

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Ferhat ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés, Option : Génie des Polymères

Par

Madame BOURICHE Ouahiba

SYNTHESE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE DU POLY (N-VINYLCARBAZOLE/TiO₂) ET DU COPOLYMERE (N-VINYLCARBAZOLE/ANILINE)/TiO₂ ET CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE, OPTIQUE ET ETUDE DE LEUR COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE.

Soutenu le..../.../2018 devant le Jury composé de :

BOUNEKHEL Mahmoud	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Président
BOUZERAFABrahim	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Directeur de thèse
MAOUCHENaima	M.C.A.	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Examinatrice
HELLATIAbdelhak	M.C.A.	Univ. Bachir El-IBRAHIMI, Bordj Bou- Arréridj	Examinateur
DJELLALI Souad	M.C.A.	Univ. Bachir El-IBRAHIMI, Bordj Bou- Arréridj	Examinatrice
HALLADJA Sabrina	M.C.A.	Univ. 20 Août Skikda	Examinatrice

Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Pr. Brahim BOUZERAFA, pour m'avoir fait confiance, et qui a su, m'apporter les conseils et le soutien nécessaires pour l'aboutissement de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi au Pr. Djafer. BENACHOUR, Directeur de Laboratoire de Préparation et Modification des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur mahmoud BOUNEKHEL pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame Docteure Naïma MAOUCHE de l'université Ferhat ABBAS Sétif-1 et à Madame Docteure Souad DJELALI et, Docteur Abdelhak HELLATI, de, Université El Bachir El Ibrahimî-Bordj Bou Arreridj, et à docteur Sabrina HALLADJA De L'université de 20 Aout- Skikda, pour avoir accepté de juger et l'examinatrice cette thèse.

Je remercie Mme Docteure Naïma MAOUCHE pour m'avoir beaucoup aidé.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement mon mari, Monsieur. Hicham KOUADRI de l'université de Sétif -1, Département de Génie des Procédés. Je voudrais le remercier pour m'avoir apporté toute son énergie et son aide pour la réalisation de ce travail.

Toute ma reconnaissance va également à mes collègues de travail (Leïla HASNIOU et KhadidjaDAIDECHE, ouardaDJAOUTE) aux niveaux des plateaux de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques de Setif-1)

*Evidemment, je remercie ma famille pour leur soutien,
A mes très chers parents*

A mon mari Hicham Kouadri

A mes trois enfants : Anes, Ines et Almas

A mes frères et leurs épouses.

Table Des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
 Chapitre I : Généralités, Définitions et Rappels Bibliographiques	
 I.1. HISTORIQUE SUR LES POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS CONJUGUÉS (POC)	4
I.2.DIFFERENTS TYPES DES POLYMERES CONDUCTEURS.....	4
I.2.1. Polymères conducteurs électroniques.....	4
a) Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	4
b) Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	5
I.3. QUELQUES APPLICATIONS DES POLYMERES CONDUCTEURS.....	5
I.3.1. Applications générales.....	5
I.3.2. Applications dans les piles à combustible	5
I.3.3. Applications dans les batteries rechargeables et les accumulateurs.....	6
I.3.4. Application dans la photoconductivité et dans l'électroluminescence	7
I.3.5. Les électrodes modifiées.....	8
I.3.6. Cellules photovoltaïques.....	8
I.4. IMPORTANCE DES COMPOSES HETEROCYCLIQUES.....	9
I.4.1. Famille des polyanilines (PANIs).....	9
I.4.1.1. Dopage du PANI	10
I.4.1.2.Quelques propriétés de la PANI.....	11
a) Les propriétés électriques	12
b) Les propriétés optoélectroniques	13
c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion	13
I.4.1.3. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline.....	14
I.4.1.3. a. La synthèse par voie chimique	14
I.4.1.3.b.La synthèse par voie électrochimique.....	15

I.4.2. La famille des poly (N-vinylcarbazoles) (PVK).....	16
I.4.2.1. Quelques propriétés de PVK.....	18
a. Propriétés optiques et optoélectroniques.....	18
b. Autrepropriétés du PVK.....	19
I.4.2.2. Les différentes méthodes de synthèse de la poly (N- vinylcarbazole)	21
I.4.2.2.1. La polymérisation classique	21
I.4.2.2.2. La polymérisation électrochimique	22

Chapitre II : Synthèse des polymères semi-conducteurs par voie électrochimique et leur modification par dopage

II. MECANISME DE CONDUCTION DES POLYMERES SEMI-CONDUCTEUR	26
II.1. Structure de bande d'énergie des polymères conducteurs	26
II.2. Dopage des polymères conducteurs	27
II.2.1. Dopage chimique	28
II.2.2. Dopage électrochimique	28
II.3 Méthodes de synthèse des polymères	29
II.3.1 Polymérisation chimique	29
II.3.2 Polymérisation électrochimique.....	29
1- Synthèse de polymère par voie cathodique	29
2- Synthèse du polymère par voie anodique	30
II.3.3 Quelques facteurs influant la polymérisation électrochimique	31
1-La nature des électrodes	31
1.1- L'électrode de travail.....	31
1.2- La contre électrode	31
1.3- L'électrode de référence	31
2-Le milieu électrolytique.....	31
3-Potentiel de formation	32
4-Le choix du mode de synthèse	32
5-Influence du substrat et de sa réactivité.....	32
II.4. COPOLYMERISATION	32
II.5. PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS	33

II.5.1. Propriétés optiques	33
II.5.2. Propriétés électriques	34
II.6. OXYDE DE TITANE	35
II.6.1. Présentation générale.....	35
II.6.2. Structures cristallines du TiO ₂	36
1- Le rutile.....	36
2- L'anatase.....	36
3- La brookite.....	37
II.6.3. Caractéristiques structurales du TiO ₂	37
II.6.4. Propriétés du dioxyde de titane.....	38
1- Propriétés électroniques et optiques	38
2- Propriétés chimiques et électrochimiques.....	39
3- Propriétés photo-induites	39

Chapitre III : Méthodes d'études et Techniques expérimentales

III.1. INTRODUCTION	41
III.2. PRODUITS CHIMIQUES	41
1 Réactifs	41
2. Solvants.....	41
3. Cellule électrochimique	42
III.3. PREPARATION DE VERRE CONDUCTEUR.....	42
III.4. PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE	42
1. Par un film de N-vinylcarbazole	43
2. Par un film composite de (N-vinylcarbazole /TiO ₂).....	43
3. Par un film de l'aniline, ou des matériaux composites (aniline/TiO ₂)	43
4. Par un film de poly (NVK-co-ANI), ou des matériaux composites poly(NVK-co-ANI)/TiO ₂	43
III.5. METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	43
1. Voltampérométrie cyclique	43
a) Appareillage et conditions expérimentales	43
b) Principe de la méthode	43
2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	45

a)	Appareillage et conditions expérimentales.....	45
b)	Principe de la méthode	45
3. Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –visible (UV-vis).....		47
a)	Appareillage et conditions expérimentales.....	47
b)	Principe de la méthode	47
4. Méthode des quatre points		48
a)	Appareillage et conditions expérimentales.....	48
b)	Principe de la méthode	49
5. Microscope électronique à balayage (MEB).....		49
a)	Appareillage et conditions expérimentales.....	49
b)	Principe de la méthode	49
6. Spectroscopie d'émission ou de photoluminescence (PL).....		50
a)	Appareillage et conditions expérimentales.....	50
b)	Principe de la méthode	50
7. Le microscope à force atomique (AFM)		51
a)	Appareillage et conditions expérimentales.....	51
b)	Principe de la méthode	51

Chapitre IV: Résultats et Discussion

IV.1. INTRODUCTION	54
IV.2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROMETRIQUE DU MATERIAU COMPOSITE : PVK+TiO₂.....	54
IV.2.1. Étude voltampérométrique du N-vinylcarbazole sur une électrode de plaque transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).....	54
1. Électropolymérisation du N-vinylcarbazole, NVK, dans l'acétonitrile (CH ₃ CN).....	54
2. Etude de comportement électrochimique du PVK.....	55
3. Effet de la concentration de dioxyde de titane TiO ₂	56
IV.3. ÉTUDE VOLTAMPEROMETRIQUE DE L'ANILINE SUR UNE ELECTRODE DE PLAQUE TRANSPARENTE D'OXYDE D'INDIUM ET D'ETAIN (ITO)	59
1. Électropolymérisation de l'aniline dans un milieu CH ₃ CN.....	59
2. Effet de la concentration en dioxyde de titane TiO ₂	60

IV.4. ÉTUDE VOLTAMPEROMETRIQUE DU POLY (NVK-co-ANI) SUR UNE ELECTRODE DE PLAQUE TRANSPARENTE D'OXYDE D'INDIUM ET D'ETAIN (ITO)	61
1. Electro-polymérisation du copolymère, poly (NVK-co-ANI) dans un milieu CH ₃ CN	61
1.1. Effet de l'addition de l'aniline	61
1.2. Effet de la concentration de dioxyde de titane TiO ₂	62
IV.5. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS)	63
IV.6. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE SURFACE DES FILMS DU PVK, PANI, ET DU POLY (NVK-co-ANI)	66
IV.6.1. Microscopie électronique à balayage	66
1.1. Étude du Film du matériau composite (PVK+TiO ₂)/ITO.....	66
1.2. Étude du Film du matériau composite (PANI+TiO ₂)/ITO.....	68
1.3. Étude du Film du matériau composite poly(NVK-co-ANI+TiO ₂)/ITO	69
IV.6.2. Microscopie à force atomique (AFM)	70
IV.7. PROPRIETES OPTIQUES DU PVK, PANI, POLY (NVK-co-ANI)	73
1. Étude par spectroscopie d'absorption optique.....	73
2. Étude par spectroscopie de photoluminescence stationnaire (PL)	75
IV.8. PROPRIETES ELECTRIQUES TECHNIQUE DES QUATRE POINTS	79
CONCLUSION GENERALE	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	83

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 :	Structure générale de la polyaniline (PANI).	9
Figure I.2 :	Structure chimique des différentes formes de la polyaniline.	10
Figure I.3 :	Formation du sel d'éméraldine lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre.	11
Figure I.4 :	Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base.	12
Figure I.5 :	Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.	13
Figure I.6 :	Structure chimique du PVK.	17
Figure I.7 :	Spectre UV-visible du PVK ($\epsilon=25\mu\text{m}$) et du carbazole.	20
Figure I.8 :	Courbe I en fonction du temps correspondant aux sauts à différents potentiels, b) 1 ^{er} cycle de voltampérométrie, c) 2 ^{ème} au 11 ^{ème} cycle de voltampérométrie, $v= 20\text{mV s}^{-1}$; fil de Pt($S= 0.13\text{cm}^2$) ; NVK (10^{-2} M) ; $\text{LiClO}_4 10^{-1}\text{M}$ dans l'acétonitrile.	24
Figure II.1 :	Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'hexatriène et du polyacétylène.	27
Figure II.2 :	Transitions électroniques dans les polymères semi-conducteurs : a) État non dopé, b) Polaron, c) Bipolaron.	34
Figure II.3 :	Conductivités des polymères semi-conducteurs.	35
Figure II.4 :	Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 (anatase).	40
Figure III.1 :	Cellule électrochimique à trois électrodes.	42
Figure III.2:	L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs.	45
Figure III.3 :	Diagramme d'impédance d'un polymère conducteur et son circuit équivalent.	47
Figure III.4 :	Méthode des quatre points.	49
Figure III.5 :	(a) Schéma du principe d'un microscope à force atomique (AFM). (b) Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.	52
Figure IV. 1:	Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de (NVK) $6 \times 10^{-3}\text{ M}$ dissous dans ($\text{LiClO}_4 0,1\text{ M}/\text{CH}_3\text{CN}$), obtenus à $v = 10\text{ mV/s}$, entre	55

- 0,8 et 1,8 V/ECS, (a): 30 cycles, (b): 1 cycle.

- Figure IV.2:** Voltampérogrammes cycliques correspondants à la solution du Poly (N-vinylcarbazole) dans (LiClO_4 0,1 M/ CH_3CN), obtenu à $v = 10$ mV/s, entre -0,8 et 1,8 V/ECS, (2 cycles). 56
- Figure IV.3 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de (NVK) 6×10^{-3} M dissous dans (LiClO_4 0,1 M/ CH_3CN), obtenus pour différents teneurs de TiO_2 , (a): 0 M, (b): 1×10^{-2} M (c): 3×10^{-2} M (d) 5×10^{-2} M enregistrés sur une électrode d'ITO à $v = 10$ mV/s, entre - 0,8 et 1,8 V/ECS. 57
- Figure IV.4 :** Comparaison des voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de NVK (6×10^{-3} M), obtenus à différents teneurs de TiO_2 58
- Figure IV.5 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'aniline ANI (10^{-1} M) dissous dans (LiClO_4 0,1M / CH_3CN) enregistrés à $v = 10$ mV / s, entre -0,8 et 1,8 V/ECS, (a) : 30 cycles, (b) : 1 cycle. 60
- Figure IV.6 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'aniline ANI (10^{-1} M) dissous dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1M), obtenus pour différents teneurs de TiO_2 , (a) : 0 M, (b) : 1×10^{-2} M(c) : 3×10^{-2} M (d) : 5×10^{-2} M enregistrés à $v = 10$ mV/s, sur une électrode d'ITO. 61
- Figure IV.7 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NVK (6×10^{-3} M)+ANI (10^{-1} M) dissous dans (LiClO_4 0,1 M/ CH_3CN), enregistrées à $v = 10$ mV/s, entre -0,8 and 1,8 V/ECS, (a)- 30 cycles, (b)- Comparaison des voltampérogrammes cycliques correspondants à une solution de NVK (6×10^{-3} M) +ANI (10^{-1} M.) 62
- Figure IV.8 :** Comparaison des voltampérogrammes cycliques correspondants à une solution de NVK (6×10^{-3} M)+ ANI (10^{-1} M)dissous dans (LiClO_4 0,1M/ CH_3CN), obtenus à différents teneurs de TiO_2 , sur une électrode d'ITO à $v = 10$ mV/s. 63
- Figure IV.9 :** Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PVK/ITO, PVK/ TiO_2 /ITO, enregistrés sur une gamme de fréquence 50 kHz et 100 mHz avec une perturbation de 10 mV. 64
- Figure IV.10 :** Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de poly (NVK-co-ANI)/ITO, poly ((NVK-co-ANI)/ TiO_2 /ITO), enregistrés sur une gamme de fréquence 50 kHz et 100 mHz avec une perturbation de 10 mV. 65
- Figure IV.11 :** Micrographies : (a)- PVK/ITO, (b)- PVK+ TiO_2 /ITO(3×10^{-2} M) 67
- Figure IV.12 :** Micrographies du film mince PANI/ITO, (a) : échelle de $10 \mu\text{m}$, (b) : échelle de $1 \mu\text{m}$. 68
- Figure IV.13 :** Micrographies du film mince PANI+ TiO_2 /ITO (10^{-2} M), (c) : échelle de 68

	10 μ m, (d) : échelle de 1 μ m.	
Figure IV.14 :	Micrographies du film mince PANI+TiO ₂ /ITO (5x 10 ⁻² M), (e) : échelle de 10 μ m, (f) : échelle de 1 μ m.	69
Figure IV.15 :	Micrographies du film mince (a)- poly(NVK-co-ANI)/ITO, (b)- poly(NVK-co-ANI/TiO ₂ /ITO)(3x10 ⁻² M).	70
Figure IV.16 :	Images AFM 2D de films électro-déposé sur un substrat d'ITO de : (a) : PVK, (b) : PVK/TiO ₂ (10 ⁻² M), (c) : PVK/TiO ₂ (3x10 ⁻² M), (d) : PVK/TiO ₂ (5x10 ⁻² M), (e) : PANI, (f) : PANI/TiO ₂ (10 ⁻² M), (g) : PANI/TiO ₂ (3x10 ⁻² M), (h) : PANI/TiO ₂ (5x10 ⁻² M), (i) : poly(NVK-co-ANI), (j) : poly(NVK-co-ANI)/ TiO ₂ (10 ⁻² M), (k) : poly(NVK-co-ANI)/TiO ₂ (3x10 ⁻² M), (l) : poly(NVK-co-ANI/TiO ₂) (5x10 ⁻² M).	72
Figure IV.17 :	Spectres de transmission de Films minces de (a) PVK, (b) poly (NVK-co-ANI)/TiO ₂ électro déposés à différentes concentrations de TiO ₂ .	74
Figure IV.18 :	Tracés de (α h ν) ² en fonction de (h ν) de (a): PVK, (b): poly (NVK-co-ANI) sous forme de films électro déposés à différentes concentrations de TiO ₂ .	74
Figure IV.19 :	Spectres de photoluminescence PL de PVK, PVK/TiO ₂ .	76
Figure IV.20 :	Spectres de photoluminescence PL de PANI, PANI/TiO ₂ .	76
Figure IV. 21:	Spectres de photoluminescence PL de poly (NVK-co-ANI), poly (NVK-co-ANI)/TiO ₂ à différentes concentrations de TiO ₂ .	77
Figure IV. 22:	Spectres de photoluminescence PL de PVK, PANI seuls et du poly (NVK-co-ANI).	77
Schéma I.1 :	Réactions se produisant dans une pile à combustible H ₂ /O ₂ utilisant une membrane polymérique échangeuse de protons.	6
Schéma I.2 :	Une batterie "métal-polymère"(l'anode est métallique (p. ex. le lithium) et la cathode est constituée d'une électrode polymérique).	7
Schéma I.3 :	Modification du polymère par greffage d'un groupement G portant une charge négative (p.ex. un groupe sulfonates).	7
Schéma I.4 :	a) Position des atomes du N-vinylcarbazole ; b) Position et densité électronique des atomes du carbazole.	16
Schéma I.5 :	Mécanisme réactionnel selon le schéma proposé par Ledwith et al.	21
Schéma I.6:	Mécanisme de couplage oxydatif de carbazoles selon le schéma proposé par Ledwith et al en présence d'acide, CA= Chloranil, l'espèce acceptrice d'électron.	21

Schéma I.7 : Schéma d'oxydation du carbazole, formes de résonance et couplage du carbazole oxydé. 23

Schémas I. 8 : Schéma d'oxydation du N-vinylcarbazole. 24

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	Valeurs expérimentales des paramètres d'absorption, d'émission et de la température de dégradation du PVK.	18
Tableau II.1 :	Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du TiO ₂ .	38
Tableau II.2 :	Propriétés électroniques et optiques du TiO ₂ .	39
Tableau IV.1 :	Paramètre électriques correspondants aux films de PVK obtenus pour différentes concentration de dioxyde de titane.	65
Tableau IV.2 :	Paramètre électriques correspondants aux films de (NVK-co-ANI) obtenus pour différentes concentration de dioxyde de titane.	66
Tableau IV.3 :	Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des films de PVK, PVK dopée, PANI, PANI dopée, poly (NVK-co-ANI), et de poly(NVK-co-ANI) dopée à différentes concentrations de semi-conducteur.	71
Tableau IV.4 :	Valeurs du gap optique (E _g) du PVK et du PVK/TiO ₂ .	75
Tableau IV.5 :	Positions des pics d'absorption observées pour PVK, PANI et poly (NVK-co-ANI).	78
Tableau IV.6 :	Positions des pics d'absorption observées pour PVK, PVK/TiO ₂	78
Tableau IV.7 :	Positions de pointe d'absorption observées pour le poly (NVK-co-ANI) et le poly (NVK-co-ANI)/TiO ₂ .	78
Tableau IV.8 :	Paramètres électriques des films de PVK, PANI, poly (NVK-co-ANI) et de PVK/TiO ₂ , PANI/TiO ₂ , poly (NVK-co-ANI)/TiO ₂ .	79

Abbréviations

AFM : Microscope à force atomique

MEB : Microscope électronique à balayage

PANI : Polyaniline

UV-vis : Ultraviolet Visible

PL : Photoluminescence

PVK : Poly (N-vinylcarbazole)

TiO₂ : dioxyde de titane

Poly(NVK-*co*-ANI) : copolymère du N- vinylcarbazole et de l'aniline

ITO :L'oxyde d'indium-étain

LiClO₄: perchlorate de lithium

CH₃CN : Acétonitrile

P⁻D⁺ correspond au polymère dopé donneur

P⁺A⁻ au polymère dopé accepteur

PEDOT: Le poly(éthylènedioxythiophène)

INTRODUCTION GENERALE

L'élaboration de nouveaux polymères organiques conducteurs conjugués ayant des propriétés spécifiques, avec le minimum de coût possible, présente l'un des enjeux actuels de la chimie des polymères. Néanmoins, la compréhension du comportement électrochimique et des mécanismes du dopage/dédopage de ces matériaux, demeure d'une grande importance.

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés nous pouvons citer, le polyacétylène, le polythiophène, le polypyrrole, le poly (N-vinylcarbazole) et la polyaniline qui est fortement étudiée du fait de sa stabilité thermique, ses propriétés redox intéressantes, sa facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère et ses propriétés de conduction électronique élevées [1-5]. Elle possède un énorme potentiel d'applications [6, 7].

Le poly(N-vinylcarbazole) qui est un polymère conjugué retient une attention particulière depuis une trentaine d'années, du fait de ses propriétés électrochromes, et de sa potentialité pour la réalisation de dispositifs électroluminescents et des cellules photovoltaïques.

L'intérêt pour des polymères contenant le groupement carbazole a commencé à la fin des années 1950 avec la découverte de la photoconductivité du poly (vinylcarbazole) (PVK) pour des applications en électro photographie [8]. Avec le développement des diodes électroluminescentes à base de polymères conducteurs, et des cellules photovoltaïques organiques, l'intérêt de la synthèse des dérivés du carbazole a été mis en évidence. Pour ces différentes applications, les propriétés de photoconduction et, en particulier, la possibilité de conduction de trous des matériaux à base de carbazole sont susceptibles d'être exploitées.

L'oxyde de titane (TiO_2) dispose de propriétés physico-chimiques particulières, présentant des intérêts dans l'élaboration de matériaux aux propriétés variées. Il est non-toxique et montre une grande stabilité chimique et thermique. C'est un semi-conducteur important qui possède des propriétés environnementale et thermique stables, qui se caractérise par un constant diélectrique relativement élevée, il peut donc être utilisé comme absorbant de micro-ondes [9-11]. Les nanoparticules de TiO_2 ont été largement citées dans la littérature par beaucoup de chercheurs dans diverses applications [12, 13].

Le dopage des matrices polymériques par l'incorporation des nanoparticules de semi-conducteurs a également été rapporté dans la littérature dans diverses applications [14, 15].

De ce fait, les matériaux composites résultant de l'insertion de nano-objets dans des polymères conducteurs présentent souvent des propriétés améliorées ou nouvelles (qui ne sont pas observées dans les constituants lorsqu'ils sont considérés individuellement). Parmi les études relatives à la jonction (polymère organique conducteur/semi-conducteur inorganique), on peut citer : le polypyrrole et le sulfure de cadmium [16, 17], la polyaniline (PANI) et le silicium (Si) [18], et la polyaniline (PANI) et le dioxyde de titane (TiO_2) [19-22],

De nombreuses recherches ont été réalisées sur les nanocomposites à base de poly (N-vinylcarbazole)/ TiO_2 [23-25].

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ces matériaux composites, mais probablement la plus prometteuse est l'incorporation électrochimique de semi-conducteurs inorganiques dans les polymères organiques.

L'objectif de notre étude portant sur l'électrosynthèse et la caractérisation physicochimique de matériaux composites organique-inorganiques obtenus à base de monomère organique semi-conducteur (N-vinylcarbazole), aniline, dans lequel est incorporé des nanoparticules de semi-conducteur inorganique (TiO_2), par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme matériau d'électrodes dans des cellules photovoltaïques.

Le travail développé dans le cadre de cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte et il s'articule autour de quatre chapitres qui sont les suivants :

Le premier chapitre introduit des généralités et un bref rappel concernant les polymères organiques semi-conducteurs de façon générale, puis nous sommes focalisés sur les deux familles de polymères obtenues à partir de l'aniline et du N-vinylcarbazole. Nous citons ensuite les applications potentielles de ces polymères conjugués.

Le deuxième chapitre est une revue bibliographique sur la synthèse du polymère semi-conducteur par voie électrochimique et leur modification par dopage.

Le troisième chapitre, est consacré à la présentation des différentes méthodes et techniques expérimentales et la description des produits chimiques, des électrodes, de la cellule électrochimique et des procédures expérimentaux utilisés dans cette étude.

Le quatrième chapitre décrit l'interprétation des résultats obtenus lors de l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique, par les méthodes d'impédance, spectroscopie UV-visible, photoluminescence (PL), la morphologie par le MEB, l'AFM, la méthode des quatre points du polymère seul (PANI et du PVK) et de leur copolymère, poly(NVK-co-ANI), et du matériau composite (PANI+ TiO_2), (PVK+ TiO_2) et du (poly(NVK-co-ANI) + TiO_2).

Introduction générale

Cette thèse se termine par une conclusion générale, qui dresse le bilan des différents résultats obtenus lors de cette étude.

I.1. HISTORIQUE SUR LES POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS CONJUGUÉS (POC)

Depuis plusieurs années, les polymères conducteurs électroniques ont fait l'objet de nombreuses études, étant donné leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique. Ainsi les applications possibles sont nombreuses : ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtements pour le blindage magnétique, matières actives, stockage d'énergie, dispositifs électrochromes et aussi dans les cellules solaires [26].

La première synthèse électrochimique d'un polymère organique conducteur et sa caractérisation a été réalisée en 1862, sur la l'aniline. L'oxydation de cette molécule dans l'acide sulfurique dilué conduit à la formation d'un dépôt bleu-noir sur l'électrode. Ce dépôt est insoluble dans l'eau, l'alcool et autres solvants organiques.

Parmi les systèmes polymériques étudiés dans la littérature le polyacétylène (PA) [27], le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le poly thiophène (PT), ..., il y a un polymère qui se singularise : le poly (N-vinylcarbazole) (PVK). Ce polymère est l'un des premiers photoconducteurs connus et il est toujours étudié comme molécule modèle pour comprendre le mécanisme de photoconduction [28,29].

Cette propriété a été exploitée par IBM dans un appareil photocopieur (Copier I) basé sur un mélange de poly (N-vinylcarbazole) et de tétranitrofluorénone [28]. Lors du dopage, on atteint des valeurs de conductivité qui le classent parmi les polymères semi-conducteurs alors que les autres polymères deviennent des conducteurs.

De plus, des mesures de résonance de spin d'électron (ESR) ont montré que le phénomène de conductivité du PVK est accompagné d'un signal dû à des électrons non appariés alors que beaucoup de polymères conducteurs présentent un maximum de conductivité lors de la disparition de ce signal ESR [30].

I.2. DIFFERENTS TYPES DES POLYMERES CONDUCTEURS

I.2.1. Polymères conducteurs électroniques

Suivant le déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins grande de la substance, il existe deux types :

a) Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit (chargé), la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites [31]. Les valeurs de

conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère «hôte», sont de l'ordre de 10 S/cm.

b) Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons- π fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique.

I.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymère/sel. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P et N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un bon système conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [31].

I.3. QUELQUES APPLICATIONS DES POLYMERES CONDUCTEURS

I.3.1. Applications générales

Les polymères sont largement utilisés comme matériaux d'emballage. Or, s'ils sont isolants, leur application dans certains domaines, tels que l'emballage de pièces électroniques, est limitée, car le film polymérique se charge statiquement, ce qui peut endommager les circuits ou les composants électroniques. La parade consiste à rendre le polymère conducteur par l'incorporation d'une matière ou d'une charge conductrice qui permet d'évacuer cette électricité statique. Le noir de carbone ou des inclusions de métal finement divisé sont utilisés dans ce but. Cependant, le polymère joue alors un rôle passif de support, mais n'est pas intrinsèquement devenu conducteur. De plus, on rencontre parfois une diminution des propriétés mécaniques du polymère résultant [32].

I.3.2. Applications dans les piles à combustible

La présence de groupes ionisables dans le squelette de certains polymères peut mener à la formation de conducteurs ioniques[33]. Cette propriété est à l'origine de l'utilisation des polymères comme membranes échangeuses ioniques. Ces membranes sont mises à profit dans les piles à combustible du type "Polymer Electrolyte Fuel Cell(PEFC)" ou "*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*(PEMFC)". La membrane tient un double rôle dans ce type de générateur d'électricité (Schéma I.1), elle sert à la fois :

- D'électrolyte, en assurant la conductivité ionique entre les électrodes par échange de protons ;

- De séparateur de compartiments, en évitant le mélange des gaz réactifs.

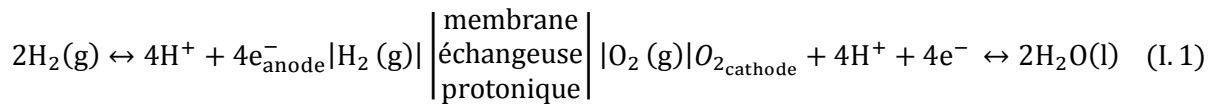


Schéma I.1 : Réactions se produisant dans une pile à combustible H₂/O₂ utilisant une membrane polymérique échangeuse de protons.

Le schéma I.1 illustre le cas d'une pile à combustible H₂/O₂. Les protons générés dans le compartiment anodique traversent la membrane vers le compartiment de la cathode où ils sont consommés pour former de l'eau. La membrane est généralement composée d'un squelette de polyéthylène fluoré et sulfoné. Les groupes sulfonates sont fixes tout en permettant le déplacement des protons. Ainsi, les PEFC évitent le problème de la présence de liquide corrosif comme dans les piles à électrolyte acide.

De plus, les PEFC présentent l'avantage d'être de taille et de masse plus faibles que les piles utilisant des électrolytes de type inorganique, mais le coût élevé de la membrane et les difficultés de maintien des conditions d'utilisation (taux d'humidité suffisant et pression élevée) font que ces piles ne sont pas encore couramment commercialisées et sont principalement employées dans des domaines ponctuels tels que les programmes spatiaux.

I.3.3. Applications dans les batteries rechargeables et les accumulateurs

Les accumulateurs d'énergie électrique représentent un secteur d'application des polymères conducteurs électroniques. La réversibilité du dopage rend possible leur utilisation dans les batteries rechargeables (ou batteries secondaires)[34].

Le remplacement des électrodes métalliques par un polymère conducteur électronique élimine le problème de la dissolution du métal et évite la perte d'"efficacité" par consommation des électrodes lors des cycles successifs de charge / décharge de la batterie. Deux configurations sont envisageables : une batterie "tout-polymère" ou une batterie "métal-polymère". Dans le premier cas, des polymères dopés jouent les rôles d'anode et de cathode



P⁻D⁺ correspond au polymère dopé donneur, et P⁺A⁻ au polymère dopé accepteur (l'indice sol représente la forme en solution). La pile est chargée lorsque le polymère est dopé. Il faut remarquer que l'ion dopant (D⁺ ou A⁻) ne subit aucune réaction d'oxydo-réduction, il entre et

sort du polymère au gré des cycles de charge / décharge. Dans la situation métal-polymère, l'anode est métallique (p. ex. le lithium) et la cathode est constituée d'une électrode polymérique (schéma I.2) :

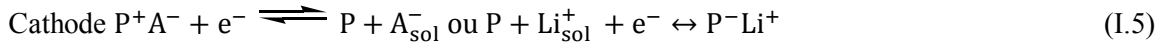


Schéma I.2 : Une batterie "métal-polymère"(l'anode est métallique (p. ex. le lithium) et la cathode est constituée d'une électrode polymérique).

La plupart des polymères conducteurs étudiés dans la littérature ne peuvent pas être dopés sous forme donneur. On recourt alors à la modification du polymère par greffage d'un groupement G portant une charge négative (p.ex. un groupe sulfonâtes)(Schéma I.3). Ainsi, c'est le cation qui s'échange entre la solution et le polymère lors du dopage :

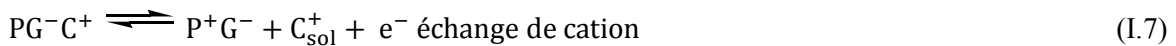
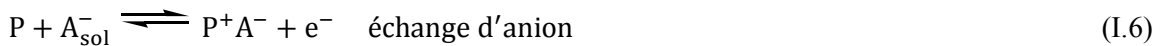


Schéma I.3 : Modification du polymère par greffage d'un groupement G portant une charge négative (p.ex. un groupe sulfonâtes).

L'utilisation de matériaux polymériques permet un accès à de nouvelles géométries d'électrode, à de grands rendements massiques d'énergie et de puissance. Mais, suite à la faible densité des polymères, les rendements volumiques d'énergie et de puissance sont peu élevés.

De plus, sous la forme dopée, les conditions de mise en œuvre sont affectées et souvent rendues difficiles (problème de solubilité du polymère sous sa forme chargée).

I.3.4. Application dans la photoconductivité et dans l'électroluminescence

Les polymères conjugués sont également des photoconducteurs [35]. Leur conductivité électronique, faible dans le noir, augmente de manière significative lorsqu'ils sont soumis à une irradiation. L'absorption du rayonnement provoque l'apparition d'électrons et de trous dont le déplacement est responsable de l'augmentation de la conductivité. Les polymères photoconducteurs sont utilisés dans l'électro photographie et dans les cellules

solaires. On distingue la photoconductivité vraie ou intrinsèque de la photoconductivité extrinsèque.

Lorsque le polymère absorbe lui-même à la longueur d'onde de la source et devient conducteur, c'est un photoconducteur intrinsèque. Si une molécule additionnelle absorbe à une longueur d'onde, génère des charges et que le polymère ne sert qu'à leur transport, on a un polymère dopé moléculairement qui est un photoconducteur extrinsèque.

Lors du dédopage, les électrons et les trous se recombinent et le polymère photoconducteur émet alors de la lumière utilisée pour la réalisation de diodes polymériques émettrices de lumière (LED). Cette électroluminescence est également obtenue par la recombinaison de charges injectées dans la couche polymérique par une différence de potentiel [35].

I.3.5. Les électrodes modifiées

Lorsque le polymère est déposé sur une électrode, il permet de préparer des électrodes modifiées. Le but du dépôt d'un film ou d'une monocouche à l'électrode est de changer les propriétés tant physiques que chimiques de la surface. On modifie une surface avec un matériau qui réagit sélectivement et réversiblement avec la molécule à détecter [36].

Ainsi, il est possible de préparer des senseurs, soit à partir d'une monocouche organique, soit avec un film polymérique. L'avantage des couches polymériques dans les conditions de travail électrochimique par rapport aux monocouches dans la préparation des senseurs réside dans la stabilité des polymères par rapport aux monocouches. La détection de l'analyte peut se faire par un enzyme ou un site redox supporté par la matrice polymérique, mais le polymère peut lui-même avoir des interactions spécifiques avec une molécule à détecter.

Les électrodes modifiées englobent également la dispersion d'un catalyseur dans ou sur un polymère. L'activité catalytique qui en découle est alors augmentée [37]. Pour la réalisation de senseurs ou de catalyseurs supportés, le polymère doit remplir certains critères. La matrice polymérique doit présenter des propriétés de conducteur électronique afin d'éviter le phénomène de chute ohmique et elle doit présenter une porosité suffisante pour assurer le déplacement des contre-ions et de l'analyte.

I.3.6. Cellules photovoltaïques

Pour cette application, il s'agit d'utiliser le principe inverse de la diode électroluminescente. En effet, le but est de convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique [38].

Lors de son exposition au rayonnement solaire, l'absorption des photons dans le semi-conducteur génère des porteurs de charges. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, il y a d'abord création d'excitons suivie de leurs dissociations en deux porteurs de signe opposé

qui vont permettre le transport du courant électrique. Les électrons (ou trous) créés à la jonction sont transportés dans la couche de type n (ou p) et collectés par des électrodes pour alimenter le circuit externe, ce qui permet l'existence d'un courant.

L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. Elle possède un inconvénient de taille, celui de ne pas être en phase avec le besoin, d'où la nécessité de la stocker.

I.4. IMPORTANCE DES COMPOSES HETEROCYCLIQUES

I.4.1. Famille des polyanilines (PANIs)

A cause de ses nombreuses propriétés physicochimiques, la polyaniline (PANI) fait partie des polymères les plus étudiés. En effet, dans la littérature, on trouve un nombre important d'études concernant ses synthèses, ses caractérisations et ses applications [39]. Connue au début comme l'aniline noire [40], la PANI a été synthétisée pour la première fois en 1834 par Runge [41]. En 1910, Green et al. [42] ont déterminé l'appellation actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation. Depuis l'apparition des travaux En 1985, la PANI est devenue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques [43]. En effet, elle présente une conductivité électrique intéressante, avec une grande facilité de synthèse. Sa préparation est réalisée par différentes méthodes avec succès incluant la polymérisation par oxydation électrochimique [44,45] la polymérisation plasma [46] et la polymérisation par photooxydation utilisant le transfert d'électrons photo induits [47].

Le succès de ce polymère a poussé les chercheurs à étudier d'autres molécules dérivant de l'aniline (ANI). On trouve l'ANI substituée par un alkyl [48], par un alkoxy [49], par un amino [50] et par le N-alkyl [51]. Les polymères de ces composés sont d'une grande stabilité dans les solvants organiques mais leur masse moléculaire et leur conductivité sont moins importantes comparées au PANI.

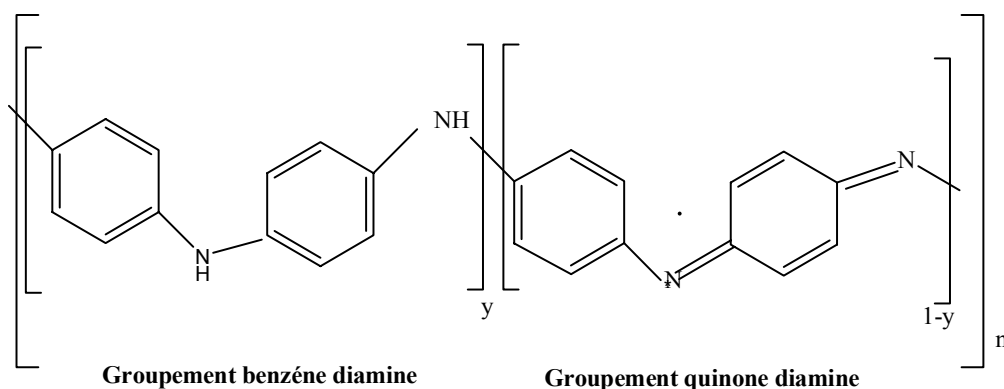
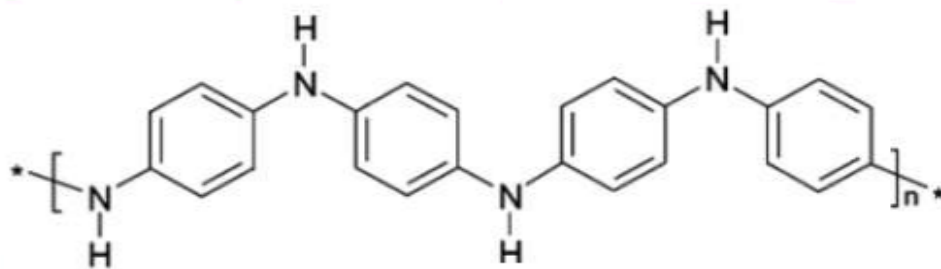


Figure I.1 : Structure générale de la polyaniline (PANI) [51].

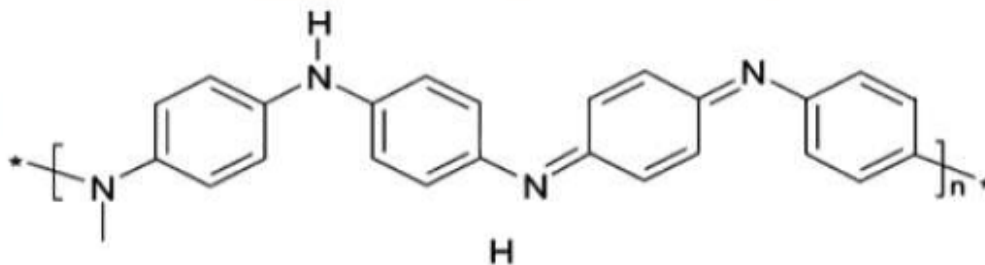
Les différentes formes de la PANI dépendent de son état d'oxydation. Les 3 formes principales sont :

- La leuco-emeraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- L'emeraldine base : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes)
- La pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge)

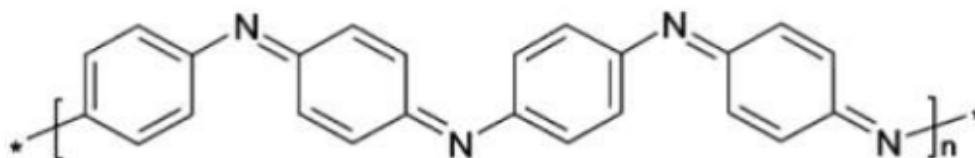
La forme émeraldine base qui est une forme partiellement oxydée, présente la forme la plus stable de la PANI vue qu'elle est composée d'autant de groupements benzènes que de groupements quinone d'imines.



Leuco émeraldine Base: forme totalement réduite



Émeraldine Base: forme partiellement oxydée



Pernigraniline Base : forme totalement oxydée

Figure I.2 : Structure chimique des différentes formes de la polyaniline.

I.4.1.1. Dopage du PANI

Comme dans le cas des autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, la plus grande particularité de la PANI est qu'elle peut être également dopée par réaction avec certains acides de Lewis [52] ou par simple protonation de la forme émeraude base par un acide de Brönsted [53].

Le dopage acide de la PANI peut être réalisé lors de sa synthèse. Le milieu étant acide, les deux processus se font simultanément. Ce dopage s'effectue sans modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'émeraude ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox (Fig. I.3).

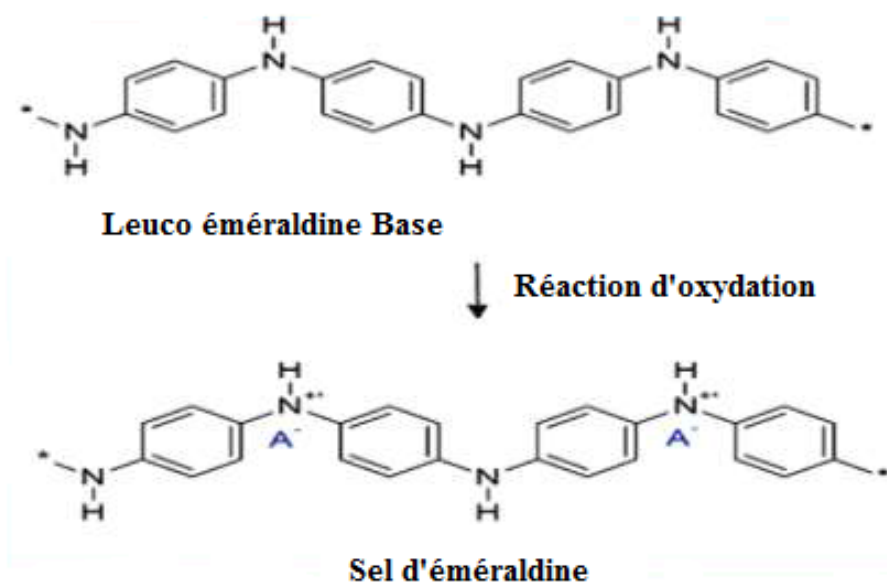


Figure I.3 : Formation du sel d'émeraude lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre.

Dans le dopage par protons, les sites imines présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines. Toutefois, des études ont révélé qu'une protonation partielle des sites amines se produit avant la protonation complète des imines [54].

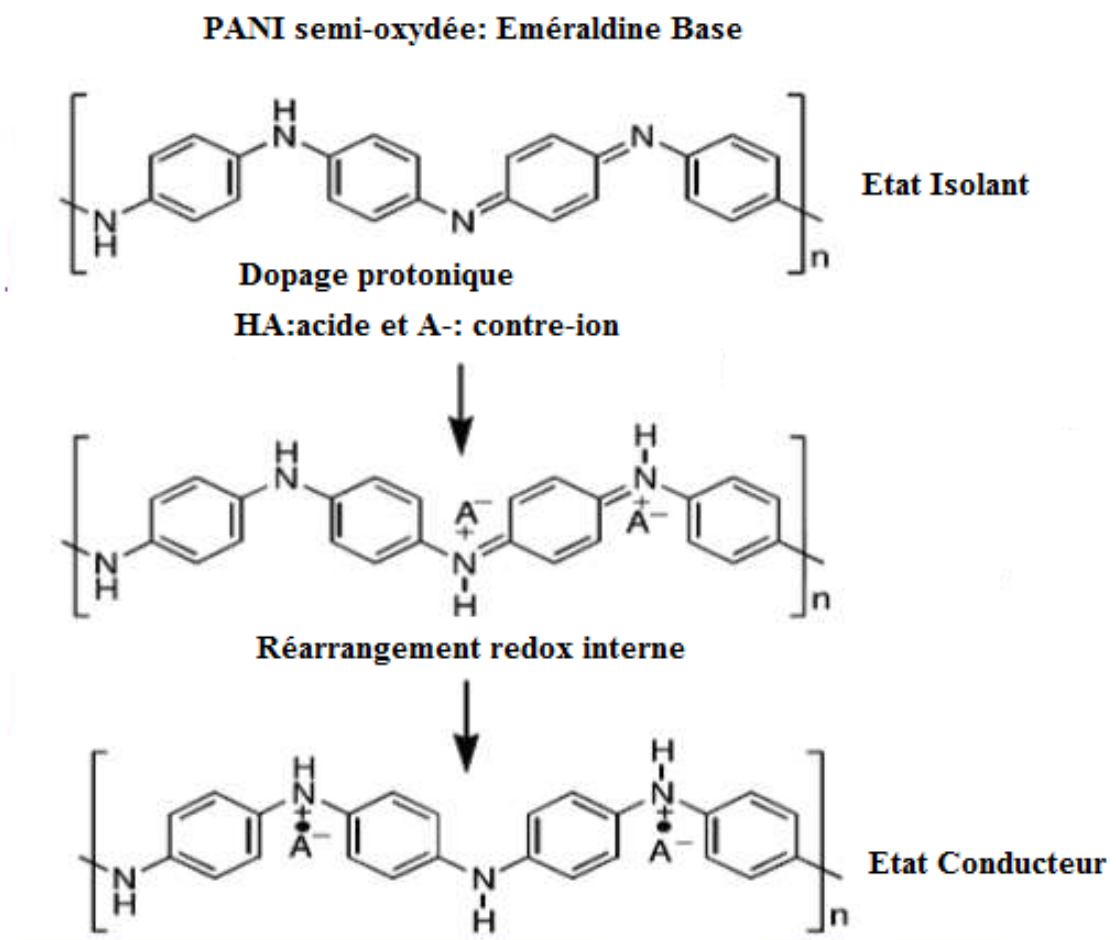


Figure I.4 : Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base.

Le dopage protonique offre la possibilité de doper et de dédoper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH. Il offre aussi une grande souplesse d'utilisation à la PANI. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agents de solubilisation de la PANI dans les solvants usuels.

I.4.1.2. Quelques propriétés de la PANI

a) Les propriétés électriques

Une étude menée en 1985 par Travers *et al.* [55] montrait des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité de 5 S.cm^{-1} à $\text{pH}=0$ et de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\text{pH}=6$ à 300 K. MacDiarmid *et al.* [56] mesuraient alors une conductivité qui passe de $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1 S.cm^{-1} en allant des pH neutres aux pH très acides. Aujourd'hui, les conductivités de la PANI ont atteint celles des métaux.

b) Les propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (electrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation[57]. La PANI présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (Fig. I.5).

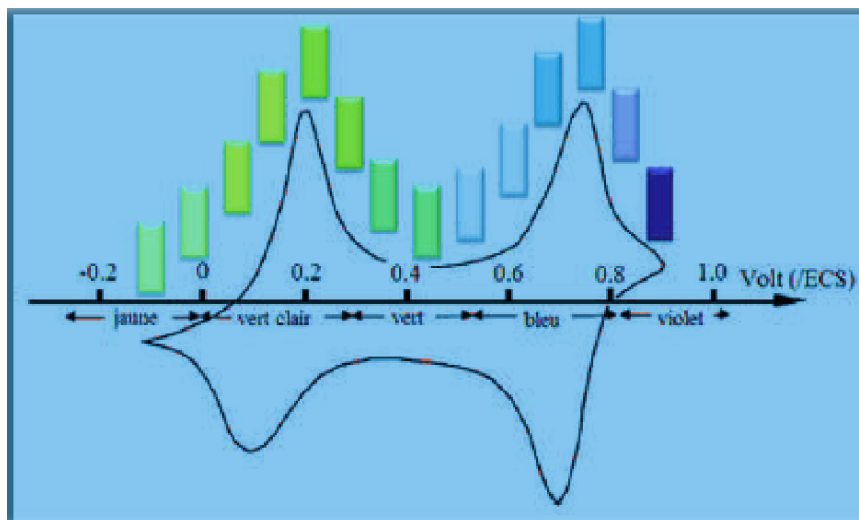


Figure I.5 : Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique[57].

En effet elle est transparente à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semi oxydé et bleu-noir à l'état totalement oxydé. Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en font l'objet [58].

c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui-même réduit. L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux de 1985, quand De Berry montra que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [34]. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état émeraude Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable, formant une couche protectrice qui empêche des oxydations : c'est une passivation. A l'interface, le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en leucoéméraude Base.

La PANI retrouve alors son état émeraude Base stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et à la stabilisation de cette couche d'oxyde [60].

I.4.1.3. 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 comme :

- La polymérisation par émulsion inverse,
- La polymérisation autocatalytique,
- La polymérisation enzymatique,
- La polymérisation photochimique.

I.4.1.3. a. La synthèse par voie chimique

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 organique ou aqueux. 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 1mol.L^{-1} , un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)/aniline) inférieur ou égal à 1,15 [61] et un temps de polymérisation d'une à deux heures.

✚ L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres :

1. La température de polymérisation :

- A température ambiante, 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.
- Entre 0 et 5°C (domaine de températures largement utilisé), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol^{-1} (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC) [62].
- A basse température ($<-30^\circ\text{C}$), température atteinte par addition de sels tels que LiCl et CaF_2 , la masse molaire de la polyaniline est élevée ($> 400\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5 [63].

2. La nature de l'acide :

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère, l'aniline, dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire [64].

3. La nature de l'oxydant :

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), 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[65] 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.

4. La nature du solvant:

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0,2-0,6(v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles[66].

I.4.1.3.b. La synthèse par voie électrochimique

Les premiers articles traitant l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [67]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

1. La méthode à courant constant ou galvanostatique,
2. La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
3. La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

Les méthodes de synthèses permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. 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'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés du produit obtenu a été étudiée dans le cas de la polymérisation électrochimique de l'aniline :

- La nature de l'électrode de travail :

Un large panel de matériaux peut être utilisé en tant qu'électrode de travail comme : des plaques en platine, en or, en carbone vitreux, en carbone vitreux réticulé ou en une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposée sur du verre. Il peut arriver que la nature de l'électrode soit incompatible avec un dépôt de polyaniline [68] permettant ainsi de réaliser des

motifs de polyaniline sur le substrat en verre ou silicium avec un motif en octadécylsiloxane ou en verre-ITO avec un motif en octadécyltrichorosilane (OTS).

- La nature de l'acide:

Il a été cité que l'aniline est soluble dans l'eau seulement dans des milieux acides. La nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi que sa vitesse de polymérisation. On obtient ainsi une polyaniline ayant une structure spongieuse avec des oxyacides et une morphologie de « spaghettis » avec l'acide chlorhydrique [69,70].

- La nature du solvant :

Les réactions d'électropolymérisation de l'aniline se font généralement en milieux aqueux en présence d'acide fort. Cependant il existe des exemples de synthèse dans des solvants organiques, comme par exemple l'acétonitrile. Dans tous les cas, les polymères obtenus ont une faible conductivité.

I.4.2. Famille des poly (N-vinylcarbazoles) (PVK)

Le carbazole ou dibenzopyrrole a été découvert en 1872 par Graebe et Glaser comme sous-produit de l'industrie du goudron de houille. Le carbazole peut aussi être synthétisé par déshydrogénation et cyclisation de la 2-diphenylamine. Historiquement et encore aujourd'hui, la plus grande source de carbazole commerciale est celle obtenue à partir du goudron de houille. Bien sûr, le carbazole est aussi à la base de la synthèse du monomère N-vinylcarbazole qui est ensuite polymérisé pour former le poly (N-vinylcarbazole) [71].

Le schéma I.4 représente la molécule de N-vinylcarbazole (N-VK) ainsi que la molécule de base carbazole (K).



Schéma I.4 : a) Position des atomes du N-vinylcarbazole ;
b) Position et densité électronique des atomes du carbazole, d'après [72].

Comme indiqué sur le schéma I.4.b, ce sont les positions 1, 8 et 3, 6 et 9 du carbazole qui présentent les densités électroniques les plus élevées. Dans le cas du N-vinylcarbazole, les positions 3 et 6 du carbazole sont des centres de polymérisation. Du fait de l'encombrement stérique provoqué par la substitution sur l'azote, les positions 1, 8 et 9 ne peuvent servir de

site réactionnel. En plus du groupement carbazole, le N-vinylcarbazole présente un site de polymérisation supplémentaire sur le vinyle.

Le N-vinylcarbazole ($M = 193.25 \text{ g mol}^{-1}$) se présente sous la forme de cristaux blancs dont le point de fusion vaut 65°C . Ce monomère est basique. Il est soluble dans les solvants organiques polaires et dans la plupart des solvants aromatiques chlorés. Il présente une légère solubilité dans les alcools chauds et les solvants aliphatiques.

La polymérisation du monomère N-vinylcarbazole, ainsi que la structure et les propriétés du monomère et du polymère, sont largement contrôlées par la nature des interactions électroniques et stériques intrinsèques du cycle carbazole. Ainsi, l'électronégativité de l'atome d'azote portant un doublet libre, induit non seulement un effet inductif attractif mais aussi un effet mésomère donneur par réaction de son doublet libre.

L'atome d'azote crée ainsi un système conjugué riche en électrons facilement polymérisable par voie cationique ou radicalaire et pratiquement non polymérisable par voie anionique. En 1934, Reppe [73] fut le premier à synthétiser le poly (N-vinylcarbazole) (PVK).

Les différentes méthodes de polymérisation conduisant à la synthèse du PVK font l'objet de nombreuses revues dont les plus complètes sont celles de Böhmer[54], Sandler et Wolf [75]. Parmi les articles les plus intéressants, on peut citer la publication de Rooney[76] qui s'est essentiellement focalisé sur la polymérisation cationique ainsi que celle de Grazulevicius[77] qui traite de copolymères contenant des groupements carbazole.

Le Poly (N-vinylcarbazole) (PVK) est un polymère non conjugué, c'est un polymère de vinyl avec répétition du polycyclecarbazole. Le PVK a pour formule chimique $(\text{C}_{14}\text{NH}_{11})_n$ et sa structure est représentée ci-dessous (figure I.6). Le PVK est un polymère amorphe, thermoplastique, dur et transparent [78].

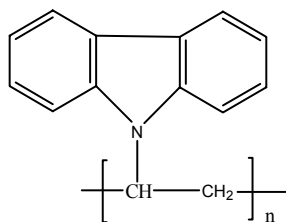


Figure I.6: Structure chimique du PVK[78].

Le Poly (N-vinylcarbazole) (PVK) est un polymère soluble dans les hydrocarbures comme le chloroforme, le chlorobenzène. Il est insoluble dans les alcools comme l'ester, la ketone, le tetrachlorure du carbone et dans les hydrocarbures aliphatiques [78].

I.4.2.1. Quelques propriétés de PVK

a. Propriétés optiques et optoélectroniques.

En ce qui suit, nous allons brièvement rappeler les propriétés optiques et émissives de PVK ainsi que leur température de dégradation (tableau I.1).

Tableau I.1 : Valeur expérimentales des paramètres d'absorption, d'émission et la température de dégradation du PVK.

PVK	
E_g(eV)	3.5
Domaine d'absorbance (nm)	200 à 350
Transition d'absorption (eV)	T ₁ 3,54
	T ₂ 4,20
	T ₃ 4,73
	T ₄ 5,36
Gamme d'émission (nm)	350 à 500
Maximum de PL (nm)	418
Pics caractéristiques de photoluminescences	S ₀ 390
	S ₁ 418
	S ₂ 475
Température de dégradation(°C)	380-400
Application	Xérogaphie et la radio-xérogaphie

Le PVK est un bon isolant à l'état neutre avec une faible conductivité de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-16} S.cm⁻¹. Le PVK possède une énergie de gap E_g de l'ordre de 3.3-3.5 eV avec une énergie E_{LUMO} de l'ordre de 5.8 eV et une énergie E_{HOMO} de l'ordre de 2.2 eV [79]. Le PVK possède également un indice de réfraction élevé de 1,69.

En 1957, le caractère photoconducteur du PVK (augmentation de la conduction électrique sous l'effet d'une radiation lumineuse) a été découvert [78]. Ce qui a permis l'exploitation du PVK dans le domaine de la xérogaphie et la radio-xérogaphi. En plus de son pouvoir photoconducteur, le PVK est aussi photo- et électroluminescent [80].

Le PVK demeure un matériau très intéressant en particulier pour ses propriétés photoconductrices. C'est un isolant, lorsqu'il est à l'abri de la lumière, qui devient un excellent conducteur électrique lorsqu'il est soumis au rayonnement ultraviolet. Le PVK possède aussi d'excellentes propriétés électroniques notamment une faible perte diélectrique .

La bonne résistance tant chimique que thermique du PVK, combinée avec ses excellentes propriétés électriques, lui a permis de devenir un matériau très utilisé dans l'industrie

électronique. Et ses propriétés photoconductrices et photoréfringentes lui ont redonné un intérêt pour des domaines tels que l'holographie, l'optoélectronique, l'électroluminescence, l'optique non linéaire et le stockage électronique de données [81].

Le PVK possède une bonne stabilité thermique. En effet, les analyses thermiques gravimétriques et différentielles montrent que le PVK commence à se décomposer à partir de 380°C et possède une température de transition vitreuse de l'ordre de 227°C.

Récemment, des études expérimentales ont montré que la réalisation de mélanges (blending) du PVK avec des polymères conjugués comme des dérivés des polythiophènes ou du PPV et du polyfluorène a permis d'avoir une émission meilleure point de vue rendement quantique que celle des polymères de base. Aussi, l'ajout d'une couche mince de PVK pour la conception des diodes organiques à base de polymère conjugué a permis d'avoir un signal électroluminescent meilleur que les architecture OLED sans PVK [82].

b. Autre propriétés du PVK

Le poly(N-vinylcarbazole) est un polymère extrêmement fragile et cassant. C'est un matériau dont la température de transition vitreuse T_g est supérieure à celles observées généralement pour les polymères vinyliques ($T_g(\text{PVK}) > 200^\circ\text{C}$).

Le PVK présente une excellente stabilité thermique. Selon une étude sur la dégradation thermique du PVK menée sous vide par Chu et Stolka [83], la perte de poids ne devient significative qu'à partir de 300°C, et correspond au dégagement de monomère résiduel. Au-delà de 410°C, le polymère se dégrade en composés volatils.

La résistivité du poly (N-vinylcarbazole) est supérieure à $10^{14} \Omega \text{ cm}$ [28] ($\sigma = 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$), ce qui classe ce polymère parmi les isolants. Cependant, il est possible de le rendre plus conducteur par oxydation chimique [84], par oxydation électrochimique [28] ou par irradiation UV. La conductivité du PVK oxydé peut atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (gamme de conductivité attribuée aux semi-conducteurs) [28, 85].

L'oxydation (chimique ou électrochimique) fait apparaître des radicaux cationiques dans la matrice polymérique. Par conséquent, on dit que le poly(N-vinylcarbazole) oxydé est un semi-conducteur de type p. Cette étape d'oxydation est également appelée **dopage**. De plus, elle est accompagnée d'une modification de la couleur du film de PVK qui passe de l'incolore (isolant) au vert (semi-conducteur). L'exposition du poly(N-vinylcarbazole) aux rayonnements UV le rend également conducteur [28]. En fait, le PVK est le premier photoconducteur polymérique connu, et il fait toujours l'objet de nombreuses publications [85].

L'absorption du rayonnement génère des porteurs de charge dont le déplacement est responsable de la conductivité. Le poly(N-vinylcarbazole) est un transporteur de "trous" [85].

Ces "trous" sont apparentés aux radicaux cationiques délocalisés sur les carbazyles. Le déplacement se fait par saut d'électrons entre noyaux carbazyles d'une même chaîne ou de chaînes proches. Le PVK est un photoconducteur intrinsèque dans la gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet. Il est possible d'obtenir un photoconducteur dans le visible à partir de PVK par ajout d'un pigment ou d'une molécule acceptrice d'électron. On parle alors respectivement de photogénération extrinsèque ou de formation d'un complexe de transfert de charge.

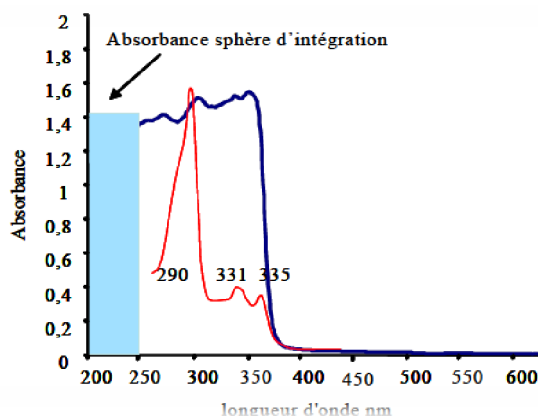


Figure I.7 : spectre UV-visible du PVK ($e=25\mu\text{m}$) et du carbazole moléculaire [85].

Le spectre UV-visible du PVK et du carbazole moléculaire reportés sur la Figure I.7 montrent différents types de maxima. Trois de ces maxima sont caractéristiques du groupement carbazole et se situent à $\lambda = 290 \text{ nm}$, 331 nm et 335 nm [86]. De plus, il convient de noter que le domaine d'absorption du PVK s'étend jusqu'à 370 nm , ce qui implique que le PVK est susceptible d'absorber directement la lumière du spectre solaire. Cette caractéristique est très importante car elle signifie que le PVK possède des chromophores intrinsèques (unité "pendante" carbazole) qui jouent un rôle important non seulement sur les propriétés photophysiques et photochimiques mais aussi sur le comportement du polymère sous l'impact du photovieillissement.

I.4.2. 2. Les différentes méthodes de synthèse de la poly (N- vinylcarbazole)

I.4.2.2.1. La polymérisation classique

La réactivité de la double liaison du N-VK est telle qu'il polymérise facilement par voie cationique ou radicalaire. Ceci est lié au fait que le N-vinylcarbazole est capable de stabiliser une structure déficiente en électrons grâce au doublet de l'azote.

Ce monomère peut être polymérisé par voie cationique. Les amorceurs utilisés dans ce but sont des acides protonés, des acides de Lewis ou des carbocations [83]. Ledwith et Sambhi ont

montré que la polymérisation cationique du N-VK en présence de sels de tropylium $C_7H_7^+ X^-$ ($X^- = SbCl_6^-, BF_4^-, ClO_4^-$, dans le chlorure de méthyle [81]) implique l'addition de l'ion tropylium et la formation d'un complexe de transfert de charge (CTC, schéma I.5) [83].

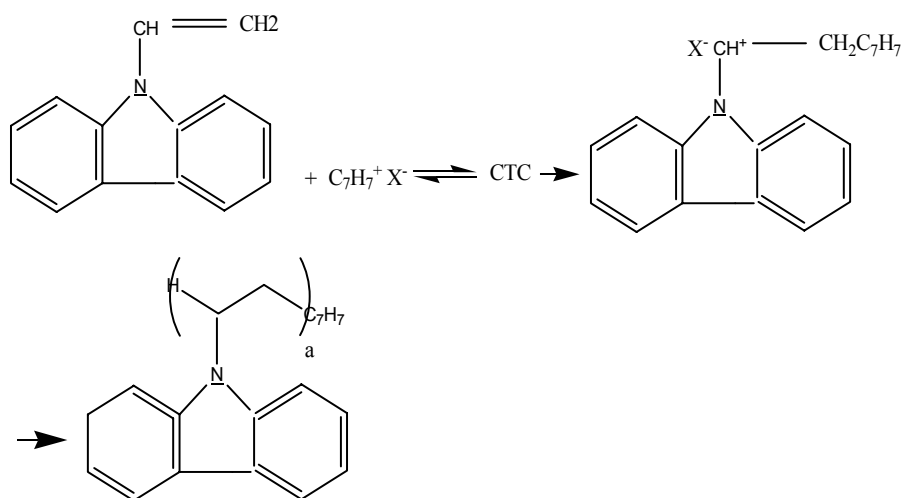


Schéma I.5: Mécanisme réactionnel de la polymérisation de N-vinylcarbazole selon le schéma proposé. [83].

Le N-vinylcarbazole peut également être polymérisé par voie radicalaire (p. ex. en présence de l'amorceur azobisisobutyronitrile). Cette méthode permet la production de poly(N-vinylcarbazole) de masse moléculaire élevée (de l'ordre de 10^5). C'est d'ailleurs cette méthode qui est utilisée actuellement pour produire le PVK commercial [81]. Cependant, la polymérisation radicalaire est souvent accompagnée par la polymérisation cationique.

En effet, il semble que le radical N-VK \cdot puisse être oxydé en cation N-VK $^+$ correspondant et que celui-ci puisse amorcer la polymérisation cationique [83]. En présence d'une espèce acceptrice d'électron (p. ex.: le chloranil, le TCNE), le N-VK peut polymériser par un mécanisme de transfert de charge [83]. Cette réaction peut être amorcée thermiquement ou photochimiquement [29]. Le mécanisme complexe comprend différentes réactions parallèles, s'avère très sensible aux impuretés (pouvant elles-mêmes servir d'amorceurs dans certains cas) et dépend de la polarité du solvant (plus le solvant est polaire, plus la réaction est rapide).

Néanmoins, il semble admis que la forme intermédiaire soit le radical cation N-VK $^{\cdot+}$ et que ce dernier réagisse selon un couplage oxydatif tel que celui décrit au schéma I.6.

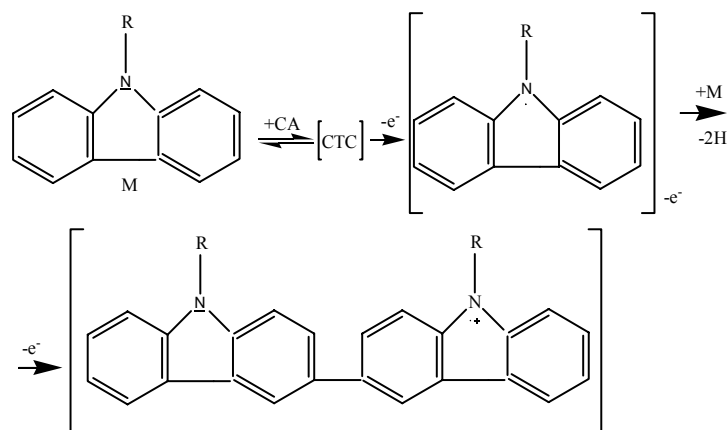


Schéma I.6: Mécanisme de couplage oxydatif de carbazoles selon le schéma proposé par Ledwith et al en présence d'acide, CA= Chloranil, l'espèce acceptrice d'électron, [81]

I.4.2.2.2. La polymérisation électrochimique

Il existe diverses méthodes de préparation électrochimique du poly(N-vinylcarbazole). Citons par exemple, la polymérisation galvanostatique [87], potentiostatique ou potentiodynamique [88]. Le polymère peut se présenter sous forme de poudre précipitant en solution ou de film adhérent à l'électrode.

Les pionniers dans ce domaine sont Ambrose et Nelson. Ils ont systématiquement étudié l'oxydation électrochimique du carbazole et de toutes sortes de dérivés [72]. De nos jours, leurs travaux sont toujours cités comme référence incontournable. En 1968, ils montrent que les voltampérogrammes relevés lors de l'oxydation du carbazole, et de ses dérivés N-substitués, présentent les caractéristiques d'un mécanisme ECE (= étapes Electronique - Chimique - Electronique). Dans ce mécanisme, les réactions de transfert d'électron alternent avec les réactions de couplage chimique.

L'électro-oxydation du carbazole mène à la formation de deux entités différentes (Schéma I.7) : le 3,3'-dicarbazyle (3,3'-diCz) et le 9,9'-dicarbazyle (9,9'-diCz) [72].

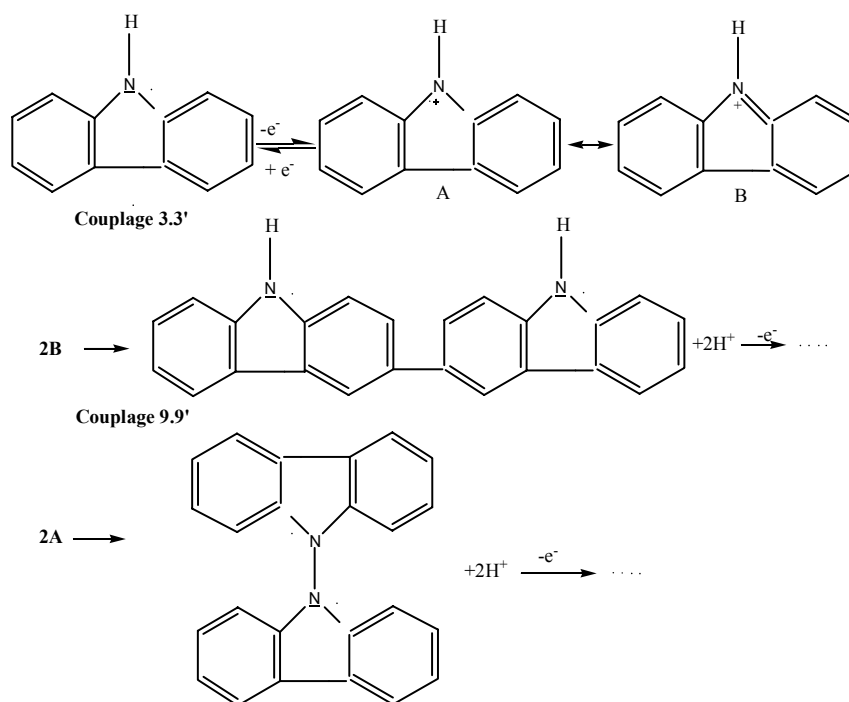


Schéma 1.7 : Mécanisme d'oxydation du carbazole, formes de résonance et couplage du carbazole oxydé selon [72].

Le spectre d'absorption du visible des produits de l'oxydation électrochimique du carbazole est comparé à celui d'échantillon de 3,3'-dicarbazyle oxydé. Dans les deux cas, Ambrose et Nelson [72] observent deux bandes d'absorption à 380 et 760 nm. Ils attribuent le premier pic à la présence de radicaux cationiques dicarbazyles et le second à l'absorption du dication 3,3'-dicarbazyle et/ou du sel formé par le dicarbazyle et l'anion.

Electropolymérisation du N-vinylcarbazole

La figure I.8 reprend des courbes typiques de dépôt de film de PVK à partir de solution de monomère [89]. La figure 8.a montre l'évolution au cours du temps du courant enregistré lors de la formation de poly(N-vinylcarbazole) par la méthode de simple saut de potentiel.

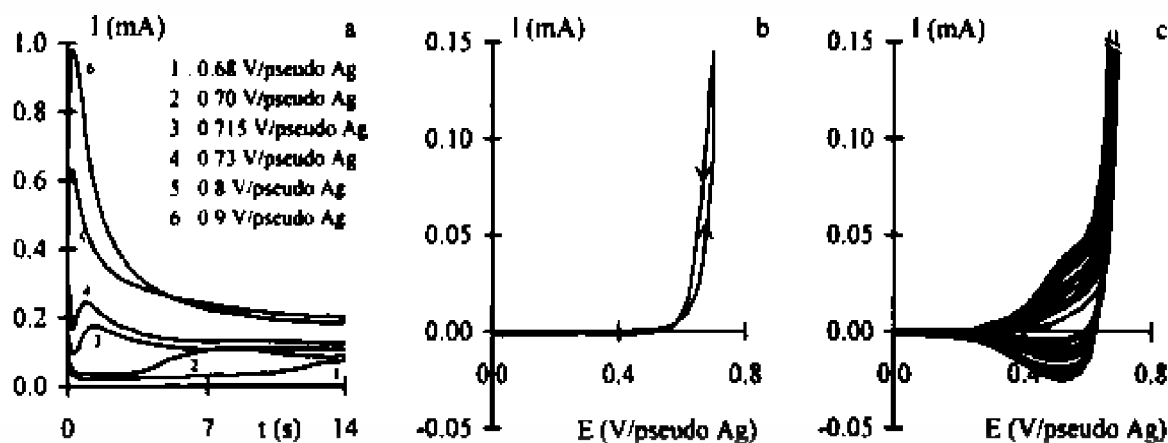
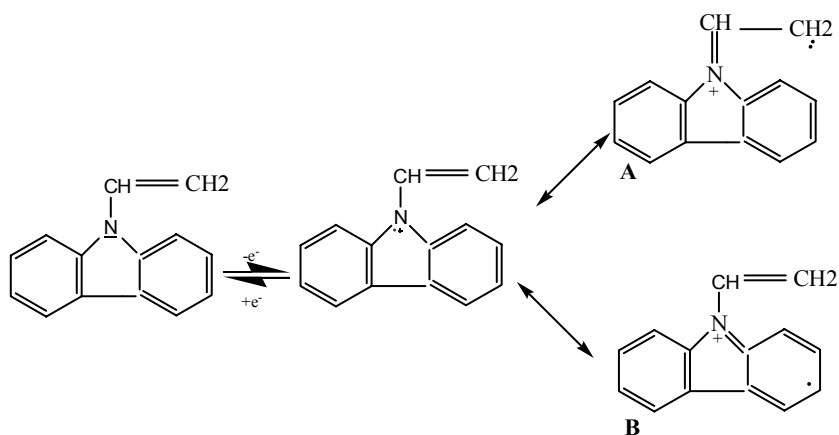


Figure I.8 : Courbe I en fonction du temps correspondant aux sauts à différents potentiels, b) 1^{er} cycle de voltampérométrie, c) 2^{ème} au 11^{ème} cycle de voltampérométrie, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; fil de Pt ($S = 0.13 \text{ cm}^2$) ; NVK (10^{-2} M) ; LiClO_4 10^{-1} M dans l'acétonitrile [89].

Par voltampérométrie (Figure I.8.b), le potentiel appliqué varie linéairement avec le temps. Dès qu'il atteint la valeur de $E(\text{ox mono})$, la polymérisation se produit selon Schéma I.6 et un courant dû à l'oxydation du monomère est détecté. Le polymère formé est immédiatement oxydé, ce qui permet l'oxydation et l'incorporation de monomères supplémentaires. Il faut remarquer que ce premier cycle présente une hystérésis dans les courants lors des balayages allé et retour. Sous l'effet des balayages successifs, le film polymérique croît à l'électrode et les courants associés à l'oxydo-réduction du PVK augmentent de cycle en cycle.



Schémas I. 8 : Oxydation du N-vinylcarbazole, d'après [90].

Il existe deux hypothèses expliquant la formation initiale d'un film polymérique sur une électrode :

- Des espèces oligomériques sont formées en solution à partir des monomères oxydés et elles se déposent sur l'électrode,
- Des monomères s'oxydent et polymérisent directement sur l'électrode selon un mécanisme denucléation et croissance.

II. MECANISME DE CONDUCTION DES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS

L'origine de la conduction dans les polymères semi-conducteurs provient de leur structure conjuguée. Les doubles liaisons possèdent des orbitales π capables par combinaison de former une structure orbitalaire qui peut délocaliser les électrons. Cette délocalisation est responsable de la propriété de transport de charges. Mais cela ne suffit pas. Pour qu'un polymère semi-conducteur puisse avoir des propriétés de conduction, il faut créer des porteurs de charges libres. Cela est réalisé par un processus appelé dopage.

II.1. Structure de bande d'énergie des polymères conducteurs

Les orbitales moléculaires frontières sont formées par combinaison des orbitales atomiques et sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières: l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) est l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, et la HOMO est l'orbitale moléculaire la plus haute occupée. La différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO est l'énergie du gap.[91]. Dans l'éthylène (**Figure II.1**), on trouve deux niveaux d'énergie σ et deux niveaux d'énergie π et π^* .

Le gap correspond à la différence π - π^* . Lorsqu'on passe de l'éthylène au butadiène, la combinaison entre les orbitales π et entre les orbitales π^* donne naissance à des nouvelles orbitales moléculaires avec des niveaux d'énergie différents. Il en résulte une augmentation du nombre de niveaux d'énergie et une diminution du gap. On parle de levée de dégénérescence. Le processus se répète lorsqu'on passe au hexatriène et à l'octatétraène.

Dans le cas du polyacétylène, le nombre de niveaux d'énergie devient très grand ce qui conduit à une situation où les niveaux d'énergie sont indiscernables, on parle d'une structure de bandes.

Les orbitales liantes π forment la bande de valence qui est remplie d'électrons. La HOMO est l'orbitale moléculaire la plus haute sur cette bande. Les orbitales anti-liantes π^* forment la bande de conduction qui est vide. La LUMO est l'orbitale moléculaire la plus basse sur cette bande. Entre ces deux bandes, il y a la bande interdite où il n'y a pas de niveaux d'énergie permis. La largeur de la bande interdite est le gap, caractérisé par la valeur E_g (énergie du gap). Cette énergie est la différence entre la bande de conduction et la bande de valence.

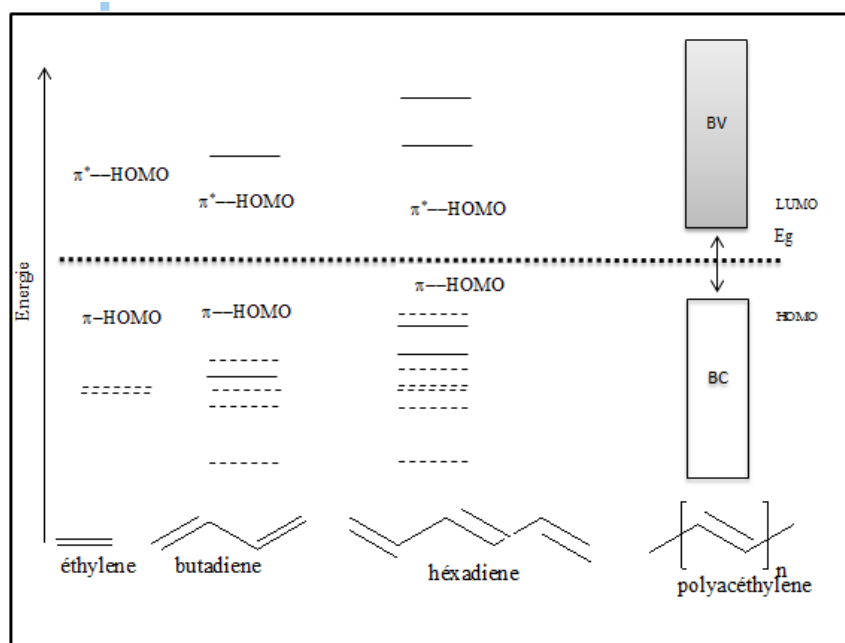


Figure II.1 : Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'hexatriène et du polyacétylène[91].

La valeur de l'énergie de gap (E_g) détermine la conductivité du matériau. Dans un métal, les bandes de valence et de conduction se chevauchent et les électrons de la bande de valence peuvent donc passer facilement dans la bande de conduction et ainsi, ils participent à la conduction du courant électrique. Dans un matériau isolant, les bandes de valence et de conduction sont séparées par un gap infranchissable (plus de 4 eV) par les électrons. Dans un semi-conducteur, les bandes sont également séparées par un gap, mais ce gap est franchissable par les électrons sous certaines conditions (température, photons...), permettant ainsi à ces électrons de participer à la conduction électrique.

Les polymères semi-conducteurs possèdent un gap entre 1 et 3 eV, ce sont des semi-conducteurs. À l'état neutre leur conductivité est très faible, pourtant, il est possible d'augmenter cette conductivité en introduisant des modifications sur la chaîne polymère par un processus de dopage[91].

II.2. DOPAGE DES POLYMERES CONDUCTEURS

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage. Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs.

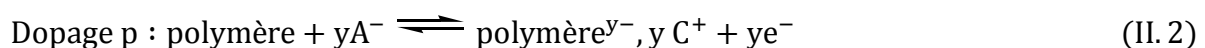
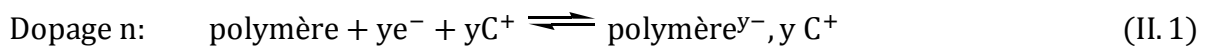
II.2.1. Dopage chimique

Les polymères conjugués sont isolants à l'état neutre mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système le rendant ainsi conducteur de type p par extraction et de type n par injection d'électrons.

II.2.2. Dopage électrochimique

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Le dopage négatif du polymère correspond à sa réduction, c'est à dire à l'injection d'électrons dans ses chaînes. Pour maintenir l'électroneutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Il y a un changement de structure du polymère qui devient alors conducteur. Le dédopage correspond à l'extraction des électrons injectés dans les chaînes polymères durant le dopage ainsi qu'à la désinsertion des cations. Le polymère revient à son état neutre et isolant. Lors du dopage positif du polymère, c'est-à-dire son oxydation, les électrons sont arrachés du polymère et ce sont des anions qui s'insèrent pour préserver l'électroneutralité.



Où, A^{-} et C^{+} représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et y définit le taux n de dopage du polymère obtenu. Ce taux de dopage dépend du potentiel d'oxydo-réduction du polymère, du celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère.

Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un dication appelé bipolaron positif. Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et bipolaron négatif [92].

II.3 METHODES DE SYNTHÈSE DES POLYMERES

II.3.1 Polymérisation chimique

On peut distinguer deux grands types de synthèse :

- Synthèse par voie chimique avec un couplage oxydant, par le chlorure de fer FeCl₃ par exemple ; cependant, les polymères obtenus par cette méthode produisent des défauts régiochimiques dans la matrice ;
- Synthèse par couplage organométallique au palladium Pd type Suzuki ou Stille par exemple.

II.3.2 Polymérisation électrochimique

L'électropolymérisation peut se faire soit par voie anodique soit par voie cathodique, bien que la majorité de polymères préfèrent la première voie. L'électrochimie permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent à la surface de l'électrode ainsi que le contrôle de son épaisseur et de son taux de dopage par exemple par la méthode de coulométrie

1- Synthèse de polymère par voie cathodique

Cette méthode consiste dans la plupart des cas en une réduction catalysée par le Ni(0) de substrats aromatiques dihalogénés.

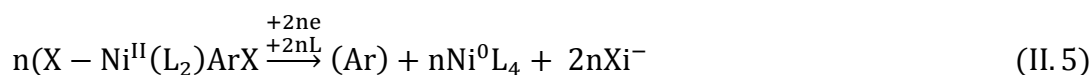
Le nickel zérovalent se présente sous la forme de complexe [Ni⁰(PPh₃)₄], complexe électrogénéré par réduction biélectronique du Ni(II)-bis(triphénylphosphine) chlorure, Ni^{II}(PPh₃)₂Cl₂ en présence de la triphénylphosphine (L) en excès, nécessaire à la stabilisation du complexe formé.



L'addition oxydante du substrat aromatique dihalogéné sur ce complexe forme un dérivé halogénoaryl-Ni(II) selon :



La réduction sur l'électrode de ce dérivé entraîne la formation du polymère et régénère le complexe de Ni(0).



Nous citons quelques exemples de ce type de synthèse : G. Schiavonet *al.* ont rapporté l'électrosynthèse cathodique du polyparaphénylène[93] et celle du poly(2,5-thiénylène)[94] et F. Garnier et *al.*, celle du polythiophène[95] à partir du 2,5-dibromothiophène. Des polyfluorènes et polyfluorénones[96] ont aussi été synthétisés par voie cathodique.

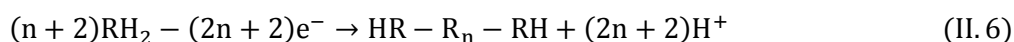
Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la méthode par oxydation anodique. Elle consiste en deux réactions électrochimiques successives séparées et suivies par une réaction chimique. Le matériau déposé sur l'électrode est obtenu à l'état neutre, donc non conducteur, ce qui va inhiber la réaction et obliger l'expérimentateur à régénérer la surface active en dopant le polymère.

2- Synthèse du polymère par voie anodique

C'est une méthode plus simple, ne nécessitant pas le passage par un substrat halogéné et ni l'ajout de catalyseur dans le milieu électrolytique. Elle est réalisée généralement sur des électrodes de Pt, Au et graphite mais peut aussi se faire sur des électrodes d'acier. L'électropolymérisation se fait par oxydation à l'anode du monomère solubilisé dans un milieu organique contenant un électrolyte-support.

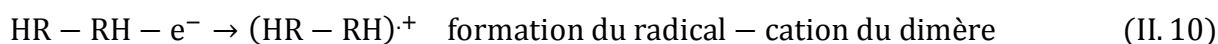
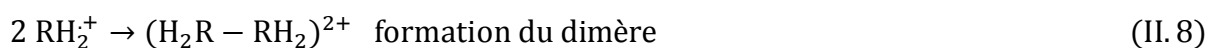
Le mécanisme généralement admis décrivant une telle synthèse consiste à oxyder le substrat utilisant deux moles d'électrons par mole de monomère selon :

➤ **pour un polymère neutre**



➤ **pour un polymère dopé**, le processus de la polymérisation est initié par la formation d'un radical-cation du monomère considéré et conduit à la polymérisation si les positions de couplage sont libres. Le mécanisme habituellement retenu pour l'électropolymérisation se passe en trois étapes :

- le monomère s'oxyde en un radical-cation très réactif par application d'un potentiel près du potentiel d'oxydation du monomère ;
- les radicaux-cations se dimérisent par réaction de couplage et perdent deux protons pour donner un dimère neutre ;
- comme le dimère est plus oxydable que le monomère, il s'oxyde en son radical-cation ;
- le mécanisme se poursuit par le couplage entre les radicaux cations du dimère et celui du monomère pour donner le trimère correspondant puis le tétramère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé de n unités monomériques devienne insoluble et précipite à l'électrode.



Ces étapes de synthèse correspondent au mécanisme admis lors de l'électropolymérisation anodique de la plupart des molécules organiques.

II.3.3 Quelques facteurs influant sur la polymérisation électrochimique

1. La nature des électrodes

1.1. L'électrode de travail

C'est l'électrode opérative sur laquelle se fait le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, placée très près pour minimiser la chute ohmique. La différence de potentiel que l'on fait varier est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant I circule ainsi entre ces deux électrodes. En pratique, on a recours aux électrodes de platine malgré leur coût élevé parce que le platine est le métal qui satisfait le mieux aux exigences formulées aussi bien en oxydation qu'en réduction.

1.2. La contre électrode

Généralement en platine ou en carbone vitreux, elle sert à fermer le circuit d'électrolyse.

1.3. L'électrode de référence

Elle est isolée de la solution étudiée par une jonction électrolytique de même composition. Une électrode de référence idéale doit avoir les propriétés suivantes : être réversible et obéir à l'équation de Nernst et son potentiel doit rester stable au cours du temps.

2. Le milieu électrolytique

Le milieu électrolytique, solvant additionné d'un sel de fond, constitue le facteur expérimental à choisir avec une grande attention. Le substrat de départ doit être soluble dans le solvant et le radical-cation électro-formé du monomère doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution et de favoriser la formation d'oligomères. L'effet du milieu électrolytique sur la polymérisation électrochimique de quelques composés aromatiques a été discuté en terme de nucléophilie du solvant ainsi que de forces d'interaction entre le radical-cation et le solvant. Si le pyrrole ou l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux ou non aqueux, certains polymères nécessitent des conditions très anhydres comme les polyfluorènes. L'effet de l'électrolyte-support est également important puisqu'il intervient comme anions ou cations dopants dans la matrice du polymère[97].

3. Potentiel de formation

La voltamétrie cyclique est la méthode efficace pour déterminer le potentiel optimal de formation du polymère. Cette formation dépend de la limite du potentiel lors des balayages répétés.

4. Le choix du mode de synthèse

Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent aussi de la méthode utilisée pour l'électrosynthèse. La méthode la plus utilisée est la méthode dite potentiostatique, c'est-à-dire à potentiel imposé, préalablement déterminé. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre. L'électrosynthèse peut être réalisée par méthode dite galvanostatique ; dans ce cas, le choix du courant à imposer est important : le courant traversant la cellule doit être choisi de telle façon que le potentiel correspondant n'excède pas celui déterminé par voltamétrie cyclique pour la formation du film. Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la précédente. Enfin, la voltamétrie cyclique par balayage linéaire peut être utilisée comme méthode de synthèse de films fins.

5. Influence du substrat et de sa réactivité

Nous avons vu que les monomères électroactifs sont généralement des substrats conjugués tels que le thiophène, pyrrole, fluorène, furane, etc. Dans la molécule de thiophène ou de pyrrole, les sites de polymérisation sont les positions 2 et 5 et dans celle du fluorène, les positions 2 et 7; il est évident qu'aucune substitution ne doit exister à ces positions pour permettre les réactions de couplage entre radicaux ou radicaux et molécules. Les radicaux formés au potentiel d'oxydation du monomère peuvent soit posséder une bonne réactivité et favoriser la polymérisation, soit être moins réactifs et diffuser dans la solution, conduisant ainsi à la formation d'espèces solubles (formation d'oligomères) ; dans ce dernier cas, la polymérisation ne peut avoir lieu ou d'autres conditions sont à déterminer.

II.4. LA COPOLYMERISATION

La synthèse de copolymères constitue un bon moyen pour moduler les propriétés (propriétés optiques, propriétés électrochimiques, mobilité des charges, stabilité chimique et thermique...), en jouant sur la nature des monomères, leur composition et la structure des polymères résultant (aléatoire, alterné, bloc...).

La synthèse des polymères conducteurs greffés et des copolymères blocs se sont avérés efficaces pour compenser certaines insuffisances des polymères conducteurs ayant des propriétés mécaniques et physiques faibles.

On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant la manière dont les motifs monomères sont répartis dans les chaînes moléculaires :

- ❖ dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère statistique, où les différents motifs monomères se mélangent en fonction de la réactivité et de la concentration de ceux dont les propriétés mécaniques sont alors moyennes.
- ❖ en revanche, dans un copolymère séquencé ou alterné, il peut y avoir combinaison des propriétés mécaniques.

La copolymérisation s'est avéré une bonne méthode de préparation de matériaux polymériques et aussi est une méthode importante pour modifier les propriétés de différents homopolymères[8].

II.5. PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS

Les polymères semi-conducteurs sont différenciés des autres polymères par leurs propriétés électriques et optiques, qui permettent de les utiliser dans beaucoup d'applications. Ces propriétés changent en fonction de l'état d'oxydation, la méthode de synthèse, le solvant, la température, etc.

II.5.1. Propriétés optiques

Grâce à leur structure π conjuguée, les polymères semi-conducteurs possèdent des bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-visible et dans certains cas dans le proche infra-rouge (NIR). Cette bande d'absorption est influencée par l'état de dopage, le solvant et le taux de substitution.

À l'état non dopé le PEDOT a une bande d'absorption à 525nm. Cette bande correspond à une transition π - π^* . Le dopage conduit à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite. Par conséquent, de nouvelles transitions électroniques deviennent permises. La bande à 760-820 nm correspond aux transitions pour le polaron et le bipolaron (**Figure II.2**).

Le spectre d'absorption d'un polymère semi-conducteur est aussi influencé par le type de substitution qui peut conduire à l'augmentation de la bande de valence (HOMO)(substituant donneur) ou à la diminution de la bande de conduction (LUMO) (substituant accepteur) ce qui conduit au changement du maximum d'absorption du polymère[9,10].

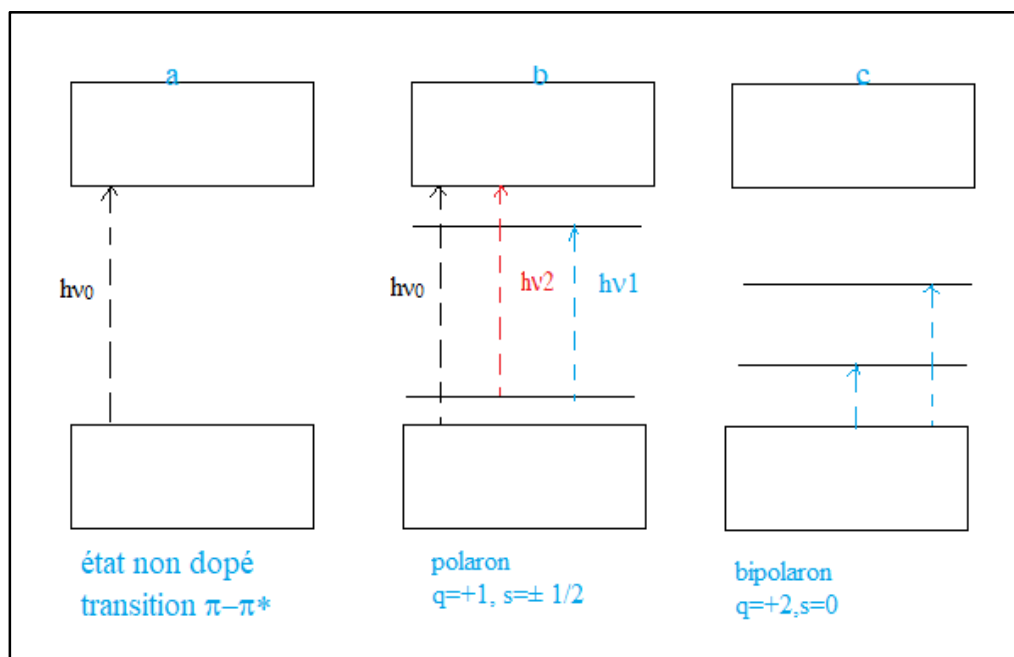


Figure II.2 : Transitions électroniques dans les polymères semi-conducteurs : a) État non dopé, b) Polaron, c) Bipolaron.

La bande d'absorption est aussi affectée par le solvant (effet solvatochrome) [101] qui se traduit par un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption en solution par rapport à celle à l'état solide. Ce déplacement est dû à un changement conformationnel de la chaîne polymère par interaction avec le solvant. Celui-ci est aussi observé lorsque la température est proche de la température de transition vitreuse (effet thermo-chrome)[102].

II.5.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des polymères semi-conducteurs et surtout la conductivité, sont fonctions de l'état de dopage. D'autres facteurs peuvent aussi affecter la conductivité comme la substitution du monomère, la méthode de synthèse, la température, etc.

La conductivité (σ) qui est l'inverse de sa résistivité propre (ρ), est mesurée en S/cm. Plusieurs méthodes sont utilisées pour mesurer la conductivité des polymères semi-conducteurs. La technique des 4 pointes est la plus utilisée pour mesurer la conductivité des films et des disques compressés. Figure II.3 montre les conductivités électriques des polymères semi-conducteurs les plus connus comparées à celles des matériaux inorganiques connus. L'état de dopage est le facteur le plus important qui détermine la conductivité. Pour un même polymère semi-conducteur, la conductivité peut augmenter de plus de 8 ordres de grandeur après le dopage. Une conductivité de l'ordre de 10^5 S/cm a été mesurée pour un film de polyacétylène[103,104]dopé. Tandis que le polyacétylène non dopé est isolant, comme le

montre la Figure II.3. La conductivité à travers les chaînes est plus petite que la conductivité le long des chaînes, et chacune de ces conductivités est fonction de la température.

La conductivité le long des chaînes dépend de la longueur des chaînes et de la conjugaison, tandis que la conductivité à travers les chaînes dépend du taux de cristallisation[105]. Une conductivité de l'ordre de 500 S/cm a été obtenue pour un film de polyaniline orienté[106]. Ce film a montré une grande anisotropie de conductivité.

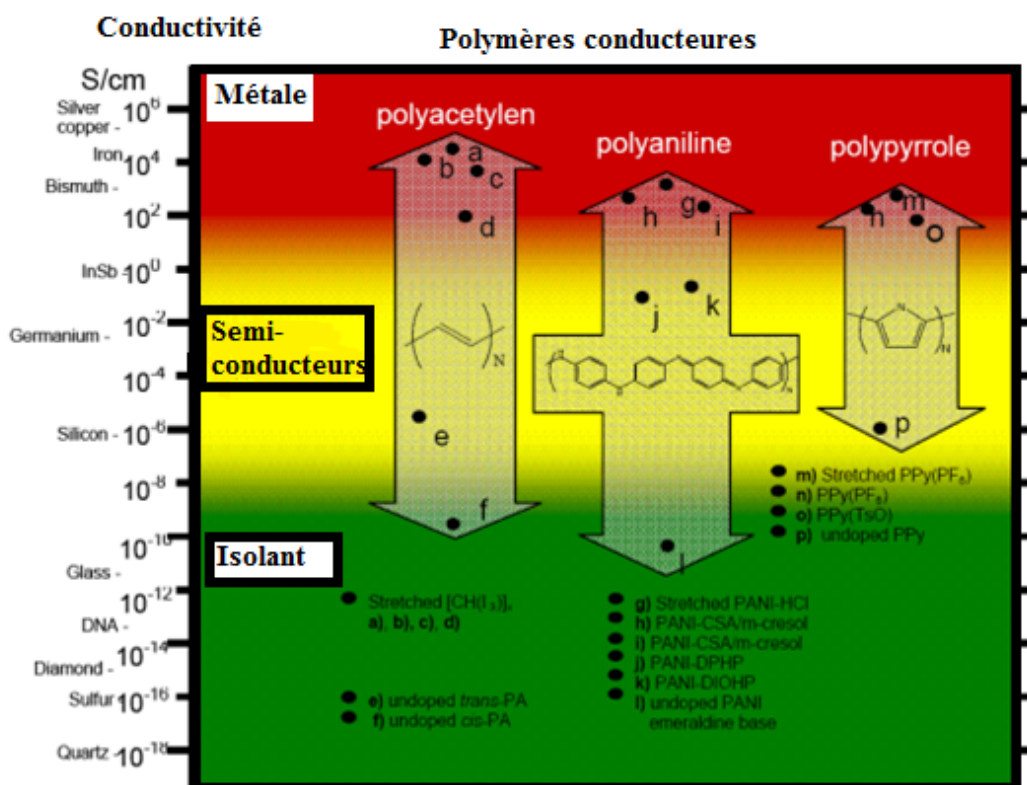


Figure II.3 : Conductivité électrique de divers PCI (en fonction de la procédure de dopage) et de matériaux classiques[106].

II.6. OXYDE DE TITANE

II.6.1. Présentation générale

Le dioxyde de titane (TiO_2) est une poudre blanche lumineuse, obtenue à partir de minerais de titane [107]. Le dioxyde de titane peut être amorphe ou cristallisé. Le TiO_2 est un composé très stable chimiquement, fortement actif pour dégrader les composés organiques et pratiquement insoluble, car il est très inerte chimiquement, sauf dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide fluorhydrique chauds. Le dioxyde de titane est utilisé en catalyse comme

photocatalyseur, dans les cellules solaires, il sert à la production d'hydrogène et d'énergie électrique.

L'oxyde de titane dominant est donc le rutile «TiO₂», de masse volumique 4,26 g/cm³, possède un point de fusion entre 1830-1850 °C, et un point d'ébullition de 2500 à 3000 °C. Il peut être préparé électrochimiquement en polarisant positivement une électrode de titane en plusieurs milieux tels que l'acide sulfurique, phosphorique ou dans d'autres milieux aqueux. Les particules de TiO₂ constituant les poudres pigmentaires sont très stables chimiquement, fortement active, et de très petites tailles, ce qui leur confère un plus grand pouvoir couvrant, la taille optimale théorique pour les particules de pigments TiO₂ se situe entre 0,2 µm et 0,3 µm de diamètre. En cosmétique, des particules particulièrement fines, de l'ordre de 15 à 50 nm, sont introduites dans les écrans solaires.

II.6.2. Structures cristallines du TiO₂

Le TiO₂ est un matériau semi-conducteur qui présente naturellement différentes phases cristallographiques, dont les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Il est également possible, à certaines conditions de pression et de température, d'obtenir un grand nombre de formes de TiO₂ qui peuvent présenter une non-stoechiométrie en oxygène de type (TiO_{2-x}) [108]. Deux facteurs vont principalement conditionner l'apparition et/ou la stabilisation d'une ou plusieurs phases différentes de TiO₂: la taille et l'état de surface des cristallites.

1- Le rutile

Le rutile, forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des individus jaunes ou noirs. Le rutile (TiO₂) est l'oxyde le plus stable des oxydes de titane il est thermodynamiquement stable en présence d'eau et de solutions aqueuses et il est insoluble dans les milieux acides, alcalins ou organiques. La structure rutile est constituée d'un réseau tétraédrique de cations. Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO₆ partage une arête commune le long de l'axe [109] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation-anion-cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti³⁺, la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti³⁺ - anion - Ti⁴⁺.

2- L'anatase

L'anatase, montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se

présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700 °C, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline est tétraédrique allongée dans laquelle les octaèdres TiO_6 sont uniquement liés entre eux par les arêtes. Zhang et al. ont montré que l'anatase est la forme la plus stable quand la taille des grains est inférieure à 14 nm [110]. Pour finir, le TiO_2 sous sa forme cristalline anatase est en particulier considéré comme l'oxyde semi-conducteur présentant la plus forte activité photocatalytique et le meilleur rendement quantique (taux de réaction en mole par seconde).

L'anatase a une bande interdite de l'ordre de 3,23 eV et absorbe à la longueur d'onde maximale de 384 nm, alors que le rutile a une bande gap de l'ordre de 3,02 eV et absorbe à la longueur d'onde maximale de 411 nm [111]. Le potentiel d'un électron situé dans la bande de conduction est d'environ 0,1 V par rapport à l'ESH (Électrode Standard à Hydrogène).

3- La brookite

La brookite est également une phase métastable, mais elle est peu abondante et difficile à synthétiser. La brookite cristallise dans un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures.

II.6.3. Caractéristiques structurales du TiO_2

Les trois variétés allotropiques principales de TiO_2 (anatase, rutile et brookite), dont les caractéristiques structurales sont présentées dans le **tableau II.1**, sont constituées d'octaèdres de TiO_2 . Ce sont les distorsions plus ou moins marquées des octaèdres et les modalités d'enchainements de ces derniers qui sont à l'origine de la différenciation entre les phases. Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite [112].

La formation d'une forme plutôt qu'une autre dépend de la température et de la pression lors de la formation de celui-ci. On peut retenir qu'à pression atmosphérique, c'est la forme anatase qui est majoritairement formée à basse température. Pour des températures comprises entre 600 et 850°C, c'est la phase « haute température », c'est-à-dire la phase rutile qui se forme. La phase brookite, se formant sous certaines conditions de pressions, n'a été que très peu étudiée [113]. Les trois phases à basses pressions du TiO_2 (rutile, anatase et brookite) peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, nanotubes, nano-bâtonnets, fils nanométriques, films minces ou de structures nano-poreuses [114].

Tableau II.1:Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du TiO₂.

	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	orthorhombique
Paramètre de maille en Å		A=b=4,95 c=2,95	A=9,18 B=5,44 C=5,14
Nombre de motifs par maille	4	2	8
Coordinance	NC(Ti)=6 NC(O)=3		
Longueurs de liaison Ti-O (Å)	1,93 (4) 1,96(2)	1,94(4) 1,98(2)	1,87-2,04 (6)
Angles de liaison (degré)	77,7 92,6	81,2 90	77-105

II.6.4. Propriétés du dioxyde de titane

1- Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés électroniques du dioxyde de Titane varient selon le polymorphe étudié. Le TiO₂ est ainsi un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Les gaps du rutile, de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm); 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement [115]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'UV visible . Ces propriétés optiques ainsi que son non toxicité permettent au TiO₂ d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires [116,117]. De plus le TiO₂ est un matériau avec un indice de réfraction élevé et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique) [118]. Le tableau ci-dessous rassemble quelques propriétés du TiO₂.

Tableau II.2 : Propriétés électroniques et optiques du TiO₂.

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Densité	4,1	3,7	3,9
Indice de réfraction	2,6-2,9	2,5-2,4	2,5-2,7
Energie du gap(eV)	3,0	3,2	3,1

Les propriétés électroniques du semi-conducteur peuvent être influencées non seulement par la forme cristallographique, mais par la taille des cristallites. Le seuil de la bande d'absorption est déplacé vers les longueurs d'onde plus courtes pour les plus petites particules. Il a été également montré que l'anatase est la forme la plus active en photocatalyse[119,120].

2- Propriétés chimiques et électrochimiques

Le titane est un métal «valve» car il a la propriété de former spontanément ou sous polarisation anodique un film protecteur à la surface du métal. C'est un film passivant, thermodynamiquement stable quel que soit le pH en présence de solutions aqueuses noncomplexantes[121].

3- Propriétés photo-induites

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda [122] ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO₂ sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. Lorsqu'un semi-conducteur reçoit un photon d'énergie $h\nu$, ou égale à la largeur de sa bande interdite (TiO₂ anatase: $h\nu > 3,2$ eV, $\lambda < 380$ nm), le photon va être absorbé. Les électrons (e^-) de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction, ce qui s'accompagne de la formation de trous (h^+) dans la bande de valence. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons et de trous électroniques.



Les propriétés photo-induites du TiO₂, préférentiellement sous sa forme polymorphique anatase, ont ainsi été étudiées pour de multiples applications [123]. Les photoélectrons peuvent être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques

solaires, ou encore déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes d'oxydoréduction multi-étages.

Dans les dernières décennies, les poudres de TiO_2 photocatalytiques en suspension liquide ont fait l'objet d'un intérêt toujours croissant. Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique du CN^- en milieu aqueux, les études se sont multipliées ouvrant de nouvelles voies de prospection des propriétés photocatalytiques du TiO_2 [124].

L'activité photocatalytique du TiO_2 est dorénavant un processus bien connu généralement employé pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Un exemple particulier d'application repose sur la décomposition photocatalytique de polluants organiques de surface, mécanisme qui a donné lieu au fameux concept de «surface autonettoyante» [125].

Une réaction photocatalytique simplifiée est schématisée dans la figure ci-dessous. Comme mentionné précédemment, la photogénération des porteurs de charge (e^-/h^+) et les réactions photocatalytiques en découlant, procèdent sous irradiation UV dans le cas de l'anatase. Dans des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinés.

Dans des semi-conducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (D) ou acceptuses (A) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules acceptuses, tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses [126].

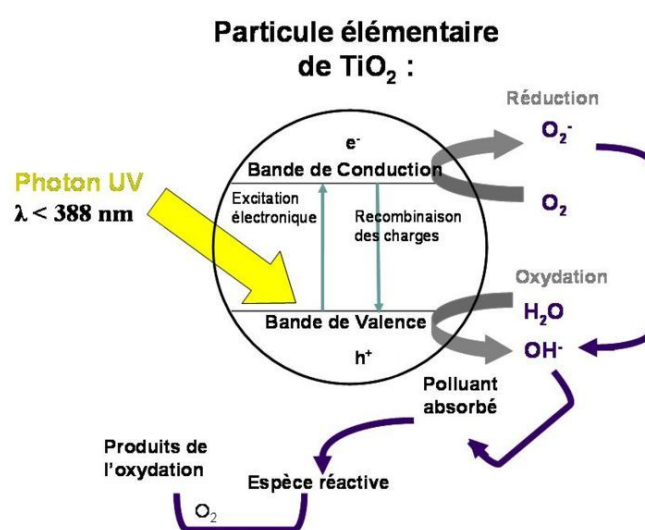


Figure II.4: Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 (anatase) [126].

III.1. INTRODUCTION

Nous exposerons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation électrochimique et spectrométrique (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, UV visible, MEB, AFM, PL....) des films de polymères organiques conducteurs seuls (polyN-vinylcarbazole et polyaniline et de leurs copolymères et de ces polymères dopé avec le semi-conducteur de TiO_2 , déposés électrochimiquement sur des plaques d'ITO. Et la description des différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail de thèse, ainsi que l'appareillage utilisé et les modes opératoires adoptés.

III.2. PRODUITS CHIMIQUES

1. Réactifs

Les Monomères utilisés au cours de ce travail sont : l'aniline, N-vinylcarbazole avec une pureté de 99,99 % (produit Aldrich), et le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules ≈ 40 nm), comme semi-conducteur dopant.

2. Solvants

Le solvant doit évidemment dissoudre les substances de la synthèse; le plus souvent on utilise des solvants organiques, dans notre travail on a utilisé l'acétonitrile (CH_3CN) comme solvant. Comme nous avons utilisé l'acétone et l'éthanol pour rincer les plaques d'ITO. L'électrolyte support utilisé est le perchlorate de lithium (LiClO_4), (produit Fluka), qui est un sel pur utilisé pour les analyses. Cet électrolyte est choisi en raison de sa solubilité dans les solutions organiques et aqueuses et pour sa stabilité électrochimique sur un large domaine de potentiel.

3. Cellule électrochimique

L'électropolymérisation et les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant un système à trois électrodes (**Figure III.1**).

La cellule d'électrolyse est en verre Pyrex, d'une capacité de 50 ml, volume suffisant pour que les concentrations en espèces électroactives ne varient pas pendant l'électrosynthèse. Cette cellule de mesure est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant le passage des trois électrodes : travail E_t , auxiliaire E_{aux} et référence E_{ref} . L'électrode de travail est une lame d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) modifiée par le polymère PANI ou PVK ou poly (NVK-co-ANI) ou par le matériau composite (PANI+ TiO_2) ou (PVK+ TiO_2), ou [poly (NVK-co-ANI) + TiO_2].

L'électrode de référence est au calomel saturée en KCl (ECS). L'électrode auxiliaire (contre électrode) est un fil de platine ($\varnothing = 1$ mm). L'électrode de travail est nettoyée par

polissage sur un tissu, imbibé avec de la pâte diamantée de granulométrie 1 μm . Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchée avec du papier joseph.

Le nettoyage de l'électrode est effectué avant chaque manipulation ou changement des paramètres électrochimiques. La cellule et les électrodes utilisées lors des mesures d'impédance sont identiques à celles utilisées en voltampérométrie cyclique. L'étude a été portée sur des films de polyaniline ou poly(N-vinylcarbazole), ou poly (NVK-co-ANI) modifiée ou non par le TiO_2 . Dans ce dernier cas, l'électrode de travail modifiée par un film ($\text{PANI}+\text{TiO}_2$), ou ($\text{PVK}+\text{TiO}_2$), ou [poly (NVK-co-ANI) + TiO_2] est obtenue électrochimiquement par cyclage sur une gamme de potentiel comprise entre - 0,8 à 1,8 V/ECS. L'analyse du film a été effectuée dans un système solvant/électrolyte support, en absence du monomère et du semi-conducteur.



Figure III.1 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

III.3. PREPARATION DE VERRE CONDUCTEUR

L'électrode de verre conducteur (ITO) est un substrat transparent commercialisé par Aldrich, avant de l'utiliser on procède aux étapes de nettoyage suivantes :

- Dégraissage pendant 15 minutes dans un détergent.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 minutes.
- Trempage dans l'acide chlorhydrique (HCl 10%) pendant 5 minutes (pour créer des pores) cette étape est connue comme la gravure chimique.

Il est à noter que la surface d'ITO peut être frottée avec papier optique imprégné d'éthanol.

III.4. PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE

1. Par un film de poly (N-vinylcarbazole)

La préparation d'une électrode modifiée par un film de poly N-vinylcarbazole, est obtenue à partir du monomère de N-vinylcarbazole (6×10^{-2} M) dissous dans un système

solvant/électrolyte support $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4(0,1 \text{ M})$. Le film de polymère a été déposé sur l'électrode par électropolymérisation effectué par cyclage entre $-0,8\text{V}$ et $1,8\text{V}/\text{ECS}$, L'électrode modifiée ainsi obtenue est lavée avec l'acétonitrile pour éliminer l'excès de monomère.

2. Par un film composite de poly (N-vinylcarbazole/ TiO_2)

Le même protocole expérimental est utilisé pour les dépôts du film du poly(N-vinylcarbazole/ TiO_2) En revanche, le TiO_2 , est ajouté à la solution à différentes concentrations de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $3 \times 10^{-2} \text{ M}$, et $5 \times 10^{-2} \text{ M}$, l'électrode modifiée par les films composites de N-vinylcarbazole/ TiO_2 ainsi obtenue est lavée avec l'acétonitrile pour éliminer l'excès de monomère et de semi-conducteur.

3. Par un film de polyaniline, ou des matériaux composites poly(aniline/ TiO_2)

Dans un premier lieu, le film de polyaniline déposé électrochimiquement sur l'électrode d'ITO est obtenu par la dispersion de $0,1\text{M}$ de l'aniline dans la solution de $\text{LiClO}_4/$ acétonitrile, ensuite, de la même manière les films d'aniline dopés par le semi-conducteur TiO_2 à différentes concentrations ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $3 \times 10^{-2} \text{ M}$, et $5 \times 10^{-2} \text{ M}$) en solution ont été obtenus.

4. Par un film de poly(NVK-co-ANI), ou des matériaux composites poly(NVK-co-ANI)/ TiO_2

De même façon, le poly (NVK-co-ANI) est préparé par la dispersion de $0,1\text{M}$ de l'aniline et ($6 \times 10^{-2} \text{ M}$) de N-vinylcarbazole dans la solution de $\text{LiClO}_4/$ acétonitrile. Ensuite le copolymère dopé avec des concentrations allant de $0, 10^{-2} \text{ M}$, à $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de TiO_2 est préparé. Les films de copolymères poly(NVK-co-ANI) ou des matériaux composites obtenus de la solution en présence de semi-conducteur sur ITO ont été caractérisés.

III.5. METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Voltampérométrie cyclique

a) Appareillage et conditions expérimentales

L'appareil utilisé pour la caractérisation électrochimique est le Voltalab 40 (PGP 301) radiomètre piloté par un logiciel voltmaster permettant de choisir la méthode d'analyse et le traitement des données.

b) Principe de la méthode

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltammétrie cyclique (CV), est l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charge. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec vitesse de balayage positive sur trois électrodes [127,128].

Le potentiel de l'électrode travail varie linéairement en fonction du temps selon la relation:

$$E = E_i + Vt \text{ (III. 1)}$$

E: Potentiel de l'électrode travail (volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$

t: temps (s).

Cette technique permet aussi de situer les domaines de potentiel de processus de dopage du polymère (lisibles directement sur la courbe), et de les quantifier en terme d'énergie: l'aire sous chacun des pics correspond à la quantité d'électricité mise en jeu (en Coulombs) dans le processus électrochimique: anodique ($i > 0$) ou cathodique ($i < 0$).

On peut en déduire la capacité massique du processus (en C/g ou en mAh/g). On en déduit ensuite le taux de dopage du polymère: c'est le nombre de charges dopées par unité de monomère. Sachant que les ions dopants sont généralement au degré d'oxydation +/- 1, cela revient au nombre d'ions dopants par unité de monomère.

Le nombre d'unités monomères dans le polymère est calculé en mesurant la masse de polymère de l'électrode. En prenant l'hypothèse d'une chaîne unique polymère, la masse molaire de l'unité monomère dans le polymère peut être considérée comme étant égale à la masse du monomère diminuée du poids de deux (2) hydrogènes (qui ont fait place lors de la polymérisation aux liaisons reliant les monomères entre eux).

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentés par la **figure III.2**.

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

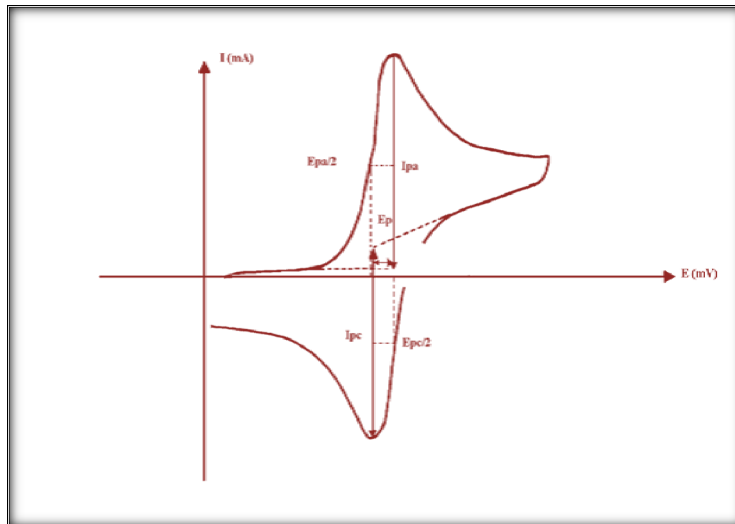


Figure III.2: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs.

2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

a) Appareillage et conditions expérimentales

Les mesures de la spectroscopie d'impédance ont été réalisées en utilisant un Voltalab 40 (PGP 301) radiomètre piloté par un logiciel voltmaster permettant de choisir la méthode d'analyse et le traitement des données.

Les diagrammes ont été enregistrés sur une gamme de fréquences (50 KHz - 100mHz) et avec une amplitude de 10 mV. Toutes les expériences ont été effectuées à une température ambiante.

a) Principe de la méthode

L'impédance électrochimique est une méthode de caractérisation des métaux et leurs interfaces. Elle consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique répond à cette perturbation.

En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire E_s et d'appliquer une surimposition sinusoïdale (δE) de faible amplitude et de pulsation ω . Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse.

Ainsi les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges), les phénomènes lents

apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transports de matière: réactions de diffusions et d'adsorption)[129].

En appliquant une perturbation (δE) au potentiel stationnaire E_s , le signal d'entrée est donné par:

$$E = E_s + \delta E \quad \text{avec } \delta E = |\delta E| \exp(j\omega t) \quad (\text{III. 2})$$

On obtient alors une réponse en courant, après un temps de relaxation, de même pulsation ω comme signal de sortie (ou de la réponse) donné par:

$$I = I_s + \delta I \quad \text{avec } \delta I = |\delta I| \exp(j\omega t) \quad (\text{III. 3})$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance $Z = e/i$, cette impédance est une grandeur complexe égale, pour chaque fréquence, au rapport de la perturbation en potentiel sur la réponse en courant donc, pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, imaginaire ($-\text{Im}$) en fonction de réelle (Re), paramétrées en ω , ($\omega = 2\pi f$) ou f désigne la fréquence en Hz.

$$Z(\omega) = \frac{\delta E}{\delta I} = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (\text{III. 4})$$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par :

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z)} \quad (\text{III. 5})$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des x vecteur définit la phase θ qui est donné par :

$$\text{Tg } \theta = \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (\text{III. 6})$$

La représentation de la variation de l'impédance se fait généralement dans le plan de Nyquist: $-\text{Im}(Z)$ en fonction $\text{Re}(Z)$.

La **Figure III.3** représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un polymère conducteur. Ce spectre peut être modélisé par une combinaison de circuits électriques. La même figure représente aussi un des circuits équivalents permettant de décrire le système.

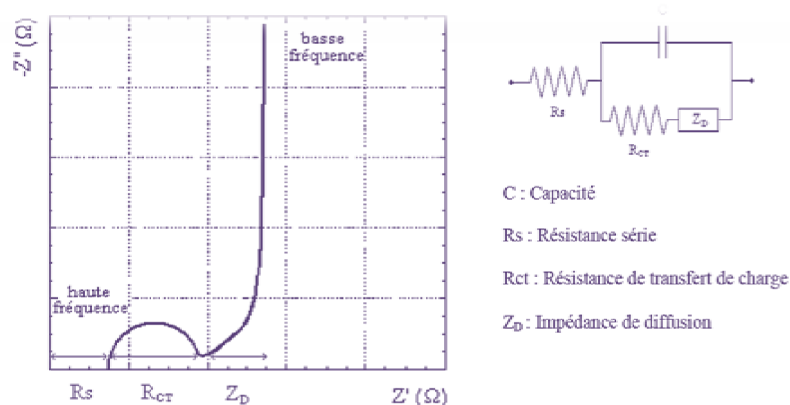


Figure III.3 : Diagramme d'impédance d'un polymère conducteur et son circuit équivalent.

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface courant / matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance est négligeable.

Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte au sein de l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg[130].

1. Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –visible (UV-vis)

a) Appareillage et conditions expérimentales

Toutes les analyses sont effectuées sur les films disposés sur les plaques d'ITO. Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre (Shimadzu UV-Visible), piloté par un ordinateur au moyen du programme *Vision Scan*. La cuve est en quartz (*Hellman*) de trajet optique égal à 1cm.

b) Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance.

Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène de transmission.

La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet et visible, généralement exprimé en nanomètre (10^{-9} m) ou en angström (10^{-10} m), varie entre 200 et 800 nm. Quand la lumière blanche passe à travers une substance, elle se traduit par une couleur caractéristique de la longueur d'onde absorbée.

Le reste de la lumière alors assume la couleur complémentaire de la longueur d'onde absorbé. Cette relation est illustrée par la roue des couleurs. Par exemple, l'absorption à 420-430 nm (lumière violette) signifie que la substance est jaune[131].

Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{III. 7})$$

$$\text{Avec} \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III. 8})$$

ΔE : l'énergie absorbée au cours de la transition électronique.

h : constante de Plank = $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$

ν : fréquence en Hertz.

c : la vitesse de la lumière = $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

λ : la longueur d'onde en nm.

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de *Beer Lambert* qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2,3 \varepsilon lc} \quad (\text{III. 9})$$

$$\text{Absorbance : } A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon lc \quad (\text{III. 10})$$

D'où:

ε : Coefficient d'extinction molaire.

l : Longueur de la courbe.

C : Concentration du milieu.

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

2. Méthode des quatre points

a) Appareillage et conditions expérimentales

Pour la détermination de la résistance surfacique (R_C) qui caractérise les couches minces, nous avons utilisé la méthode des quatre points (**Figure III.4**).

b) Principe de la méthode

Les caractérisations des échantillons ont été effectuées sur des plaques d'ITO, on utilisant un résistivité de marque CMT-SR 2000N. En appliquant sur l'échantillon quatre points métalliques alignées et espacées d'une distance d (de 1mm), nous mesurons la tension entre les deux pointes centrales suite au passage d'un courant par les pointes externes [132].

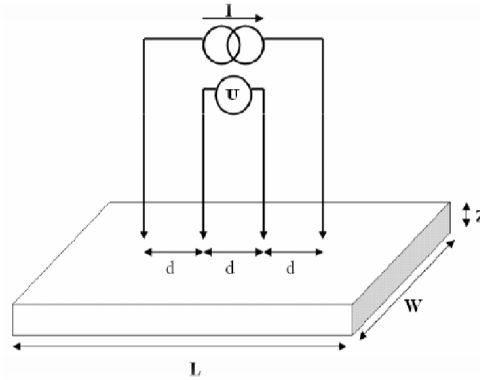


Figure III.4 : Méthode des quatre points.

3. Microscope électronique à balayage (MEB)

a) Appareillage et conditions expérimentales

Dans cette étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage A. JEOL, Modèle JSM 7001 F. Les images correspondantes aux films de polymère analysés ont été obtenues à 12 KV. Les caractérisations des échantillons ont été effectuées sur des plaques d'ITO.

b) Principe de la méthode

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champs limitée.

Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons de grande énergie E_0 (5 à 25 KeV) qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction [133].

Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

Certains électrons subissent des chocs élastiques avec la matière et ressortent donc de l'échantillon sans avoir perdu d'énergie, ce sont les électrons rétrodiffusés. Ce type d'électrons est sensible à la densité du matériau et pénètre à une profondeur de 20 à 100 nm, qui dépend de la composition du matériau et de l'énergie cinétique E_0 . La détection et l'analyse de ces électrons réémis donne donc des informations sur la densité en chaque point de l'échantillon et permet de reconstituer une image de contraste chimique.

D'autres électrons interagissent fortement avec la matière, en extrayant des électrons des couches K, L, M par exemple. Ces électrons ressortent alors de l'échantillon avec une énergie beaucoup plus faible (de 5 à 50 eV), ce sont des électrons secondaires, dont la profondeur d'émission ne dépasse pas une dizaine de nm de profondeur. En détectant ce type d'électrons on obtient des informations topographiques, ce sont eux qui permettent de visualiser la surface de l'échantillon et d'obtenir des clichés de microscopie.

6. Spectroscopie d'émission ou de photoluminescence (PL)

a) Appareillage et conditions expérimentales

Les mesures de PL sont faites au niveau des films minces en excitant les échantillons avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (3,81 eV) de lampe au xénon de 150 W. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les spectres d'émission ou de photoluminescence (PL) des polymères ont été enregistrés sur ITO, en prenant l'ITO comme référence.

b) Principe de la méthode

On appelle photoluminescence (PL), l'émission de lumière par un matériau en couche mince ou en solution suite à une excitation lumineuse. L'excitation lumineuse est, ici, d'énergie supérieure au spectre recueilli. L'excitation choisie est proche du maximum d'absorption du matériau [134].

Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus

bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures), l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis.

En science des matériaux, la photoluminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants, en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes.

Dans le domaine médical, des molécules photoluminescentes, généralement à base de lanthanides, sont utilisées pour le marquage de protéines en imagerie biologique¹.

Il existe un moyen simple et économique de déterminer si un composé ou un mélange est photoluminescent. Par exposition sous lampe UV, l'échantillon analysé émet de la lumière. Cela dit, ce n'est qu'une condition suffisante, puisqu'un composé peut ne pas présenter de photoluminescence dans la gamme du visible.

7. Le microscope à force atomique (AFM)

a) Appareillage et conditions expérimentales

Les films ont été préparés à un potentiel de dépôt de -0,8 V/ECS à 1,8 V/ECS sur des plaques d'ITO et ils ont été examinés par la microscopie à force atomique en mode contact. L'analyse de surface AFM dans cette étude a été réalisée en utilisant un équipement Asylum Research MFP-3D STAND ALONE

a) Principe de la méthode

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (Prix Nobel de Physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie de surface comme elle permet d'étudier aussi d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes), mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse.

La **figure (III.5)** montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois

directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques.

Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique.

Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction si on connaît la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon.

La force mesurée F_m est comparée à une force de référence F_c . Un correcteur électronique permet d'annuler l'erreur $\Delta F = F_m - F_c$, en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée[135].

La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

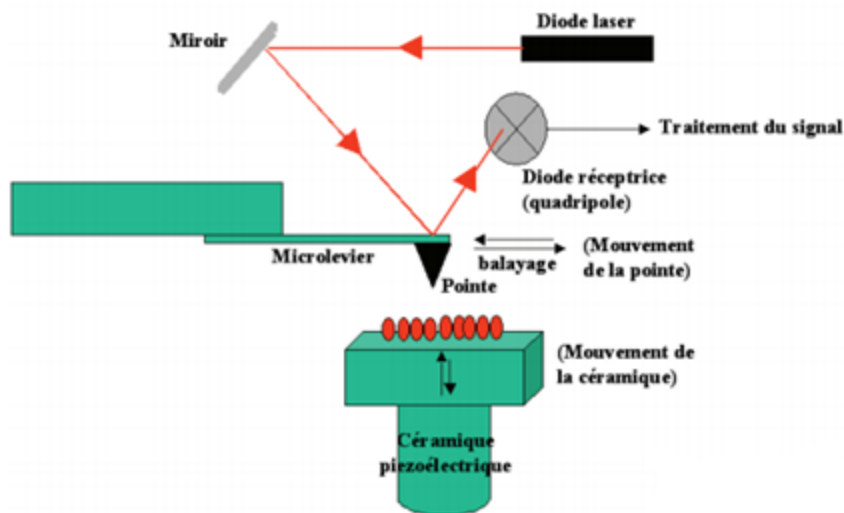


Figure III.5 : Schéma du fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).

La morphologie de surface des couches élaborées est analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (AsylumResearch MFP-3D STAND ALONE) - Université de Sétif. Le microscope AFM en mode contact «tapping» opérant est équipé de pointes en silicium dont

le rayon de courbure est environ 20 nm. Les observations AFM permettent de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité R_{rms} (RootMean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante :

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z - Z_m)^2}{n - 1}} \quad (\text{III. 11})$$

Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n représente le nombre de points de mesures.

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette thèse.

Dans un premier lieu nous étudions le comportement électrochimique des deux monomères ; l'aniline et le N-vinylcarbazole, sur les plaques d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) ; ensuite nous présentons les résultats expérimentaux obtenus dans l'électrosynthèse, la caractérisation électrochimique (voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et spectrométrie (UV-visible, MEB, AFM, PL) des différents matériaux. Ces derniers sont les films de polymères organiques conducteurs seuls (PANI) et (PVK) et copolymère : Poly(NVK-co-ANI) et des matériaux composites (Polyaniline+TiO₂), poly (N-vinylcarbazole) +TiO₂, et le copolymère, poly (NVK-co-ANI) +TiO₂ déposés électrochimiquement sur des électrodes de plaque transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Les films ont été obtenus électrochimiquement à partir du monomère (aniline), et/ou du (N-vinylcarbazole), et/ou du poly (NVK-co-ANI) et dopés avec le semi-conducteur (TiO₂).

IV.2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROMETRIQUE DU MATERIAU COMPOSITE : PVK+TiO₂

IV.2.1. Étude voltampérométrique du N-vinylcarbazole sur une électrode de plaque transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO)

1. Électropolymérisation du N-vinylcarbazole, NVK, dans l'acétonitrile (CH₃CN)

La figure IV.1(a) montre un enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant au monomère NVK (6x10⁻³M), dissous dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1M de LiClO₄, réalisé sur une électrode en ITO dans une gamme de potentiel comprise entre - 0,8 et 1,8 V/ECS, avec une vitesse de balayage $v = 10$ mV/s. La technique de voltampérométrie cyclique a été choisie pour obtenir un dépôt de film de PVK avec des meilleures caractéristiques électrochimiques.

On observe lors du balayage de potentiel positif, que l'oxydation de NVK commence à 0,8 V/SCE et, donne lieu à un pic d'oxydation à 0,95 V (cycle 1, Figure IV.1 (b)). Ce pic peut être attribué à l'oxydation électrochimique du carbazole, ou à la formation de radical cationique de carbazolylium à l'oxydation, ce comportement a été observé également dans la littérature [136-138].

Le courant des pics d'oxydation et des pics de réduction augmente au cours du cyclage indiquant que le polymère électrochimiquement actif est en train de se déposer sur l'électrode (Figure IV.1 (a)). Dès le premier cycle un changement de couleur de film a été aussi observé.

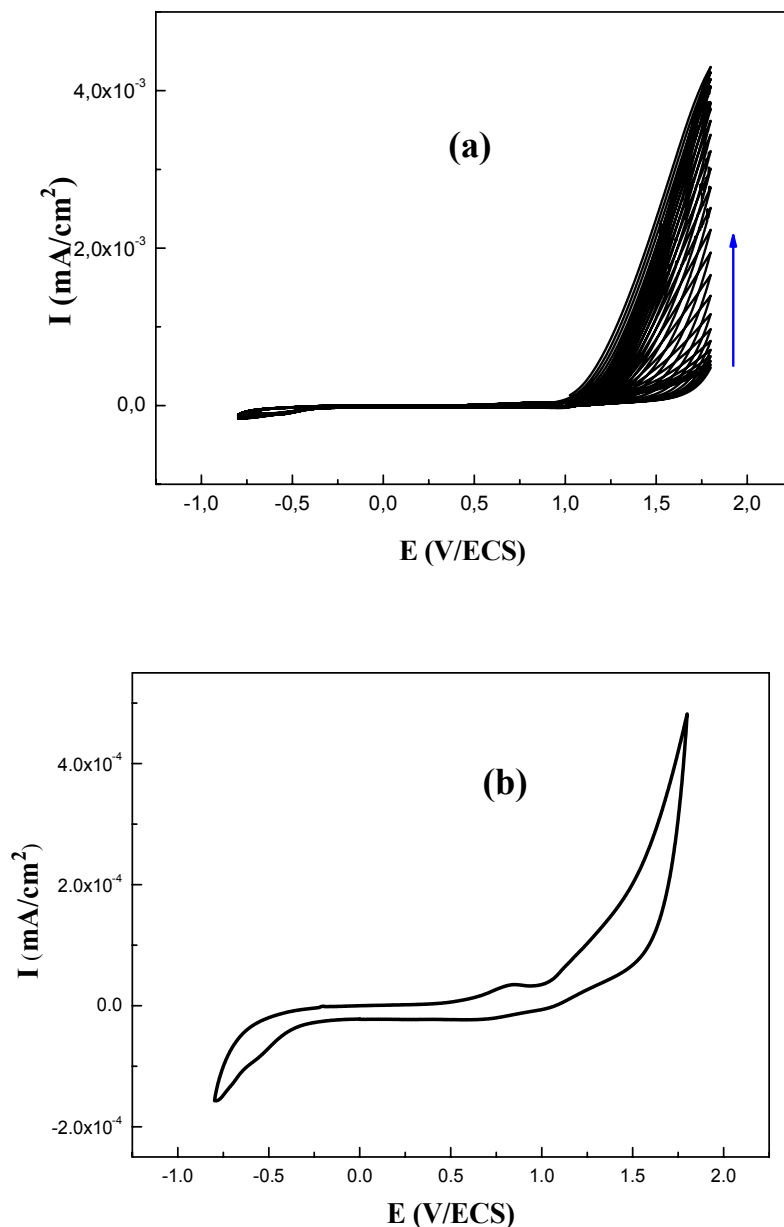


Figure IV. 1: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NVK (6×10^{-3})M dissous dans (LiClO_4 0,1 M/ CH_3CN), obtenus à $v = 10$ mV/s, entre $-0,8$ et $1,8$ V/ECS, (a): 30 cycles, (b): 1 cycle.

2. Etude de comportement électrochimique du PVK

La figure IV.2 ci-dessous représente les deux premiers balayages de voltampérométrie cyclique (CV) du dépôt de PVK obtenu sur ITO, dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$.

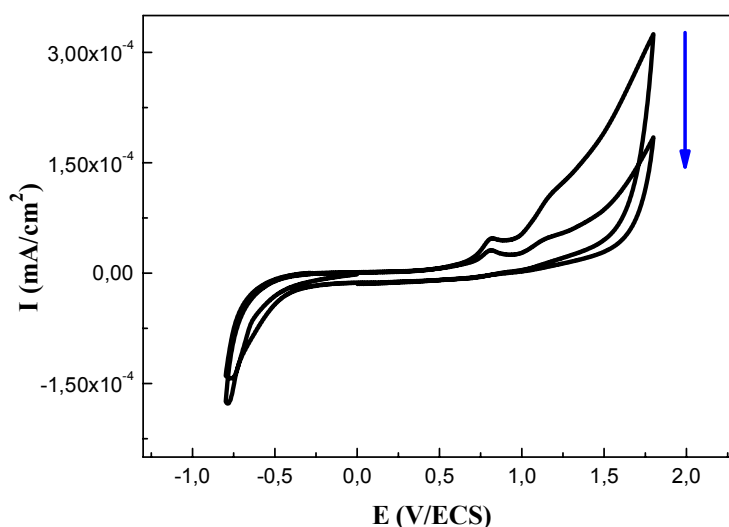


Figure IV.2: Voltampérogrammes cycliques correspondants à la solution du Poly (N-vinylcarbazole) dans (LiClO_4 0,1 M/ CH_3CN), obtenu à $v = 10$ mV/s, entre -0,8 et 1,8 V/ECS, (2 cycles).

Le voltampérogramme cyclique représenté sur la figure IV.2, montre un pic d'oxydation et un pic de réduction. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif, un pic anodique à $E_{pa1} = 0,83$ V/ECS, suivi d'un épaulement vers 1,17V/ECS.

Lors du balayage de potentiel négatif, on observe un pic cathodique à $E_{pc1} = 0,74$ V/ECS. On constate que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction du film de polymère diminue en fonction du nombre de cyclage.

3. Effet de la concentration de dioxyde de titane TiO_2

Dans le but d'avoir des informations sur l'effet de la présence du semi-conducteur introduit (dioxyde de titane) qui a été incorporé dans le film de polymère (Figure IV.3 (a), (b), (c) et (d)), nous avons préparé, des électrodes modifiées par des films de N-vinylcarbazole obtenus à partir d'une solution (LiClO_4 0,1 M + l'acétonitrile), contenant du N-vinylcarbazole à une concentration de 6×10^{-3} M, et du TiO_2 à différentes concentrations (0, 1×10^{-2} , 3×10^{-2} , et 5×10^{-2} M). Le film est obtenu par balayage successif de potentiel sur un domaine allant de -0,8 à 1,8 V/ECS, à $v = 10$ mV/s, sur une électrode d'ITO.

L'enregistrement des voltampérogrammes cycliques montre un changement significatif de l'allure de voltampérogrammes cycliques correspondant au nouveau film modifié poly(N-vinylcarbazole/ TiO_2).

Comme le montre la figure IV.3. (a) et (b), en présence de TiO_2 , une apparition d'un nouveau couple rédox traduisant par l'existence d'un pic d'oxydation bien intense à 1,37 V et un petit pic de réduction vers 1,03 V. Au fur et à mesure que la concentration de TiO_2 augmente (Figure IV.3: (c) et (d)), une apparition et une disparition irrégulière des pics ont été obtenues, ce qui suggère l'obtention d'un nouveau matériau composite.

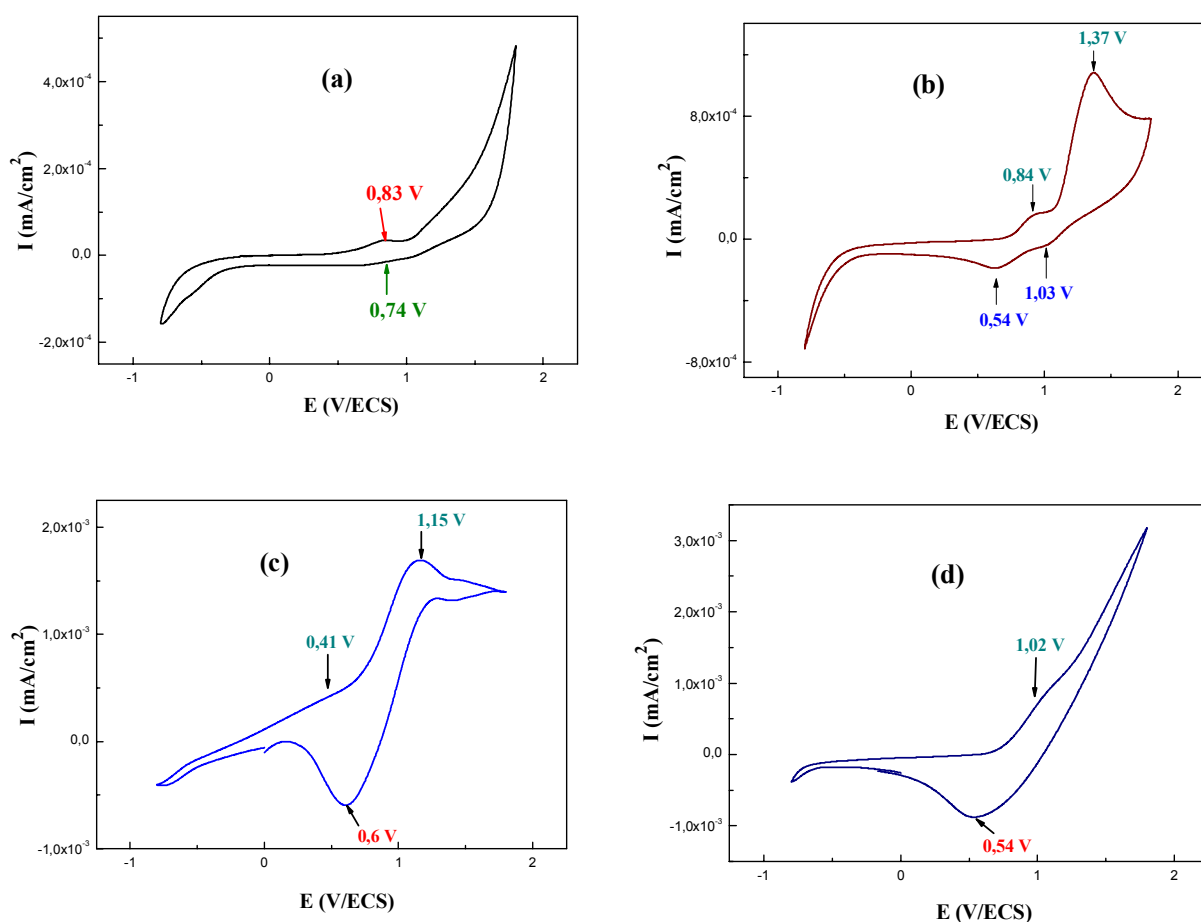


Figure IV.3: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NVK (6×10^{-3} M) dissous dans LiClO_4 0,1M/ CH_3CN , obtenus pour différentes teneurs de TiO_2 , (a): 0M, (b): 1×10^{-2} M (c): 3×10^{-2} M (d) 5×10^{-2} M enregistrés sur une électrode d'ITO à $v = 10$ mV/s, entre -0,8 et 1,8 V/ECS.

Dans la Figure IV.3- (b) : le PVK dopé avec 10^{-2} M de TiO_2 , une réaction d'oxydation développée dans la plage de potentiel d'0,75 V à 1,8 V montre deux pics d'oxydation à 0,84 et 1,37 V pendant le balayage anodique. Avec l'apparition de deux pics cathodiques situés à 0,54 V et 1,03 V, confirmant peut être une réaction d'interaction qui se développe entre NVK et TiO_2 .

Encore une fois, on observe un changement dans de voltampérogramme cyclique par un remplacement des deux ondes de cathode d'un grande intensité de courant localisée à 0,6V dans le cas où la concentration de TiO_2 est $3 \times 10^{-2} \text{M}$.

La Fig. IV.3- (d), représente le voltampérogramme cyclique du PVK dopé avec $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de TiO_2 . Celui-ci montre un autre changement, lors du balayage de potentiel positif avec un déplacement de pic anodique vers 1,02V, et lors du balayage de potentiel négatif, un pic cathodique à 0,54V. Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus en littérature [138, 139] dans lesquels le même phénomène se produit.

Pour mieux éclaircir le changement de comportement de voltampérogramme, nous avons tracé les courbes superposées sur la même figure (Figure IV.4) avant et après le dopage avec le semi-conducteur de TiO_2 , un grand changement de la forme de voltampérogrammes cycliques a été observée.

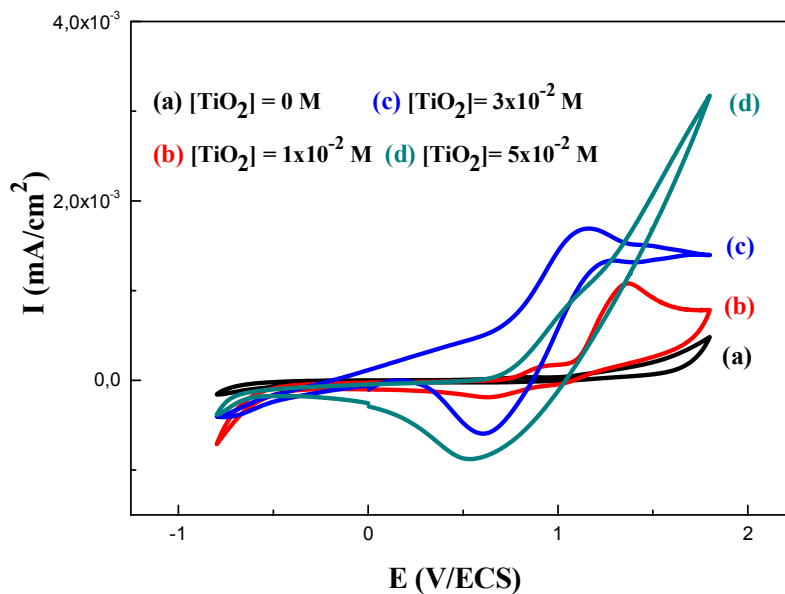


Figure IV.4: Comparaison des voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution de NVK ($6 \times 10^{-3} \text{M}$), obtenus à différentes teneurs de TiO_2 .

D'après la figure IV.4, et du point de vue activité des films, on observe que l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction augmente avec la teneur du semi-conducteur (TiO_2), et les voltampérogrammes correspondants à différents teneurs en TiO_2 montrent que la quantité de dioxyde de titane incorporée augmente l'électroactivité de l'électrode PVK/ITO. Ceci est susceptible d'entraîner un bon contact du dioxyde de titane avec le PVK; ce qui contribue à une bonne conductivité du film.

IV.3. ÉTUDE VOLTAMPEROMETRIQUE DE L'ANILINE SUR UNE ELECTRODE DE PLAQUE TRANSPARENTE D'OXYDE D'INDIUM ET D'ETAIN (ITO)

Après avoir réussi à modifier le comportement électrochimique de PVK, nous avons étudié de la même manière l'effet de TiO_2 sur la polyaniline.

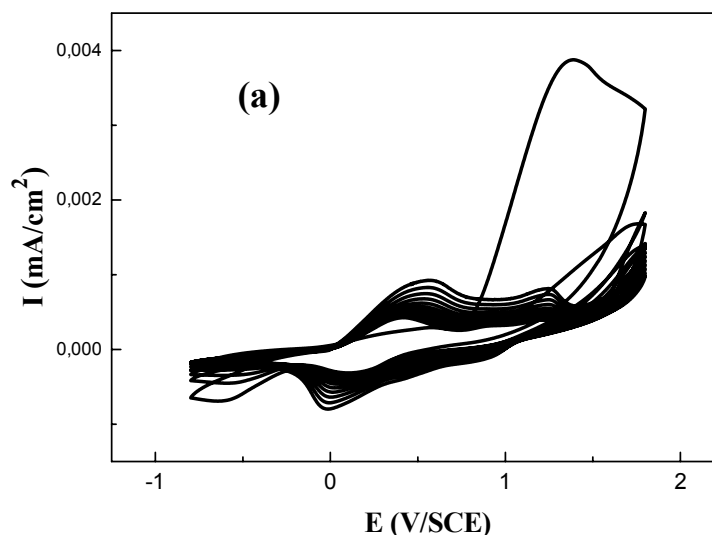
1. Electropolymérisation de l'aniline dans un milieu CH_3CN

La synthèse des films de PANI a été effectuée électrochimiquement à partir d'une solution de ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M)) contenant 10^{-1}M de l'aniline.

La figure IV.5(a) montre le tracé de la voltammétrie cyclique (CV) pendant l'enregistrement successifs des voltampérogrammes dans un domaine de potentiel entre -0,8 et 1,8 V/ECS, avec une vitesse de balayage de $v = 10 \text{ mV/s}$ sur une surface d'ITO.

Les voltampérogrammes montrent pendant le potentiel de balayage positif trois pics anodiques respectivement à $E_{p_{a1}} = 0,556$, $E_{p_{a2}} = 1,23$ V/ECS et $E_{p_{a3}} = 1,77$ V/ECS. Au cours du balayage cathodique, trois pics respectivement à $E_{p_{c1}} = 0,088$ V/ECS, $E_{p_{c2}} = 0,550$ V/ECS, $E_{p_{c3}} = 0,93$ V/ECS sont observés. Ces pics correspondent à différents états d'oxydation et de réduction de la polyaniline. Ces différentes formes connus par les trois passages : la pernigraniline, l'émeraaldine et la leucoéméraldine [140-144].

En outre les écarts $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ des couples trois sont respectivement $\Delta E_{p1} = 0,468$ V/ECS; $\Delta E_{p2} = 0,65$ V/ECS; et $\Delta E_{p3} = 1,90$ V/ECS (Figure IV.5 (b)).



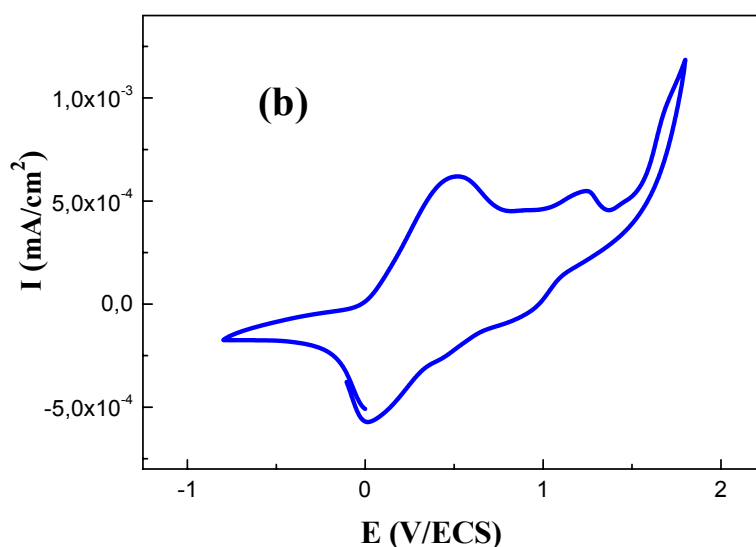


Figure IV.5: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'aniline ANI (10^{-1} M) dissous dans (LiClO_4 0,1 M / CH_3CN) enregistrés à $v = 10$ mV / s, entre -0,8 et 1,8 V/ECS, (a) : 30 cycles, (b) : 1 cycle.

2. Effet de la concentration en dioxyde de titane TiO_2

L'enregistrement des voltampérogrammes cycliques (30^{ème} cycle) (**Figure IV.6**) montre des couples rédox comme ceux habituellement observés en l'absence de TiO_2 . Ainsi, un déplacement irrégulier du potentiel des pics d'oxydation et de réduction a été constaté.

Les intensités actuelles des pics d'oxydation et de réduction diminuent avec la teneur du semi-conducteur (TiO_2) et les voltampérogrammes correspondants montrent que la quantité d'oxyde de titane incorporée diminue l'électroactivité de l'électrode ITO. Ceci est susceptible d'entraîner un mauvais contact d'oxyde de titane avec la polyaniline; ce qui contribue à une mauvaise conductivité du film.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en littérature [145], la quantité d'oxyde de titane incorporée diminue l'électroactivité de l'électrode. Il est probable que cela résulte de l'espacement ou de la distance entre les chaînes polymériques formées par l'addition d'oxyde de titane, ce qui contribue ensuite à une mauvaise conductivité du film.

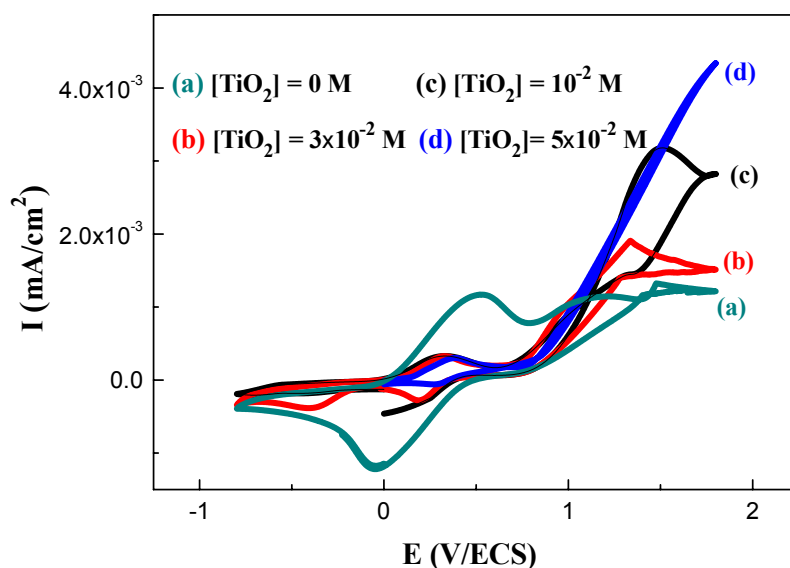


Figure IV.6: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'aniline ANI (10^{-1} M) dissous dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1M), obtenus pour différentes teneurs de TiO_2 , (a): 0 M, (b): 1×10^{-2} M (c): 3×10^{-2} M (d) : 5×10^{-2} M enregistrées à $v = 10$ mV/s, sur une électrode d'ITO.

IV.4. ÉTUDE VOLTAMPEROMETRIQUE DUPOLY (NVK-co-ANI) SUR UNE ELECTRODE DE PLAQUE TRANSPARENTE D'OXYDE D'INDIUM ET D'ETAIN (ITO)

Comme nous avons vu dans la première et la deuxième partie que la présence de semi-conducteur avec le monomère peut modifier le comportement électrochimique et électrique de polymère obtenu à partir de deux monomères étudiés séparément, il est donc préférable de combiner les deux monomères en présence de semi-conducteur. Dans un premier lieu on va voir l'effet de l'ajout de l'aniline à la solution contenant le NVK et en second lieu l'effet de l'addition de semi-conducteur.

1. Electro-polymérisation du copolymère, poly (NVK-co-ANI) dans un milieu CH_3CN

1.1. Effet de l'addition de l'aniline

La figure-IV. 6: (a) représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (cyclage), relatif à une solution de ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M)) contenant [N-vinylcarbazole (6×10^{-3} M)/Aniline (10^{-1} M)] sur une électrode d'ITO, obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre -0,8 et 1,8 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

On remarque que l'intensité, le potentiel et le nombre de couple redox du voltampérogramme cyclique varie avec l'addition de l'aniline. Les voltampérogrammes (Figure-IV.6(a)) montrent, pendant le potentiel de balayage positif un pic

anodique à $E_{p_{a1}} = 0,46V/ECS$, et pendant le balayage cathodique, deux pics à $E_{p_{c1}} = 0,22V/ECS$ et $E_{p_{c2}} = 0,41V/ECS$. Ces pics correspondent à différents états d'oxydation et de réduction du copolymère, Poly (NVK-co-ANI).

Dans la figure IV. 6 (b), nous notons que le déplacement des pics de potentiel s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de courant du poly (NVK-co-ANI), par rapport au PVK et PANI séparément, ce qui nous donne un nouveau copolymère, poly (NVK-co-ANI) avec de meilleures propriétés que celle de PVK seul.

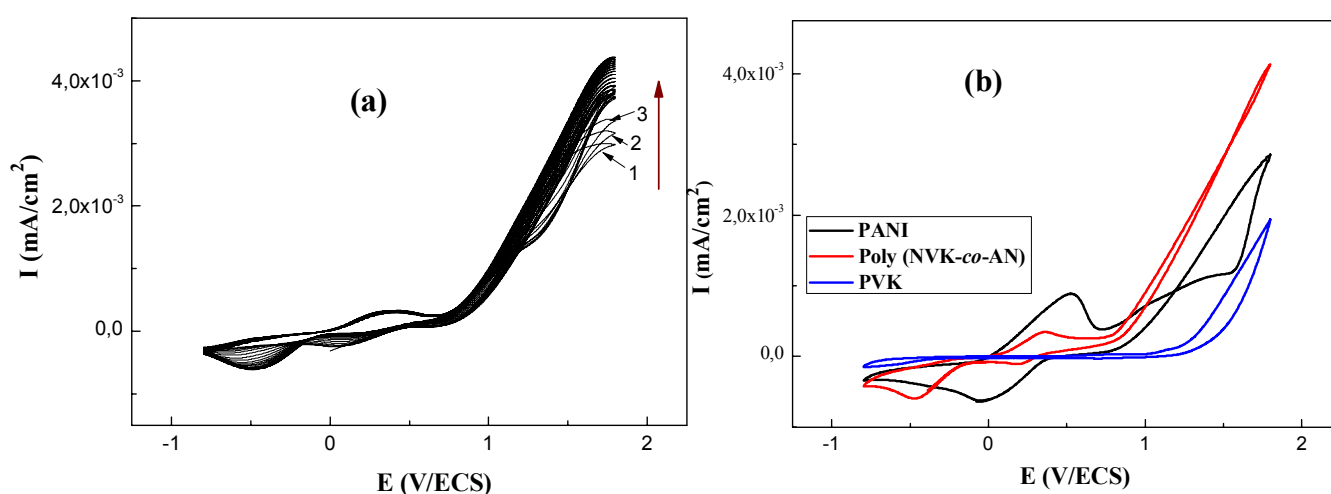


Figure IV.7: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de NVK ($6 \times 10^{-3} M$) + ANI ($10^{-1} M$) dissous dans $LiClO_4$ 0,1M/ CH_3CN , enregistrées à $v = 10$ mV/s, entre $-0,8$ and $1,8$ V/ECS, (a)- 30 cycles, (b)- Comparaison des voltampérogrammes cycliques correspondants à une solution de NVK ($6 \times 10^{-3} M$) + ANI ($10^{-1} M$).

1.2. Effet de la concentration de dioxyde de titane TiO_2

La superposition de voltampérogrammes cycliques (30 cycles) du copolymère, poly (NVK-co-ANI) obtenu dans une solution de ($CH_3CN/LiClO_4$ (0.1M)) en absence et en présence de différentes concentrations de TiO_2 , sur une électrode d'ITO est représentée sur la Figure VI.8.

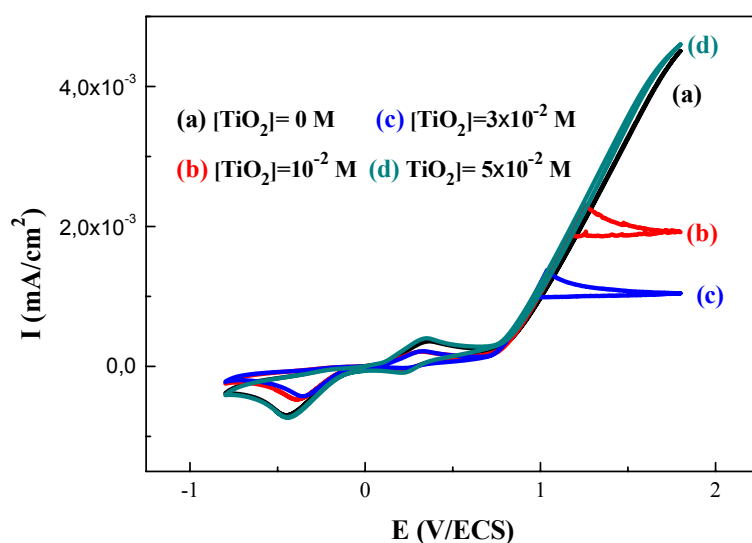


Figure IV.8 : Comparaison des voltampérogrammes cycliques correspondants à une solution de NVK (6×10^{-3} M) + ANI (10^{-1} M) dissous dans (LiClO_4 0,1M/ CH_3CN), obtenus à différentes teneurs de TiO_2 , sur une électrode d'ITO à $v = 10$ mV/s.

Il est noté que l'intensité des courants du copolymère, poly(NVK-co-ANI) diminue lorsque le semi-conducteur est ajouté en solution avec une concentration de 10^{-2} M et 3×10^{-2} M de TiO_2 par rapport à celle du copolymère, poly (NVK-co-ANI) non dopé.

À la concentration de 5×10^{-2} M de TiO_2 , le courant a augmenté par rapport à celui du copolymère vierge. Ceci confirme que l'addition de TiO_2 a deux effets sur la variation des propriétés électriques et électrochimiques du poly(NVK-co-ANI).

IV.5. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS)

Une fois les films de PANI, de PVK, de Copolymère (poly (NVK-co-ANI)) ou des matériaux composites ($\text{PANI} + \text{TiO}_2$), ($\text{PVK} + \text{TiO}_2$) et (poly (NVK-co-ANI) + TiO_2) sont obtenus sur la surface de l'électrode d'ITO, ils sont lavés avec de l'acétone afin d'éliminer les molécules du monomère restant dans les films correspondants; nous avons procédé à leurs caractérisations par impédancemétrie électrochimique et ceci dans le but d'en tirer les paramètres électriques et électrochimiques complémentaires.

Les expériences d'impédance ont pour but de caractériser les interfaces de l'électrode/film et de polymère/électrolyte.

Le tracé des courbes d'impédance sous forme de diagramme de Nyquist pour les polymères obtenus a été effectué dans une solution de (LiClO_4 0,1M / CH_3CN), le domaine de fréquence choisi est entre 50 kHz et 100 mHz avec une perturbation de 10 mV.

La figure IV.9 montre les diagrammes d'impédance relatifs à l'électrode d'ITO modifiée par un film de PVK dans lequel le dioxyde de titane est incorporé. Les films sont obtenus pour différentes concentrations de dioxyde de titane allant de 0, 10^{-2} M, à 5×10^{-2} M.

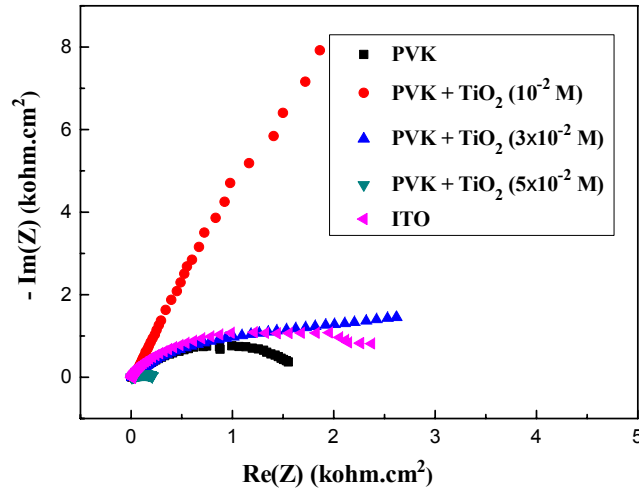


Figure IV.9: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PVK/ITO, PVK/TiO₂/ITO, enregistrés sur une gamme de fréquence 50 kHz et 100 mHz avec une perturbation de 10 mV.

Il ressort clairement de cette figure que la valeur de Z_r ($k\Omega.cm^2$) varie avec la concentration du dioxyde de titane. Les diagrammes de Nyquist sont en général constitués d'un demi-cercle qui caractérise un processus de transfert de charge à des fréquences élevées [146].

On constate également que la résistance du matériau composite, représentée par le rayon du demi-cercle, dont le plus petit est obtenu pour le PVK dopé avec 5×10^{-2} M de TiO₂. Ainsi, il est également observé que le diamètre du demi-cercle obtenu aux hautes fréquences diminue avec l'augmentation de la concentration de dioxyde de titane et, par conséquent, il augmente la conductivité du film qui se forme sur l'électrode, cela montre que le comportement électrochimique est régi par le même processus de diffusion. La présence de TiO₂ dans le film de polymère affecte les valeurs d'impédance électrochimique et rend la boucle plus capacitive. Les valeurs de la résistance de l'électrolyte (R_Ω) et de la capacité de double couche (C_{dl}) du matériau composite PVK/TiO₂ ont été calculées après extrapolation du diagramme de Nyquist.

Les paramètres électriques tirés à partir des diagrammes de Nyquist sont donnés dans le tableau IV.1 ci-dessous.

Tableau IV.1 : Paramètres électriques correspondants aux films de PVK obtenus pour différentes concentrations de dioxyde de titane.

PVK +TiO ₂				
TiO ₂ (M)	0	10 ⁻²	3x10 ⁻²	5x10 ⁻²
R _Ω (Ω)	1701	-	1346	246
C _{dl}	187	86,65	52,34	250,8

La figure IV.10 illustre les diagrammes de Nyquist correspondants aux films de copolymères, poly (NVK-co-ANI), et le copolymère dopé, poly (NVK-co-ANI)/TiO₂ déposés sur ITO dans une solution de (LiClO₄ 0,1M /CH₃CN) Ainsi, comme le montre la figure VI.10, et les résultats rassemblés dans les tableaux IV.1 et 2 (effet de l'addition de l'aniline), on constate que la résistivité des films de copolymère, poly (NVK-co-ANI) augmente de 1701 Ω à 2614 Ω avec l'addition de l'aniline, en démontrant une diminution de la conductivité.

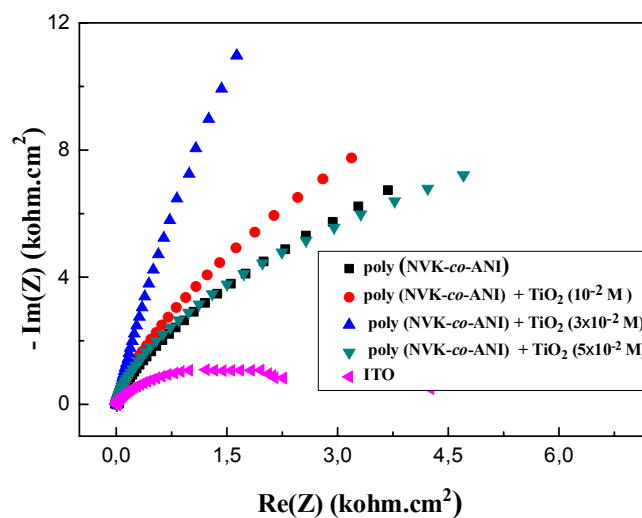


Figure IV.10: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de poly (NVK-co-ANI)/ITO, poly (NVK-co-ANI)/TiO₂/ITO, enregistrés sur une gamme de fréquence 50 kHz et 100 mHz avec une perturbation de 10 mV.

A partir des diamètres de demi-cercle, la résistivité de transfert de charge du copolymère, poly (NVK-co-ANI) augmente pour une concentration en TiO₂ de 10⁻² M, résultant de la diminution de l'effet capacitif qui devient de moins en moins important pour les films de copolymères, poly (NVK-co-ANI) modifiés par incorporation du semi-conducteur. Ensuite, une diminution de la résistivité est observée avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ et le film devient plus conducteur et plus capacitif. Les valeurs correspondantes ont été

calculées après extrapolation des diagrammes de Nyquist et sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Paramètres électriques correspondants aux films de poly (NVK-co-ANI) obtenus pour différentes concentrations de dioxyde de titane.

poly (NVK-co-ANI)+TiO ₂				
TiO ₂ (M)	0	10 ⁻²	3x10 ⁻²	5x10 ⁻²
RΩ (Ω)	2614	3709	2136	2133
C _{dl}	60,87	42,90	7,33	74,60

IV.6. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE SURFACE DES FILMS DU PVK, PANI, ET DU POLY (NVK-co-ANI)

IV.6.1. Microscopie électronique à balayage

1.1. Étude du Film du matériau composite (PVK+TiO₂)/ITO

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) nous a permis d'avoir une idée sur la microstructure du matériau composite, déposé sur une électrode d'ITO. Les images ont été obtenues avec une énergie de 12 kV et à une échelle de 10 μm et 1 μm (Figure IV.11 (a), (b) et (c)).

Nous avons étudié l'influence de la concentration de TiO₂ sur la morphologie des couches hybrides à travers des micrographies MEB. À partir de l'image du film de PVK illustrée dans la figure IV. 11 (a), il est clairement observé que la couche électro-déposée du polymère sur le substrat ITO est homogène. Le PVK pur non modifié, a des grains bien interconnectés.

Les zones les plus sombres de la figure IV.11 (b) représentent des régions avec un nombre atomique supérieur qui sont le polymère semi-conducteur dans notre cas. Par conséquent, les zones plus légères identifient les zones de TiO₂. À partir de cette même figure, on note que les nanoparticules de TiO₂ ont une forme pseudo-sphérique avec une distribution de taille comprise entre 15 et 20 nm.

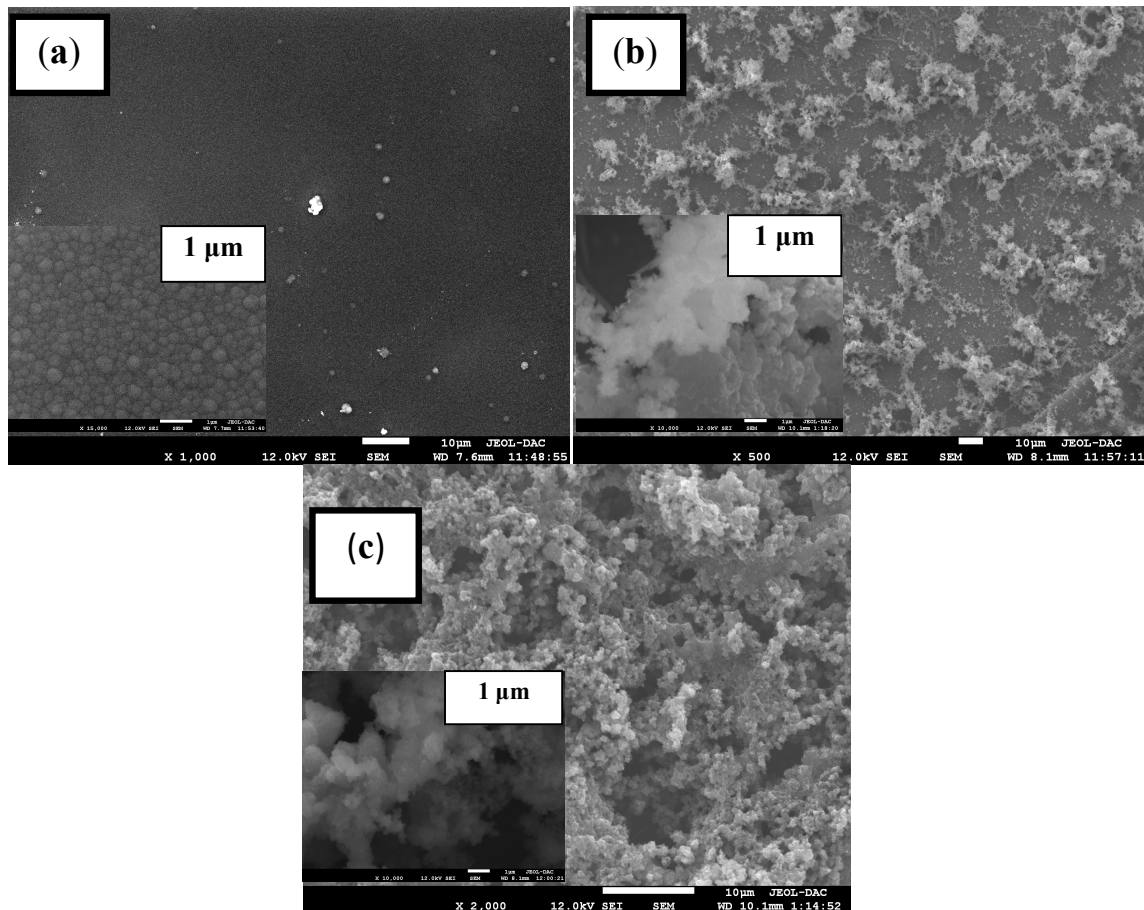


Figure IV.11: Micrographies: (a) -PVK/ITO, (b)- PVK+TiO₂/ITO(3×10^{-2} M), (c)-PVK+TiO₂/ITO(5×10^{-2} M).

Les micrographes du matériau composite PVK+TiO₂(5×10^{-2} M) déposé sur des électrodes d'ITO sont donnés sur la figure IV.11(c). Il est clair que les particules du semi-conducteur inorganique sont incorporées dans le polymère organique (PVK), modifiant ainsi la morphologie, aucune agglomération n'est constatée dans le matériau et une répartition uniforme des particules de TiO₂ dans le film de PVK a été observée.

Par conséquent, nous considérons que les particules semi-conductrices peuvent être incorporées dans le polymère pendant l'électro-polymérisation du N-vinylcarbazole qui conduit à la pigmentation du film polymérique, et permet par conséquent au matériau composite (PVK/TiO₂) de se déposer sur l'électrode d'ITO. L'amélioration des propriétés du composite s'explique par le fait que le PVK et le TiO₂ peuvent agir respectivement comme donneur et accepteur d'électrons.

1.2. Étude du Film du matériau composite (PANI+TiO₂)/ITO

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la couche du matériau composite (PANI+TiO₂) nous a permis d'avoir une idée sur sa microstructure obtenue par dépôt sur une électrode d'ITO. Les images MEB correspondantes aux plaques ITO, modifiées par des films de PANI (Figure IV.12 (a, b)), et du matériau composite (PANI+TiO₂) obtenu aux concentrations de 10⁻² et 5x10⁻² M de TiO₂ sont représentées respectivement sur les figures IV.13(c, d) et IV.14 (e, f).

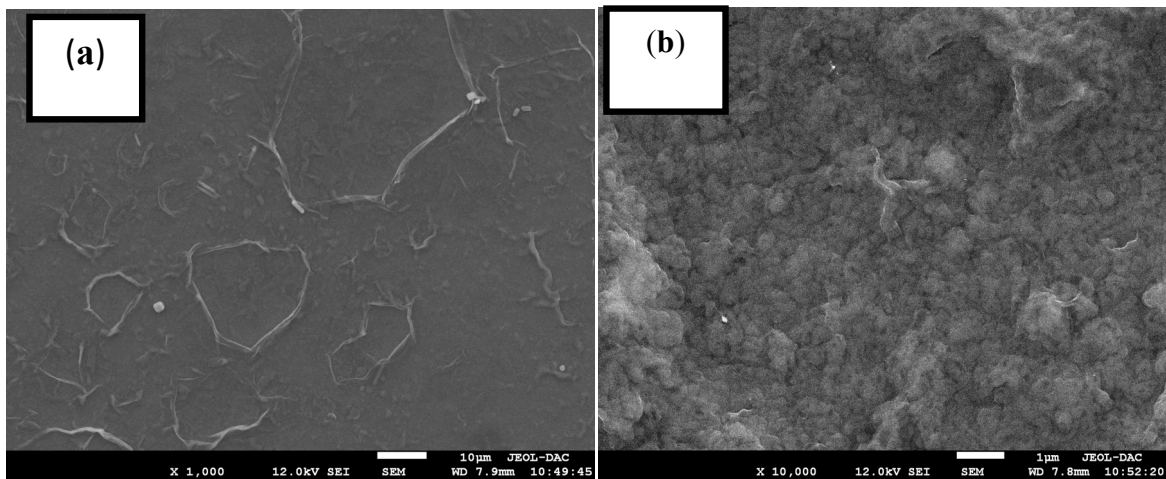


Figure IV.12: Micrographies du film mince PANI/ITO, (a): échelle de 10 µm, (b) : échelle de 1 µm).

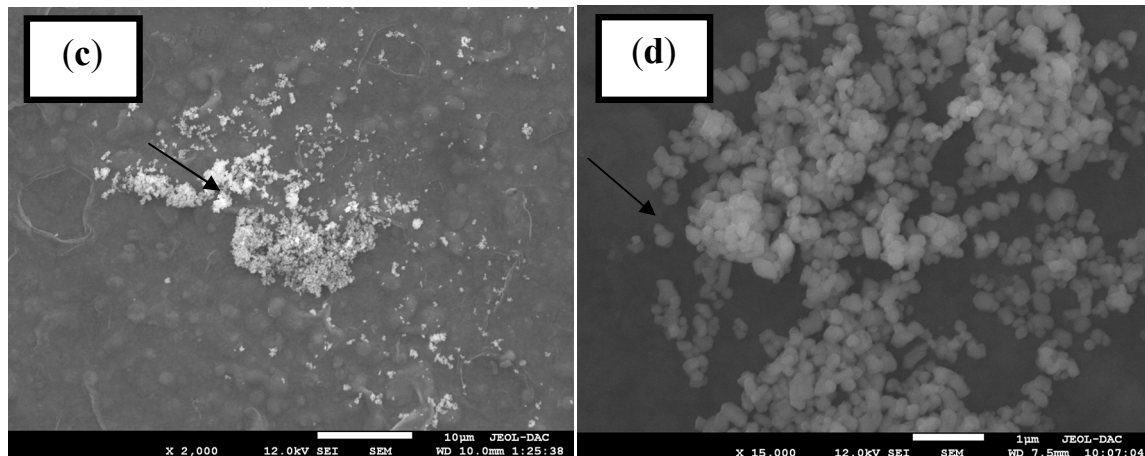


Figure IV.13: Micrographies du film mince PANI+ TiO₂/ITO (10⁻² M) ((c): échelle de 10 µm, (d): échelle de 1 µm)

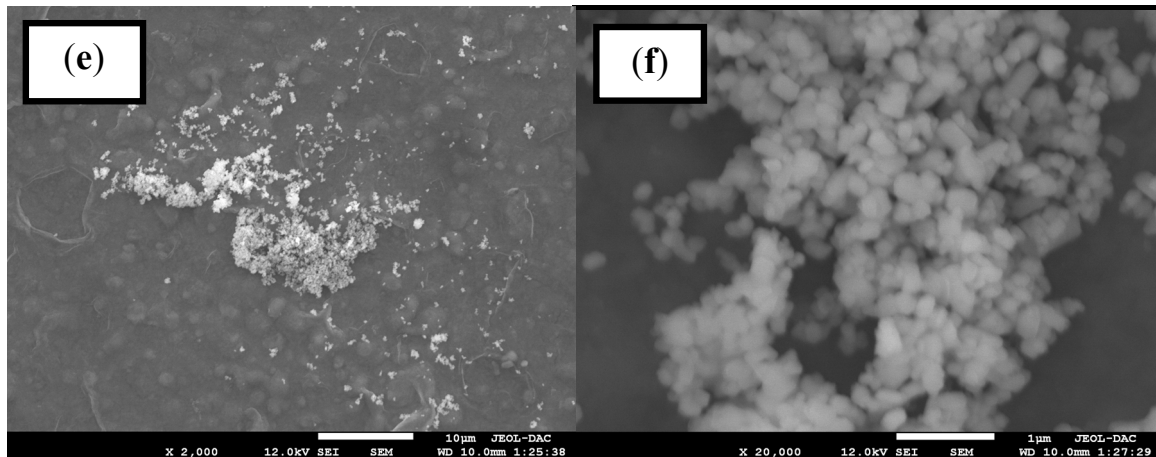


Figure IV.14 :Micrographies du film mince PANI+ TiO₂/ITO (5×10^{-2} M), (e):échelle de 10µm, (f):échelle de 1µm)

La comparaison de la micrographie du matériau composite PANI+TiO₂ (Figure IV.13(c, d), et Figure IV.14(e, f)) avec celle de la polyaniline PANI (Figure IV.12(a, b)) montre qu'un film épais et homogène de la PANI est électrodéposé sur la surface de l'électrode. La figure IV.13(c,d), montre que les particules du semi-conducteur inorganique n'ont pas été incorporées dans le polymère organique conducteur, par ailleurs, nous constatons la présence d'agglomérats de particules de TiO₂ dispersés de manière hétérogène sur la surface des films.

Nous observons aussi que l'agglomération devient de plus en plus importante à la surface du film de polyaniline lorsque l'on augmente la quantité de nanoparticules de TiO₂ dans la solution d'électrosynthèse (Figure IV.14(e, f)). La taille des agglomérats varie de quelques dizaines de nanomètres pour atteindre jusqu'à 1 µm dans certains endroits.

1.3. Étude du Film du matériau composite poly(NVK-co-ANI+TiO₂)/ITO

Les figures IV.15 (a) et (b) représentent des micrographies MEB du copolymère, poly (NVK-co-ANI/ITO) et du poly (NVK-co-ANI/TiO₂/ITO).

La figure IV.15 (a) montre une micrographie MEB du copolymère, poly (NVK-co-ANI). Il est clairement observé que la couche du poly (NVK-co-ANI) déposée sur le substrat ITO est homogène et compacte avec une forme sphérique.

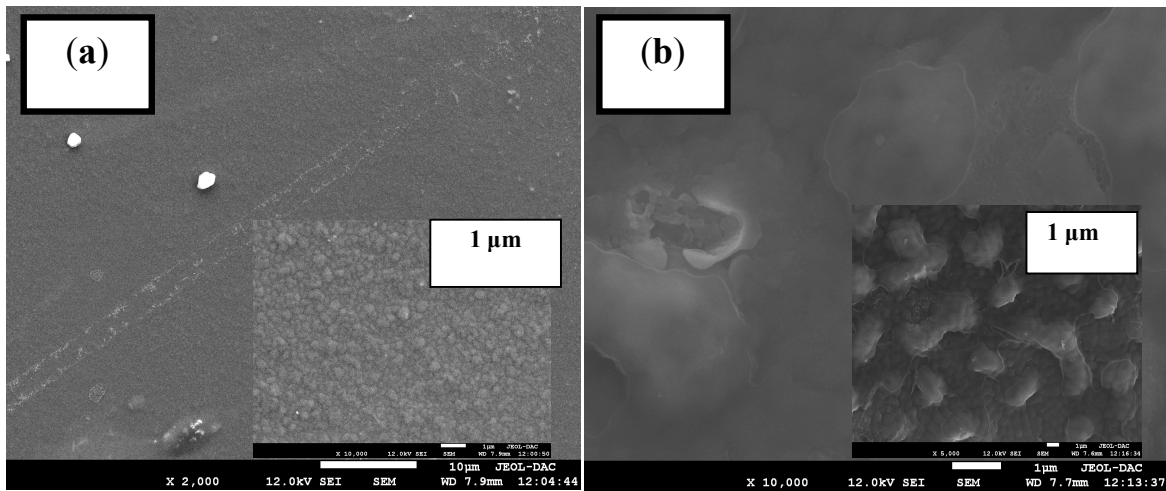


Figure IV.15: Micrographies du film mince (a)- poly(NVK-*co*-ANI)/ITO, (b)-poly(NVK-*co*-ANI/TiO₂/ITO)(3×10^{-2} M).

L'image MEB de la figure IV.15(b) du poly(NVK-*co*-ANI)/TiO₂/ITO (3×10^{-2} M), montre qu'il n'y a pas d'agglomération de particules de TiO₂ dans la matrice composite du copolymère, poly(NVK-*co*-ANI), et il existe une répartition uniforme des particules de TiO₂ dans la matrice composite, avec une modification de la morphologie du copolymère, poly(NVK-*co*-ANI).

IV.6.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Les films du PVK, PVK/TiO₂, PANI, PANI/TiO₂, copolymères, poly(NVK-*co*-ANI) et copolymères poly(NVK-*co*-ANI)/TiO₂ ont été préparés à un potentiel de dépôt de -0,8 V/ECS à 1,8 V/ECS sur l'électrode d'ITO et examinés par microscopie à force atomique en mode contact. L'effet de la teneur en TiO₂ sur la morphologie de surface des films PVK, PANI et copolymères, poly(NVK-*co*-ANI) et poly(NVK-*co*-ANI/TiO₂) déposés électrochimiquement a été étudié par AFM.

Comme le montre la figure IV.16 (a, b, c, et d), l'examen des films PVK révèle une structure de grain bien définie. De plus, ces images montrent l'uniformité et l'homogénéité dans la surface, cette propriété a été confirmée par le MEB. Lorsque nous comparons la Figure IV.16 (a) et la Figure IV.16 (b, c et d), nous constatons que la surface du film PVK est globulaire. La différence entre les morphologies de surface de PVK et de PVK+TiO₂ à différentes concentrations de semi-conducteur (TiO₂) était claire. La surface n'est pas lisse mais contient peu de vides, par rapport au film de PVK pure.

Les figures IV.16(e, f, g et h) montrent les images topographiques de la surface des films PANI et des films composites PANI/TiO₂ dopées à différentes concentrations de semi-

conducteur. On a trouvé que la rugosité des films vierges est supérieure à celle des films composites contenant de la PANI dopée avec le TiO_2 . On observe une diminution de la rugosité de la surface, dans le cas des films contenant de la PANI dopée avec du TiO_2 (10^{-2}M) par rapport à celle du PANI dopée avec TiO_2 pour les concentrations de $3 \times 10^{-2}\text{M}$ et $5 \times 10^{-2}\text{M}$. La faible différence de la rugosité constatée peut s'expliquer par l'homogénéité, qui provient de l'homogénéité du dopage (Figure IV.16(e,f,g et h)).

L'image de la surface des films des poly(NVK-co-ANI) (Figure IV.16 (i, j, k, et l)) montre bien que l'addition de l'aniline modifie la morphologie et la surface des films du copolymère, poly (NVK-co-ANI). On peut observer aussi que l'ajoute de TiO_2 à différentes concentrations affecte la morphologie du copolymère.

À partir des mesures de l'AFM (Figure IV.16 (i, j, k, et l)), la rugosité de surface carrée moyen (RMS) a été calculée pour une surface de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, et la taille du grain (particule) diminue proportionnellement avec la concentration de TiO_2 . Cette taille est plus fine à la concentration de 10^{-2}M de TiO_2 , ce qui donne une meilleure répartition du TiO_2 dans le copolymère.

Il est difficile de comparer ces résultats avec ceux donnés dans la littérature car les paramètres RMS dépendent fortement de l'épaisseur du film et de la longueur de balayage. Comme illustrent les images 2D de la Figure IV.16(e, f, g et h), il est clair que l'addition d'aniline et de TiO_2 affecte la topographie des films. Les valeurs de la rugosité de surface connue par l'abréviation anglaise "Root Mean Square" (RMS), des surfaces des films de PVK, PANI, PVK/ TiO_2 , PANI/ TiO_2 , poly (NVK-co-ANI), poly (NVK-co-ANI)/ TiO_2 sont rassemblées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des films de PVK, PVK dopée, PANI, PANI dopée, poly (NVK-co-ANI), et de poly(NVK-co-ANI) dopée à différentes concentrations de semi-conducteur.

Échantillons	Rugosité (nm)
PVK	15,74
PVK/ TiO_2 (10^{-2}M)	37,26
PVK/ TiO_2 ($3 \times 10^{-2}\text{M}$)	155,74
PVK/ TiO_2 ($5 \times 10^{-2}\text{M}$)	159,24
PANI	94,08
PANI/ TiO_2 (10^{-2}M)	74,81
PANI/ TiO_2 ($3 \times 10^{-2}\text{M}$)	77,63
PANI/ TiO_2 ($5 \times 10^{-2}\text{M}$)	74,86
Poly (NVK-co-ANI)	14,70
Poly(NVK-co-ANI)/ TiO_2 (10^{-2}M)	24,62
Poly(NVK-co-ANI)/ TiO_2 ($3 \times 10^{-2}\text{M}$)	3,22
Poly(NVK-co-ANI)/ TiO_2 ($5 \times 10^{-2}\text{M}$)	33,03

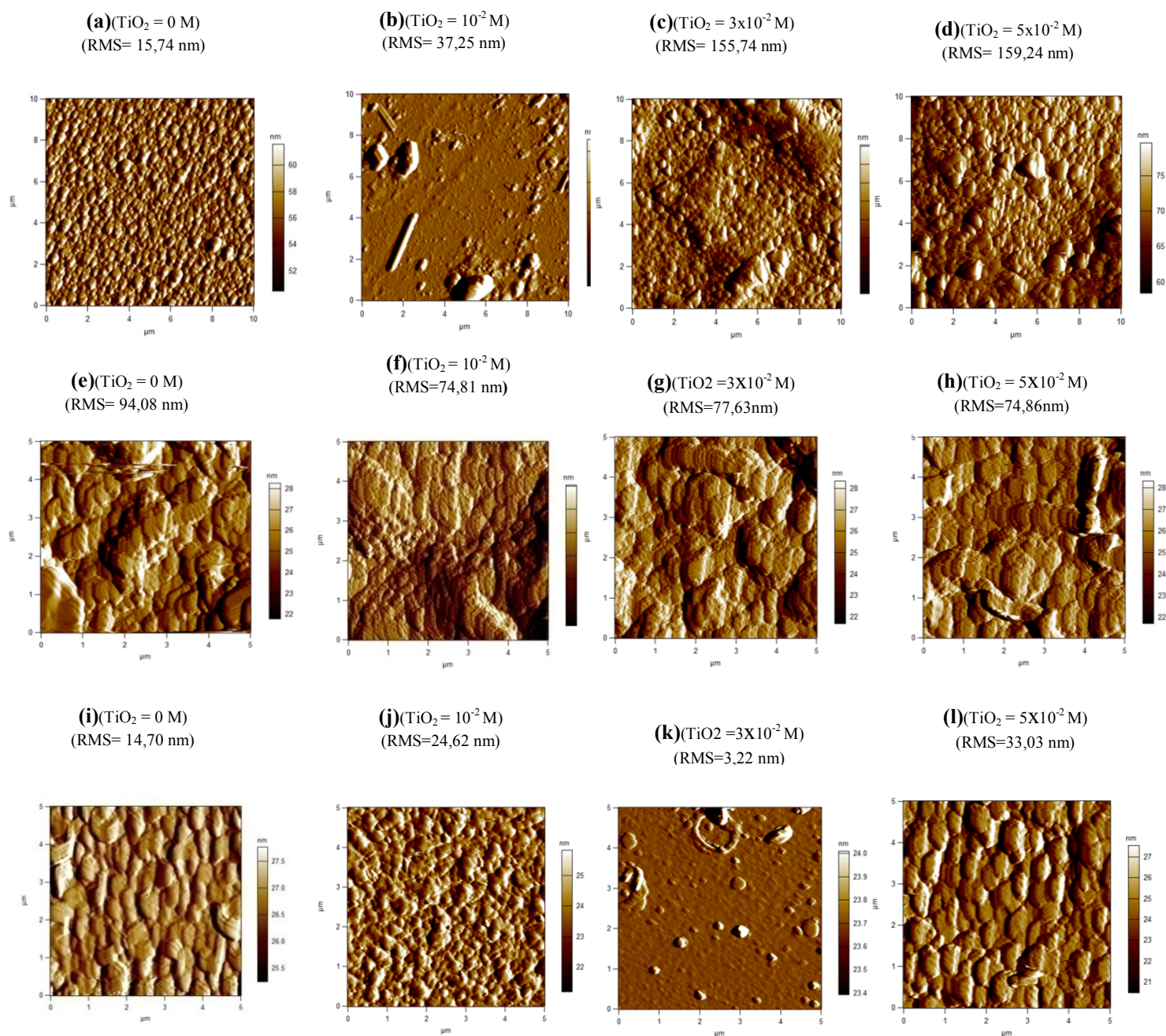


Figure IV.16 : Images AFM 2D de films électro-déposé sur un substrat d'ITO de :

- (a) : PVK, (b):PVK/ $\text{TiO}_2(10^{-2} \text{ M})$, (c): PVK/ $\text{TiO}_2(3 \times 10^{-2} \text{ M})$, (d):PVK/ $\text{TiO}_2(5 \times 10^{-2} \text{ M})$,
 (e) :PANI, (f): PANI/ $\text{TiO}_2(10^{-2} \text{ M})$, (g): PANI/ $\text{TiO}_2(3 \times 10^{-2} \text{ M})$, (h):PANI/ $\text{TiO}_2(5 \times 10^{-2} \text{ M})$,
 (i):poly(NVK-co-ANI), (j):poly(NVK-co-ANI)/ $\text{TiO}_2(10^{-2} \text{ M})$, (k):poly(NVK-co-ANI)/ $\text{TiO}_2(3 \times 10^{-2} \text{ M})$, (l): poly(NVK-co-ANI)/ $\text{TiO}_2(5 \times 10^{-2} \text{ M})$.

IV.7. PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PVK, PANI, POLY (NVK-co-ANI)

1. Étude par spectroscopie d'absorption optique

Pour étudier l'influence de l'addition de TiO_2 sur les propriétés optiques des films minces de PVK, des mesures de transmission ont été effectuées et représentées dans la figure IV.17 (a) et (b).

La figure IV.17 (a) montre que les échantillons (PVK+ TiO_2) 10^{-2} M, présentent une transmittance importante ($\cong 83\%$) dans la région visible, de sorte que la lumière peut facilement passer à travers elle. Lorsque la lumière passe, les supports de charge tels que les trous et les électrons sont produits proportionnellement à la lumière incidente, les transducteurs photoélectriques génèrent un courant électrique lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

Cela confirme que ce matériel peut être utilisé dans des cellules photovoltaïques. Dans le cas du copolymère, poly(NVK-co-ANI) représenté sur la figure IV.17 (b) montrant les spectres de transmission des copolymères, poly (NVK-co-ANI) et du poly (NVK-co-ANI)/ TiO_2 électro-déposés à différentes concentrations de TiO_2 , on a observé le même phénomène mais il n'y a aucune modification sur les propriétés optiques des films minces des deux copolymères, poly (NVK-co-ANI) et celui dopée avec l'addition de la polyaniline.

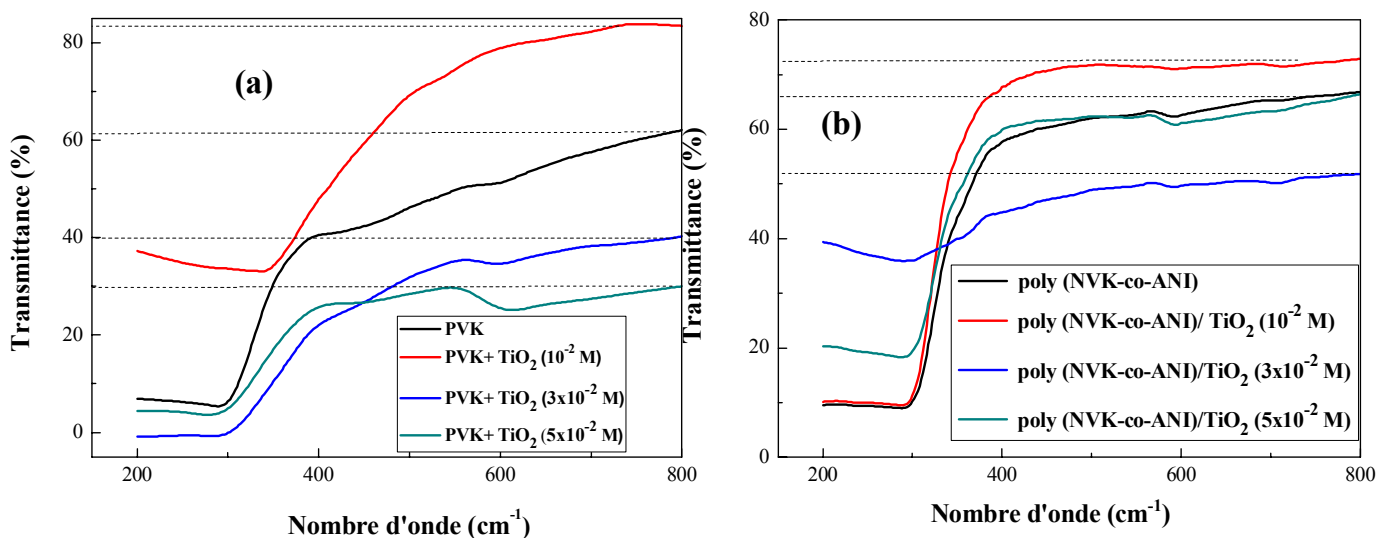


Figure IV.17 : Spectres de transmission de Films minces de (a) PVK, (b) poly(NVK-co-ANI)/ TiO_2 électro déposés à différentes concentrations de TiO_2 .

La figure IV.18 (a, b) représente respectivement les tracés de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour le PVK vierge et le copolymère, poly (NVK-co-ANI).

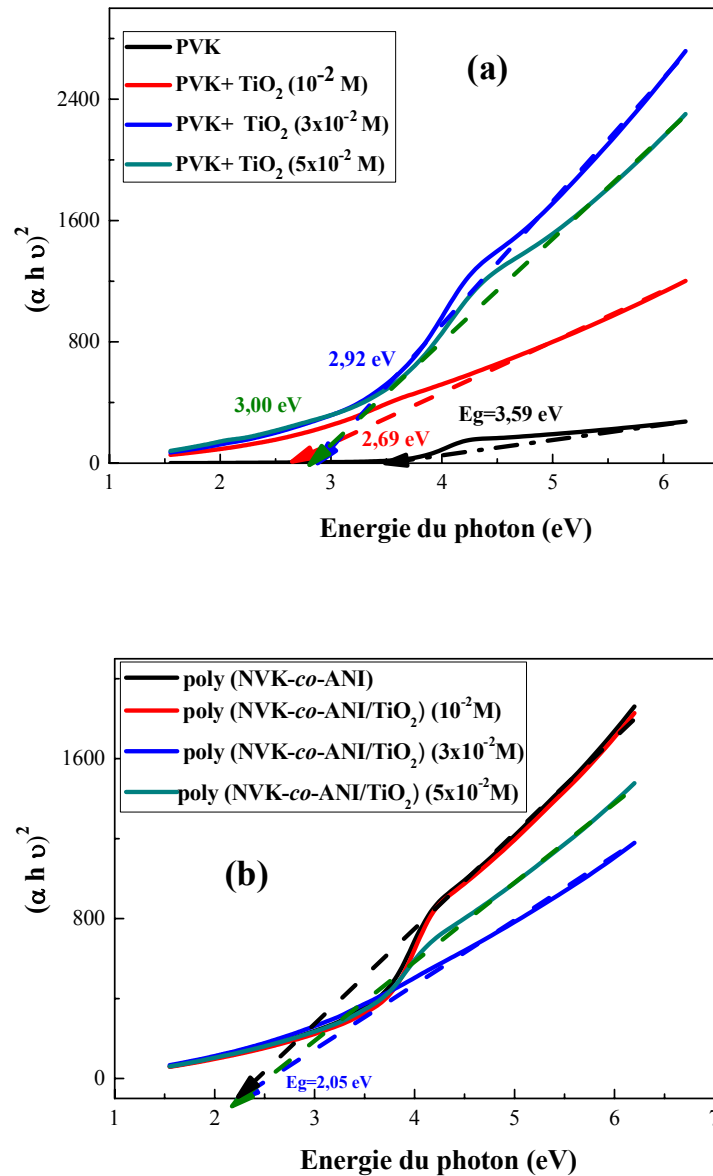


Figure IV.18 : Tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de (a): PVK, (b): poly (NVK-co-ANI) sous forme de films électro-déposés à différentes concentrations de TiO₂.

À partir de ces spectres, la largeur de la bande interdite " E_g " correspondant au « gap optique » a été estimée par extrapolation de la partie linéaire à absorbance nulle de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$).

La partie droite représentée sur les figure IV.18 (a,b) indique la transition directe pour tous les échantillons [147]. Les valeurs déterminées de la largeur de la bande interdite " E_g " correspondant au gap optique des échantillons de PVK, PVK/TiO₂ à différentes concentrations

de TiO_2 est incluse dans la gamme 2,69- 3,59 eV; qui sont en bon accord avec les valeurs théoriques qui se situe dans la gamme (3,3-3,5 eV) rapportées dans la littérature [148, 149].

À partir de ces tracés, nous pouvons extraire les valeurs de E_g correspondantes aux composites étudiées. La figure IV.18 (a) indique que l'écart de la bande optique diminue avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 par rapport à celle du PVK pris seul. Les valeurs d' E_g extraites des figures sont résumées dans le tableau IV.4.

Pour le dopage optimal à 10^{-2} M, la valeur de l'écart est de 2,69 eV, ceci s'explique par l'introduction des niveaux des donneurs dans l'écart de bande de PVK par le TiO_2 , conséquence d'un dopage efficace.

Dans la figure IV.18 (b), il est évident que les écarts de la bande de copolymère diminuent avec l'addition de la polyaniline au poly (N-vinylcarbazole); mais il n'y a aucune variation dans E_g avec l'addition de TiO_2 dans le copolymère.

Tableau IV.4: Valeurs du gap optique (E_g) du PVK et du PVK/ TiO_2 .

Échantillon	Bandedegap (eV)
PVK	3,59
PVK/ $\text{TiO}_2(10^{-2}\text{M})$	2,69
PVK/ $\text{TiO}_2(3 \times 10^{-2}\text{M})$	2,92
PVK/ $\text{TiO}_2(5 \times 10^{-2}\text{M})$	3,00

2. Étude par spectroscopie de photoluminescence stationnaire (PL)

Les spectres de luminescence du PVK, PANI et de leur copolymère, poly (NVK-co-ANI) ont été mesurés sur des films déposés sur des substrats ITO, en utilisant un spectrophotomètre Perkin Elmer. Ils sont représentés sur la figure IV.19.

Les profils de la photoluminescence sont enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm. Sous cette excitation, le PVK (Figure IV.19) a montré quatre pics de photoluminescence bien marqués respectivement à 390, 427, 477 et 518 nm avec une émission maximale unique à 427 nm attribuée à la transition dans les groupes carbazole de PVK [150].

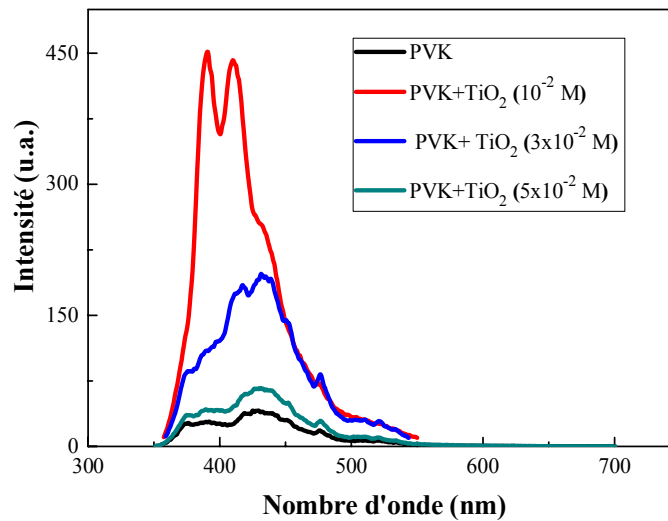


Figure IV. 19 : Spectres de photoluminescence PL de PVK, PVK/TiO₂

Il est clair aussi que d'après cette figure que le spectre de photoluminescence n'a pas changé lorsque PVK a été modifié par TiO₂, mais l'intensité des pics du composite PVK/TiO₂ a été augmentée en augmentant la concentration de TiO₂ par rapport à celle du PVK pur et l'intensité maximale apparaît à 10⁻²M. Les valeurs des positions de pics d'absorption de PVK et PVK/TiO₂ sont résumées dans le tableau IV.5.

Le spectre de luminescence de la polyaniline (Figure IV.20), présente trois pics à 392, 429 (émission maximale), 475 et 517 nm ces pics proviennent de la transition π^* - π des unités benzoïdes de désactivation respectivement de la bande de polaron et bipolaron [151].

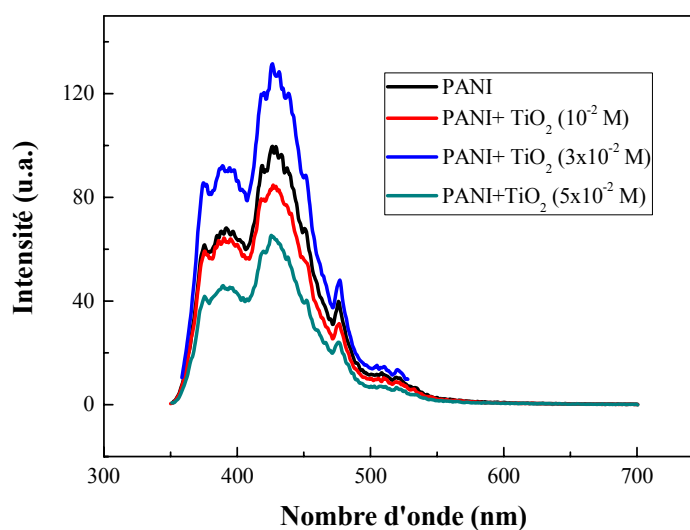


Figure IV. 20 : Spectres de photoluminescence PL de PANI, PANI/TiO₂.

Les pics de photoluminescence du poly(NVK-*co*-ANI) sont situés dans la région spectrale de 350 à 550 nm avec quatre bandes bien marquées respectivement à 398, 429, 476 et 516 nm ainsi que des intensités des bandes inférieures à 520 et 418 nm.

La figure IV.21 représente les spectres de photoluminescence du copolymère, poly (NVK-*co*-ANI) seul et ceux du copolymère dopé par TiO₂ à différentes concentrations.

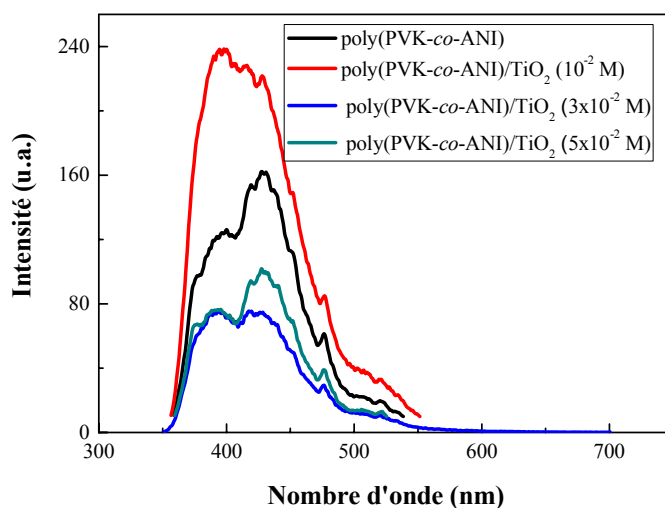


Figure IV. 21 : Spectres de photoluminescence PL de poly (NVK-*co*-ANI), poly (NVK-*co*-ANI)/TiO₂ à différentes concentrations de TiO₂.

Nous avons également représenté les spectres de photoluminescence correspondants au polymère seuls PVK et PANI et celui de leur copolymère respectif, Poly(NVK-*co*-ANI) pour pouvoir établir une étude comparative (Figure IV.22).

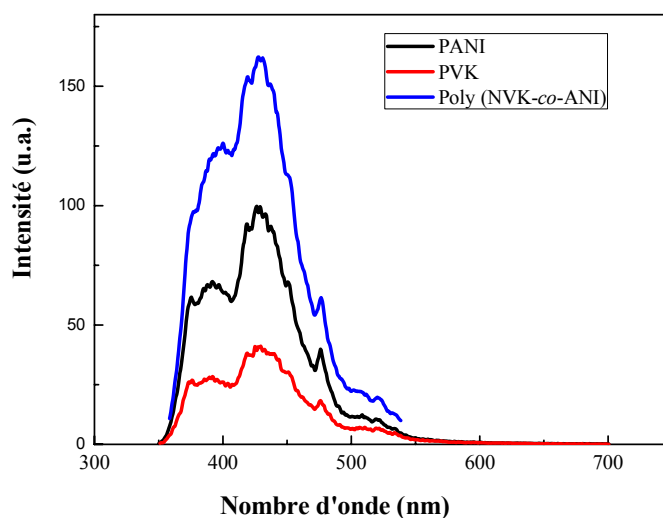


Figure IV. 22: Spectres de photoluminescence PL de PVK, PANI seuls et du poly (NVK-*co*-ANI).

A partir de la figure IV.21, il est clair que le spectre de photoluminescence n'a pas changé. Alors que l'intensité des bandes du poly (NVK-co-ANI) augmente par rapport à celle du PVK pure et du PANI pris séparément (Figure IV.22).

Dans le cas du poly (NVK-co-ANI) dopé avec le TiO₂, le même phénomène a été observé, en particulier avec une augmentation de la teneur en TiO₂, l'intensité correspondante du pic PL augmente (Figure IV. 21, Tableau IV.7).

Les valeurs des positions des pics d'absorption observées pour PVK, PANI et poly (NVK-co-ANI) et pour le PVK dopé par TiO₂ à différentes concentrations sont résumées respectivement dans les tableaux IV.5. et IV.6.

Tableau IV.5: Positions des pics d'absorption observées pour PVK, PANI et poly(NVK-co-ANI).

Positions des pics d'absorption (nm)			
Échantillon	E ₁ (nm)	E ₂ (émission maximum (nm))	E ₃ (nm)
PVK	390	427	477
PANI	392	429	476
Poly(NVK-co-ANI)	398	428	476

Tableau IV. 6: Positions des pics d'absorption observées pour PVK, PVK/TiO₂.

Position des pics d'absorption (nm)			
Échantillon	E ₁ (nm)	E ₂ (nm)	E ₃ (nm)
PVK/TiO ₂ (10 ⁻² M)	391	411	435
PVK/TiO ₂ (3x10 ⁻² M)	409	423	468
PVK/TiO ₂ (5x10 ⁻² M)	393	431	478

Tableau IV.7: Positions de pointe d'absorption observées pour le poly (NVK-co-ANI) et le poly (NVK-co-ANI)/TiO₂.

Position de pic d'absorption (nm)			
Échantillons	E ₁ (nm)	E ₂ (nm)	E ₃ (nm)
Poly(NVK-co-ANI)/(10 ⁻² M) TiO ₂	401	412	479
Poly(NVK-co-ANI)/(3x10 ⁻² M) TiO ₂	392	422	476

Poly(NVK-co-ANI)/(5x10 ⁻² M) TiO ₂	395	429	476	IV.8 .PR
--	-----	-----	-----	---------------------------

OPRIETES ELECTRIQUES DETERMINER PAR LA TECHNIQUE DES QUATRE POINTS

Les études électriques ont été faites dans le but de déterminer la conductivité des matériaux vierges (PVK, PANI) et composites élaborés (poly (NVK-co-ANI), PVK/TiO₂, PANI/TiO₂ et poly (NVK-co-ANI/TiO₂).

Des mesures de la résistance de la surface des films ont été effectuées à différentes concentrations de l'élément de semi-conducteur TiO₂, les propriétés électriques sont déterminées à l'aide d'un dispositif de mesure à quatre points à température ambiante.

La mesure consiste à alimenter l'échantillon par une source de courant constant et à mesurer la différence de potentiel qui en découle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.8 ci-dessous. Les films sont électro-déposés sur des lames d'ITO avec une épaisseur de 1 µm à 2 µm.

Tableau IV.8 : Paramètres électriques des films de PVK, PANI, poly(NVK-co-ANI) et de PVK/TiO₂, PANI/TiO₂, poly(NVK-co-ANI)/TiO₂.

Échantillons	ρ (Ω .cm)	σ (S/cm)
PVK	1,33x10 ³	0,75x10 ³
PVK/TiO ₂ (10 ⁻² M)	1,54x10 ³	0,65x10 ³
PVK/TiO ₂ (3x10 ⁻² M)	2,8x10 ¹	0,36x10
PVK/TiO ₂ (5x10 ⁻² M)	2,4x10 ⁻²	0,41x10 ²
PANI	1,38x10 ⁻³	0,72x10 ³
PANI/TiO ₂ (10 ⁻² M)	7,9x10 ⁻⁴	0,12x10 ⁴
PANI/TiO ₂ (3x10 ⁻² M)	1,42x10 ⁻³	0,70x10 ³
PANI/TiO ₂ (5x10 ⁻² M)	1,52x10 ⁻³	0,65x10 ³
Poly(NVK-co-ANI)	1,00x10 ⁻³	1,00x10 ³
Poly(NVK-co-ANI)/TiO ₂ (10 ⁻² M)	2,19x10 ⁻³	0,45x10 ³
Poly(NVK-co-ANI)/TiO ₂ (3x10 ⁻² M)	2,7x10 ⁻³	0,37x10 ³
poly(NVK-co-ANI)/TiO ₂ (5x10 ⁻² M)	3,94x10 ⁻⁴	0,25x10 ⁴

Les résultats montrent que le poly (NVK-co-ANI) non dopé présente une conductivité nettement supérieure à celle du PVK et de PANI non dopé.

On observe aussi que la conductivité de PVK diminue quand le TiO_2 est ajouté à la solution et les films de copolymère, poly (NVK-co-ANI) deviennent plus résistifs, ce qui montre que les films deviennent de plus en plus isolants. On observe aussi que l'addition de l'aniline au PVK dopé avec TiO_2 (5×10^{-2} M) augmente la conductivité des films.

CONCLUSION GENERALE

- Au cours de cette thèse, nous avons conçu et étudié un nouveau copolymère (NVK-coANI), et étudié son comportement électrochimique et électrique.
- Ce copolymère a été synthétisé par voie électrochimique oxydative et déposé sur une électrode d'ITO.
- L'incorporation de TiO₂ dans les matériaux polymères vierge PVK et PANI a permis de générer de nouveaux composites PVK + TiO₂/ PANI+TiO₂, et de leur copolymère NVK-co-ANI. ces matériaux ont été électrodéposés avec succès sur l'électrode.
- La caractérisation de ces films de matériaux nanocomposite obtenus nous a permis d'obtenir des informations sur leur comportement électrochimique.
- La voltamétrie cyclique a montré que les intensités de courant d'oxydation et de réduction du PVK augmentent avec la teneur en TiO₂ et que l'ajout de l'aniline au PVK augmente les courants d'oxydation et de réduction, montrant que le nouveau copolymère NVK-co-ANI possède des propriétés électrochimiques plus intéressantes que celles du PVK seul.
- La spectroscopie d'impédance effectuée sur les électrodes modifiées par un film de PVK contenant le TiO₂ modifie de façon appréciable les propriétés électriques.
- En effet, l'incorporation de TiO₂ dans la matrice de PVK améliore la capacité d'absorption et augmente la résistance du matériau caractérisée par le rayon du demi-cercle, dont la valeur minimale est obtenue par TiO₂ (5 x 10⁻² M).
- Les résultats d'impédancemètriemontrent aussi que la résistivité des films de poly (NVK-co-ANI) augmente de 1701 Ω. à 2614 Ω avec l'ajout de l'aniline, montrant une diminution de la conductivité.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) a pu mettre en évidence la morphologie des polymères vierges PVK, PANI du copolymère poly (NVK-co-ANI) électrodéposés sur l'ITO, avant et après l'incorporation de TiO₂. Cette technique a montré que la couche du PVK électrodéposée sur le substrat d'ITO est homogène. Et que le PVK possède des grains bien interconnectés.

Conclusion générale

- Les micrographies MEB du poly (NVK-*co*-ANI) montre que la couche déposée sur le substrat ITO est homogène et compact avec une forme sphérique.
- L'examen des films PVK, PANI, et poly (NVK-*co*-ANI), déposés sur l'électrode d'ITO en incorporant le TiO₂ a des teneurs variables révèle que
 - Le PVK a une structure de grain bien définie, montrant l'homogénéité et l'uniformité de la surface et que la surface est globulaire.
 - Le PVK contenant le TiO₂ montre une surface rugueuse contenant un peu de vides par rapport à celle du PVK seul.
 - l'ajout de l'aniline modifie la morphologie de la surface.
 - L'incorporation de TiO₂ dans les matériaux PVK, PANI, poly (NVK-*co*-ANI) modifie la morphologie des surfaces des matériaux.
- L'UV-visible a révélé que l'échantillon PVK+TiO₂(10⁻²) montre une transmittance de (83%) dans la région visible, et une faible énergie de gap (2,69eV). Ce résultat montre que ce matériau peut être utilisé dans des cellules photovoltaïques, le but fixé dans notre thème de recherche.
- Dans le cas de nouveau matériau composite, poly (NVK-*co*-ANI/TiO₂) le même résultat a été obtenu pour des films minces de poly (NVK-*co*-ANI), poly (NVK-*co*-ANI/TiO₂)
- Les résultats de photoluminescence stationnaire (PL) montrent que l'intensité des bandes du poly (NVK-*co*-ANI) augmente par rapport à celle du PVK et du PANI purs.
- Enfin les tests des quatre points montrent que le copolymère, poly (NVK-*co*-ANI) sans incorporation de TiO₂, présente une conductivité nettement supérieure à celle du PVK et du PANI purs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *Lett.*; 4 (2004) 491-496.
- [2] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, R. B. Kaner, *Chem. Eur. J.*; 10 (2004)1314-1319.
- [3]H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, H. G. Craighead, *Lett.*; 4 (2004) 671-675.
- [4] A. L. Kukla, Yu. M. Shirshov, S. A. Piletsky, *Sens. Actuators B: Chem.*;37 (1996) 135-140.
- [5]N. E. Agbor, M. C. Petty, A. P. Monkman, *Sens. Actuators B. Chem.*;28 (1995) 173-179.
- [6] M. S. Cho, S. Y. Park, J. Y. Hwang, H. J. Choi, *Sci. Eng. C.*; 24 (2004) 15-18.
- [7]W. Graupner, S. Roth, *Industrial Sci. Forum.*; 122 (1993) 229.
- [8] B.Rosenberg, *J. Chem.Phys.*; 31, (1959)238.
- [9] M. R. Dadfar, S. A. S. Ebrahimi, M. Dadfar, *J. Magn. Mater.*; 324 (2012) 4204.
- [10] A. Dey, S. De, A. De, S. K. De, *Nanotechnol.*; 15 (2004) 1277.
- [11] C. T. Dervosa, E. F. Thiriosa, J. Novacovicha, P. Vassilioub, P. Skafidas, *Mater. Lett.*; 58 (2004) 1502.
- [12] D. Beydoun, R. Amal, *Mater. Sci. Eng.*; B 94 (2002) 71.
- [13] F. X. Ye, A. Ohmori, C. J. Li, *Surf. Coat. Technol.*; 184 (2004) 233.
- [14] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, P. Simon, B. Daffos, A. De, C. Chevrot, *J. Solid State Electrochem.*; 11 (2007) 398–406.
- [15] N. Ch. Das, P. E. Sokol, *Renewable Energy.*; 35 (2010) 2683.
- [16] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc.Chem. Commun.*; 16 (1977) 578.
- [17] O. A. Semenikhin, C. Stromberg, M. R. Ehrenburg, U. Konig, J. W. Schultze,*Electrochimica Act.*; 47 (2001) 171.
- [18] W. Lu, D. Zhou, G.G. Wallace, *Anal. Comm.*; 35 (1998) 245.
- [19]Thèse de doctoraten Siences, AbbaciSouhila,Université Ferhat ABBAS, Sétif- 1Sétif (Algérie) (2014).
- [20] S. G. Pawar, S. L. Patil, M. A. Chougule, B. T. Raut, D. M. Jundale and V. B. Patil, **Arch ApplSci Res.**;2 (2010)194-201.
- [21] M. Reza Nabid, M. Golbabaee1, A. BayandoriMoghaddam, R. Dinarvand, R Sedghi1, *Int. J. Electrochem.Sci.*; 3 (2008) 1117- 1126.
- [22] A.SuehLata,G.D. Kumar, S. Kumar, N.Kishore, **Indian J Pure ApPhy.**;5Z (2014) 341-347.

- [23] B. Cho, T-W. Kim, M.Choe, G. Wang, S. Song, T.Lee, *Org. Electron.*; 10 (2009) 473-477.
- [24] A. Ramar, R. Saraswathi, M. Rajkumar, S. M. Chen, *J. Phys. Chem. C.*; (2015)1-32.
- [25] R. S. Sonone, V. M. Raut, G. H. Murhek, *IJARCS.*; 1 (2014) 87-94.
- [26] N. S. Cho, J. H. Park, S. K. Lee, J Lee, H. K. Shim, M. J. Park, & B. J. Jung, *Macromolecules.*; 39 (2006) 177-183.
- [27] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1977) 578-280.
- [28] Z.G. Xu, G. Horowitz, *J. Electroanal. Chem.*; 335 (1992) 123-134.
- [29] J. Roncali, H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Chim. Phys.*; 92 (1995) 771-774.
- [30] R. Chance, D.S. Boudreaux, J.L. Brédas, R. Silbey "Solitons, Polarons and Bipolarons in Conjugated Polymers" dans "Handbook of Conducting Polymers". T.A. Skotheim (Ed), Marcel Dekker (1986) New York, 825.
- [31] S. Etienne, L. David; *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris; (2002).
- [32] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plumer, P. Decroly; *Traité des matériaux*, Tome 14, presses Polytechniques et Universitaires Romandes; (2001) 275-388.
- [33] K. Kordesch, G. Simader, *V.C.H* (1996) Weinheim, 72-93.
- [34] "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Vol.5, Wiley (1985) New York, 462-507, 497-500.
- [35] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroghes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature.*; (1999) 121-128.
- [36] D.R. Crow "Principles and Applications of Electrochemistry" 4^{ème} éd., Blackie Academic and Professional; (1994) London ; 225-229.
- [37] C. Lamy, J.M. Léger, F. Garnier dans "Electrocatalytic Properties of Conductive Polymers" Chapitre 10 du "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Vol.3 Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties". H.S. Nalwa (Ed), Wiley (1997) New York, 472.
- [38] A. G. Manoj, K. S. Narayan, *Opt. Mater.*; 21 (2002) 417.
- [39] X. G. Li, L. X. Wang, Y. Jin, Z. L. Zhu, Y. L. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*; 82 (2001) 510.
- [40] A. Syed, M. K. Dinesan, *Talanta.*; 38(1991) 815.
- [41] E.M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *New J.Chem.*; 12 (1988)181.

- [42] A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.*; 97 (1910) 2388.
- [43] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synth. Met.*; 18 (1987) 285.
- [44] B. Sari, M. Talu, *Synth. Met.*; 94 (1998) 221.
- [45] Y. Huang, S. Xiao, H. Tian, *J. Funct. Polym.*; 11 (1998) 44.
- [46] G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo-Ortega, R. Olayo, *Synth. Met.*; 88 (1997) 213.
- [47] S. Uemura, K. Teshima, S. Tokuda, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *Synth. Met.*; 101 (1999) 701.
- [48] Y. Wei, W. W. Focke, G. E. Wnek, *J. Phys. Chem.*; 93 (1989) 495.
- [49] P. Quint, W. Knoll, M. Hara, *Macromolecules.*; 28 (1995) 4029.
- [50] D. Ichinohe, N. Saitoh, H. Kise, *Macromol. Chem. Phys.*; 199 (1998) 1241.
- [51] S. K. Manohar, A. G. MacDiarmid, K. R. Cromack, *Synth. Met.*; 29 (1989) 349.
- [52] K. Bienkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J. L. Oddou, A. Pron, *Synth. Met.*; 135 (2003) 159.
- [53] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*; 13 (1986) 193.
- [54] A. Ray, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*; 29 (1989) 151.
- [55] J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 121 (1985) 195.
- [56] A.G. MacDiarmid; N.L.D. Somasiri; W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Liedberg, M.A. Hasan; R. Erlandsson; P. Konrasson; *Springer Series in Solid State Sciences.*; 63 (1985) 218.
- [57] J. L. Brédas, in *Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials*, edited by W.R. Salaneck Oxford University, New York, 1993.
- [58] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, *Synth. Met.*; 85 (1997) 1347.
- [59] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*; 132 (1985) 1022.
- [60] B. Wessling, *Adv. Mater.*; 6 (1994) 226.
- [61] Liao, C. and Gu, M, *Thin Solid Films.*; 408(2002) 37-42.
- [62] P. Xu, A. Singh, and D. Kaplan, *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers.*; 12 (2006) 69-94.
- [63] P.M. Beadle, et al, *Synth. Met.*; 95 (1998) 29-45.
- [64] Y. Cao et al, *Polymer.*; 30(1989) 2305-2311.

- [65] A. Yasuda, and T. Shimidzu, *Synth. Met.*; 61(1993) 239-245.
- [66] Y. Geng, et al, *Synth. Met.*; 96 (1998) 1-6.
- [67] D.M. Mohilner, R.N. Adams, and W.J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*; 84 (1962) 3618-3622.
- [68] F. Guan, et al, *Appl. Surf. Sci.*; 230(2004) 131-137.
- [69] L.J. Duic, Z. Mandic, and F.J. Kovacic, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*; 32(1994) 105-111.
- [70] M. Lapkowski, R. Fryczkowski, *Pol. J. Chem.*; 68(1994) 1597-1602.
- [71] "Vinylcarbazole Polymers" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Pearson, J.M, Wiley: New York, (1989), 257.
- [72] J.F. Ambrose, R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*; 115 (1968) 1159-1164.
- [73] Deutsches Reich Patentschrift DE664231. W. Reppe, E. Keyssner, E. Dorrer, (1938).
- [74] B. Bömer, W. Houben. *Meth der org Chem.*; E2 (1987) 1277.
- [75] S.R. Sandler, C. Wolf. Wasserman H, Editor *Org Chem: A Series of Monographs*, Orlando: Academic Press 29-III. 162.
- [76] *Comprehensive Polymer Science*, 3. Rooney, J.M., In: Allen, G., editor. Oxford: Pergamon Press.; (1989) 697.
- [77] L. Angiolini, T. Benelli, L. Giorgini, A. Golemme, L. Mazzocchetti, R. Termine, *Dyes .Pigm.*; 102 (2014) 53-62.
- [78] J.L. Martin, J.D. Bergeson, V.N. Prigodin, A.J. Epstein. *Synthetic Metals.*; 160 (2010) 291-296.
- [79] E. Pérez-Gutiérrez, M.J. Percino, V.M. Chapela, J.L. Maldonado, *Thin Solid Films.*; 519 (2011) 6015-6020.
- [80] M. L. Tu, Y. K. Su, S.S. Wu, T.F. Guo, T.C. Wen, C.Y. Huang, *Synth. Met.*; 161 (2011) 450-454.
- [81] H. N. Cui, V. Teixeira, J. Zhang, H. Lee, *Thin Solid Films.*; 515 (2006) 301-306.
- [82] H. Nishino, G. Yu, A.J. Heeger, T.-A. Chen, R.D. Rieke, *Synth. Met.*; 68 (1995) 243-247.
- [83] J. M. Pearson, M. Stolka, *Gordon and Breach Science Publishers.*; 5 (1981) 111-112.
- [84] R.H. Partridge, *Polymer.*; 24 (1983) 733-738.
- [85] K. Watanabe, T. Asahi, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*; 233 (1995) 69-74.
- [86] H. Shizuka, et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 43(1970) 67.

- [87] E. B. Mano, B.A.L. Calafate, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; 21 (1983) 829-835.
- [88] U. Geissler, M.L. Hallensleben, A. Rienecker, N. Rohde, *Synth. Met.*; 84 (1997) 375-376.
- [89] M. Skompska, J. Dabkowski, *Polish. J. Chem.*; 68 (1994) 1999-2007.
- [90] B. R. Scharifker, D.J. Fermin, *J. Electroanal. Chem.*; 365 (1994) 35-39.
- [91] R. Hoffmann, C. Janiak, C. Kollmar, *Macromol.*; 24 (1991) 3725.
- [92] J. Bouchard, Thèse de doctorat de l'université Laval.;(2000)5.
- [93] G.Schiavon, G.Zotti & G.Bontempelli, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*;161 (1984) 323–335.
- [94] G.Zotti, & G.Schiavon, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*,163 (1984)385–388.
- [95] Z Xu, G. Horowitz, & F. Garnier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*;246(1988) 467–472.
- [96] S Zecchin, G.Schiavon, R.Tomat & G.Zotti, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*; 215(1986) 377–383.
- [97] M. D. Levi, C. Lopez, E. Vieil & M. A. Vorotyntsev, *Electrochimica Acta*; 42 (1997) 757–769.
- [98] L.Lamiri, Thèse de Magister de l'université Ferhat ABBAS, Sétif- 1 (Algérie), (2011).
- [99] R. M. SoutoMaior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. Wudl, *Macromolecules.*; 23 (1990)1268.
- [100] R. D. McCullough, *Adv. Mater.*; 10 (1998) 93.
- [101] J. Roncali, P. Marque, R. Garreau, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*; 25 (1987) 1071.
- [102] O. Ingnäs, X. R. Salaneck, J. E. Österholm, J. Laakso, *Synth.Met.*; 22 (1988) 395.
- [103] H. Naarmann, N. theophilou, *Synth.Meth.*;22 (1987) 1.
- [104] W. Meixiang, *Chin. J.Polym. Sci.*;13(1995) 12.
- [105] E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, S. K. Manohar. *Synth.Met.*; 29 (1989) 395.
- [106] M. X. Wan, M. Li, J. C. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*; 12 (1994) 999.
- [107] J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. B. Chaplin, S. B. Hall, D. L. Officer, G. G. Wallace, M. Forsyth, *Polymer.*; 45 (2004) 1447.
- [108] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison, *Phys. Rev.*; 65 (2002) 1-15.
- [109] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; 16 (1977) 578.
- [110] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater.Chem.*; 8 (1998) 2073.

- [111] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*; 25 (1995) 1067-1082.
- [112] K. Yokota, K. Nakamura, T. Sasakawa, & T. Kamatani, *Jpn. J. Appl. Phys.*; 40 (2001) 718.
- [113] B. I. Lee, X. Wang, R. Bhave, M. Hu, *Mater. Lett.*; 60 (2006) 1179-1183.
- [114] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*.; 14 (1998) 3160-3163.
- [115] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.*; 75 (1994) 2042.
- [116] J. Schulz, *Adv. Drug Delivery Rev.*; 54 (2002) 157-163.
- [117] N. Serpone, D. Dondi, A. Albini, *Inorg. Chim. Acta.*; 360 (2007) 794-802.
- [118] S. Yuan, W. Chen, S. Hu, *Mater. Sci. Eng.*; 25 (2005) 479-485.
- [119] M. L. Steigerwald, L. E. Brus; *Acc. Chem. Res.*; 23 (1990) 183-188.
- [120] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*; 99 (1995) 16646-16654.
- [121] M. Pourbaix, L. Klimzack-Mathieiu, *Corros. Sci.*; 3 (1963) 239-259.
- [122] A. Fujishima, K. Honda, *Nat.*; 238 (1972) 37.
- [123] S. Vilain, P. C., M. Hubert, C. Lange, G. A. Junter, T. Jouenne, *Anal. Biochem.*; 329 (2004) 120.
- [124] S. N. Frank, A. J. J. Bard, *Phys. Chem.*; 81 (1977) 1484.
- [125] J. Kwon, P. Kim, J. Keum, J. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*; 83 (2004) 311.
- [126] R. Patil, Y. Harima, K. Yamashita, K. Komaguchi, Y. Itagaki, M. Shiotani, *J. Electroanal. Chem.*; 518 (2002) 13-19.
- [127] F. Le Floch, A. Thuaire, G. Bidan, J-P. Simonato; 14 (2009) 145705.
- [128] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz *J. Electroanal. Chem.*; 1491-2 (1983) 101-113.
- [129] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, England; (1985) p.251-283.
- [130] E. Sabatini, I. Rubinstein, *Journal of Physical Chemistry*; 91(1987) 6663.
- [131] C. Ehrenbeck, K. Juttner, *Electrochim. Acta*; 41 (1996) 511.
- [132] N. Nohut, E. Eren, L. Rahhal-Irabi, A.U. Oksuz, *J. Mater. Sci.*; 49 (2014) 2754–2760.
- [133] O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, *Appl. Surf. Sci.*; 252 (2006) 2894.
- [134] L. Guokui, J. Bernard, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer ; (2005) 514.

- [135] C. Lavelle, O. Piétrement, et Le Cam, E. (2011).
- [136] P. C. Lacaze, J. E. Dubois, A. Desbene-Monvernay, J. Electroanal. Chem.;121(1983) 147-107.
- [137] A. Patrice. Topart, M. Josowicz, Talanta.;41 (1994) 909-916.
- [138] M. Baibarac, M. Lira-Cantú, J. Oró Sol, I. Baltog, N. Casañ-Pastor, P. Gomez-Romero, Composite Sci. Technol.; 6 (2007) 289-302.
- [139] L. Huang, J. Cheng, X. Li, D. Yuan, W. Ni, G. Qu, Q. Guan, Y. Zhang, B. Wang, J. Mater Chem A.; 1 (2015) 1-29.
- [140] A. A. Hermas, M. Nakayama, K. Ogura, Electrochim. Acta.;50 (2005) 2001-2007.
- [141] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, J. Electroanal. Chem.; 177 (1984) 293-297.
- [142] E. M. Genies, C. Tsintavis, J. Electroanal. Chem.; 195 (1985) 109-128.
- [143] E. M. Genies, M. Lapkowski, J. F. Pennean, J. Electroanal. Chem.; 249 (1988) 97-107.
- [144] Y. J. Shin, J. Kameoka, J. Ind. Eng. Chem.; 18 (2012) 193-197.
- [145]. Thèse de doctorat en Sciences, Abbaci Souhila, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1 Sétif (Algérie) (2014).
- [146] J. R. Macdonald, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.; 223 (1987) 25-50.
- [147] M. Belhaj, C. Dridi, H. Elhouichet, V. C- Jean, J Appl Phys.; 119 (2016) 09-5501.
- [148] Y. Han, G. Wu, H. Chen, M. Wang, J. appl. Polym. Sci.; 109 (2008) 882-888.
- [149] E. Pérez-Gutiérrez, M. J. Percino, V. M. Chapela, J. L. Maldonado, Thin. Solid. Films.; 519 (2011) 6015-6020.
- [150] Y. Jiang, G. Zhong, F. Chen, Adv. Mater. Research.; 391 (2012) 86-89.
- [151] B. Ashwini, Rohom, U. L. Priynka, N. B. Chaure, J. Nanosci. Nanotechnol.; 6(1A) (2016) 83-87.

Abstract

Poly (N-vinylcarbazole) (PVK) and a new copolymer (NVK-co-ANI), have been successfully prepared by electrochemical polymerization of N-vinylcarbazole (NVK) and Aniline (ANI) from acetonitrile medium and LiClO_4 supporting electrolyte. Composite thin films were studied by cyclic voltammetry (CV) in LiClO_4 /acetonitrile solutions on ITO electrode. The influences of concentration of titanium dioxide (TiO_2) on the electrochemical properties of these composite materials were also investigated. The results of SEM confirm the presence of TiO_2 in the composite, which consequently modifies the morphology of the film significantly. Topographical analysis has shown that TiO_2 nanoparticles affect the morphology of thin films (roughness). The analysis of the voltammograms of PVK and of copolymer (NVK-co-ANI), before and after the addition of TiO_2 at different concentrations shows a redox couple which was not observed in the absence of TiO_2 . The impedance spectroscopy study shows that the resistance of the PVK and copolymer (NVK-co-ANI), films decreases with increasing of TiO_2 concentration, and this in turn contributes to a good conductivity of the film. The optical characterization of the composites has been carried out by UV-Vis absorption and photoluminescence spectroscopy and it was noted that the samples PVK+ $\text{TiO}_2(10^{-2})$ exhibited high transmittance ($\cong 83\%$) in the visible region and a low gap value (2,69 eV) which confirms that this material can be used in a photovoltaic cell. This is explained by the introduction of the donor levels in the band gap of PVK by the TiO_2 , due to an effective doping.

Keywords: Poly (N-vinylcarbazole); PANI; Titanium dioxide; NVK; Composite; Cyclic voltammetry; ITO; Electropolymerization.

Résumé

Poly (N-vinylcarbazole) (PVK) et un nouveau copolymère (NVK-co-ANI), ont été préparés avec succès par polymérisation électrochimique du N-vinylcarbazole (NVK) et de l'aniline (ANI) dans une solution de l'acétonitrile et électrolyte de support (LiClO_4). Les couches minces composites ont été étudiées par voltamétrie cyclique (CV) dans des solutions LiClO_4 /acétonitrile sur électrode d'ITO. Les effets de la concentration de dioxyde de titane (TiO_2) sur les propriétés électrochimiques de ces matériaux composites ont été également étudiés. Les résultats du MEB confirment la présence de TiO_2 dans le composite, ce qui modifie significativement la morphologie du film. L'analyse topographique a montré que les nanoparticules de TiO_2 affectent la morphologie des couches minces (rugosité). L'analyse des voltammogrammes de PVK et de copolymère (NVK-co-ANI), avant et après l'addition de TiO_2 à différentes concentrations montre un couple d'oxydo-réduction qui n'a pas été observée en l'absence de TiO_2 . L'étude de spectroscopie d'impédance montre que la résistance du PVK et des films de (NVK-co-ANI) diminue avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 , ce qui contribue à son tour à une bonne conductivité du film. La caractérisation optique des composites a été réalisée par absorption UV-Vis et spectroscopie de photoluminescence. Il a été noté que les échantillons PVK + $\text{TiO}_2(10^{-2})$ présentent une transmittance élevée ($\cong 83\%$) dans la région visible et une faible valeur d'énergie de gap (2,69 eV) qui confirme que ce matériau peut être utilisé dans une cellule photovoltaïque. Ceci s'explique par l'introduction des niveaux donneurs dans la bande interdite de PVK par le TiO_2 , grâce à un dopage efficace.

Mots-clés: Poly (N-vinylcarbazole); PANI; Dioxyde de titane; NVK; Composite; Voltamétrie cyclique; ITO; Electropolymérisation

ملخص

تم تحضير بولي (N-vinylcarbazole) (PVK) وكوبوليمر جديد (NVK-co-ANI) بنجاح بواسطة البلمرة الكهروكيميائية لـ (NVK) و (N-vinylcarbazole) (PVK) في وسط LiClO_4 و acetonitrile. تمت دراسة الأفلام الرقيقة المركبة بواسطة voltammetry دوري (CV) في محلول (Aniline (ANI) على صفائح ITO الكهربياني. تم أيضا دراسة تأثير تركيز ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) على الخواص الكهروكيميائية لهذه المواد المركبة. نتائج MEB تؤكد وجود TiO_2 في المركب، مما يعدل مورفولوجيا الفيلم بشكل ملحوظ. وقد أظهر التحليل الطوبوغرافي أن الجسيمات النانوية TiO_2 تؤثر على أشكال الأفلام الرقيقة (الخشونة). إن تحليل voltammograms للـ (PVK) و (NVK-co-ANI) قبل وبعد إضافة TiO_2 بتركيزات مختلفة يُظهر زوج d'oxydo-réduction لم يلاحظ في غياب TiO_2 . وتبين دراسة التحليل الطيفي للمقاومة أن المقاومة للـ (NVK-co-ANI) و (PVK) تتناقص مع زيادة تركيز TiO_2 ، وهذا بدوره يساهم في التوصيل الجيد للفيلم. تم تنفيذ التوصيف البصري للمركبات بواسطة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والضوء الضوئي، ولوحظ أن العينات (PVK + 10^{-2}TiO_2) أظهرت نفاذية عالية ($\cong 83\%$) في المنطقة المرئية وقيمة فجوة منخفضة (2,69 eV) الذي يؤكد أنه يمكن استخدام هذه المادة في خلية ضوئية. ويفسر ذلك عن طريق إدخال مستويات الماتحين في فجوة نطاق PVK بواسطة TiO_2 ، وذلك بفضل الفاعلية الفعالة.

كلماتدالة: بولي (ن-فينيل كاربازول (NVK) ; PANI ; مركب ثاني أكسيد التيتانيوم voltammetry دوري.