromism of an aramid film containing polyaniline and poly(o -phenylenediamine)," *Synthetic Metals*, vol. 102, no. 1-3, p. 1157, Jun. 1999.
- [8] T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, "Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 177, no. 1-2, pp. 293–297, Oct. 1984.
- [9] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard, "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," *Analytica Chimica Acta*, vol. 475, no. 1-2, pp. 1–15, Jan. 2003.
- [10] J. Laska, D. Djurado, and W. Łużny, "X-ray study of plasticized polyaniline," *European Polymer Journal*, vol. 38, no. 5, pp. 947–951, May 2002.
- [11] A. J. Milton and A. P. Monkman, "A comparative study of polyaniline films using thermal analyses and IR spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 26, no. 9, pp. 1468–1474, Sep. 1993.

- [12] P. S. Rao, S. Subrahmanya, and D. N. Sathyanarayana, "Inverse emulsion polymerization: A new route for the synthesis of conducting polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 128, no. 3, pp. 311–316, May 2002.
- [13] C. Liao and M. Gu, "Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline," *Thin Solid Films*, vol. 408, no. 1-2, pp. 37–42, Apr. 2002.
- [14] Xu, P., Singh, A., & Kaplan, D. L. (2006). Enzymatic catalysis in the synthesis of polyanilines and derivatives of polyanilines. In *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers* (pp. 69-94). Springer Berlin Heidelberg.
- [15] Y. Kim, S. Fukai, and N. Kobayashi, "Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application," *Synthetic Metals*, vol. 119, no. 1-3, pp. 337–338, Mar. 2001..
- [16] A. A. Syed and M. K. Dinesan, "Review: Polyaniline—A novel polymeric material," *Talanta*, vol. 38, no. 8, pp. 815–837, Aug. 1991.
- [17] D. Li, J. Huang, and R. B. Kaner, "Polyaniline Nanofibers: A unique polymer Nanostructure for versatile applications," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 1, pp. 135–145, Jan. 2009.
- [18] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Prokeš, M. Helmstedt, and P. Holler, "The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 96, no. 1, pp. 55–61, Jul. 1998.
- [19] P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, and A. M. Kenwright, "Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline," *Polymer*, vol. 37, no. 15, pp. 3411–3417, Jul. 1996.
- [20] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, and D. Djurado, "Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures," *Synthetic Metals*, vol. 95, no. 1, pp. 29–45, May 1998.
- [21] Alcácer, Luis, ed. *Conducting Polymers*. D. Reidel, 1987.
- [22] P. N. Adams, D. C. Apperley, and A. P. Monkman, "A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state ¹⁵N n.m.r. Spectroscopy," *Polymer*, vol. 34, no. 2, pp. 328–332, Jan. 1993.

- [23] A. M. Kenwright, W. J. Feast, P. Adams, A. J. Milton, A. P. Monkman, and B. J. Say, "Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline," *Polymer*, vol. 33, no. 20, pp. 4292–4298, Jan. 1992.
- [24] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, and P. Smith, "Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline," *Polymer*, vol. 30, no. 12, pp. 2305–2311, Dec. 1989.
- [25] G. M. Morales, M. C. Miras, and C. Barbero, "Anion effects on aniline polymerisation," *Synthetic Metals*, vol. 101, no. 1-3, p. 686, May 1999.
- [26] A. Yasuda and T. Shimidzu, "Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl₃," *Synthetic Metals*, vol. 61, no. 3, pp. 239–245, Dec. 1993.
- [27] Y. Geng, J. Li, Z. Sun, X. Jing, and F. Wang, "Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents," *Synthetic Metals*, vol. 96, no. 1, pp. 1–6, Jul. 1998.
- [28] F. GUAN, "Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry," *Applied Surface Science*, vol. 230, no. 1-4, pp. 131–137, May 2004.
- [29] D. M. Mohilner, R. N. Adams, and W. J. Argersinger, "Investigation of the Kinetics and mechanism of the Anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 84, no. 19, pp. 3618–3622, Oct. 1962.
- [30] L. J. Duić, Z. Mandić, and F. Kovačiček, "The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 105–111, Jan. 1994.
- [31] B. Wessling, "Polyaniline on the metallic side of the insulator-to-metal transition due to dispersion: The basis for successful nano-technology and industrial applications of organic metals," *Synthetic Metals*, vol. 102, no. 1-3, pp. 1396–1399, Jun. 1999..
- [32] I. Sapurine et al. *Polymer International*, vol. 64, pp. 452-465. 2015.
- [33] Ricciardella, F., Alfano, B., Loffredo, F., Villani, F., Polichetti, T., Miglietta, M. L., ... & Di Francia, G. (2015, February). Inkjet printed graphene-based chemi-resistors for gas detection in environmental conditions. In *AISEM Annual Conference, 2015 XVIII* (pp. 1-4). IEEE.

- [34] Saini, P., & Choudhary, V. (2015). Structural, spectral and thermal properties of bulky organic sulfonic acids doped polyanilines and antistatic performance of its melt blend. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 53(5), 320-327.
- [35] ZengXing-Rong and KoTze-Man, "Structure—conductivity relationships of iodine-doped polyaniline," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 35, no. 13, pp. 1993–2001, Sep. 1997.
- [36] Zeng, Xing-Rong, and Tze-Man Ko. "Structures and properties of chemically reduced polyanilines." *Polymer* 39.5, pp.1187-1195. 1998.
- [37] J. Stejskal, M. Trchová, N. V. Blinova, E. N. Konyushenko, S. Reynaud, and J. Prokeš, "The reaction of polyaniline with iodine," *Polymer*, vol. 49, no. 1, pp. 180–185, Jan. 2008.
- [38] : J. P. Parneix, GFP, Propriétés électriques des polymères et applications, 9, 365.1994.
- [39] M. Gizdavic-Nikolaidis and G. A. Bowmaker, "Iodine vapour doped polyaniline," *Polymer*, vol. 49, no. 13-14, pp. 3070–3075, Jun. 2008.
- [40] H. Hu, J. M. Saniger, and J. G. Bañuelos, "Thin films of polyaniline–polyacrylic acid composite by chemical bath deposition," *Thin Solid Films*, vol. 347, no. 1-2, pp. 241–247, Jun. 1999.
- [41] S. Koul, S. K. Dhawan, and R. Chandra, "Compensated sulphonated polyaniline — correlation of processibility and crystalline structure," *Synthetic Metals*, vol. 124, no. 2-3, pp. 295–299, Oct. 2001.
- [42] G. G. Wallace and L. A. P. Kane-Maguire, "Manipulating and monitoring Biomolecular interactions with conducting Electroactive polymers," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 13-14, pp. 953–960, Jul. 2002.
- [43] S.-A. Chen and G.-W. Hwang, "Structure characterization of self-acid-doped Sulfonic acid ring-substituted Polyaniline in its aqueous solutions and as solid film," *Macromolecules*, vol. 29, no. 11, pp. 3950–3955, Jan. 1996.
- [44] A. Malinauskas, "Self-doped polyanilines," *Journal of Power Sources*, vol. 126, no. 1-2, pp. 214–220, Feb. 2004..
- [45] P. J. Phillips, "Polymer crystals," *Reports on Progress in Physics*, vol. 53, no. 5, pp. 549–604, May 1990.

- [46] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, no. 8, pp. 783–810, Aug. 2009.
- [47] M. Halik *et al.*, "Relationship between molecular structure and electrical performance of Oligothiophene organic thin film transistors," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 11, pp. 917–922, Jun. 2003.
- [48] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo, "Organic thin-film transistors: A review of recent advances," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 45, no. 1, pp. 11–27, Jan. 2001.
- [49] J. Joo and A. J. Epstein, "Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 18, pp. 2278–2280, Oct. 1994.
- [50] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araújo, R. Faez, M. C. Rezende, and M.-A. De Paoli, "Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber," *Synthetic Metals*, vol. 156, no. 18–20, pp. 1249–1255, Nov. 2006.
- [51] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, and W. Chen, "Polyaniline/TiO₂ solar cells," *Synthetic Metals*, vol. 156, no. 9–10, pp. 721–723, May 2006.
- [52] B. Wessling, "Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)," *Synthetic Metals*, vol. 93, no. 2, pp. 143–154, Mar. 1998.
- [53] K. A. Ibrahim, "Synthesis and characterization of polyaniline and poly (aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy," *Arabian Journal of Chemistry*, Oct. 2013.

Chapitre III :

Techniques et méthodes expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisées pour étudier les propriétés physiques des échantillons de la polyaniline élaborée sous différentes conditions de synthèse.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on décrit les démarches expérimentales suivies lors de la synthèse des échantillons. Nous avons opté pour la température de la synthèse et le dopage oxydant sous pH acide.

Partie I : Méthodes de caractérisation

Dans cette partie nous présentons une série de techniques de caractérisation telles que la spectroscopie d'absorption UV-visible, la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la mesure de la conductivité électrique en polarisation alternative.

III.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [1]. Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet-visible :

- Le visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- Le proche-UV : 400 nm - 200 nm
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.



Figure III.1 : Spectromètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).

Les spectres UV-visible des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC) au sein du Laboratoire de Génie Physique (figure III.1).

i) Les différents types de transitions

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires (OM) liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n .

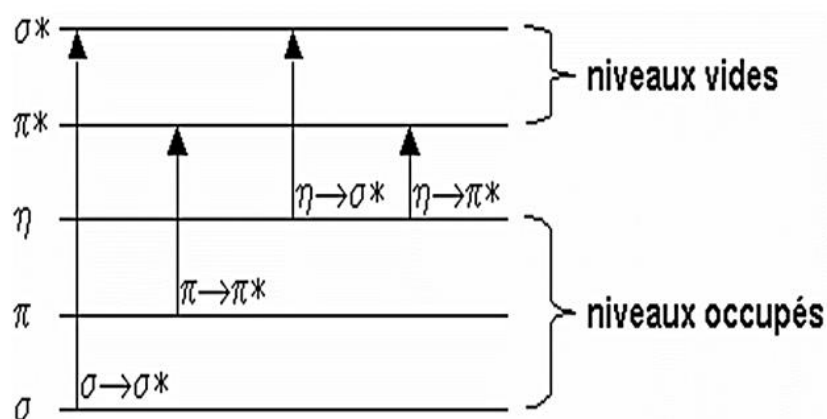


Figure III.2 : L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible.

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$...). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

➤ **Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$**

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une **OM** liante σ vers une **OM** anti-liante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située généralement dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

➤ **Transition $n \rightarrow \pi^*$**

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une **OM** non-liante n à une **OM** anti-liante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.

➤ **Transition $n \rightarrow \sigma^*$**

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl...) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

➤ **Transition $\pi \rightarrow \pi^*$**

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm. Sur le diagramme énergétique suivant sont situées ces transitions les unes par rapport aux autres dans le cas général.

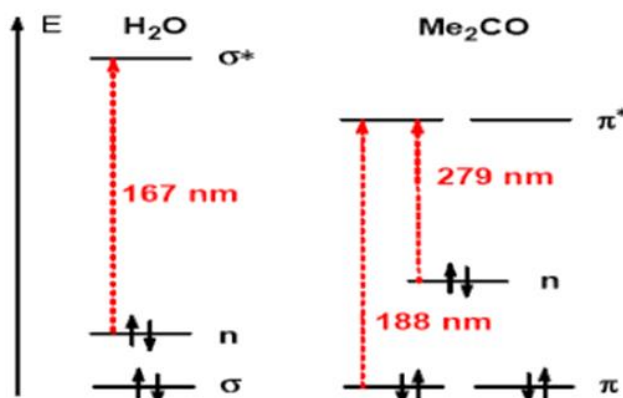


Figure III.3 : Exemple de transitions électroniques faibles $n \rightarrow \pi^$ et $n \rightarrow \sigma^*$.*

ii) Transitions de transfert de charge

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (**D-A**). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge.

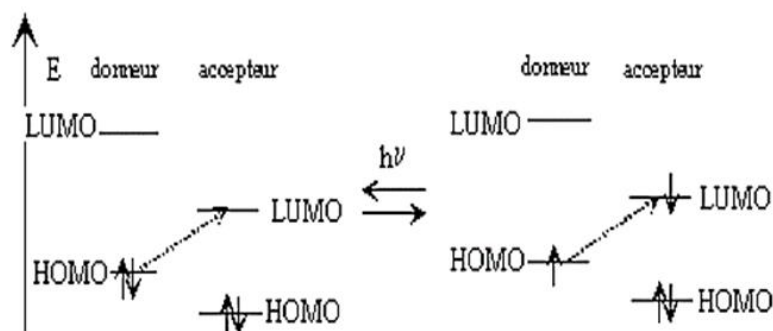


Figure III.4 : Mécanisme de transfert de charge donneur-accepteur.

La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ; la valeur de ϵ pour une telle transition est en général très grande.

III.2 Spectroscopie d'absorption Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie d'infrarouge est une méthode qui permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples.

Le principe de cette spectroscopie est semblable à celui de la spectrophotométrie dans le visible. L'analyse des radiations absorbées permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Dans le visible (mais aussi dans l'UV), les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge (longueur d'onde sont comprise entre **0,8 μm et 100 μm**), les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (dans l'infrarouge proche) mais aussi de rotation (infrarouge lointain : longueur d'onde $> 20 \mu\text{m}$) [2].

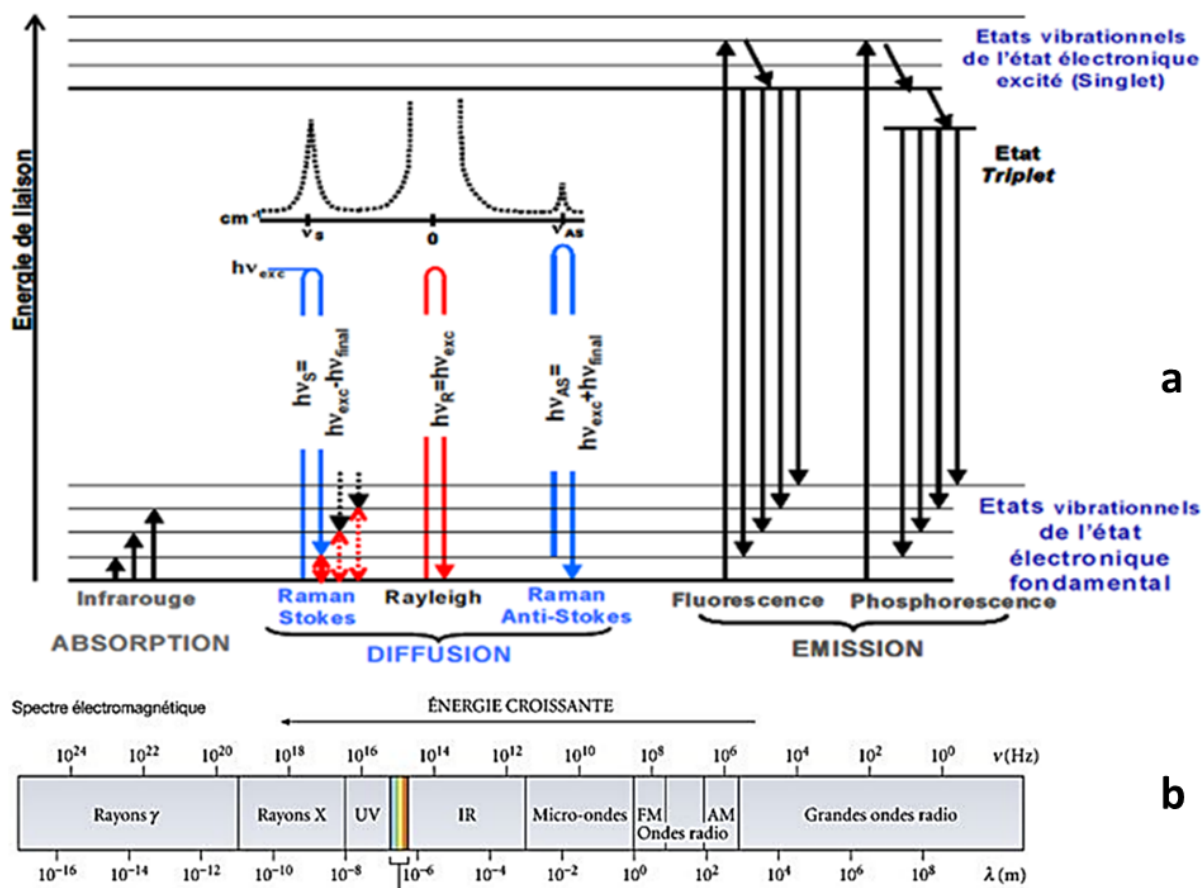


Figure III.5 : (a) Diagramme énergétique des transitions (b) spectre électromagnétique.

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc, l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [3].

La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [4]. Chaque pic (absorption) est donc, caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations : les vibrations d'élongation, généralement

intenses et les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors le plan.

i) Régions typiques d'un spectre IR

Le spectre IR s'étale en général de 600 à 4000 cm^{-1} . Certains spectromètres descendent en dessous des 600 cm^{-1} . On peut compartimenter le spectre IR en trois zones ;

- ▲ De 100 à 600 cm^{-1} , on trouve les bandes caractéristiques des structures éthyléniques ou aromatiques. Cette région inférieure complexe est également connue comme la « région d'empreinte digitale » parce que presque chaque composé organique produit un motif unique dans ce domaine. Par conséquent, l'identité peut souvent être confirmée par comparaison de cette région à un spectre connu [5].
- ▲ De 1000 à 1500 cm^{-1} , on a une partie plus complexe, qualifiée d'empreintes digitales du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H.
- ▲ Enfin, 1500 à 4000 cm^{-1} , on observe les bandes d'allongement des groupements principaux : O-H, N-H, C-H, C=O, C=C.

ii) Appareillage

L'appareil de mesure est un "spectromètre à transformée de Fourier". Il projette sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe en déterminant l'intensité de cette absorption. Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (**Fig. III. 6**) :

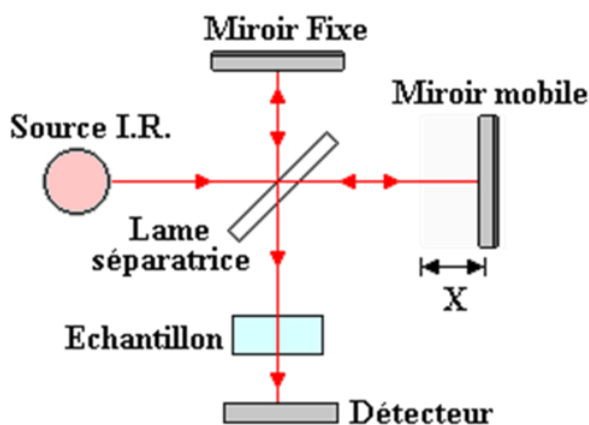


Figure III.6 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

- ▲ Une source lumineuse.
- ▲ Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).
- ▲ Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant de la configuration utilisée (réflexion ou transmission).
- ▲ Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- ▲ Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge FTIR de marque SHIMADZU 8400 (Laboratoire de Génie Physique).



Figure III.7 : Spectromètre infrarouge FTIR SHIMADZU 8400.

III.3. Mesure de la conductivité électrique

Cette méthode consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié dans une gamme de fréquence aussi large que possible. Par l'intermédiaire du courant qui en résulte, on peut déduire l'impédance de l'échantillon [6].

i) Principe

Aux bornes d'un échantillon, on applique une tension alternative sinusoïdale V de Pulsation ω avec $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence, il circule alors un courant d'intensité I . En notation complexe, V et I s'expriment de la manière suivante :

$$\mathbf{V}(\omega) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{III.1})$$

$$\mathbf{I}(\omega) = I_0 \exp[j(\omega t - \phi)] \quad (\text{III.2})$$

V_0 et I_0 sont respectivement les amplitudes de la tension et du courant I ; ϕ est le déphasage du courant électrique par rapport à la tension. L'impédance complexe est définie dans ces conditions par :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0}{I_0 \exp(j\phi)} = \mathbf{Z} \exp(j\phi) \quad (\text{III.3})$$

Dans notre travail, les mesures électriques ont été effectuées, au Laboratoire de la Synthèse et Catalyse, à l'aide d'un dispositif de mesure de marque GW-Instek 821-LCR-Meter (**Fig. III.8**). Afin d'étudier le comportement semi-conducteur des échantillons, nous avons effectué des mesures en fonction de la température à fréquence fixe. Les échantillons étaient préparés sous forme cylindrique (pastilles), avec une épaisseur inférieure à 2 mm.

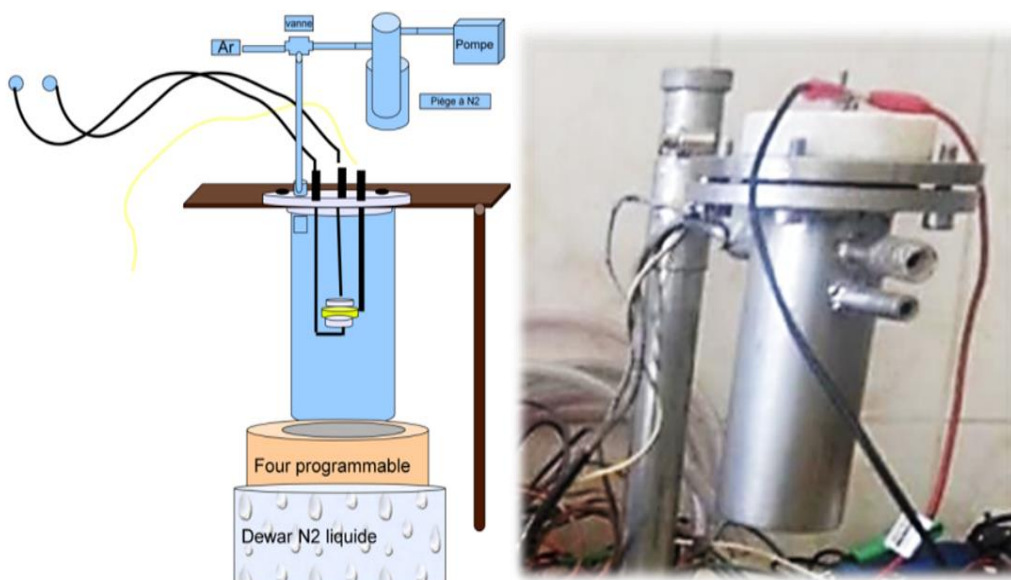


Figure III.8 : Cellule de mesures électrique.

Partie II : Techniques expérimentales

Dans cette partie, on va présenter les différentes étapes et procédures utilisées pendant la synthèse de la polyaniline. Nous signalons que nous travail porte sur l'optimisation de la température de la synthèse et le dopage oxydant de ce dernier. Ensuite, on décrit les étapes permettant le dépôt de la polyaniline sous forme de films minces par la technique dip-coating.

III.4 Les produits utilisés**i) Le monomère :**

Le monomère utilisé pour cette synthèse est l'aniline (Biochem ; 99.5 %). La figure présente la structure de cette molécule.

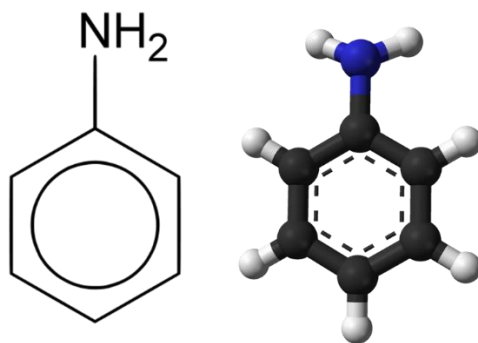


Figure III.9 : la structure chimique de l'aniline.

Cette molécule est connue également sous les noms d'aminobenzène, phénylamine ou benzène amine. Elle correspond à un composé organique aromatique de formule chimique ($C_6H_5NH_2$). L'aniline est un liquide huileux incolore, d'odeur désagréable, et facilement inflammable. Elle peut s'oxyder lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge. Le composé a été distillé avant son utilisation (**Fig. III.10**) dans la synthèse. Elle présente les caractéristiques suivantes :

➤ Propriétés physiques :

Elle est légèrement soluble dans l'eau (3,5% en volume à 50°C ; 6,4% à 90°C) et est miscible dans la plupart des solvants organiques.

- Masse Molaire : $M = 93.13$ g/mol
- Densité : 1.022
- Point de fusion : 62 °C

- Température d'ébullition : 184 °C
- Température d'auto inflammation : 540°C



Figure III.10 : Appareil de la distillation sous vide de l'aniline .

➤ **Propriétés chimiques :**

Dans les conditions normales de température et de pression, l'aniline est un produit stable. C'est une base faible qui donne avec les acides minéraux, des sels généralement très solubles dans l'eau.

L'oxydation de l'aniline est possible par un grand nombre de composés : ex : acides persulfurique.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux réagissent avec le groupement amine pour donner des anilides métalliques avec dégagement d'Hydrogène.

ii) Dopant/oxydant

Les acides inorganiques qui utilisés comme dopants dans notre synthèse sont, Acide sulfurique (Merck ; 96 %, 1 N) et l'acide chlorhydrique HCl (Aldrich ; 38% ; 1N). Le persulfate d'ammonium (MERCK ; 98%) est utilisé comme oxydant.

III.5. Synthèse de la polyaniline

i) Protocole opératoire

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide ou aqueux.

Dans un Becher, on prépare une solution de persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8]$ (1.14 g) dans une solution d'acide (sulfurique (H_2SO_4) ou chlorhydrique (HCl)) (50 ml). Pendant ce temps, on réalise le montage réactionnel (**Fig. III.11**), on verse le contenu du Becher précédent dans l'ampoule. Dans le ballon, on fait dissoudre 1.86 ml d'aniline dans 50 ml d'acide (sulfurique H_2SO_4 , chlorhydrique HCl). Puis, on refroidit le ballon jusqu'à atteindre la température de synthèse (-5°C , 0°C et 13.5°C). Une fois cette température atteinte, on ajoute goutte à goutte la solution oxydante avec l'ampoule à addition tout en maintenant la température constante.



Figure III.11 : Le montage utilisé pour la synthèse.

Lorsque tout le contenu de l'ampoule est déversé, on laisse le tout sous agitation pendant 1 heure avec un rapport molaire oxydant/monomère égale à 0.25, le mélange doit se colorer après 5 à 10 minutes pour passer de l'incolore à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé (**Fig. III.12**).



Figure III.12 : Solution de PANI colloïdale d'un précipité vert foncé.

ii) Purification

Le précipité forme éméraldine est filtré sous vide et lavé à l'eau distillée (**Fig. III.a.13**), jusqu'à ce que l'eau de lavage (le filtrat) soit incolore. Le précipité (vert foncé) est ensuite transféré dans un bicher de méthanol, puis à nouveau filtré sous vide (ceci permet d'enlever les oligomères) avec du méthanol. En fin, le polymère est séché dans une étuve pendant quelques minutes. Nous avons obtenu ainsi, une poudre de couleur bleu-verte foncée (**Fig. III.b.13**).

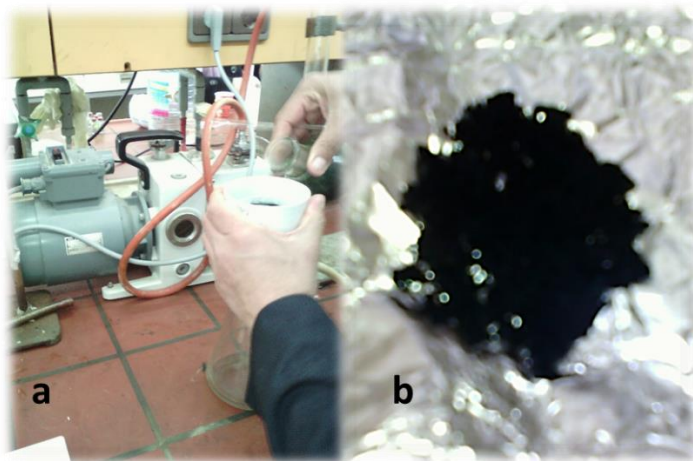


Figure III.13 : a) Filtration de la suspension sous vide ; b) la polyaniline obtenue.

Dans notre travail on a réalisé quatre synthèses dont les paramètres sont donnés dans le tableau ci-dessous : Température de synthèse (0°C, -5.4°C, 13.5°C) et la nature du dopant (H₂SO₄, HCl).

Paramètre/Echantillon	PANI-1	PANI-2	PANI-3	PANI-4
La température	0°C	-5.4°C	13.5°C	0°C
Le milieu acide	Acide sulfurique	Acide sulfurique	Acide sulfurique	Acide chlorhydrique

Tableau III.1 : Paramètre de synthèse des échantillons.

III.6 Réalisation des films de la polyaniline

La réalisation des films de qualité optique s'effectue suivant le protocole ci-dessous, qui contient trois principales étapes :

- La préparation de la solution de trempage et du substrat sur lequel la couche va être déposée.
- Le dépôt de la couche "dip-coating".
- La densification du matériau par traitement thermique.

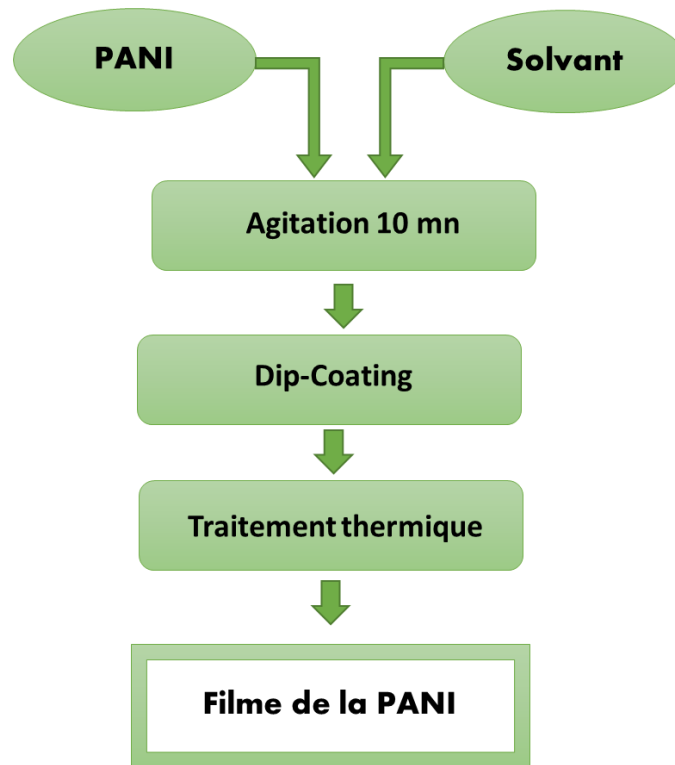


Figure III.14 : Processus de la fabrication des films de la polyaniline.

i) Choix et préparation des substrats

Les films polymère peuvent être déposés sur tout type de support. Les choix des substrats ont été faits en fonction des techniques de caractérisation employées. Nous avons utilisé des lames en verre pyrex pour les mesures optiques (spectroscopie UV-visible) et des substrats en silicium monocristallin pour les mesures d'absorption infrarouge.

Avant usage, les substrats sont nettoyés suivant la procédure décrite ci-dessous :

- Bain ultrason + H₂O pendant 10 min
- Bain ultrason + Trichloréthylène pendant 10 min
- Bain ultrason + Acétone pendant 10 min
- Séchage

ii) Préparation des solutions de dépôt

La polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants organiques, mais elle est partiellement soluble dans le Diméthyl sulfoxyde (DMSO). Pour cette raison on a solubilisé

(15 mg) de la PANI dans un mélange d'éthanol, DMSO et le polyéthylène glycol. La solution a été agitée à l'ambiante jusqu'à ce qu'on obtient une solution « homogène à l'œil ».

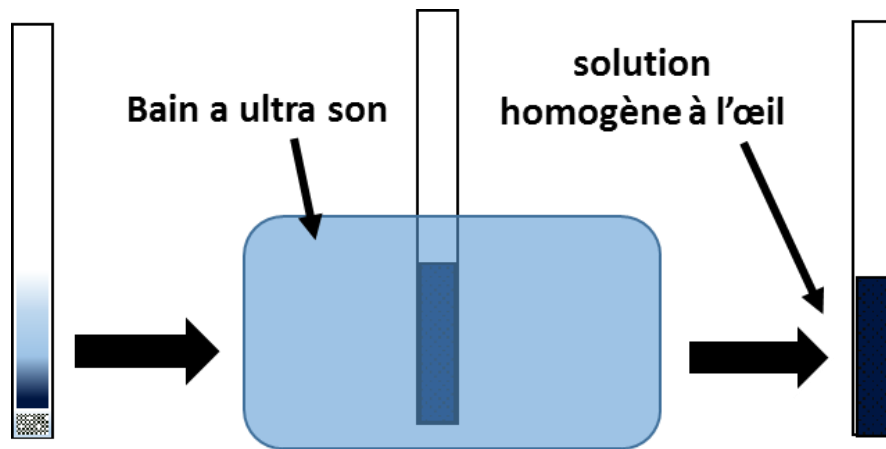


Figure III.15 : Processus de préparation des solutions.

iii) Dépôt des films

Le dépôt des films à partir des solutions a été effectué à l'aide du dispositif trempage-tirage, comme le montre la figure III.16.



Figure III.16 : Dispositif Dip-coating.

Les substrats plongés dans la solution, puis retirés lentement à une vitesse constante de 50 mm/min. Les différentes étapes de la formation d'un film sont illustrées sur la figure III.17.



Figure III.17 : Étapes de la formation du film : (a) et (b) trempage ; (c) Repos 2 min ; (d) tirage (e) échantillons introduits dans l'étuve.

iv) Traitement thermique

Après le dépôt du film, les solvants sont souvent éliminés par un traitement thermique à températures modérées (100°C ou 150°C) pendant une durée bien précisée afin de permettre l'évaporation complète des solvants.

Bibliographie

- [1] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., et CROUCH, S. R. Thermal Methods. Principles of Instrumental Analysis (6th Editio, p. Chapt 31). Thomson Brooks/Cole: Chapt, vol. 31, 2007.
- [2] [Online]. Available: [http://coursde spectroscopie infrarouge»](http://coursde_spectroscopie_infrarouge)
<http://www.univbouira.dz/fr/index.php/cours-a-telecharger/category/666-Dr%20MOUNI%20LotfiChimie.pdf>. Accessed: Feb. 9, 2017
- [3] B. Caglar, B. Afsin, A. Tabak, and E. Eren, "Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement," *Chemical Engineering Journal*, vol. 149, no. 1-3, pp. 242–248, Jul. 2009.
- [4] DALIBART, Michel. *Spectroscopie Dans l'infrarouge*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [5] KEMP, William. *Organic spectroscopy*. *Molecules*, vol. 7, no 1, p. 11, 1991.
- [6]-J.H. Slayers R ecl.Trav.chem 1960.79.1092.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Les échantillons ont été étudiés en utilisant différentes caractérisations : structurale (FTIR), optique (UV-visible) et électrique.

IV.1. Les résultats de la spectroscopie UV-visible

i) Solution à base de la polyaniline

Dans l'objectif de déterminer le gap optique des échantillons, nous avons préparé des solutions en utilisant l'éthanol comme solvant. Cependant, nous avons remarqué que la polyaniline n'est pas suffisamment soluble néanmoins, les dispersions ainsi préparées permettent de faire les mesures optiques dans des cuves en quartz. Les figures **IV.1** et **IV.2** présentent les tracés de Tauc des échantillons.

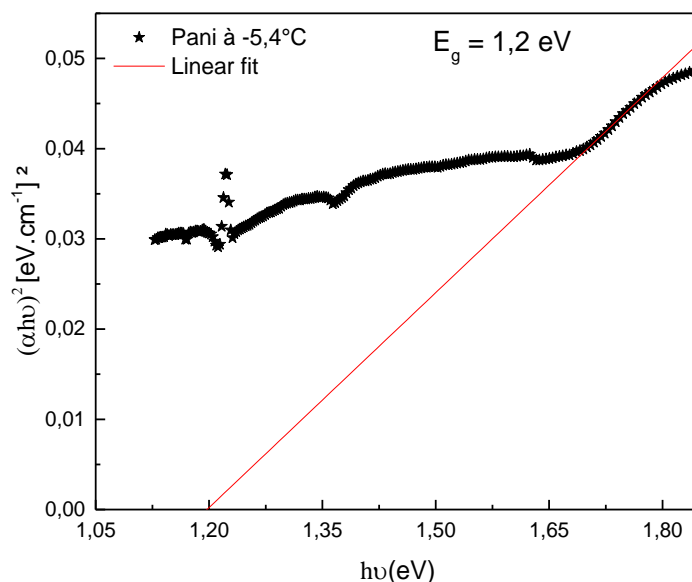


Figure IV.1 : Tracé de Tauc de l'échantillon PANI-2 en dispersion.

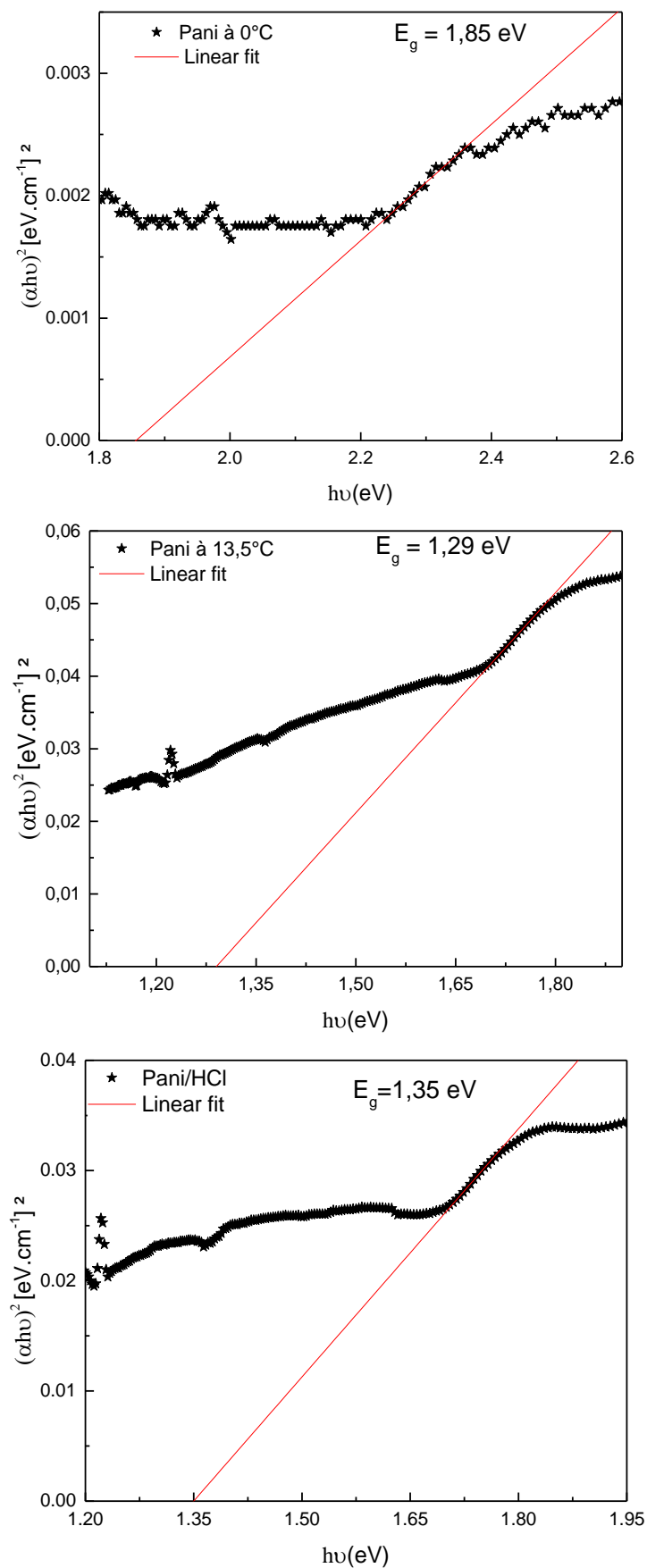


Figure IV.2 : Tracés de T_{auc} de la polyaniline PANI-1, PANI-3 et PANI-4.

Les valeurs des gaps optiques obtenus se rapprochent des valeurs reportées dans la littérature [1].

ii) Films de la polyaniline

Nous avons fait plusieurs essais pour déposer des films de bonne qualité optique et homogènes. Le tableau ci-dessous résume les conditions de synthèse des différents films déposés avec des différentes durées et températures de séchage. La figure IV.3 montre le tracé de Tauc de la polyaniline synthétisée à 13.5 °C déposée en film mince par la technique dip-coating.

Paramètre	Séchage 24 h/100°C	Séchage 15 min/ 150°C
Dépôt	Non pour les 4 échantillons de la polyaniline	Seule la polyaniline (PANI-3) permet d'avoir un dépôt homogène

Tableau IV.1 : Paramètres du traitement thermique des films de la polyaniline.

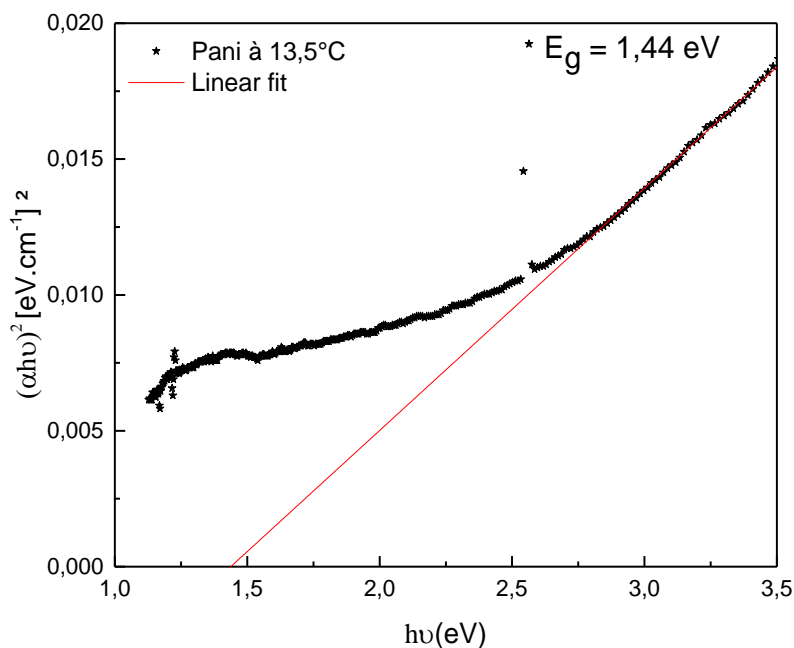


Figure IV.3 : Tracé de Tauc de la polyaniline pour différentes températures de synthèses avec un séchage à 150°C pendant 15 min.

IV.2. Spectroscopie d'absorption FTIR

Les figures IV.4 et IV.5 montrent les spectres FTIR de la polyaniline synthétisée à différentes températures (-5.4°C et 13.5°C).

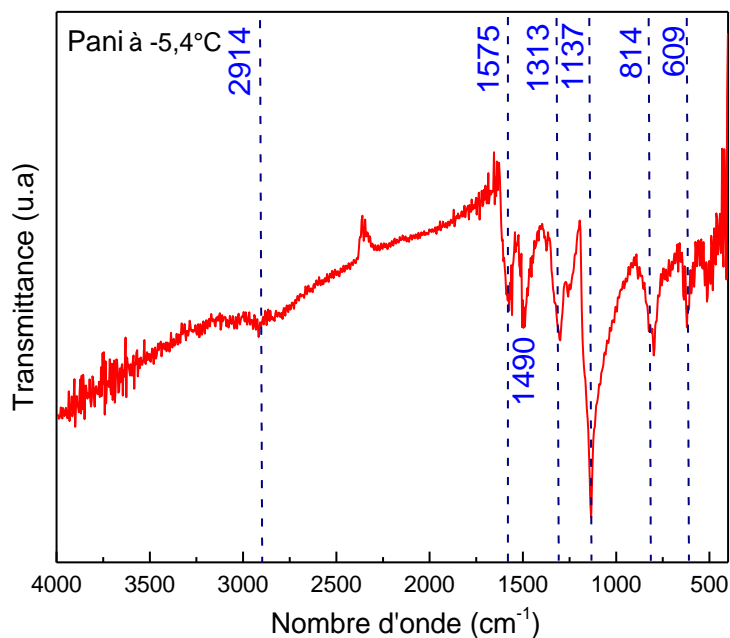


Figure IV.4 : Spectre FTIR de la polyaniline PANI-2.

Dans la figure IV.4, nous retrouvons les bandes caractéristiques de la PANI émeraldine sel reportées dans la littérature [2,3], les deux bandes intenses à 1575 cm⁻¹ et 1490 cm⁻¹ sont associées respectivement aux vibrations des liaisons (C=N) des cycles quinoïdes et (C-N) des cycles benzoïdes [4,5]. La bande située à 1313 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison (C-N) du polymère [6,7]. Celle qui apparaît vers 1137 cm⁻¹ correspond au mode de vibration (B-N⁺ H=Q) formé lors de la protonation de la PANI [8]. Cette bande confirme la protonation de l'émeraldine [6]. Les bandes qui appartiennent à 814 cm⁻¹ et 609 cm⁻¹ correspondent aux déformations hors plan du C-H aromatique.

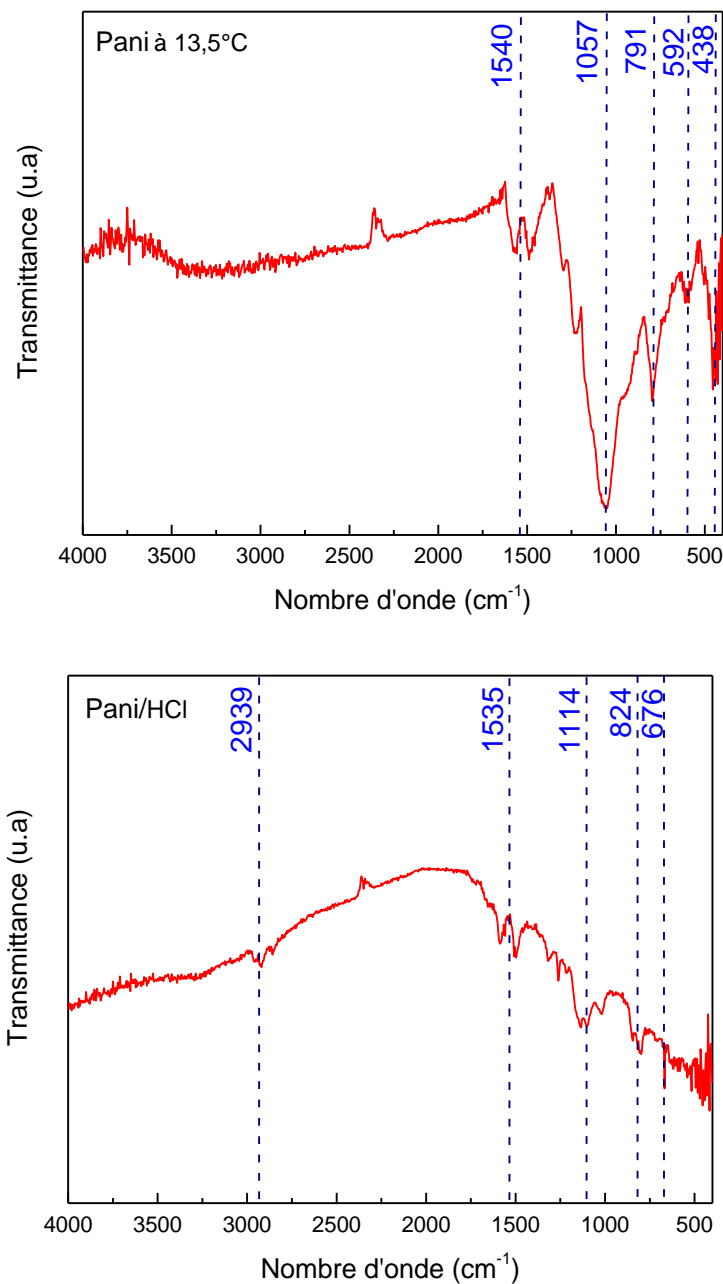


Figure IV.5 : Spectre FTIR de la polyaniline PANI-3 et PANI-4.

Nous remarquons sur la figure **IV.5**, le pic caractéristique de la PANI-3 situé à 1540 cm^{-1} correspond aux cycles benzoides (NH-B-NH). Le pic de vibration C-N est observé à 1057 cm^{-1} et la bande qui est située à 791 correspond à la déformation de la liaison C-H aromatique. Les mêmes bandes caractéristiques sont observées sur le spectre de la polyaniline synthétisée avec l'acide chlorhydrique. L'effet évident du dopant se manifeste par les changements relatifs dans les intensités de ces bandes.

IV.3. Mesure de la conductivité électrique

i) Effet de la température

La figure IV.6 représente la variation de la conductivité en fonction de la température pour l'échantillon PANI -1

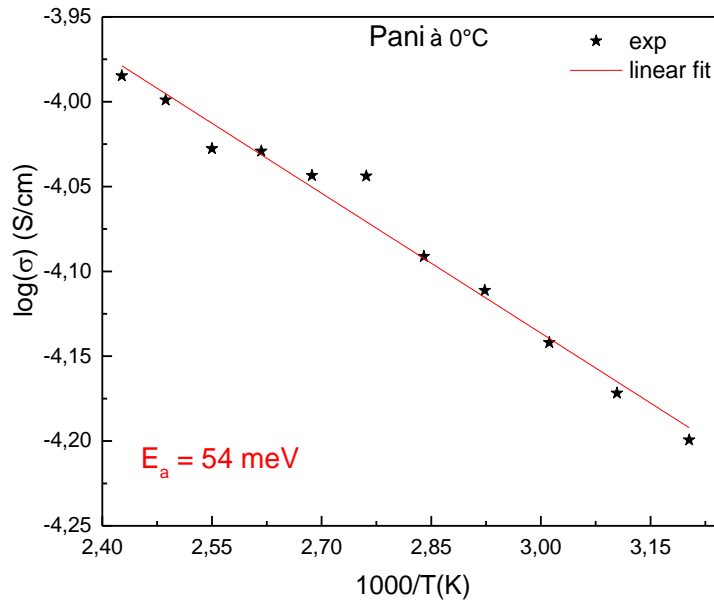


Figure IV.6 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour l'échantillon PANI-1.

Nous remarquons que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température, ce qui typiquement observé dans les matériaux semi-conducteurs. Cette variation suit la loi d'Arrhenius avec une conductivité activée thermiquement selon la formule suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/k_B T} \quad (\text{IV.1})$$

Où E_a est l'énergie d'activation thermique. L'ajustement linéaire donne une énergie d'activation thermique $E_a = 54 \text{ meV}$.

La figure IV.7 montre les résultats de la mesure de la conductivité électrique des échantillons de la polyaniline (PANI-3, PANI-2).

On remarque que l'énergie d'activation varie sensiblement avec la température de la synthèse. De plus, elle est plus faible en comparaison avec celle de la polyaniline synthétisée à 0°C. Ce qui montre que l'excitation thermique des porteurs de charges est favorisée pour ces températures de synthèse.

Cependant, la conductivité présente deux régions d'activation thermique pour l'échantillon PANI-2. On suggère que la conductivité dans la région (I) est due à l'excitation des porteurs de charges dans les chaînes (conduction intra-chaînes). Alors que l'activation dans la 2^{ème} région (II) est due à la conduction inter-chaînes. On note que dans les autres échantillons cette région n'est pas clairement observée en raison de la limite de mesure aux basses températures.

ii) Effet du dopant

Dans le but de déterminer l'effet de dopages sur la conduction électrique. Nous avons analysée la conductivité de polyaniline qui est synthétisée avec l'acide chlorhydrique (HCl). La figure ci-dessous présente la variation de la conductivité électrique de cet échantillon (PANI-4).

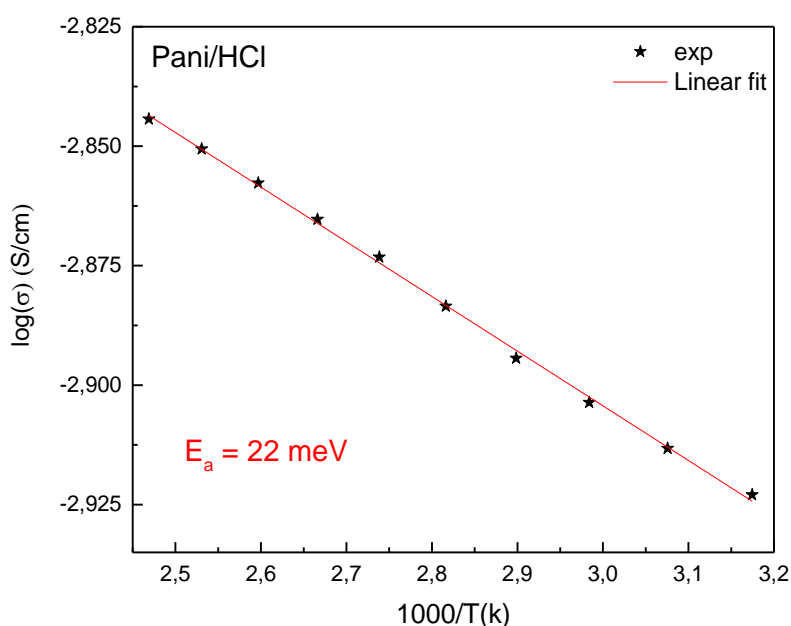


Figure IV.8 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour l'échantillon PANI-4.

On constate que la conduction suit le même comportement semi-conducteur avec une énergie d'activation thermique de 22 meV. Cette énergie reflète l'effet de la protonation des

chaines de la polyaniline. En effet, la polymérisation du monomère est différente si on change le couple dopant/oxydant.

On remarque que l'échantillon PANI-4 présente la meilleure conductivité par rapport aux autres échantillons de la polyaniline synthétisée avec l'acide sulfurique. Cela est dû à une meilleure mobilité électrique dans porteurs de charges dans le matériau telle que :

$$\sigma = \mu.e.p \quad (\text{IV.2})$$

Où μ : la mobilité des trous et p : la densité des porteurs de charge (cm^{-3}). Dans ce cas, l'énergie d'activation que nous avons obtenue correspond à la différence énergétique entre le niveau de Fermi et le haut de la bande de valence.

Bibliographie

- [1] Salaneck, William R., Ingemar Lundström, and Bengt G. Rånby. *Conjugated polymers and related materials: the interconnection of chemical and electronic structure: proceedings of the Eighty-first Nobel Symposium*. Vol. 81. Oxford University Press, USA, 1993.
- [2] M. Cullough, Richard D. The chemistry of conducting polythiophènes. *Advanced Materials*, 1998, vol. 10, no 2, p. 93-116.
- [3] Roncali, Jean. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, no 4, p. 711-738.
- [4] Diaz, A. F. et Kanazawa, K. K. *GP Gardini J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1979, p. 635.
- [5] Moon, Doo-Kyung, Padias, Anne Buyle, Hall JR, et al. Electroactive polymeric materials for battery electrodes: copolymers of pyrrole and pyrrole derivatives with oligo (ethyleneoxy) chains at the 3-position. *Macromolecules*, 1995, vol. 28, no 18, p. 6205-6210.
- [6] Macdiarmid, Alan G., Chiang, Jin-Chih, Halpern, Marc, et al. "Polyaniline": interconversion of metallic and insulating forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985, vol. 121, no 1-4, p. 173-180.
- [7] Moulton, Jeff, Smith, Paul. *Processing Technologies of Oriented, Electrically Conductive Polymers*. *Handbook of Fiber Science and Technology Volume 2: High Technology Fibers*, 1993, vol. 12, p. 275.
- [8] LI, Xin-Gui, Huang, Mei-Rong, LI, Feng, et al. Oxidative copolymerization of 2-pyridylamine and aniline. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, vol. 38, no 24, p. 4407-4418.

Conclusion générale

Le présent travail a permis tout d'abord d'optimiser les paramètres de la synthèse et ensuite, l'élaboration des films de la polyaniline en utilisant la technique Dip-coating. Cette méthode présente par rapport aux autres méthodes, les avantages suivants : bonne homogénéité des surfaces obtenue, facilité de dépôt sur des substrats de différentes formes, contrôle de l'épaisseur des couches et un faible coût de fabrication.

Lors de la préparation des solutions de dépôt, nous avons constaté que les échantillons de la polyaniline synthétisée à la température 13.5°C et la polyaniline synthétisée avec l'acide chlorhydrique, présentent une meilleure solubilité dans le DMSO que les autres. Probablement, ceci est dû à des chaînes polymériques plus courtes susceptibles d'être dispersées dans le solvant.

Les échantillons ont été analysés par plusieurs techniques de caractérisation : structurale, optiques et électriques.

L'analyse par la spectroscopie FTIR a montré l'apparition de nouvelles bandes, caractérisant la présence de vibration (B-N⁺ H=Q) formé lors de la protonation de la PANI par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

Les spectres infrarouges obtenus pour différents paramètres de synthèse présentent les bandes caractéristiques de la PANI émeraldine, notamment les deux bandes intenses à 1575 cm⁻¹ et 1490 cm⁻¹ associées respectivement aux vibrations des liaisons (C=N) des cycles quinoïdes et (C-N) des cycles benzoïdes. La bande située à 1313 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison (C-N).

Les mesures de la spectroscopie UV-visible ont permis de déterminer le gap optique des échantillons sous forme de dispersions (solutions) et films minces. Les valeurs que nous avons obtenues se rapprochent de celles reportées dans la littérature.

La polyaniline synthétisée à la température -5.4°C (PANI-2) présente le gap optique le plus petit par rapport aux autres échantillons. Cette largeur de bande interdite permet au matériau d'absorber la partie majeure du spectre solaire, ce qui implique qu'il fait un bon candidat pour l'application en photovoltaïque.

Les mesures de la conductivité électrique ont montré que la conduction dans le matériau suit un comportement semi-conducteur avec un mécanisme thermiquement activé. Les valeurs des énergies d'activation varient sensiblement avec les conditions de la synthèse.

ملخص:

في هذا العمل حضرنا البولي انيلين، بالاكسدة الكيميائية بداية من الانيلين. إرتكزت الدراسة على تغيير درجة حرارة البلمرة (13.5 ، 0 و-5.4 درجة مئوية) و الحمض المحفز المستعمل (الحمض الكبريتي/ حمض كلور الماء) . لدراسة خصائص هذا البوليمر، استعملنا مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وقياس الناقلية الكهربائية.

أطياف الأشعة تحت الحمراء التي تم الحصول عليها بينت وجود الوظائف الأساسية المميزة لمركب الايميرالدين مع ظهور وظائف جديدة (B-N⁺ H=Q) ناتجة عن اكتساب البولي انيلين للبروتونات من الاحماض المنشطة خلال عملية البلمرة.

قيم السماحية الضوئية (gap) المتحصل عليها خلال القياسات تتوافق مع قيم النتائج المرجعية. البولي انيلين ذو درجة حرارة 5.4-مئوية خلال البلمرة يمتلك سماحية ضوئية صغيرة بالنسبة لباقي العينات. بالنسبة لنتائج فحوصات الناقلية الكهربائية وجدنا أن الناقلية في هذا البوليمر تسلك سلوك شبه ناقل مع آلية تفعيل حراري حيث أن قيم طاقات التفعيل تتغير بتغير شروط البلمرة.

الكلمات المفتاحية:

بولي انيلين، درجة حرارة البلمرة، الحمض المحفز، السماحية الضوئية، الناقلية الكهربائية.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons élaboré la polyaniline (PANI) par oxydation chimique, à partir de l'aniline. Nous avons opté pour la température de synthèse (-5.4 °C ; 0 °C et 13.5°C) et l'effet du dopage acide (l'acide sulfurique / l'acide chlorhydrique). La caractérisation des échantillons a été réalisée en utilisant la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR, la spectrophotométrie UV-visible et par la mesure de la conductivité électrique.

Les spectres infrarouges obtenus pour différents paramètres de synthèse présentent les bandes caractéristiques de la PANI émeraldine avec l'apparition de nouvelles bandes, caractérisant la présence de vibration (B-N⁺ H=Q) formé lors de la protonation de la PANI par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

Les valeurs des gaps optiques obtenues se rapprochent de celles reportées dans la littérature. La polyaniline synthétisée à la température -5.4°C présente le gap optique le plus petit par rapport aux autres échantillons. Les mesures de la conductivité électrique ont montré que la conduction dans le matériau suit un comportement semi-conducteur avec un mécanisme thermiquement activé. Les valeurs des énergies d'activation varient sensiblement avec les conditions de la synthèse.

Mots clés : PANI, température, dopage, gap optique, conductivité électrique.