

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Doctorat

Domaine : Sciences et Technologie
Option : Electrochimie des matériaux

Par
M^{me} : BAHLOUL NÉE ZOUAOUI Hanene

Thème

Etude des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des couches composites à base de polymère conducteur et d'oxyde métalliques

Soutenue le : 24/05/2017

devant la commission d'examen :

F. NAAMOUNE	Professeur, U. Ferhat ABBAS -Sétif-1	Président
D. ABDI	Professeur, U. Ferhat ABBAS -Sétif-1	Rapporteur
N. CHELALI	Professeur, U. M. El Bachir El IBRAHIMI- BBA	Examineur
A. DAKHOUCHE	MCA, U. M. BOUDIAF -M'sila	Examineur
D.CHOUDER	MCA, U. Ferhat ABBAS -Sétif-1	Examineur
F. HAB EL HAMES	MCA, U. Ferhat ABBAS -Sétif-1	Examineur

A la mémoire de ma très chère amie

Fourou HANA

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé successivement au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide à l'Université de Sétif et au Laboratoire d'Absorption Atomique à l'université de Bordj Bou Arréridj.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude envers le professeur D. Abdi qui a été l'initiateur de ce mémoire et ma directrice de recherche pour sa confiance, sa gentillesse, son efficacité et son soutien durant toutes ces années.

Je remercie Monsieur F. Naamoun, Professeur de l'Université de Sétif, pour avoir bien voulu présider le jury et juger mon travail.

Je remercie Monsieur N. Chelali, Professeur de l'Université de BBA, Monsieur A. Dakhouche, Docteur de l'Université de M'sila, Madame D. Chouder, Docteur de l'Université de Sétif et Monsieur F. Habelhames, Docteur de l'Université de Sétif pour avoir bien voulu examiner cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie fortement les professeurs C. Julien, A. Mauger et H. Groult de l'université Pierre et Marie Curie pour leurs aides à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à mon mari A. Bahloul, Docteur de l'université de Bordj Bou Arréridj pour son aide et son orientation.

A ces remerciements, j'associe ma famille qui m'a toujours encouragé dans tout de que j'ai entrepris.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique générale	
I-1. GENERALITE	3
I-2. ELECTROPOLYMERISATION	6
I-2.1. Electropolymérisation cathodique	6
I-2.2. Electropolymérisation anodique	7
I-2.3. Mécanisme d'électropolymérisation	7
I-3. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES POLYMERES CONDUCTEURS	9
I-4. DOPAGE DES POLYMERES CONDUCTEURS	12
I-5. PROPRIETES DES POLYMERES CONDUCTEURS	14
I-5.1. Propriétés électrochimiques	14
I-5.2. Propriétés spectroscopiques	15
I-5.3. Propriétés électriques	17
I-6. APPLICATIONS DES POLYMERES CONDUCTEURS	18
I-7. BIOXYDE DE MANGANESE	19
I-7.1. Variétés de bioxyde de manganèse	20
I-7.1.a. β -MnO ₂ (pyrolusite)	20
I-7.1.b. R-MnO ₂ (ramsdellite)	20
I-7.1.c. γ -MnO ₂ (nsutite)	21
I-7.1.d. α -MnO ₂	22
I-7.1.e. δ -MnO ₂ (birnessite)	23
I-7.1.f. λ -MnO ₂	24
I-8. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE	25
I-8.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	26
I-8.2. Structure des cellules photovoltaïques organiques	27
I-8.2.a. Structure monocouche	28
I-8.2.b. Cellules bicouches	28
I-8.2.c. Cellules Grätzel	29
I-8.2.d. Les cellules de type réseaux interpénétrés	30
Références bibliographiques	33

CHAPITRE II : Matériel et Protocole expérimental

II-1. PRODUITS CHIMIQUES	41
II-2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	41
II-2.1. Voltampérométrie cyclique	41
II-2.1.a Montage expérimental	42
II-2.1.b. Electrode de travail	43
II-2.1.c. Electrode de référence	43
II-2.1.d. Contre électrode	43
II-2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	44
II-2.3. Chronoampérométrie	45
II-3. TECHNIQUES PHYSICOCIMIQUES	46
II-3.1. Diffraction des rayons-X	46
II-3.2. Microscopie à force atomique	48
II-3.3. Microscopie électronique à balayage	49
II-3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	50
II-3.5. Spectroscopie UV-visible	51
Références bibliographiques	52

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III-1. Partie 1	
III-1.1. Synthèse de α -MnO ₂	53
III-1.1.a. Protocole de synthèse chimique de α -MnO ₂	53
III-1.1.b. Analyse de α -MnO ₂ synthétisé chimiquement par spectroscopie infrarouge	53
III-1.1.c. Analyse de α -MnO ₂ synthétisé chimiquement par diffraction des rayons X	55
III-1.1.d. Analyse de α -MnO ₂ synthétisé chimiquement par voltampérométrie cyclique	56
III-1.1.e. Analyse de α -MnO ₂ synthétisé chimiquement par microscopie électronique à balayage	58
III-1.2. Synthèse de γ -MnO ₂	58
III-1.2.a. Protocole de synthèse chimique de γ -MnO ₂	58
III-1.2.b. Analyse de γ -MnO ₂ synthétisé chimiquement par spectroscopie infrarouge	59

III-1.2.c. Analyse de γ -MnO ₂ synthétisé chimiquement par diffraction des rayons X	60
III-1.2.d. Analyse de γ -MnO ₂ synthétisé chimiquement par voltampérométrie cyclique	61
III-1.2.e. Analyse de γ -MnO ₂ synthétisé chimiquement par microscopie électronique à balayage	62
III-1.3. Synthèse de bioxyde de manganèse électrolyte (EMD)	62
III-1.3.a. Protocole de synthèse électrochimique de bioxyde de manganèse électrolytique	62
III-1.3.b. Analyse de bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) par voltampérométrie cyclique	65
III-1.3.c. Analyse de bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) par spectroscopie d'impédance électrochimique	66
III-2. Partie 2	
III-2.1. Préparation des films composites ITO / PBTh+ α -MnO ₂	68
III-2.2. Analyse des films composites par voltampérométrie cyclique	70
III-2.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique	71
III-2.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage	74
III-2.5. Caractérisation par microscope à force atomique	78
III-2.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	81
III-2.7. Caractérisation par UV-visible	82
III-2.8. Etude photoélectrochimique	86
III-3. Partie 3	
III-3.1. Préparation des couches composites ITO/PBTh+ γ -MnO ₂	88
III-3.2. Analyse des films composites par voltampérométrie cyclique	89
III-3.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique	91
III-3.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage	94
III-3.5. Caractérisation par microscope à force atomique	95
III-3.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	98
III-3.7. Caractérisation par UV-visible	99
III-3.8. Comportement photoélectrochimique	103
III-4. Partie 4	
III-4.1. Préparation des films composites ITO/PBTh/EMD	105
III-4.2. Analyse des films composites par voltampérométrie cyclique	107
III-4.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique	108
III-4.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	111

III-4.5. Caractérisation par UV-visible	112
III-4.6. Tests de photocourants	116
Références bibliographiques	118
Conclusion	121

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, les semi-conducteurs organiques et en particulier les matériaux issus de systèmes conjugués étendus, comme les polymères organiques conducteurs, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche, motivée à la fois par les problèmes fondamentaux posés par leurs propriétés électroniques spécifiques et par leur multiples applications technologiques potentielles. Les premiers travaux ont rapidement entraîné un renouveau des recherches sur les cellules photovoltaïques organiques, tandis que les cellules dites à réseaux interpénétrés constituent à l'heure actuelle les systèmes les plus efficaces.

Les polymères organiques conducteurs présentent des propriétés électroniques et optiques remarquables. Depuis des années, l'objectif des chercheurs chimistes et physiciens se focalise dans l'amélioration des propriétés de ces nouveaux matériaux en les modifiant par l'insertion des semi-conducteurs dans la matrice polymérique. Puisque, le principe de l'effet photovoltaïque repose sur la technologie des semi-conducteurs avec la création d'électricité à partir de photons. Actuellement, la technologie la plus répandue est celle qui utilise le silicium sous toutes ses formes comme matériau actif.

Le bioxyde de manganèse est un semi-conducteur qui n'a pas été largement étudié dans le domaine des cellules photovoltaïques. Le bioxyde de manganèse est utilisé comme matériau d'électrode dans les piles, il attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs en raison de ses dimensions nanométriques et sa réactivité électrochimique qui dépend généralement de sa structure cristalline variant avec la méthode et les conditions de sa synthèse, ce qui justifie notre intérêt envers lui. Le bioxyde de manganèse existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂, δ -MnO₂,.....etc.

Dans notre étude, nous nous sommes orientés vers la synthèse et l'étude de nouveaux matériaux sous forme de films composites à base de polybithiophène et de bioxyde de manganèse à différentes masses, en essayant d'apporter notre propre contribution dans ces composites et de mettre en relief l'effet de l'incorporation des différentes nuances d'oxydes. L'oxyde a été synthétisé par voie chimique et électrochimique. Ces couches composites à base d'ITO/PBTh-MnO₂ ont été caractérisées par plusieurs techniques d'analyse électrochimiques, spectroscopiques, structurales et morphologiques. Notons que ces couches composites sont prédestinées comme matériaux pour un usage d'application dans le domaine photo-électrochimique.

Pour ce faire nous avons organisé ce travail d'une manière classique en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des polymères organiques conducteurs et des oxydes de manganèse, leurs propriétés et utilisations, avec une introduction générale au fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques et principalement des cellules à hétérojonction volumique.

Le deuxième chapitre détaille les modes et techniques expérimentales utilisées (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance, chronoampérométrie, DRX, MEB, AFM, spectroscopie IR et UV-visible) avec le matériel au cours de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la description, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus tout au long de ce travail. Qui a porté sur la synthèse des trois variétés de bioxyde de manganèse avec leurs caractérisations et la réalisation d'hétérojonction à base de polybithiophène seul et modifié par l'insertion des grains de l'oxyde élaboré. Les films composites préparés sont caractérisés par plusieurs techniques électrochimique et physico-chimique. Une application a été réalisée dans les cellules photoélectrochimiques.

Enfin, nous terminerons par une conclusion qui résume les différentes étapes de ce modeste travail.

Chapitre I

Etude bibliographique générale

I-1. GENERALITES :

La notion de macromolécules n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. C'est dans les années vingtaines qu'Hermann Staudinger [1] démontre l'existence des macromolécules appelés aussi des polymères, bien que la compréhension de la structure moléculaire et des liaisons chimiques d'un polymère demeure encore incomplète. A l'époque, la mesure de masses molaires élevées étaient interprétée comme étant due à l'agrégation de petites molécules en particules colloïdales. Depuis lors, la science des polymères n'a cessé de se développer grâce à des chercheurs comme Wallace Carothers [2] qui a synthétisé le premier élastomère, le néoprène en 1930 et le nylon en 1937. En 1958, le polyacétylène a été préparé pour la première fois lors d'une polymérisation coordinative par des catalyseurs de Ziegler-Natta [3].

Durant plusieurs décennies, les polymères n'étaient connus que pour leurs propriétés isolantes. Ils étaient utilisés comme matériaux d'emballage. L'idée qu'ils puissent conduire l'électricité aurait été considérée comme absurde jusqu'à une découverte majeure dans les années soixante dix. En dépit de la parution de plusieurs articles de l'équipe australienne de Weiss [4 – 6] en 1963 sur la conductivité du polypyrrole de l'ordre de 1 S.cm^{-1} et sur les conséquences du dopage à l'iode, la découverte des polymères conducteurs est habituellement attribuée à Shirakawa, Macdiarmid et Heeger récompensés par le prix Nobel en 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs [7, 8]. Tout a commencé par l'obtention accidentelle en 1967 de polyacétylène sous forme de film. Une concentration très élevée en catalyseur Ziegler-Natta a donné un film au lieu d'une poudre noire. Macdiarmid, Heeger et Shirakawa [9, 10] découvrent plus tard qu'il est possible de moduler la conductivité électronique de ce polyacétylène par dopage faisant passer le polymère de l'état d'isolant à l'état de conducteur.

Cette découverte a totalement bouleversé la conception des polymères organiques. Dès lors, les chercheurs ont découvert de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués dont la conductivité peut être modulée par dopage et peut varier selon les cas de celle d'un matériau isolant ($<10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$), à celle d'un semi-conducteur ($\sim 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ($>10^4 \text{ S.cm}^{-1}$) proche de celle du cuivre ($5 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$) [11].

Le terme de polymère conducteur couvre les familles des polymères conducteurs ioniques et des polymères conducteurs électroniques [12]. Les premiers sont utilisés comme des

électrolytes solides [13] ou comme des membranes séparatrices dans les piles à combustibles [14], leur conductivité provient de la mobilité d'ions dispersés dans une matrice polymère, généralement amorphe.

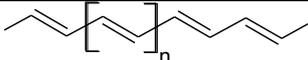
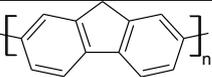
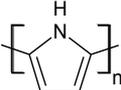
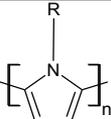
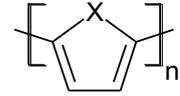
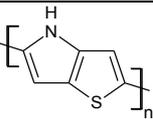
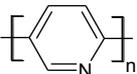
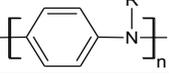
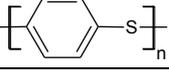
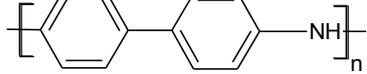
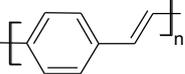
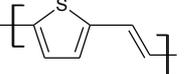
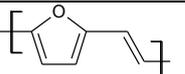
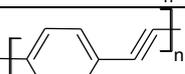
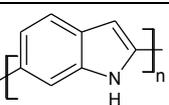
Les polymères conducteurs électroniques sont généralement distingués par deux termes ; des polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques [12]. Néanmoins, le premier ne semble pas très approprié, car il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques, etc.). La conductivité macroscopique de ces matériaux provient d'une percolation de la phase conductrice, la matrice polymère restant isolante. Il n'existe donc aucune justification, ni chimique ni physique, pour l'appellation d'un polymère conducteur.

Par conséquent, le terme de polymère conducteur va être utilisé pour désigner uniquement des polymères conducteurs intrinsèques, dans lesquels, les porteurs de charge sont transportés à travers la matrice du polymère. Grâce à la présence des liaisons conjuguées ou un système étendu d'électrons π délocalisés dans la chaîne du polymère conducteur, qui est également appelé polymère conjugué.

Les polymères conjugués ont une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles permettant la délocalisation des électrons π sur la totalité de la chaîne. La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone mais il peut y avoir d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-oxygène (par exemple, le furanne) ou carbone-azote (par exemple, la polyaniline) ou encore carbone-soufre (par exemple, le polythiophène), où les doublets libres présents sur les atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons. Le Tableau I-1 montre quelques structures de polymères conducteurs [15].

Les polymères conducteurs fabriqués à partir de noyaux aromatiques tels que le thiophène, le pyrrole et l'aniline sont utilisés dans plusieurs applications vu leurs propriétés optiques et électroniques de même que pour leur robustesse [16]. Ces matériaux sont aussi utilisés dans le nouveau champ de plus en plus populaire de l'électronique moléculaire [17, 18].

Tableau I-1 : Structure de polymères conducteurs [15].

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

I-2. ELECTROPOLYMERISATION :

La préparation électrochimique des polymères conducteurs est un processus présentant des similitudes avec le dépôt électrolytique de métaux, car il se déroule par l'intermédiaire d'un mécanisme de nucléation et de la phase de croissance [19 – 22], la principale différence réside dans le fait que les précurseurs d'espèces chargées de la matière déposée doivent être produites initialement par oxydation du monomère neutre à la surface de l'électrode de travail. La conséquence de ceci est que diverses réactions de suivi électrochimiques et chimiques sont possibles, ce qui rend l'élucidation du mécanisme d'électropolymérisation un problème très complexe.

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat constitué par l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant est un électrolyte support qui sera incorporé dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant. Le processus de l'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat et le monomère présent dans la solution, c'est le monomère chargé qui permet ensuite à la réaction de polymérisation de se produire.

Dans la littérature, l'électropolymérisation est considérée comme une méthode d'obtention de films conducteurs électroniques cohésifs et adhérents, pour qu'un tel procédé donne un revêtement continu sur le substrat, le polymère doit être insoluble dans l'électrolyte et que la réaction d'électropolymérisation ne peut pas avoir lieu que dans une direction perpendiculaire au substrat [22].

Lors de la préparation d'un polymère conducteur, il existe deux types de techniques d'électropolymérisation cathodique et anodique.

I-2.1. Electropolymérisation cathodique :

L'électropolymérisation cathodique permet d'obtenir un polymère de type n dopé par les cations. Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule cible, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et la cathode à base de nickel ou palladium [23, 24]. Le processus de ce type de synthèse correspond en définitive aux couplages chimiques obtenus par transmétallation ou au couplage de polycondensation par déhalogénéation. Comme

dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électrosynthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par Perichon et al [25] sur les thiophènes et de nombreux cycles aromatiques. D'autres types d'électropolymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétrabromo-p-xylène pour former du poly(p-phénylène-vinylène) sans catalyseur [26]. Les polymères obtenus dans ces conditions sont déposés sur l'électrode à l'état neutre. Cet état isolant passive les électrodes qui doivent être régulièrement régénérées pour pouvoir reformer du polymère conducteur.

I-2.2. Electropolymérisation anodique :

L'électropolymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée de type p ou à l'état neutre. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes de l'électropolymérisation du pyrrole ont pu être explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans l'élucidation des étapes suivantes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance in-situ à l'interface électrode/solution. Par ailleurs, le dopage des polymères conducteurs est généralement difficile à analyser. Il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation des polymères afin d'éviter leur dégradation [27].

I-2.3. Mécanisme d'électropolymérisation :

Historiquement, la polymérisation oxydante des monomères de thiophène a été la première méthode utilisée pour obtenir des polythiophènes. Elle est généralement effectuée à potentiel constant ou par voltampérométrie cyclique [28]. Seule une petite fraction de monomère se dépose sur l'électrode et la polymérisation se propage par condensation. Ceci explique pourquoi un grand nombre de cycles est nécessaire pour obtenir une quantité relativement grande de polymère d'une masse molaire significative en comparaison avec les méthodes chimiques.

L'électropolymérisation de composés aromatiques se produit par l'intermédiaire d'un mécanisme unique qui a été plus analysés en utilisant le thiophène comme un composé modèle [29, 30]. L'oxydation du monomère nécessite deux électrons par molécule, tandis que l'excès de charge correspond à l'oxydation réversible ou le dopage du polymère. La *figure I-1* représente le

mécanisme proposé pour l'électropolymérisation du thiophène [30], par analogie avec les réactions de couplage déjà connues de composés aromatiques [31]. La première étape électrochimique (E) consiste en l'oxydation du monomère à son radical cation. Puisque la réaction de transfert d'électrons est beaucoup plus rapide que la diffusion du monomère dans la solution, il en résulte qu'une forte concentration de radicaux est maintenue de manière continue près de la surface de l'électrode. La seconde étape implique le couplage de deux radicaux cations pour produire un dihydrodimère ce qui conduit à une perte de deux protons et rearomatation. Cette rearomatation constitue la force motrice de l'étape chimique (C). En raison du potentiel appliqué, le dimère, qui est plus facilement oxydé que le monomère, se produit sous sa forme radicale et subit un autre couplage avec un radical monomère. L'électropolymérisation procède ensuite à travers les étapes successives électrochimiques et chimiques selon le régime E (CE)_n, jusqu'à ce que l'oligomère insoluble dans le milieu électrolytique précipite sur la surface de l'électrode.

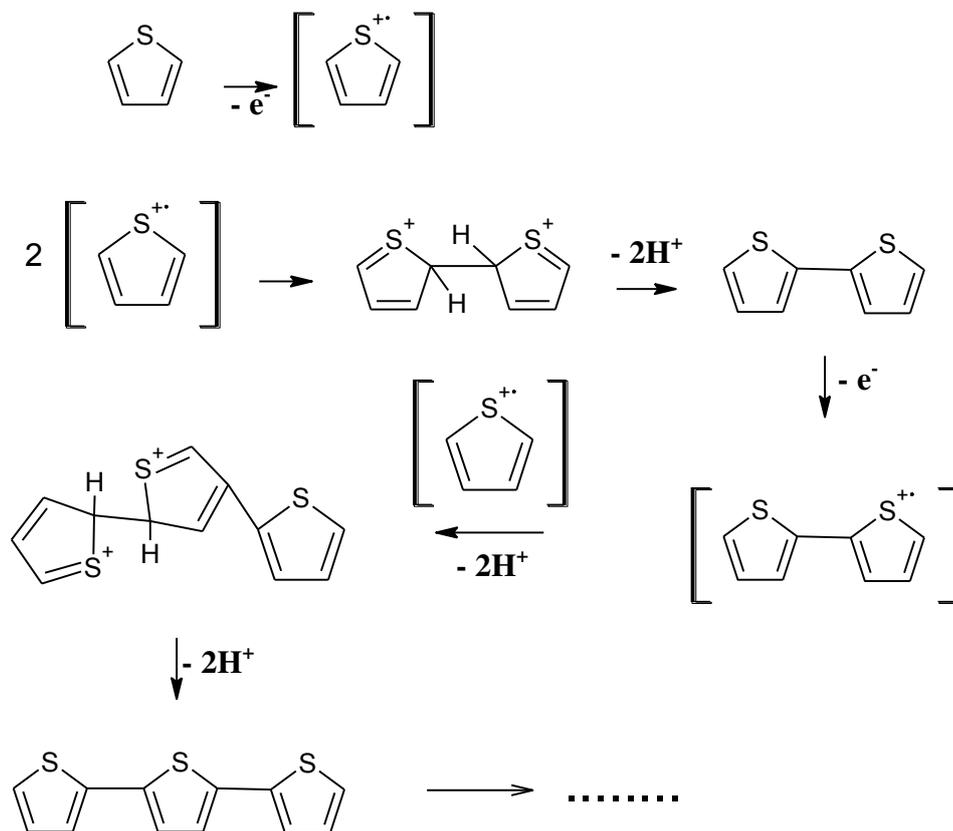


Figure I-1 : Mécanisme de polymérisation [30]

Ce mécanisme laisse cependant plusieurs questions en suspens relatives à la nature de l'étape limitant la vitesse, le rôle exact des oligomères dans l'étape de dépôt initial, et la croissance ultérieure des chaînes de polymères, respectivement. Ce qui est établi à l'oxydation du monomère en radical cation et le processus d'électropolymérisation n'est pas contrôlé par

diffusion. D'autre part, des expériences chrono-absorptiométriques ont montré que pendant le dépôt électrolytique des polymères, l'absorbance augmente linéairement en fonction du temps t et pas avec $t^{1/2}$ [30, 32]. Selon les auteurs, ce résultat implique que l'électropolymérisation n'est pas limitée par diffusion et que l'étape de détermination de vitesse est le processus de couplage des radicaux. Un comportement similaire a été observé pour l'électrodéposition de polyméthylthiophène même en milieux électrolytiques visqueux ou sous potentiels anodiques élevés [33 – 35]. L'étape de dépôt initial et le processus de propagation de l'électropolymérisation sont moins bien compris et encore un sujet de controverse. Ainsi un autre mécanisme impliquant une attaque radicale contre un monomère neutre a été proposé [36, 37]. Le mécanisme de couplage radicalaire est supporté par le manque de polymérisation lorsque le potentiel appliqué est ajustée à une valeur suffisante pour oxyder le polymère mais pas le monomère. Toutefois, en ce qui concerne le mécanisme de monomère radicalaire, il a été souligné que le potentiel requis par la seconde étape d'oxydation peut être plus élevé que le potentiel d'oxydation du polymère lui-même.

I-3. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES POLYMERES CONDUCTEURS :

Afin de bien comprendre le phénomène de la conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes, illustrée dans la *figure I-2*. Celle-ci stipule que lorsqu'un grand nombre d'atomes ou de molécules interagissent les uns avec les autres, les niveaux d'énergie des électrons de chacune des orbitales se confondent et forment un continuum, ce qui est dénommé une bande [38]. La bande de valence (BV) est la bande occupée de plus haute énergie et la bande de conduction (BC) est la bande inoccupée de plus basse énergie. Cette dernière est associée au premier état excité. La séparation entre la bande de valence et la bande de conduction représente la largeur de bande interdite (E_g).

Afin d'obtenir un matériau conducteur, les électrons doivent être en mesure de passer de la bande de valence à la bande de conduction. C'est donc cette largeur de bande qui distingue les métaux des semi-conducteurs et des isolants.

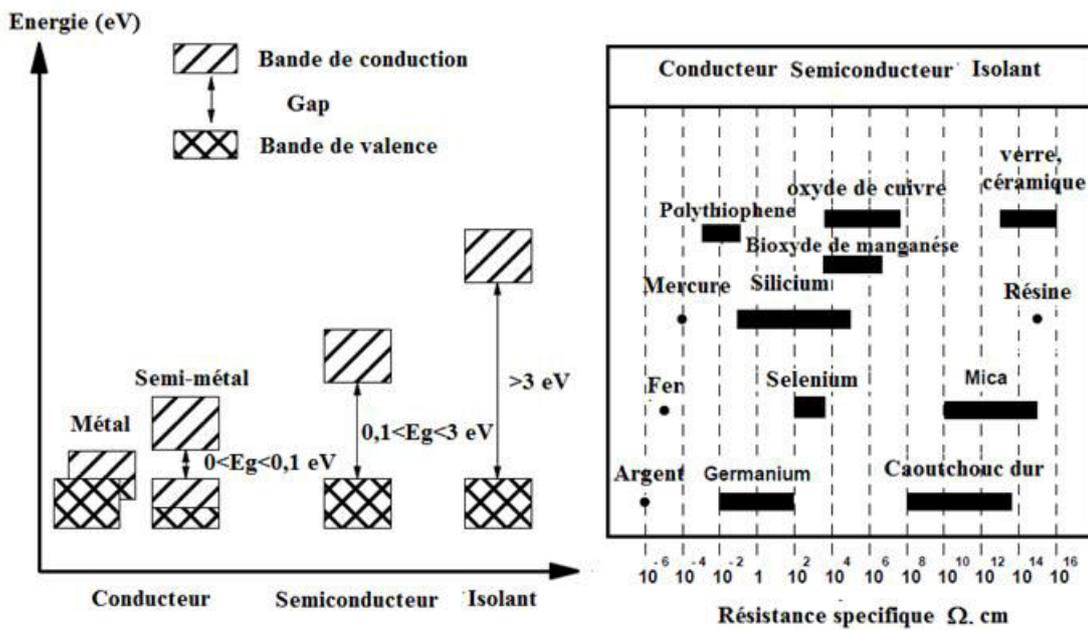


Figure I-2 : Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal [39].

Les matériaux isolants sont caractérisés par une bande de valence entièrement remplie d'électrons et une bande de conduction vide séparées par une bande interdite supérieure à 3 eV [39]. À température ambiante, les électrons ne peuvent pas être déplacés vers la bande de conduction. Seulement à des températures très élevées, une forte excitation thermique est observée, et un petit nombre d'électrons qui sera capable de traverser la bande interdite, par exemple, les céramiques qui montrent une conductivité électrique du matériau à des températures très élevées.

En principe, les semi-conducteurs sont des isolants avec une bande interdite ($0,1 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$). Par conséquent, à basses températures, un semi-conducteur chimiquement pur agit comme un isolant. Seulement en ajoutant de l'énergie thermique, les électrons sont libérés de leur liaison chimique, et la levée de la bande de conduction. Ceci est la raison pour laquelle les semi-conducteurs deviennent conducteurs avec l'augmentation de température [39].

Dans le cas des conducteurs, la situation des bandes est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Pour simplifier, on peut dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de conduction s'effectue sans barrière d'énergie à franchir ; les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère aux conducteurs des conductivités élevées. De plus, contrairement à un isolant ou à un semi-conducteur, la conductivité d'un métal augmente lorsqu'on abaisse la température [40]. Une diminution de la température a pour effet une diminution des mouvements de vibration dans le matériau, et donc, une diminution de la distorsion de la structure ce qui

augmente la mobilité des porteurs de charges. Comme la conductivité est proportionnelle au nombre et à la mobilité des porteurs de charges, une augmentation de la mobilité engendre une augmentation de la conductivité du matériau.

Dans la zone de transition entre les semiconducteurs et les conducteurs, en cas de lacunes énergétiques très étroites ($0 \text{ eV} < E_g < 0,1 \text{ eV}$), ces éléments sont aussi appelés métalloïdes ou semi-métaux, car ils peuvent montrer une conductivité similaire à celle des métaux. Cependant, à la différence avec les métaux, ils sont caractérisés par diminution de la conductivité en abaissant la température [39].

Toutefois, cette théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conducteurs synthétisés chimiquement.

Malheureusement, la conductivité de ces polymères n'atteignait pas celle des métaux. Cela s'explique par un phénomène de conjugaison limitée, ce qui limite la délocalisation des électrons et mène à une faible conductivité. Les polymères conjugués ont, à l'exception du polyacétylène [41], un niveau énergétique non dégénéré à l'état neutre. En ce qui concerne le polythiophène, il existe deux formes limites de résonance une forme aromatique et une forme quinoïde non équivalentes énergétiquement, la forme aromatique étant stabilisée par l'énergie de résonance (figure I-3).

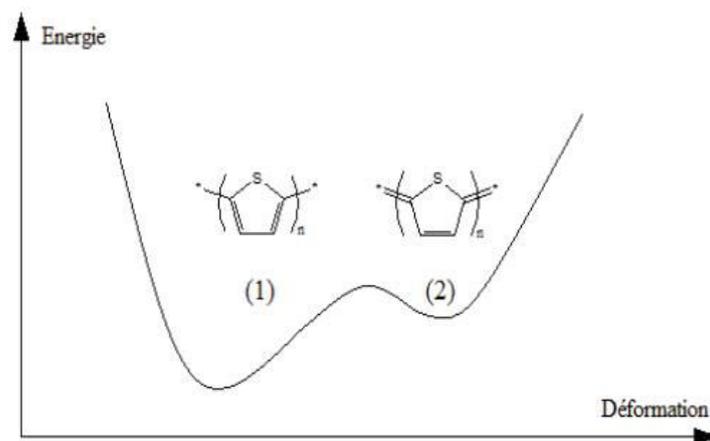


Figure I-3 : Diagramme d'énergie des formes de résonance du polythiophène.

À l'état neutre, les polymères conducteurs affichaient une valeur de bande interdite relativement grande, ils étaient plutôt des semiconducteurs avec une conductivité électronique de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-7} \text{ S/cm}$. Afin de moduler la position des bandes et, par conséquent, la valeur de bande interdite, les chercheurs [42, 43] ont effectué diverses modifications chimiques telles que l'ajout de groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs sur la chaîne polymérique.

I-4. DOPAGE DES POLYMERES CONDUCTEURS :

Le dopage d'un polymère conducteur consiste généralement à oxyder ou à réduire partiellement ce polymère par l'introduction des défauts de charge. Le terme de dopage a été adopté de la physique du solide en raison de la similitude phénoménologique avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Néanmoins, la nature chimique de dopage des polymères conducteurs est complètement différente de celle des semi-conducteurs inorganiques.

Le dopage des polymères conducteurs entraîne la modification de la structure de la molécule, des propriétés électroniques et optiques. Ces changements peuvent induire une augmentation de la conductivité jusqu'à des valeurs proches à celle des métaux [9].

Parmi tous les polymères conducteurs, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de 10^7 S/m ce qui est comparable à celle du cuivre (5.7×10^7 S/m). Ce record a été atteint avec du polyacétylène par N. Theophilou et al. en 1987 [44], puis par J. Tsukamoto et al en 1990 [45]. Malgré sa forte conductivité, le polyacétylène n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux, à cause de son instabilité à l'oxygène de l'air.

A la suite de ces premiers travaux effectués sur le polyacétylène, les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante. Rapidement, d'autres polymères conducteurs ont pris la relève telle que le polythiophène [30, 46], le polypyrrole [47, 48], le polyparaphénylène vinylène [49, 50], la polyaniline [51 – 54] et le polyfluorène [55]. Malgré le nombre de travaux réalisés entre 1980 jusqu'à aujourd'hui sur la polymérisation et la copolymérisation de ces composés aromatiques et de leurs dérivés, malheureusement ces nouveaux systèmes n'atteignaient jamais la conductivité électrique obtenue par le polyacétylène dopé.

Dans le cas des polymères conducteurs, on distingue deux types de dopage, le dopage de type p, qui correspond à une oxydation du système π , c'est-à-dire le retrait d'électrons accompagné d'une transformation des chaînes en polycations, la neutralité électrique est assurée par l'insertion de quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère, soit de type n consiste en une réduction du polymère neutre en le transformant en polyanion, avec l'insertion de cations provenant du dopant. En règle générale, les polymères dopés p sont plus stables que les polymères dopés n, qui peuvent se décomposer en présence de faibles quantités d'eau ou d'autres sources de protons. Le polyacétylène et le polyparaphénylène sont de bons exemples de polymères amphotériques, c'est-à-dire des polymères qui peuvent facilement être dopés de type p et de type n. Dans les polymères hétérocycliques, le dopage p se produit plus facilement, tandis

que le dopage n, quand il est induit électrochimiquement, nécessite des potentiels d'électrode très négatifs et n'est pas totalement réversible [32].

Les configurations de porteurs des charges créées lors du dopage dépendent de la nature des liaisons dans les chaînes polymères et de leur symétrie. Généralement on distingue la formation de polarons et de bipolarons. Lors du dopage du polythiophène (*figure I-4*), on peut créer deux configurations de porteurs de charge, le retrait d'un électron conduit à la formation d'un polaron paramagnétique, qui est un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs de répétition. La déformation locale de la chaîne associée à ce processus se manifeste par la formation d'un domaine de type quinonique.

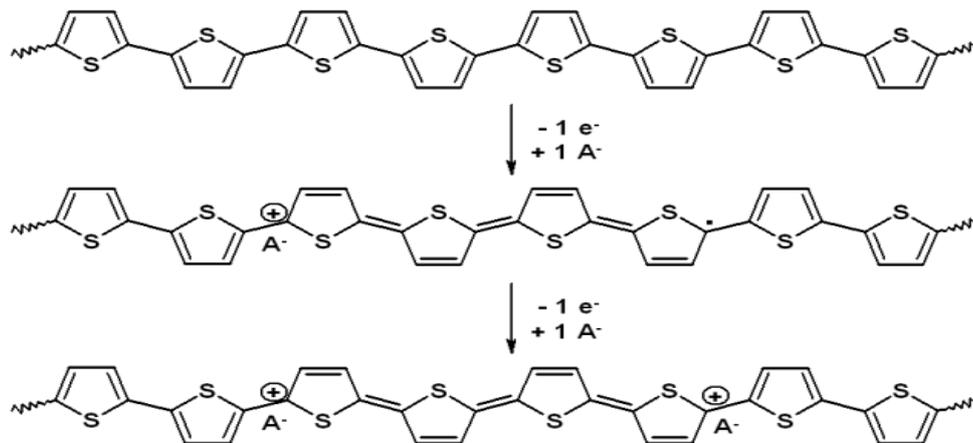


Figure I-4 : Dopage de type p du polythiophène, le retrait d'un électron conduit à la formation d'un polaron et l'enlèvement d'un deuxième électron mène au bipolaron [56].

Le retrait d'un deuxième électron provoque, soit la formation d'un double radical cation, soit d'un bipolaron, si l'électron non-apparié du polaron est retiré. Le bipolaron, majoritairement formé, est un dication diamagnétique [57]. L'évolution de la structure de bandes associée au dopage est représentée dans la *figure I-5* montre que lors du dopage p, le polymère neutre avec une transition $\pi-\pi^*$ (c), le retrait d'un électron conduit à la formation d'un polaron entre les bandes de valence et de conduction (d) qui va permettre trois transitions supplémentaires. Le retrait d'un deuxième électron conduit à la création d'un bipolaron, permettant deux transitions supplémentaires à la transition principale $\pi-\pi^*$ (e). (a) et (b) représentent les analogues chargés négativement, obtenus par dopage n.

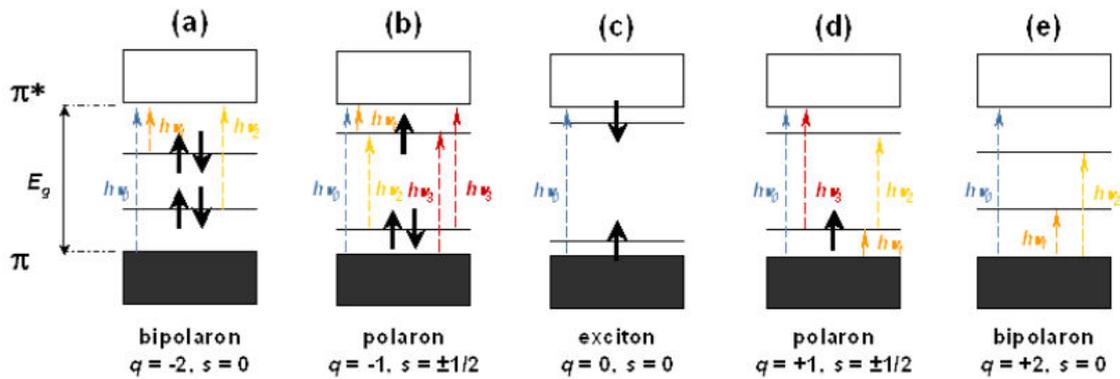


Figure I-5 : Changement des structures électroniques d'un polymère conducteur [58].

I-5. PROPRIETES DES POLYMERES CONDUCTEURS :

I-5.1. Propriétés électrochimiques :

Le dopage des polythiophènes peut être induit par une réaction d'oxydoréduction en appliquant un potentiel. La technique électrochimique la plus souvent utilisée pour caractériser des molécules conjuguées est la voltampérométrie cyclique [59]. Quand on réalise la synthèse électrochimique du polythiophène sur une électrode de platine, le potentiel de polymérisation est environ de 1,5 V/ECS. Ce potentiel correspond à celui d'oxydation du monomère à partir duquel le courant augmente très rapidement, puis se stabilise à une certaine valeur, et le dépôt de polythiophène a lieu simultanément sur l'électrode de travail. Les polythiophènes peuvent être cyclés électrochimiquement entre leurs formes oxydées et neutres sans être décomposés avec changement de couleurs.

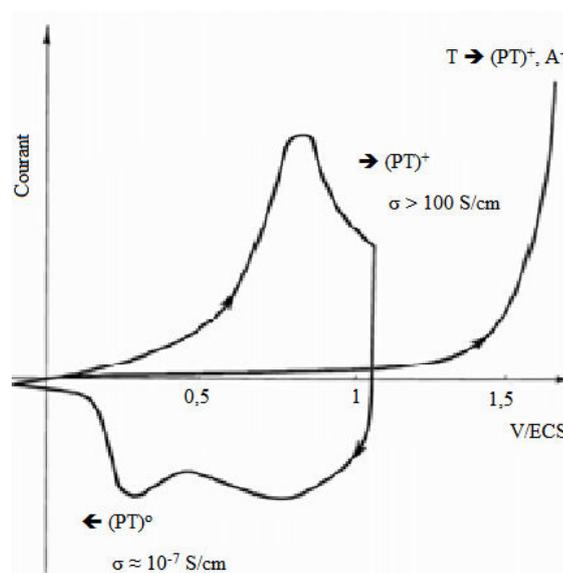


Figure I-6 : Le polythiophène, électropolymérisation et voltampérométrie cyclique

La courbe de voltampérométrie cyclique des polythiophènes entre 0 V et 1,2 V est donnée par la *figure I-6*. Les polythiophènes ont un potentiel d'oxydation d'environ 0,7 V/ECS, et de réduction vers 0,3 V/ECS. Ils sont stables chimiquement par rapport à (H₂O, O₂ et H⁺) aussi bien dans leur état oxydé que dans leur état neutre.

I-5.2. Propriétés spectroscopiques :

La structure de bandes spécifique des polymères conducteurs conjugués conduit à des bandes d'absorption caractéristiques dans la région spectrale UV-visible et dans certains cas dans le proche infrarouge (NIR). Le polythiophène à l'état neutre ayant une bande interdite de 2 eV, ceci a été prouvé expérimentalement [60]. Les propriétés chimiques et structurales du polymère influent sur les propriétés électroniques et donc sur son spectre d'absorption, deux autres facteurs doivent être pris en compte, l'influence des substituants et des effets stériques. En effet, des substituants de type donneur d'électrons influencent sur la position de la bande de valence (HOMO) et les accepteurs d'électrons modifient celle de la bande de conduction (LUMO). L'encombrement stérique entraîne un déplacement hypsochrome de la bande π - π^* , car le meilleur recouvrement des orbitales p, et donc la plus grande longueur de conjugaison et le plus petit gap, est attendue pour des systèmes complètement plans. En effet, on observe un déplacement hypsochrome d'environ 100 nm de la transition π - π^* du polyalkylthiophène HH-TT (couplé tête-à-tête-queue-à-queue), par rapport à celui couplé tête-à-queue (HT-HT) de même masse molaire [16, 61]. Dans le cas des polyalkoxythiophènes, augmentant encore la conjugaison, en raison d'interactions favorables entre les oxygènes des chaînes latérales et les soufres des cycles adjacents, on trouve un déplacement bathochromique de la transition π - π^* d'environ 50 nm [62].

Lors de balayage de potentiel du polythiophène de 0 V à 1,2 V, le film passe de l'état neutre à l'état dopée accompagné par un changement de couleur du rouge au bleu, ce qui influe sur le spectre d'absorption et modifie profondément la forme du spectre optique, ces modifications ne dépendent pas de la nature et de type du dopant, mais de l'état du polymère. Les techniques spectroélectrochimiques [63] permettent de suivre les changements induits par les processus électrochimiques et par les techniques spectroscopiques, telles que l'absorption UV-visible-NIR [64] et IR [65]. Ces méthodes permettent alors d'étudier le dopage d'un polymère et d'identifier les espèces ainsi créées. Le dopage d'un polymère peut être expliqué par les interactions entre les molécules de polythiophènes et le dopant ce qui crée des niveaux énergétiques intermédiaires, bandes bipolarons, dans la bande interdite (*figure I-7*), ce qui résulte

un élargissement dans le gap énergétique (2,2 à 2,9 eV). Ces deux bandes sont localisées entre 0,60 et 0,65 eV au dessus de la bande de conduction. Les largeurs de ces bandes sont estimées à 0,24 et 0,19 eV respectivement.

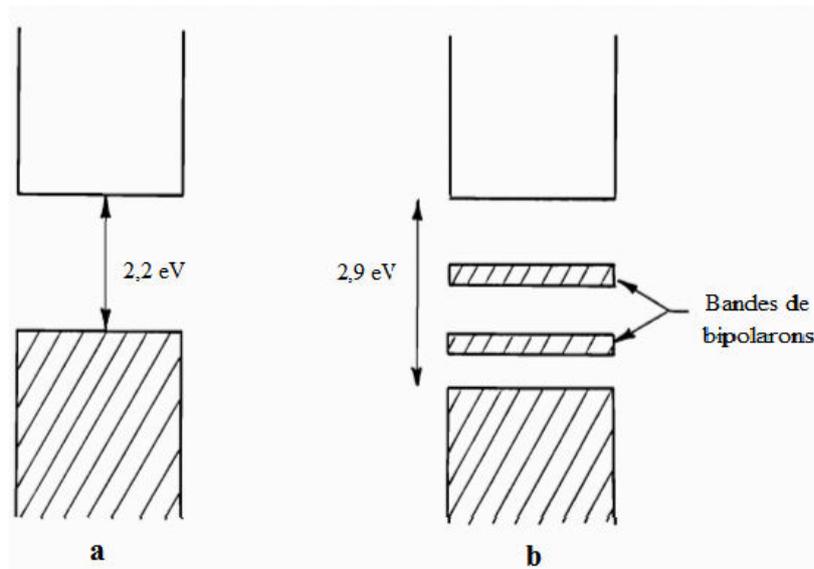


Figure I-7 : Structure de bande du polythiophène, a : état dédopé, b : état semi-dopé à 33 % [66].

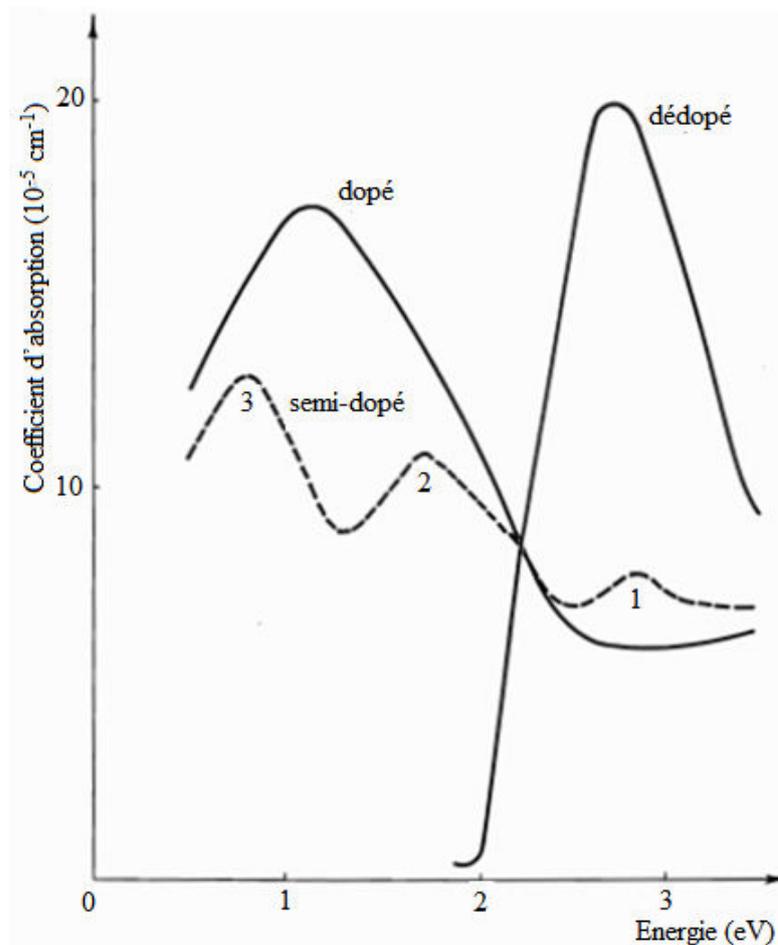


Figure I-8 : Spectre d'absorption du polythiophène aux différents états [66].

Les travaux de Brédas et al. [67, 68] ont obtenu un spectre UV-visible de polythiophène neutre avec une bande d'absorption à 477 nm, cette bande est due à la transition $\pi-\pi^*$. Les études [67] ont montré que le spectre UV-visible de polythiophène semi-dopé (33 %) indique trois pics d'absorption (figure I-8). Une bande d'absorption qui apparaît à 2,6 eV (477 nm) correspond à la transition $\pi-\pi^*$, une deuxième bande d'absorption qui apparaît à 1,7 eV (730 nm) correspondant à la transition entre les bandes de valence et de bipolaron supérieure, et une troisième bande d'absorption à 0,8 eV (1550 nm) qui est due à la transition entre les bandes de valences et de bipolaron inférieure.

Quand le polythiophène est complètement dopé les bandes de bipolarons disparaissent dans les bandes de conduction et de valence, on a une seule bande à 1,0 eV (1240 nm). Le polythiophène fortement dopé a un caractère métallique avec une très faible bande interdite.

I-5.3. Propriétés électriques :

Comme beaucoup de polymères conducteurs, les polythiophènes à l'état neutre peuvent être assimilés à des semiconducteurs. Ceci est une conséquence de la conjugaison, les électrons étant délocalisés le long des chaînes polymériques. L'addition de 1% d'impuretés à caractère accepteur ou donneur d'électrons crée des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du semiconducteur. Quand l'impureté est acceptrice (donnatrice), on obtient un semiconducteur de type p (type n). L'impureté est dite dopante, le polythiophène est dit dopé p ou n par analogie avec les semiconducteurs inorganiques. Peu de travaux ont été effectués sur les polythiophènes dopés n car ils ont une conductivité et une stabilité plus faibles que celles dopés p [69].

Les propriétés électroniques des polymères conducteurs ne sont pas encore très bien comprises. Brédas et al. [67, 68] ont développé des théories qui permettent d'expliquer les phénomènes électroniques et spectroscopiques de dopage-dédopage dans les polymères conducteurs. Les modifications de la géométrie dans la chaîne durant le dopage affectent profondément la structure électronique en créant des états électroniques localisés dans la bande interdite. Ces états électroniques forment par recouvrement deux niveaux d'énergie dans la bande interdite des polythiophènes. Les porteurs de charge qui assurent le mécanisme de conduction électronique dans les polythiophènes sont alors des bipolarons.

En augmentant le taux de dopage, la conductivité et l'énergie d'activation augmentent jusqu'à atteindre des valeurs maximales. C'est ce qui explique que la conductivité soit 10 fois

plus grande lorsque les synthèses sont électrochimiques que chimiques, le taux de dopage étant plus faibles pour ces derniers.

Plusieurs paramètres permettent de varier la conductivité des polythiophènes. La forme neutre, dédopée des polythiophènes est semiconductrice ou isolante, la forme oxydée, dopée est conductrice. La conductivité peut augmenter jusqu'à 10^{10} fois quand on passe de la forme dédopée à la forme dopée. La conductivité diminue quand on utilise des oligomères à longues chaînes pour la polymérisation [70], Le blocage de la position β du thiophène favorise le couplage α - α' durant l'électropolymérisation et par conséquent augmente la conductivité [71]. A l'état semi-dopé, les polythiophènes peuvent être assimilés à des semiconducteurs organiques de type p. Lorsqu'ils sont déposés sur des semiconducteurs de n, on a alors des hétérojonctions p-n.

I-6. APPLICATIONS DES POLYMERES CONDUCTEURS :

Du fait de leurs propriétés électriques proches des métaux, leurs propriétés mécaniques proches des plastiques et leur facilité de mise en forme. Les polymères conducteurs sont étudiés et développés pour de multiples applications qui touchent divers domaines technologiques.

Les polymères conducteurs possèdent une forte résistance aux acides et aux bases ce qui leur ouvrent divers domaines d'application tel que les capteurs, ces polymères peuvent servir à immobiliser des molécules biologiques [72 – 74], ils peuvent détecter la présence de certains ions (K^+ , Ag^+ , H_3O^+) [75 – 77], des molécules comme le méthanol [78], ou d'autres liquides ou vapeurs organiques [79, 80], de gaz [81]. Ils peuvent se substituer aux métaux dans les problèmes de lithographie [82], et peuvent aussi remplacer les semiconducteurs classiques dans l'élaboration de diodes ou de capteurs solaires [3]. Dans les dispositifs électrochromes certains polymères conducteurs changent de couleur en fonction de leurs états d'oxydation [83 – 85].

Les propriétés de conductivité ont été utilisées pour réaliser des revêtements antistatiques [86], des blindages électromagnétiques [87] et des absorbants pour les ondes radars [88, 89], ou bien comme matériaux conducteurs organiques sur divers substrats où l'utilisation de métaux était irréalisable ou bien trop coûteuse [90]. Comme matériaux électrochimiques, ils permettent de réaliser des revêtements anticorrosion [91] et ont été étudiés pour leurs qualités de matériaux d'insertion pour des applications dans les batteries [92] ou les supercapacités [93].

En utilisant ces propriétés électrochimiques et mécaniques, ils ont fait l'objet d'études comme matériaux actifs dans les systèmes micro électromécaniques [89, 94]. Les polymères

conducteurs peuvent également être appliqués sous forme de membranes dynamiques qui possèdent un pouvoir pour moduler les propriétés de séparation en modifiant le taux de dopage du polymère conducteur [95]. Mais l'application des polymères conducteurs la plus prometteuse semble être celle des diodes électroluminescentes [96, 97].

I-7. BIOXYDE DE MANGANESE :

Le bioxyde de manganèse existe sous plusieurs formes cristallographiques, α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , δ - MnO_2 et λ - MnO_2 Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de manganèse est entouré par six atomes d'oxygène (MnO_6). Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. Dans les structures tunnels, des chaînes formées par des octaèdres partageant des bords qui sont liées par des coins. Dans les structures en feuillets, les empilements de feuilles sont constitués d'octaèdres partageant des bords [98].

La teneur massique moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12 %. Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux, essentiellement divalent et trivalent, ils ont des propriétés chimiques similaires. Les oxydes de manganèse se sont des minéraux noirs assez communs sur terre et se sont des composés stables.

Le bioxyde de manganèse est utilisé dans la métallurgie, dans les piles, les catalyseurs, les céramiques et dans la pharmacie. Dans les piles alcalines, le bioxyde de manganèse doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure α - MnO_2 ou γ - MnO_2 , contenant du manganèse à l'état de valence entre +III et +IV. Il est également utilisé pour l'élaboration du permanganate de potassium par un procédé électrochimique.

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses), en général des composés du $\text{Mn}(+II)$ ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le $\text{Mn}(+V)$ colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite [99]. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO_2 est due aux possibilités

d'intercroissance entre structures voisines, elle est due, aussi, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier.

I-7.1. Variétés de bioxyde de manganèse :

I-7.1.a. β -MnO₂ (pyrolusite):

La pyrolusite est le bioxyde de manganèse le plus stable thermodynamiquement. Elle possède une symétrie quadratique et comporte des tunnels de (1x1) dans une structure de type rutile où les octaèdres MnO₆ se partagent leurs sommets avec 4,4 Å de coté (*figure I-9*). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de 1,88 Å. Le paramètre de maille c est de 2,87 Å qui représente la distance interatomique Mn-Mn [98]. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes.

La synthèse de la pyrolusite est assez simple car à partir d'un recuit à 250°C, de nombreux oxydes de manganèse s'oxydent en présence d'O₂ pour former cette phase de degré d'oxydation +IV [100]. La pyrolusite peut aussi être préparée par l'oxydation de précurseurs au manganèse [101].

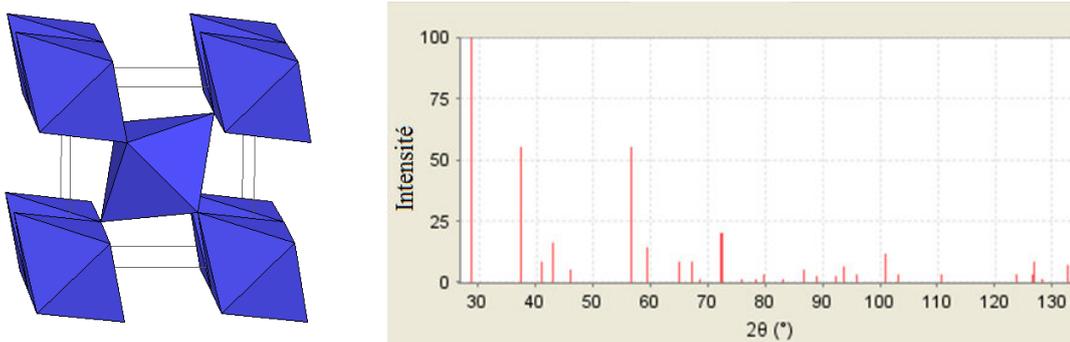


Figure I-9: Structure et spectre DRX du β -MnO₂ [102].

I-7.1.b. R-MnO₂ (ramsdellite):

La ramsdellite possède une symétrie orthorhombique, elle est formée d'octaèdres MnO₆ reliés par leurs sommets et arrêtes pour former un ensemble de tunnels (2x1) (*figure I-10*).

Contrairement à la pyrolusite, deux types d'oxygènes sont rencontrés dans la ramsdellite, les oxygènes pyramidaux et les oxygènes planaires. Les paramètres de la maille sont ($a = 4,53 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$ et $c = 2,86 \text{ \AA}$).

La ramsdellite pure n'existe qu'à l'état naturel, il est effectivement très difficile de l'obtenir par synthèse chimique ou électrochimique. La synthèse de ramsdellite mène très souvent à une autre phase de faiblement ordonnée, c'est la nsutite ($\gamma\text{-MnO}_2$).

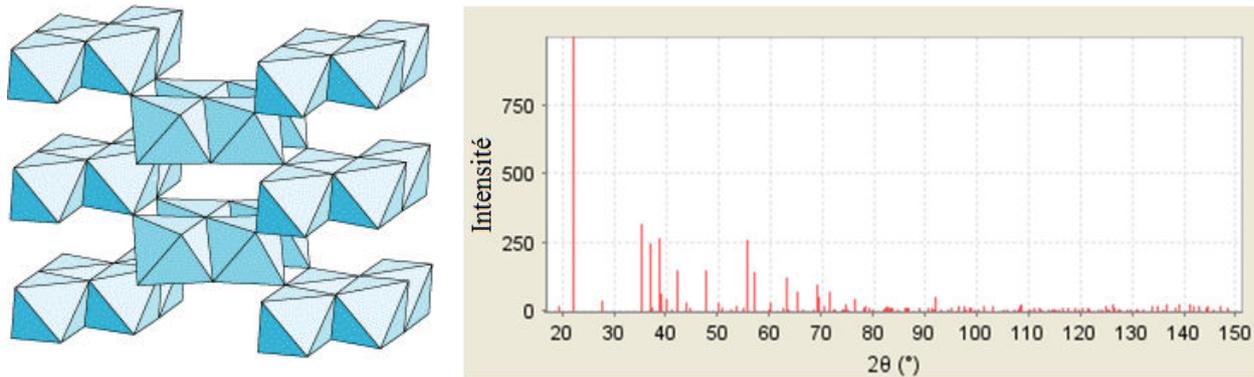


Figure I-10 : Structure et spectre DRX du $R\text{-MnO}_2$ [103].

I-7.1.c. $\gamma\text{-MnO}_2$ (nsutite):

La nsutite est une phase composée de tunnels (1x1) et (2x1). Cette phase peut être considérée comme l'intercroissance aléatoire de blocs pyrolusite et de blocs ramsdellite (*Figure I-11*). Elle est souvent confondue avec la ramsdellite. Le phénomène d'intercroissance dans la nsutite a été mis en évidence par De Wolff [104] et est depuis ça, ce défaut est appelé le défaut de De Wolff.

La synthèse de la nsutite peut se faire par voie chimique ou électrochimique. Dans le premier cas le composé est appelé CMD (Chemical Manganese Dioxide) et peut s'obtenir par médiamutation ou oxydation de précurseurs au manganèse [105 – 107]. Dans le second cas le composé est dénommé EMD (Electrochemical Manganese Dioxide) et est obtenu par oxydation électrochimique de précurseurs au manganèse [108, 109]. Ce type de synthèse permet de contrôler les valeurs de **Pr** et **Tw** grâce aux conditions expérimentales [109]. Il est possible de classer les différents types de $\gamma \text{ MnO}_2$ en fonction de leur **Pr**.

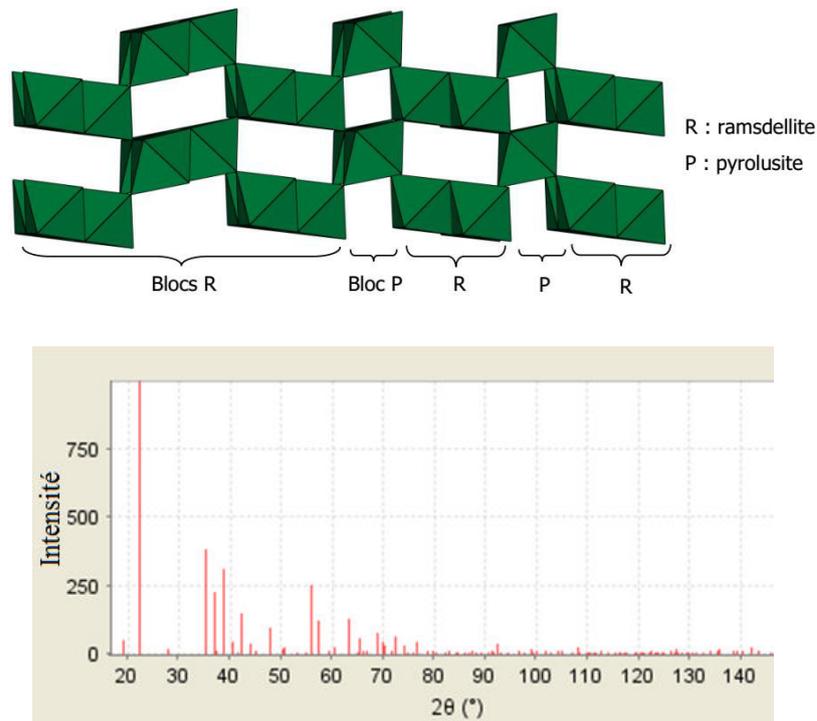


Figure I-11 : Structure et spectre DRX du γ - MnO_2 [110, 111].

I-7.1.d. α - MnO_2 :

La variété α - MnO_2 est un terme générique retenu pour décrire les phases $A_xMn_8O_{16}$, mH_2O avec A^{n+} est le cation Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélanne, Pb^{2+} pour la coronadite.... [98]. Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations A^{n+} .

Comme par exemple la cryptomélanne qui est un oxyde de manganèse à valence mixte entre III et IV dopé par le cation de potassium possède une symétrie quadratique, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèle à l'axe de b. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2), soit 4,4 Å de côté (figure I-12) [112], avec des paramètres de la maille ($a = b = 9,87$ Å et $c = 2,85$ Å). Cette phase, du fait de sa structure peu dense à valence mixte est souvent rencontrée dans les domaines de la catalyse [113, 114], le stockage de l'énergie [115] ou pour la séparation d'espèces ioniques en solution [116].

La synthèse de ce type de composé a largement été reportée dans la littérature [107, 117]. Nous retiendrons trois techniques de synthèse, la première est la médiamutation d'espèces au manganèse par une réaction d'un oxydant et d'un réducteur pour donner une espèce de degré d'oxydation intermédiaire, la deuxième est l'oxydation de précurseurs au manganèse et la

troisième technique est l'échange d'ions. Dans le premier cas il s'agit de la réaction entre deux précurseurs au manganèse de degré d'oxydation différents pour donner un composé de degré d'oxydation intermédiaire comme nous l'avons réalisé dans ce travail, par réduction de KMnO_4 en MnO_2 . La synthèse par oxydation consiste à oxyder une espèce de degré d'oxydation inférieur à l'aide de diverses espèces comme l'acide fumarique étudié par Abuzeid et al. [115] ou des ions peroxydisulfates [118]. Finalement, la synthèse par échange d'ions consiste en un échange ionique d'une cryptomelane contenant un type d'ion dans une solution contenant un autre type d'ion [119].

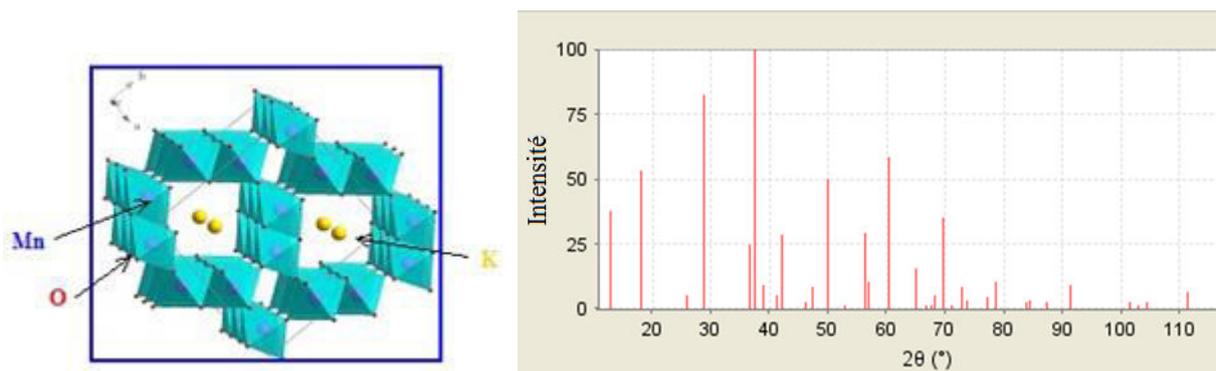


Figure I-12: Structure et spectre DRX du $\alpha\text{-MnO}_2$ [120].

I-7.1.e. $\delta\text{-MnO}_2$ (birnessite):

La birnessite est une phase en feuillets avec une symétrie monoclinique dont les octaèdres MnO_6 sont reliés par les arrêtes (*figure I-13*). Tout comme la cryptomelane il s'agit d'un oxyde à valence mixte entre (+III) et (+IV). Cette phase possède des ions Mn^{3+} ayant substitué des ions Mn^{4+} dans l'espace inter-feuillets. Les ions rencontrés dans l'espace inter-feuillet sont du même type que dans le cas de la cryptomelane [121, 122], il est aussi possible de rencontrer des molécules d'eau, avec des paramètres de maille ($a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 2,84 \text{ \AA}$ et $c = 7,17 \text{ \AA}$).

De même que pour la cryptomelane, de nombreuses synthèses de ce composé sont référencées dans la littérature [123]. Nous retiendrons deux exemples de synthèse, le premier est l'oxydation de précurseurs au manganèse et le second est la médiamutation. L'oxydation peut être menée en conditions hydrothermales ou normales à partir de Mn_2O_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ou toute autre espèce de degré d'oxydation inférieure à (+IV) [122, 124, 125]. Pour la médiamutation est réalisée à partir d'une réaction entre MnSO_4 et KMnO_4 [107].

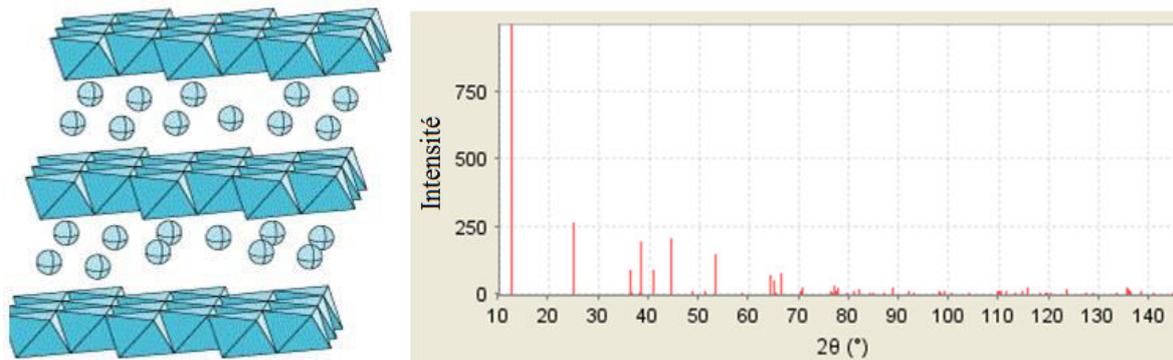


Figure I-13 : Structure et spectre DRX du $\delta\text{-MnO}_2$ [126].

I-7.1.f. $\lambda\text{-MnO}_2$:

La phase $\lambda\text{-MnO}_2$ possède une symétrie cubique avec un paramètre de la maille $a = 8,09$ Å. Il s'agit d'une structure spinelle constituée d'octaèdres MnO_6 formant des tunnels (1x1). Elle est principalement obtenue par échange d'ions en milieu acide à partir de LiMn_2O_4 [127]. Le précurseur LiMn_2O_4 possède aussi une structure spinelle où des atomes de lithium peuvent substituer les atomes de manganèse jusqu'à $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. Lors de la synthèse de $\lambda\text{-MnO}_2$, des protons remplacent les atomes de lithium par échange d'ions. Dans la structure de $\lambda\text{-MnO}_2$ ces protons sont liés aux atomes d'oxygènes proches des lacunes de manganèse. Ils forment des groupements d'hydroxyles [128, 129]. Les protons sont représentés en rouge sur la *figure I-14*, la structure de la phase $\lambda\text{-MnO}_2$ est donc une phase pré-intercalée qui ressemble la cryptomelane et la birnessite.

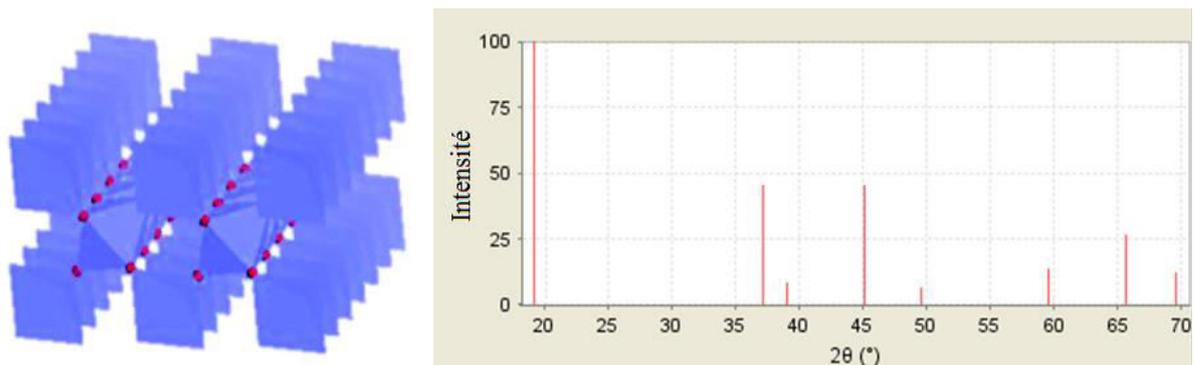


Figure I-14 : Structure et spectre DRX du $\lambda\text{-MnO}_2$ [130].

I-8. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE :

L'effet photovoltaïque, qui consiste en la production d'énergie électrique à partir d'énergie lumineuse a été découvert en 1839 par Antoine Becquerel, le premier dispositif photovoltaïque a été réalisé en 1883 [131], mais c'est en 1954 qu'a réellement débuté l'évolution de la conversion photovoltaïque avec le développement par la fabrication d'une cellule solaire réellement efficace à base de silicium [132].

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photoconversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Depuis 1993, Green publie régulièrement un récapitulatif des meilleurs efficacités confirmées des cellules photovoltaïques. Le tableau I-2 publié en 2016 reprend une partie des résultats obtenus jusqu'à maintenant pour les cellules photovoltaïques [133].

Tableau I.2 : Efficacités des cellules photovoltaïques sous illumination 1000 W.m^{-2} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [133]

Composition des cellules Photovoltaïques	Efficacité (%)
Silicium	
Si (cristalline)	$25,6 \pm 0,5$
Si (multicristallin)	$21,25 \pm 0,4$
Si (thin transfer submodule)	$21,2 \pm 0,4$
Si (thin film minimodule)	$10,5 \pm 0,3$
III–V cells	
GaAs (thin film)	$28,8 \pm 0,9$
GaAs (multicristallin)	$18,4 \pm 0,5$
InP (cristallin)	$22,1 \pm 0,7$
Thin film chalcogenide	
CIGS (cell)	$20,5 \pm 0,6$
CIGS (minimodule)	$18,7 \pm 0,6$
CdTe (cell)	$21,0 \pm 0,4$
Si amorphe / microcristallin	
Si (amorphe)	$10,2 \pm 0,3$
Si (microcristallin)	$11,4 \pm 0,3$
Cellule Grätzel	
Dye	$11,9 \pm 0,4$
Dye (minimodule)	$10,0 \pm 0,4$
Dye (submodule)	$8,8 \pm 0,3$
Organique	
Organic thin-film	$11,0 \pm 0,3$
Organic (minimodule)	$9,5 \pm 0,3$
Perovskite	
Perovskite thin-film	$15,6 \pm 0,6$
Multijunction devices	
Five junction cell (bonded)	$38,8 \pm 1,2$

InGaP/GaAs/InGaAs	$37,9 \pm 1,2$
GaInP/Si (mech. stack)	$29,8 \pm 1,5$
a-Si/nc-Si/nc-Si (thin-film)	$13,6 \pm 0,4$
a-Si/nc-Si(thin-film cell)	$12,7 \pm 0,4$

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable. Ce type de cellules est apparu dans les années quatre vingt dix, A ce jour, les meilleurs rendements sont de l'ordre de 11,5 % [134]. Les rendements observés sont très inférieurs à ceux obtenus avec des cellules à base de silicium. Cependant l'utilisation de matériaux organiques permet d'envisager la réalisation de cellules solaires de grandes dimensions sur des substrats flexibles, par des procédés à faible coût en utilisant les matériaux organiques sous forme d'encre ou de peinture par exemple.

I-8.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Le processus de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique planaire constituée de deux films organiques pris en sandwich entre deux électrodes peut être résumé en quatre étapes. Ces étapes, décrites ci-dessous, sont schématisées sur la *figure I-15* [135 – 137] :

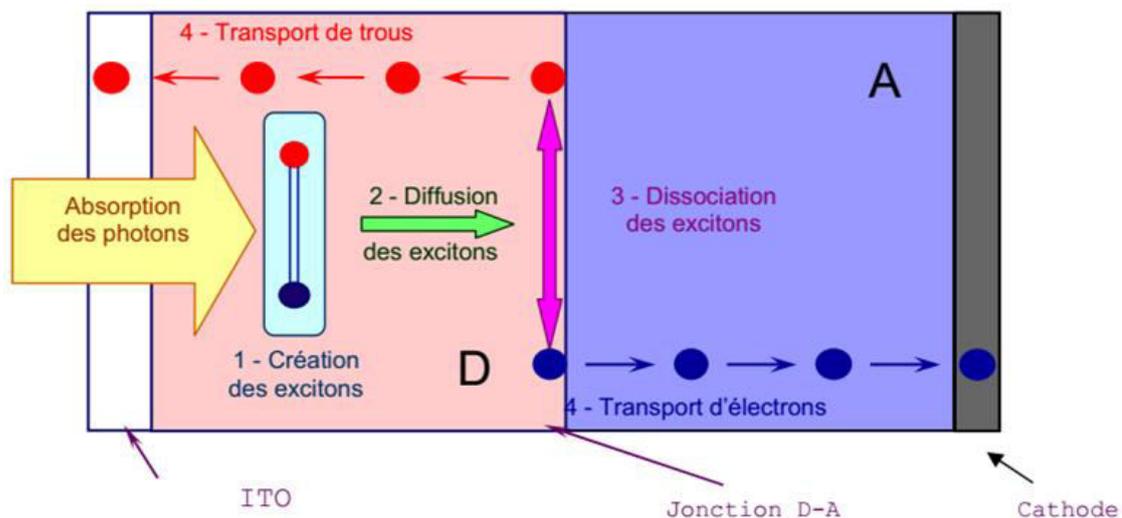


Figure I-15 : Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photocourant.

- Dans la première étape, l'absorption de photons par un matériau organique, chromophore, conduit ce matériau à l'état excité mais ne conduit pas directement à la création de charges électriques libres. Il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons.

- Dans la deuxième étape, ces excitons diffusent ensuite vers un site de dissociation, c'est-à-dire à l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons.
- Dans la troisième étape, chacun des deux matériaux présents dans la couche active possède des niveaux d'énergie différents (HOMO et LUMO). A leur interface, une dissociation de l'exciton peut alors être obtenue par un transfert d'électron présent sur un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas, stabilisant ainsi le système. On parle alors de matériaux donneurs d'électrons et de matériaux accepteurs d'électrons. Pour les excitons, cette dissociation ne peut avoir lieu que s'il a atteint ce type d'interface, site de dissociation pendant son temps de vie. Dans ce cas, la distance de diffusion d'un exciton limite la taille des zones d'un même matériau. La longueur de diffusion de l'exciton doit être du même ordre de grandeur que la dimension des domaines du matériau photoactif dans la couche active. Si l'exciton n'a pas atteint un site de dissociation, celui-ci meurt via une émission radiative ou non radiative et son énergie est perdue. La longueur de diffusion d'un exciton pour un matériau organique est de l'ordre de 10-20 nm [138 – 140].
- Dans la quatrième étape, une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. Un champ électrique interne est créé en utilisant des électrodes asymétriques et permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à bas travail de sortie et les électrons à une autre électrode à haut travail de sortie. La recombinaison des charges durant ce transport jusqu'aux électrodes doit être limitée pour éviter les pertes d'énergie trop importantes. Les interactions des charges avec d'autres atomes ou impuretés peuvent limiter également la vitesse de transport des charges et limiter le courant [138 – 140]. Une dernière étape consiste à collecter les charges aux électrodes.

I-8.2. Structure des cellules photovoltaïques organiques :

Dans les cellules photovoltaïques organiques développées, en général, les chercheurs [141] utilisent une cellule composée par une anode et une cathode séparée par une couche organique. L'anode est constituée par une couche active de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) – poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT – PSS) sur une plaque de verre conducteur (ITO ou FTO) pour améliorer le transport des trous. La cathode est en aluminium ou en or pour améliorer le transport des électrons. Ces deux électrodes sont séparées par trois principaux types de structure ou de couche :

- Structure monocouche,
- Structure à hétérojonction bicouche,
- Structure à hétérojonction en volume (interpénétrée).

I-8.2.a. Structure monocouche :

Ces structures sont formées d'un polymère conducteur unique déposé sur la couches PEDOT – PSS / ITO (*figure I-16*). Un des contacts métal / polymère présente un comportement ohmique, l'autre présente un comportement rectifiant. Le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière d potentiel qui est responsable de la dissociation des excitons. Des travaux ont d'abord été menés sur le polythiophène et ses dérivés [142] sans grand succès, les rendements inférieurs à 0,1 % [143]. Cependant, les performances de ce type de cellules restent très faibles. En effet, l'hétérogénéité de la distribution des dopants et leur accumulation à l'interface métal/polymère contribue à la décroissance du rendement [144, 145]. De plus, le problème d'augmentation des résistances séries, causé par les faibles mobilités des porteurs, limite le courant de court-circuit et par la suite le rendement. Enfin, si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation, or la longueur de diffusion excitonique est faible.

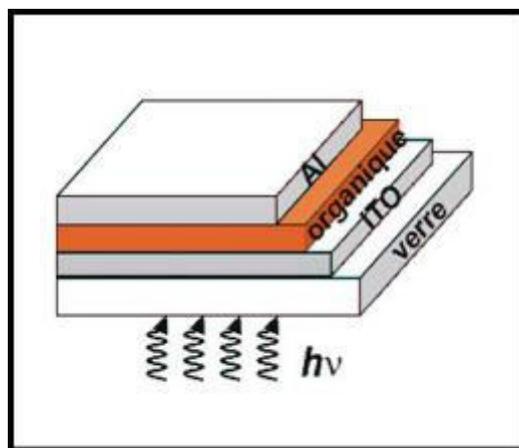


Figure I-16 : Cellule monocouche.

I-8.2.b. Cellules bicouches :

Dans ce type de cellule, le matériau donneur d'électrons et le matériau accepteur sont organisés en couches distinctes (*figure I-17*). De nombreux composés organiques peuvent être utilisés, aussi bien pour le matériau donneur que pour le matériau accepteur. Cependant, ce

système a pour inconvénient de présenter une surface de contact restreinte entre le donneur et l'accepteur, ce qui implique que le nombre d'excitons dissociés sera limité. Or, la longueur de diffusion de l'exciton est généralement de l'ordre de 5 à 20 nm, ainsi seuls les excitons créés à cette distance de l'interface vont pouvoir se dissocier, ce qui limite les rendements de photoconversion.

En 2001, Peumans et Forrest [146] réalisent une cellule bicouche composée de phthalocyanine de cuivre et fullerène C₆₀. Ils obtiennent un rendement de 3,6 % sous une illumination de 150 mW.cm⁻² pour une cellule de 1 cm².

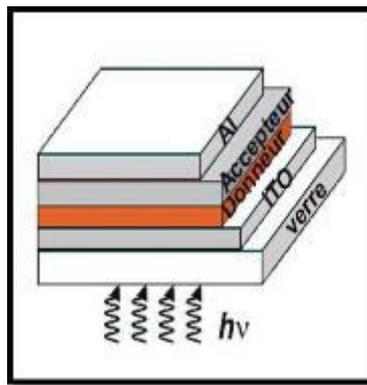


Figure I-17 : Cellule bicouche.

I-8.2.c. Cellules Grätzel :

Les cellules Grätzel, du nom de leur concepteur [147] ou les cellules sensibilisées par un colorant, ces cellules possèdent un fonctionnement différent de celui décrit précédemment. Les fonctions d'absorption des photons et du transfert de charges y sont différenciées (figure I-18) ; la partie qui permet d'absorber la lumière est un colorant, appelé sensibilisateur (S) situé à l'interface entre un semiconducteur (SC) de type n (TiO₂) et un électrolyte (I^{3-/I}). Lors de l'absorption d'un photon, le sensibilisateur passe de son état fondamental à l'état excité et est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du (SC) de type n. L'électron injecté traverse la couche de (SC) pour rejoindre le circuit externe et générer le courant. Le sensibilisateur sous la forme (S⁺) retourne à son état fondamental par l'échange trou/électron avec le système redox qui s'oxyde. Le système redox donne alors sa charge à la contre-électrode, ce qui lui permet de revenir aussi à son état fondamental.

Actuellement, des rendements supérieurs à 11% (dans les conditions standards d'illumination) ont été obtenus à partir de cellules utilisant des complexes de ruthénium comme colorant [148]. A cause du coût élevé des complexes de ruthénium mais aussi de leur toxicité,

certaines groupes travaillent au développement des cellules à colorant organique sans métaux [149, 150]. Ces cellules développent des rendements de 5 à 8%.

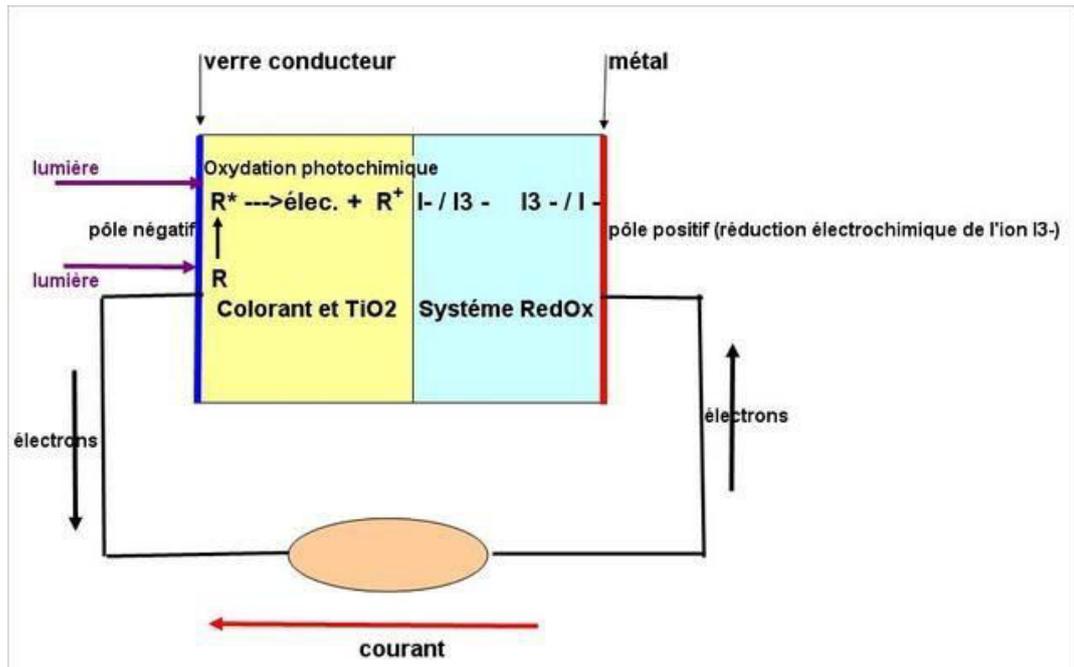


Figure I-18 : Schéma de principe d'une cellule Grätzel.

I-8.2.d. Les cellules de type réseaux interpénétrés :

Comme son nom l'indique, une cellule de type réseaux interpénétrés est une cellule dans laquelle le donneur et l'accepteur sont mélangés intimement (figure I-19). La surface de contact entre le donneur et l'accepteur est ainsi plus étendue. De ce fait, la quasi-totalité des excitons sont à une distance telle de l'interface qu'ils vont pouvoir se dissocier. Cela a pour effet d'augmenter considérablement l'efficacité des cellules photovoltaïques. Ce type de structure permet cependant une recombinaison des charges plus importante à cause de l'interface accrue entre le donneur et l'accepteur et ce problème reste encore en suspens.

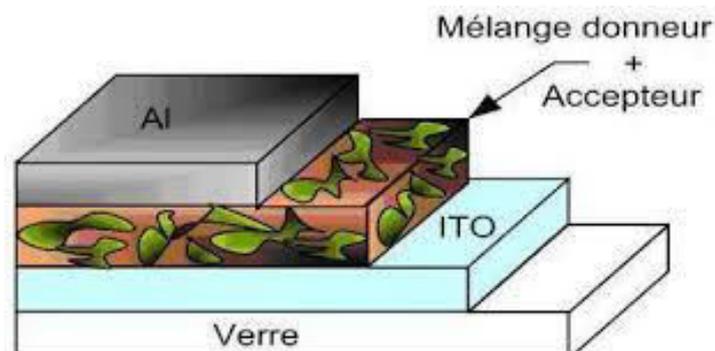


Figure I-19 : Schéma d'une cellule de type réseaux interpénétrés

En 1992, le groupe d'Heeger [151] a montré un transfert d'électrons photoinduit entre le poly(p-phénylènevinylène) (PPV) et le fullerène (C_{60}). Ce processus, schématisé sur la *figure I-20*, est la base des cellules solaires de type réseaux interpénétrés.

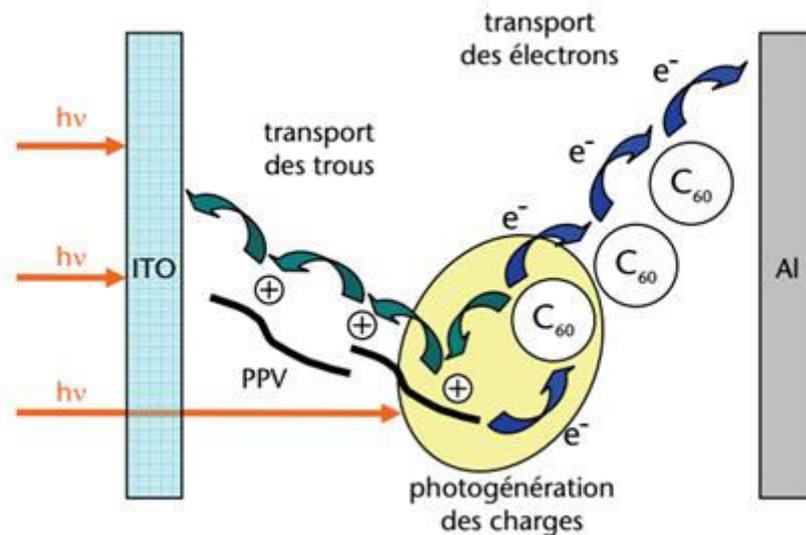


Figure I-20 : Photogénération des charges dans une cellule de type réseaux interpénétrés.

Dans le cas des cellules solaires organiques, les meilleurs rendements de photoconversion sont sans conteste obtenus avec des cellules de type réseaux interpénétrés ; ce type de structure peut faire intervenir des mélanges de petite molécule/petite molécule, petite molécule/polymère ou polymère/polymère. Les cellules de type réseaux interpénétrés de petite molécule/petite molécule sont encore peu répandues et continuent à poser des problèmes en raison de la trop forte cristallinité des matériaux employés. En effet, les matériaux ont tendance à se déposer en îlots distincts et la mobilité des charges s'en trouve réduite.

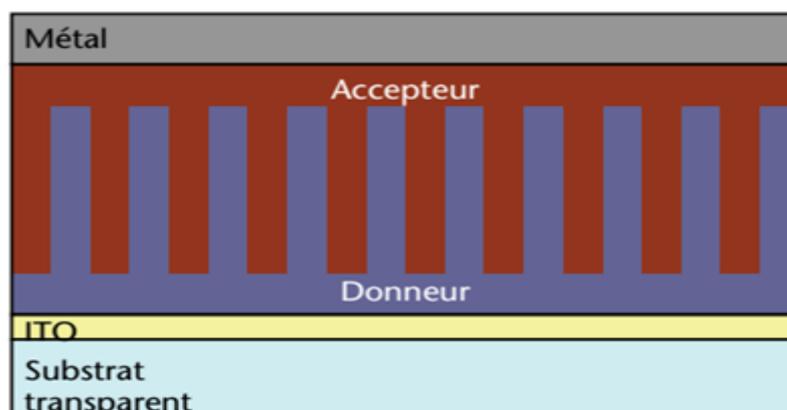


Figure I-21 : Schéma d'une cellule solaire organique « idéale ».

Les structures bicouches et réseaux interpénétrés présentent des inconvénients majeurs. Dans le cas des cellules bicouches, tous les excitons créés ne se dissocient pas à cause du chemin à parcourir pour arriver au site de dissociation est plus important que la longueur de diffusion. Dans le cas des cellules de type réseaux interpénétrés, les charges libres formées après dissociation des excitons peuvent se recombiner facilement avec la possibilité de rencontrer une charge opposée lors de la migration jusqu'à l'électrode de collecte. Ces aspects impliquent donc une efficacité de photoconversion réduite. Il en ressort que pour une cellule de type hétérojonction, la structure idéale correspondrait à celle présentée sur la *figure I-21*. En effet, chaque exciton formé est à une distance de l'interface donneur/accepteur inférieure à sa longueur de diffusion et peut donc après migration à cette interface se dissocier.

- [1] H. A. Burson, H. Staudinger, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926) p. 381 – 383.
- [2] M. E. Hermes, *Enough for one lifetime: Wallace Carothers, inventor of nylon; history of modern chemical sciences*, American Chemical Society and Chemical Heritage Foundation, (1996) USA.
- [3] J. C. W. Chien, *Polyacetylene: Chemistry, physics, and material science*, Ed. Academic Press (1984), Orlando, Florida.
- [4] R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.*, 16 (1963) p. 1056 – 1075.
- [5] B. A. Bolto, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.*, 16 (1963) p. 1076 – 1089.
- [6] B. A. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.*, 16 (1963) p. 1090 – 1103.
- [7] H. Shirakawa, *C. App. Phys.*, 1 (2001) p. 281 – 286.
- [8] H. Shirakawa, *Synth. Met.*, 125 (2001) p. 3 – 10.
- [9] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) p. 1098 – 1101.
- [10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 16 (1977) p. 578 – 580.
- [11] R. S. Kohlman, A. J. Epstein, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. Marcel Dekker, Inc, 2nd Edition (1998), New York.
- [12] J. C. Dubois, P. Michel, *Polymères conducteurs Technique de l'ingénieur*, E1860 v 1 (1993) p. 1 – 13.
- [13] M. Z. A. Munshi, *Handbook of solid state batteries and capacitors*, Ed. Intermedics Inc., (1995) USA.
- [14] P. Stevens, F. N. Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à combustible Techniques de l'ingénieur*, D3340 v 1 (2000) p. 1 – 28
- [15] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers Intelligent Materials Systems*, Ed. CRC Press LLC, 2nd Edition (2003) USA.
- [16] R. D. McCullough. *Adv. Mat.*, 10 (1998) p. 93 – 116.
- [17] J. M. Tour. *Molecular Electronics, Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming*, Ed. World Scientific (2003) USA.

- [18] B. Fabre, G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, *J. Phys. Chem.*, 107 (2003) p. 14326 – 14335.
- [19] F. B. Li, W. J. Albery, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) p. 393 – 401.
- [20] H. Randriamahazaka, V. Noël, C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.*, 472 (1999) p. 103 – 111.
- [21] P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel, V. Costa, *Surf. Sci.*, 557 (2004) p. 41 – 56.
- [22] G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch, L. Renard, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) p. 756 – 764.
- [23] Y. Rolin, M. Troupel, D. G. Tuck, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) p. 131 – 137.
- [24] G. Zotti, G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) p. 385 – 388.
- [25] C. Cecile, M. Mellah, E. Labbé, J. Y. Nédélec, J. Périchon, *New J. Chem.*, 26 (2002) p. 787 – 790.
- [26] P. Damlin, C. Kvarnström, A. Petr, A. Neudeck, L. Dunsch, A. Ivaska, *Macromol.*, 35 (2002) p. 5789 – 5795.
- [27] A. A. Syed, M. K. Dinesan, *Talanta*, 38 (1991) p. 815 – 837.
- [28] R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) p. 1459–1463.
- [29] K. Tanaka, T. Shichiri, S. Wang, T. Yamabe, *Synth. Met.*, 24 (1988) p. 203 – 215.
- [30] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92 (1992) p. 711 – 738.
- [31] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.*, 110 (2010) p. 4724 – 4771.
- [32] J. Heinze, *Top. Curr. Chem.*, 152 (1990) p. 1 – 47.
- [33] P. Tschuncky, J. Heinze, *Synth. Met.*, 55 (1993) p. 1603 – 1607.
- [34] Z. W. Sun, A. J. Frank, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) p. 4600.
- [35] A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *Macromol.*, 22 (1989) p. 804 – 809.
- [36] T. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) p. 985 – 990.
- [37] J. Heinze, *Synth. Met.*, 43 (1991) p. 2805 – 2823.
- [38] G. D'Aprano, *Étude des effets électroniques et stériques dans les dérivés alkyle et alkyloxy de la polyaniline*, Thèse de doctorat, Université de Montréal, (1994).
- [39] M. Kaltschmitt, W. Streicher, A. Wiese, *Renewable Energy*, Ed. Springer, (2007) Berlin.

- [40] P. W. Atkins, J. de Paula, *Chimie Physique*, Ed. De Boeck supérieur, 4^e Edition (2013) Paris.
- [41] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.*, 28 (2007) p. 1761 – 1775.
- [42] H. A. M. V. Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Mat. Sci. Eng.: R: Reports*, 32 (2001) p. 1 – 40.
- [43] A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, A. Zanelli, *Chem. Mater.*, 16 (2004) p. 3667 – 3676.
- [44] H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth. Met.*, 22 (1987) p. 1 – 8.
- [45] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, *Jpn. Soc. App. Phys.*, 29 (1990) p. 125 – 130.
- [46] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 11 (1986) p. 873 – 874.
- [47] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1979) p. 635 – 636.
- [48] D. Moon, A. B. Padias, H. K. Hall, T. Huntoon, P. D., Clavert, *Macromol.*, 28 (1995) 6205 – 6210.
- [49] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) p. 1506.
- [50] M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.*, 191 (1990) p. 1991 – 2003.
- [51] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, L. D. Nanaxakkara, S. W. Wu, S. I. Yaniger, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) p. 173 – 180.
- [52] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 57 (1993) p. 3514 – 3519.
- [53] X. G. Li, M. R. Huang, Y. Yang, *Polym. J.*, 32 (2000) p. 348 – 353.
- [54] B. Zhao, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Chem. Mater.*, 12 (2000) p. 1800 – 1806.
- [55] M. Leclerc, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 39 (2001) p. 2867 – 2873.
- [56] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) p. 135 – 190.
- [57] J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) p. 309 – 315.
- [58] M. D. Archer, R. Hill, *Series on Photoconversion of Solar Energy Vol.1 Clean Electricity from Photovoltaics*, Ed. Imperial College Press (2001) London.

- [59] I. Polec, A. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M. A. Loi, P. J. Adriaensens, L. Lutsen, J. V. Manca, D. Vanderzande, N. S. Sariciftci, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 41 (2003) p. 1034 – 1045.
- [60] G. Horowitz, F. Garnier, *Sol. En. Mater.*, 13 (1986) 47 – 55.
- [61] R. M. S. Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. Wudl, *Macromol.*, 23 (1990) p. 1268 – 1279.
- [62] J. Roncali, P. Marque, R. Garreau, F. Garnier, M. Lemaire, *Macromol.*, 23 (1990) p. 1347 – 1352.
- [63] R. J. Gade, *Spectroelectrochemistry – Theory and Practice*, Ed. Plenum Press (1988), New York and London.
- [64] D. E. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) p. 427-433.
- [65] H. Neugebauer, C. Kvarnström, C. Brabec, N. S. Sariciftci, R. Kiebooms, F. Wudl, S. Luzzati, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) p. 12108 – 12115.
- [66] D. Gningue, *Protection de photoélectrodes semiconductrices par des composites à base de polymères organiques conducteurs*, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, (1988).
- [67] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, R. R. Chance, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) p. 6761.
- [68] J. L. Brédas, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) p. 5656.
- [69] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Japanes. J. App. Phys.*, 22 (1983).
- [70] J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, *Synth. Met.*, 15 (1986) p. 323 – 331.
- [71] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *Synth. Met.*, 14 (1986) p. 279 – 288.
- [72] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) p. 6025 – 6037.
- [73] P. C. Nien, T. S. Tung, K. C. Ho, *Electroanal.*, 18 (2006) p. 1408 – 1415.
- [74] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Travas-Sejdic, *Biosens. & Bioelectron.*, 21 (2006) p. 1727 – 1736.
- [75] P. Pawłowski, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electroanal.*, 18 (2006) p. 1339 – 1346.
- [76] Z. Mousavi, J. Bobacka, , A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, 593 (2006) p. 219 – 226.

- [77] P. Malkaj, E. Dalas, E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101 (2006) p. 1853 – 1856.
- [78] S. H. Liang, C. C. Liu, C. H. Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) p. H138 – H141.
- [79] L. L. Miller, J. S. Bankers, A. J. Schmidt, D. C. Boyd, *J. Phys. Org. Chem.*, 13 (2000) p. 808 – 815.
- [80] B. J. Hwang, J. Y. Yang, C. W. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) p. 1231 – 1236.
- [81] A. Srivastava, V. Singh, C. Dhand, M. Kaur, T. Singh, K. Witte, U. W. Scherer, *Sensors*, 6 (2006) p. 262 – 269.
- [82] M. S. A. Abdou, Z. W. Xie, A. M. Leung, S. Holdcroft, *Synth. Met.*, 52 (1992) p. 159 – 170.
- [83] O. Mert, E. Sahin, E. Ertas, T. Ozturk, , E. A. Aydin, L. Toppare, *J. Electroanal. Chem.*, 591 (2006) p. 53 – 58.
- [84] L. Sacan, A. Cirpan, P. Camurlu, L. Toppare, *Synth..Met.*, 156 (2006) p. 190 – 195.
- [85] H. Goto, K. Akagi, *Chem. Mater.*, 18 (2006) p. 255 – 262.
- [86] F. Jonas, W. Krafft, B. Muys, *Macromol. Sym*, 100 (1995) p. 169 – 173.
- [87] E. Ruckenstein, J. S. Park, *Polym. Comp.*, 12 (1991) p. 289 – 292.
- [88] K. Naishadham, P.K. Kadaba, *Trans. Micro. Theo. Tech.*, 39 (1991) p. 1158 – 1164.
- [89] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 4 Volume set, Ed. John Wiley and Sons (1997).
- [90] C. Iwakura, Y. Kajiya, H. Yoneyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 15 (1988) p. 1019 – 1020.
- [91] A. E. Diaz, M. Kaneko, J. G. Kloosterboer, H. B. Mark, Jr., J. E. Rubinson, E. J. Spiertz, E. A. Vollenbroek, D. Wöhrle, C. P. Wong, *Electronic Applications*, Ed. Springer-Verlag (1988), Berlin Heidelberg.
- [92] L. W. Shacklette, M. Maxfield, S. Gould, J. F. Wolf, T. R. Jow, R. H. Baughman, *Synth. Met.*, 18 (1987) p. 611 – 618.
- [93] J. C. Carlberg, O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) p. L61 – L64.
- [94] E. Smela, *J. Micromech. Microeng*, 9 (1999).

- [95] P. N. Prasad, *Frontiers of Polymers and Advanced Materials*, Ed. Plenum Press (1994), New York.
- [96] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) p. 539 – 541.
- [97] Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Synth. Met.*, 113 (2000) p. 103 – 114.
- [98] J. E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96 (1999) p. 3447 – 3454.
- [99] I. Reiche, C. Vignaud, B. Champagnon, G. Panczer, C. Brouder, G. Morin, V. A. Solé, L. Charlet, M. Menu, *Ame. Mineral.*, 86 (2001) p. 1519 – 1524.
- [100] T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky, *J. Sol. Sta. Chem.*, 133 (1997) p. 486 – 500.
- [101] X. M. Liu, S. Y. Fu, C. J. Huang, *Powd. Tech.*, 154 (2005) p. 120-124.
- [102] N. Ohama, Y. Hamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn*, 30 (1971) 1311 – 1318.
- [103] A. M. Byström, *Acta Chem. Scandin.*, 3 (1949) p. 163 – 173.
- [104] P.M. De Wolff, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) p. 341 – 345.
- [105] X. Fu, J. Feng, H. Wang, K. M. Ng, *Nanotech.*, 20 (2009).
- [106] M. M. Thackeray, A. De Kock, *J. Sol. Sta. Chem.*, 74 (1988) p. 414 – 418.
- [107] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin J. P. Jolivet, *J. Mat. Chem.*, 19 (2009) p. 2407 – 2416.
- [108] S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *J. P.. Source.*, 81 – 82 (1999) p. 656 – 660.
- [109] A. Le Gal La Salle, S. Sarciaux, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) p. 945 – 952.
- [110] J. McBreen, *Electrochem. Acta.*, 20 (1975) p. 221 – 225.
- [111] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Sol. Sta. Chem.*, 23 (1995) p. 1 – 130.
- [112] A. Byström, A. M. Byström, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) p. 146 – 154.
- [113] J. Chen, X. Tang, J. Liu, E. Zhan, J. Li, X. Huang, W. Shen, *Chem. Mater.*, 19 (2007) p. 4292 – 4299.

- [114] J. Chen, J. Li, Q. Liu, X. Huang, W. Shen, *C. J. Catal.*, 28 (2007) p. 1034 – 1036.
- [115] H. M. Abuzeid, A. M. Hashem, N. Narayanan, H. Ehrenberg, C. M. Julien, *Sol. Sta. Ionics*, 182 (2011) p. 108 – 115.
- [116] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, *Chem. Mater.*, 7 (1995) p. 148 – 153.
- [117] Y. Chen, W. Qin, R. Fan, J. Wang, B. Chen, *J. Nanosci. Nanotech.*, 15 (2015) p. 9760 – 9765.
- [118] K. M. Parida, S. B. Kanungo, B. R. Sant, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) p. 435 – 443.
- [119] L. Li, D. L. King, *Chem. Mat.*, 17 (2005) p. 4335 – 4343.
- [120] P. Botkovitz, R. Brec, P. Deniard, M. Tournoux, G. Burr, *Molecul. Cryst. Liq. Cryst.*, 244 (1994) p. 233 – 238.
- [121] J. E. Post, D. R. Veblen, *Americ. Mineral.*, 75 (1990) p. 477 – 489.
- [122] O. Prieto, M. Del Arco, V. Rives, *J. Mat. Sci.*, 38 (2003) p. 2815 – 2824.
- [123] R. F. Korotkov, A. E. Baranchikov, O. V. Boytsova, V. K. Ivanov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 60 (2015) p. 1299 – 1303.
- [124] J. Yan, T. Wei, J. Cheng, Z. Fan, M. Zhang, *Mat. Res. Bull.*, 45 (2010) p. 210 – 215.
- [125] Q. Feng, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, *J. por. Mat.*, 5 (1998) p. 153 – 161.
- [126] A. C. Gaillot, V. A. Drits, A. Manceau, B. Lanson, *Micro. Meso. Mat.*, 98 (2007) p. 267-282.
- [127] B. Ammundsen, P. B. Aitchison, G. R. Burns, D. J. Jones, J. Rozière, *Sol. Sta. Ionics*, 97 (1997) p. 269 – 276.
- [128] B. Ammundsen, J. Rozière, M. S. Islam, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) p. 8156 – 8163.
- [129] B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Rozière, G. R. Burns, *Chem. Mat.*, 7 (1995) p. 2151 – 2160.
- [130] M. A. Monge, J. M. Amarilla, E. G. Puebla, J. A. Campa, I. Rasines, *Chem Phys Chem*, 3 (2002) p. 367 – 370.
- [131] C. E. Fritts, *American J. Sci.*, 26 (1883) p. 465 – 472.
- [132] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, 25 (1954) p. 676 – 677.
- [133] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 24 (2016) p. 3 – 11.

- [134] C. C. Chen, W. H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, Y. Yang, *Adv. Mat.*, 26 (2014) p. 5670 – 5677.
- [135] G. A. Chamberlain, *Sol. Cel.*, 8 (1983) p. 47 – 83.
- [136] K. Petritsch, *Organic solar cell architectures*, Thèse de l'université de Graz (2000), Autriche.
- [137] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) p. 3693.
- [138] J. M. Nunzi, *C. R. Phys.*, 3 (2002) p. 523 – 542.
- [139] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, 107 (2007) p. 1324 – 1338.
- [140] R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *MRS bulletin*, 30 (2005) p. 33 – 36.
- [141] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mat.*, 3 (1991) p. 129 – 138.
- [142] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Sol. Fil.*, 111 (1984) p. 93 – 103.
- [143] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Sol. Fil.*, 139 (1986) p. 221 – 231.
- [144] G. Gustafsson, O. Inganäs, M. Sundberg, C. Svensson, *Synth. Met.*, 41 (1991) p. 499 – 502.
- [145] F.J. Esselink, G. Hadziioannou, *Synth. Met.*, 75 (1995) p. 209 – 212.
- [146] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) p. 126 – 128.
- [147] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) p. 737-740.
- [148] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) p. 16835 – 16847.
- [149] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) p. 12218 – 12219.
- [150] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.*, 21 (2006) p. 2245 – 2247.
- [151] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258 (1992) p. 1474 – 1476.

Chapitre II

Matériel et Protocole expérimental

Dans ce chapitre nous décrivons les techniques expérimentales que nous avons exploitées pour mener à bien notre étude. En commençant par une présentation des produits chimiques suivie d'une description des dispositifs expérimentaux et leurs principes de fonctionnement. Les techniques d'analyse qui ont été utilisées dans cette étude sont la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance, la chronoampérométrie, la diffraction de rayon X, la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II-1. PRODUITS CHIMIQUES :

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont :

- Permanganate de potassium (KMnO_4) produit d'ACROS,
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) produit de MERK MILLIPORE,
- Acide nitrique (HNO_3) produit de MERK MILLIPORE,
- Aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) produit d'ACROS,
- Acétonitrile (CH_3CN) produit d'ALDRICH,
- Perchlorate de lithium (LiClO_4) produit de MERK MILLIPORE,
- Bithiophène ($\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$) produits d'ALDRICH.

II-2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES :

II-2.1. Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique qui permet d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte, donc de caractériser les réactions à transfert de charges. Elle consiste à appliquer à l'électrode de travail une tension triangulaire variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes (E_c et E_a), le potentiel est cyclé entre ces deux valeurs à vitesse constante de balayage et le courant est mesuré comme une fonction du potentiel.

Les courbes intensité-potential obtenues (*figure II-1*), appelées voltampérogrammes, sont caractéristiques du système étudié. A partir de ces courbes, on obtient des informations sur le mécanisme réactionnel et on peut accéder aux paramètres cinétiques de la réaction en faisant varier la vitesse de variation du potentiel, la température, la concentration des espèces

électroactives en solution... En effet, une réaction électrochimique se produisant à la surface d'une électrode est en général une réaction complexe qui résulte de plusieurs réactions simples (transport de matière, adsorption, transfert de charge,...). La cinétique globale du processus électrochimique sera donc gouvernée par l'étape la plus lente, comme en toute cinétique.

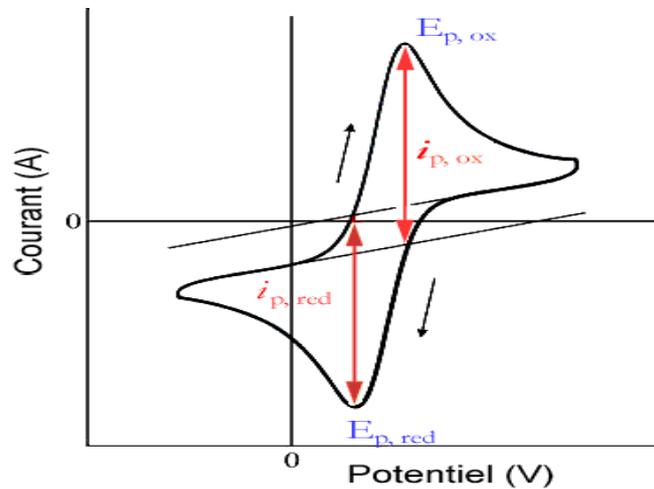


Figure II-1 : Courbe intensité-potentiel.

Depuis la découverte des polymères conjugués conducteurs, la voltampérométrie cyclique surtout récurrente est également utilisée pour l'électropolymérisation de monomères et pour la caractérisation électrochimique des polymères résultants. Le polymère est déposé en fine couche sur l'électrode de travail.

II.2.1.a. Montage expérimental :

L'étude électrochimique a été menée dans une cellule en verre à trois électrodes connectée à un potentiostat/galvanostat EClab de type SP-300 (Bio-Logic Science instruments) assisté par ordinateur (*Figure II-2*).

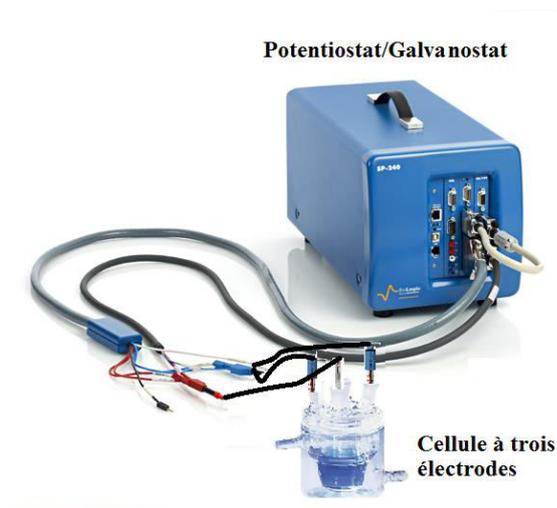


Figure II-2 : Montage expérimental utilisé dans les mesures électrochimiques.

II-2.1.b. Electrode de travail :

L'électrode de travail est un substrat de verre conducteur d'oxyde d'indium et d'étain ITO (SOLEMS) d'épaisseur 100 nm et de surface 1 cm².

II-2.1.c. Electrode de référence :

L'électrode de référence utilisée dans l'étude électrochimique est une électrode au calomel saturée (ECS). Le potentiel standard de cette électrode est de 0,242 V par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH). Pour éviter toute migration d'espèces étrangères à l'intérieure de l'électrode au cours de la manipulation l'électrode de référence est plongée dans une allonge de verre fritté servant comme pont et contenant de l'électrolyte support.

II.2.1.d. Contre électrode :

Elle assure le passage du courant dans le circuit. Elle peut être en platine ou en carbone, elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant.

II-2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une excellente technique pour étudier les propriétés électriques interfaciales de n'importe quel matériau solide ou liquide connecté à un transducteur électrochimique [1].

Le principe de la méthode est le suivant : un signal électrique alternatif sinusoïdal est superposé à un potentiel électrique ou électrochimique de l'électrode de travail. La réponse du système en courant, si la perturbation est une tension, est alors analysée en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires [2 – 4].

D'un point de vue physique l'impédance ($Z(\omega)$) est une résistance complexe, mesurée en ohms, qui apparaît lorsqu'un courant alternatif circule à travers un circuit composé de résistances, de capacités et d'inductances [5]. Dans ce cas, la loi d'ohm s'écrit :

$$\Delta E = \Delta I + Z(\omega)$$

L'impédance $Z(\omega)$ du système qui se calcule pour chaque fréquence est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, qui peut être définie par un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi = Z_{\text{réel}} + jZ_{\text{img}}$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur, on obtient un cycle de Lissajous (figure II-3).

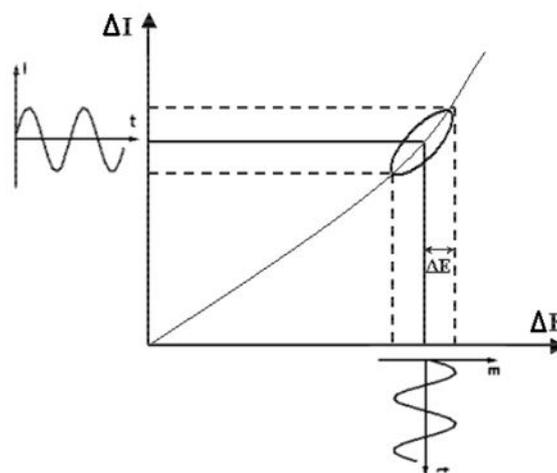


Figure II-3 : Cycle de Lissajous

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist, *figure II-4*).

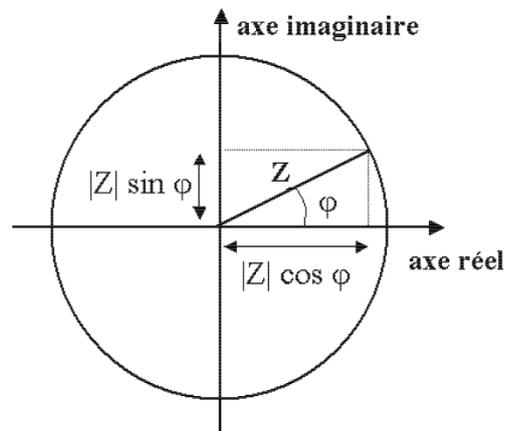


Figure II-4 : Composante réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de différencier les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu dans une cellule électrochimique en fonction de la fréquence. Ainsi, les phénomènes rapides tels que les transferts d'électron se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents comme les transferts de masses et la diffusion se réalisent à basses fréquences.

II-2.3. Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode potentiostatique, dans laquelle on impose à un système électrochimique un saut de potentiel durant un temps t , et on enregistre le courant i traversant la cellule. Le terme potentiostatique vient du fait que le potentiel est maintenu constant pendant le temps d'observation. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt.

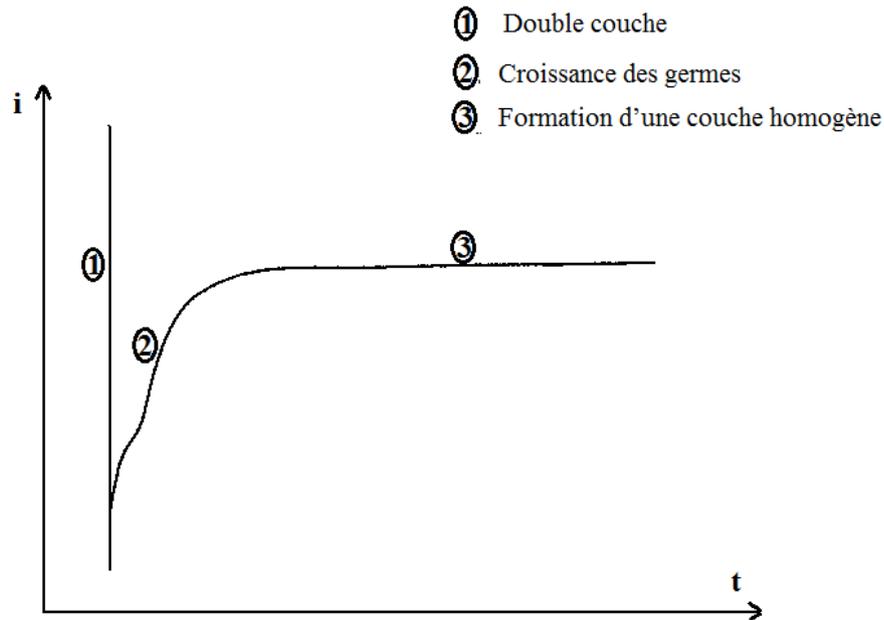


Figure II-5 : Schéma théorique du chronoampérogramme.

Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

$$i = n F C (D/\pi t)^{1/2}$$

Le schéma représenté dans la *figure II-5* de la courbe courant-temps comprend trois zones distinctes : la première correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes, la deuxième correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode et la troisième la stabilité de densité de courant nous laisse supposer une formation d'une couche homogène et uniforme.

II-3. TECHNIQUES PHYSICOCHEMIQUES :

II-3.1. Diffraction des rayons-X :

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des méthodes les plus courantes pour accéder à la structure des matériaux. Elle est utilisée le plus souvent pour analyser des poudres ou des couches minces, et permet d'identifier les minéraux constituant la matière picturale. Cette méthode donne aussi accès à des informations sur la pureté, sur l'état de cristallinité et sur certains défauts de structure.

Cette méthode de détermination structurale est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines (figure II-6). La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance interréticulaire d_{hkl} , et est exprimée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où λ correspond à la longueur d'onde du faisceau incident, n à l'ordre et θ à l'angle du faisceau incident par rapport à la normale.

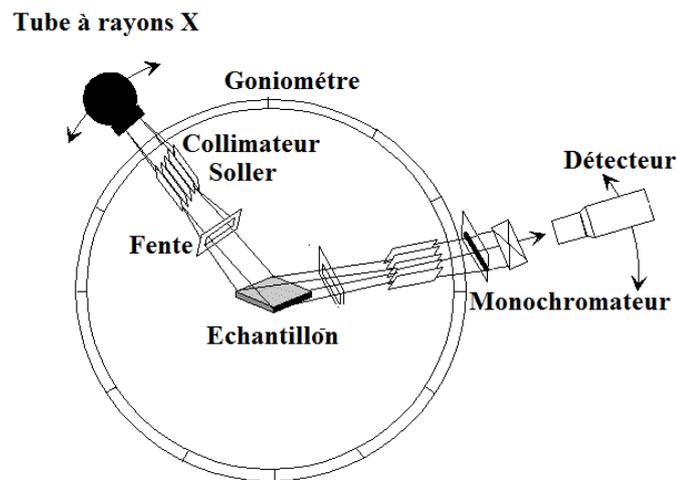


Figure II-6 : Principe de diffractomètre des rayons X.

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro Multipurpose, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

La méthode de Scherrer nous a permis d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 – 100 nm. La formule de Scherrer s'écrit par :

$$L_{hkl} = k\lambda / [\beta \cos(\theta)]$$

Où

L_{hkl} : taille moyenne des cristallites.

k : constante = 0,9.

λ : longueur d'onde monochromatique.

β : largeur de la raie en radian.

θ : angle de Bragg au sommet de la raie.

II-3.2. Microscopie à force atomique :

La microscopie à force atomique fait partie de la famille des microscopies à sonde locale. Elle permet de photographier la surface des matériaux isolants ou conducteurs tels que les polymères, les céramiques ou les matériaux biologiques. Le microscope à force atomique est constitué de trois parties : un porte-échantillon, une sonde fixée sur un levier et une unité de contrôle couplée à un ordinateur (*figure II-7*). Lorsque la sonde balaie la surface à étudier, les forces interatomiques entre la sonde et la surface de l'échantillon induisent le déplacement de la sonde correspondant à la déflexion du levier. Un faisceau laser est focalisé sur le levier. Celui-ci renvoie le faisceau sur un miroir qui le réfléchit dans une photodiode à quatre cadrans. La déflexion du levier entraîne un déplacement du rayon réfléchi sur les photodiodes et donc une variation de tension.

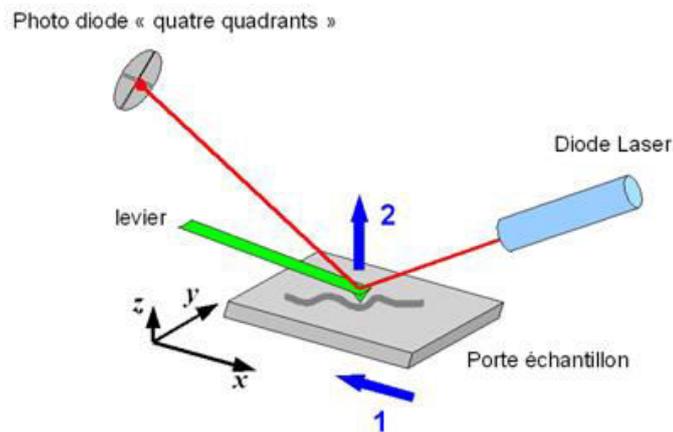


Figure II-7 : Principe du microscope à force atomique.

Pour le microscope à force atomique, la sonde est une pointe métallique et l'image est obtenue par détection des forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. L'appareil utilisé dans cette étude est un Nano-RTM AFM (Pacific nano technology product) contrôlé par un logiciel de PicoScan 5.3 (Molecular Imaging).

Dans cette étude, l'AFM est utilisé en mode vibrant (tapping) non contact. En effet, les films de polymère, étant matériaux mous, les forces importantes apportées par le mode contact rendent difficiles leur étude. Les forces exercées par la pointe sur ces surfaces organiques doivent donc être les plus faibles possibles pour ne pas détériorer la surface. Dans ce mode, la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon à étudier reste constante et environ égale à 10 nm.

II-3.3. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage constitue une étape essentielle pour la caractérisation d'un échantillon. Elle peut être précédée d'une observation à la loupe binoculaire, permettant à l'échelle millimétrique de distinguer différentes phases par leur couleur et leur opacité. Le MEB permet de réaliser, en parallèle à l'imagerie à l'échelle micrométrique, une analyse élémentaire.

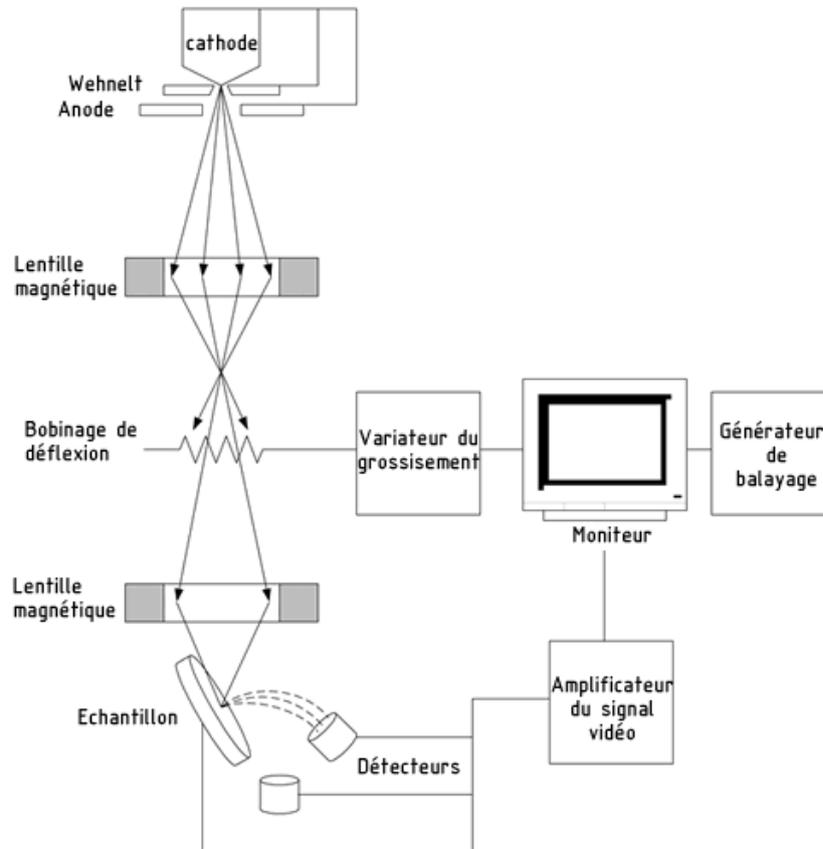


Figure II-8 : Principe du microscope électronique à balayage.

La microscopie électronique est une méthode classique d'observation et d'analyse chimique des échantillons solides. De nombreux ouvrages décrivent son principe [6 – 8]. Son fonctionnement est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons, d'une vingtaine de keV, avec la matière permettant l'observation de la surface et de l'hétérogénéité d'un solide et son analyse chimique (*figure II-8*). En effet, les interactions des électrons avec les atomes présents dans le petit volume irradié (quelques μm^3) entraînent la rétrodiffusion d'une partie des électrons et l'émission d'électrons secondaires et une émission X utilisable pour l'imagerie et l'analyse élémentaire (EDX). Le microscope électronique à balayage utilisé dans cette étude est de type Bruker apparatus.

La méthode EDX (énergie dispersive des rayons X) permet de déterminer la présence des éléments contenus dans les 10 premiers μm d'un matériau et leur concentration à l'état majeur, mineur et trace, en analysant l'émission des rayons X induits par l'interaction entre un faisceau de particules chargées (en l'occurrence : des protons) et ce matériau.

II-3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge est utilisée dans le but d'établir une identification les différentes fonctions chimiques qui se trouve dans les oxydes synthétisés et les couches composites préparées. Les vibrations des liaisons moléculaires sont excitées par absorption de lumière à des longueurs d'ondes discrètes dans le domaine de l'infrarouge (généralement entre 4000 à 500 cm^{-1}). Ceci permet d'analyser les groupements chimiques d'un composé cristallin ou amorphe, minéral ou organique qui l'absorbent. Seule une règle de sélection limite l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules. Pour que la vibration excitée soit active dans l'infrarouge, il faut que le moment dipolaire de la liaison change lors de la vibration.

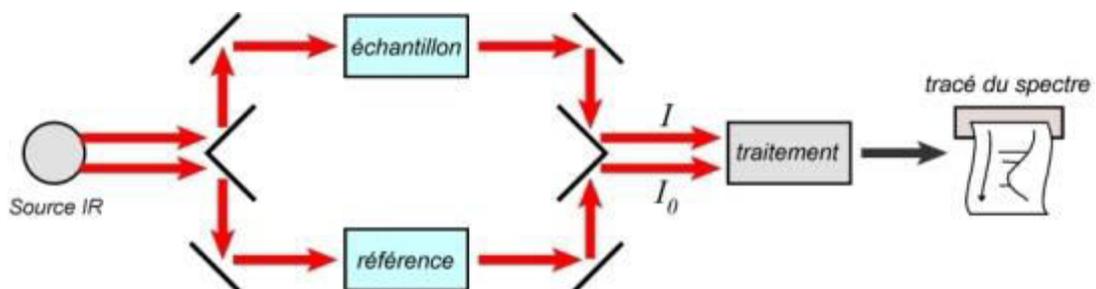


Figure II-9 : Principe de l'infrarouge.

En pratique, on fait varier la longueur d'onde du faisceau incident et on collecte grâce à un interféromètre un signal correspondant au faisceau transmis par l'échantillon (*figure II-9*). Ce signal est traité par une transformée de Fourier. On représente la transmittance ($T = I/I_0$) ou l'absorbance ($A = -\log T$) de la lumière infrarouge, où I_0 est l'intensité du faisceau de lumière infrarouge incident et I celle du faisceau transmis en fonction de la longueur d'onde. À la longueur d'onde où l'échantillon absorbe la lumière, l'intensité I_0 va donc être plus faible qu'aux longueurs d'onde où le faisceau traverse l'échantillon sans absorption. Dans notre étude, les analyses FTIR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre FTIR 1000 (Perkin-Elmer).

II-3.5. Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie absorptions UV-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 (*figure II-10*). 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.

Quand le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe dans un niveau excité et le rayonnement incident est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [9].

Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plus part des états excités ont une durée de vie courte. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique.

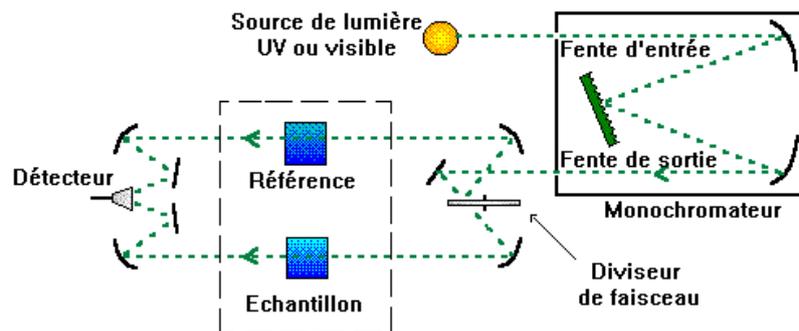


Figure II-10 : principe de l'UV-visible.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{\max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ϵ à partir de la loi de Beer-Lambert [9]:

$$A = \epsilon C l$$

Où ϵ : coefficient d'extinction molaire.

C: concentration de la substance à analyser.

l: épaisseur de la cellule à échantillon.

Au cours de cette étude, le spectromètre d'absorption utilisé lors de la mesure de l'absorbance des oxydes synthétisé et des couches composites est le spectrophotomètre UV-1800 UV-VIS

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, Ed. John Wiley & sons, Inc. 2nd Edition (2001).
- [2] S. Gastaud, *Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations entrées de transport de gaz*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [3].C. Mendibide, *Caractérisation de revêtements PVD nano structurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2003).
- [4].M. Bounoughaz, *Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et de sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électro raffinage*, Mémoire de maitre de science, Ecole des gradues, Université LAVAL, (1993).
- [5] C. Fernandez-Sanchez, C. J. McNeil, K. Rawson, *Tre. Analy. Chem.*, 24 (2005) p. 37-48.
- [6] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, (1981) New York.
- [7] Collectif, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*. Ecole d'été du CNRS, St Martin d'Hères. Les Editions de Physiques. Publié sous la direction de Maurice F., Meny L. e t Tixier R., (1978).
- [8] C. Colliex, *La microscopie électronique. Que sais-je ?*, PUF, (1998).
- [9] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organique*, Ed. DeBoeck, , 5^{ème} édition (1998) Bruxelles.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Le bioxyde de manganèse étant l'élément clef dans la préparation de nos matériaux composites, nous avons commencé par la formation des différentes nuances d'oxydes. On trouvera dans cette partie, les différents protocoles de synthèse des oxydes de manganèse, α -MnO₂, γ -MnO₂ et le bioxyde de manganèse électrolytique (EMD). Ces oxydes ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : la spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et l'analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique en milieu organique.

III-1.1. Synthèse de α -MnO₂ :

III-1.1.a. Protocole de synthèse chimique de α -MnO₂ :

Pour la préparation de α -MnO₂ nous nous sommes référés au protocole de Y. Yang et al. [1]. A une solution de KMnO₄ 0,01 M on a ajouté goutte à goutte une solution de H₂O₂ préparée avec de l'eau distillée avec un rapport molaire de 1:10, en agitant continuellement jusqu'à la réduction totale de KMnO₄, ce qui a été confirmé par la disparition de la couleur violette de KMnO₄. La réaction redox conduit à un précipité gélatineux. Le précipité est ensuite soumis à HNO₃ concentré, puis filtré, lavé avec une solution diluée de HNO₃ et de l'eau distillée, et finalement séché à 80 ° C.

Le produit a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable, qui a été rempli avec de l'eau distillée jusqu'à 90% du volume total. Puis l'autoclave a été scellé et maintenu à 120°C pendant 30 minutes. Ensuite, le précipité brun résultant a été encore filtré et lavé avec de l'eau distillée, et finalement séché dans l'étuve à 80 ° C pendant 24 heures.

III-1.1.b. Analyse de α -MnO₂ synthétisé chimiquement par spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier correspondant au α -MnO₂ synthétisé chimiquement est présenté dans la *figure III-1*. L'enregistrement du spectre a été effectué sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm⁻¹.

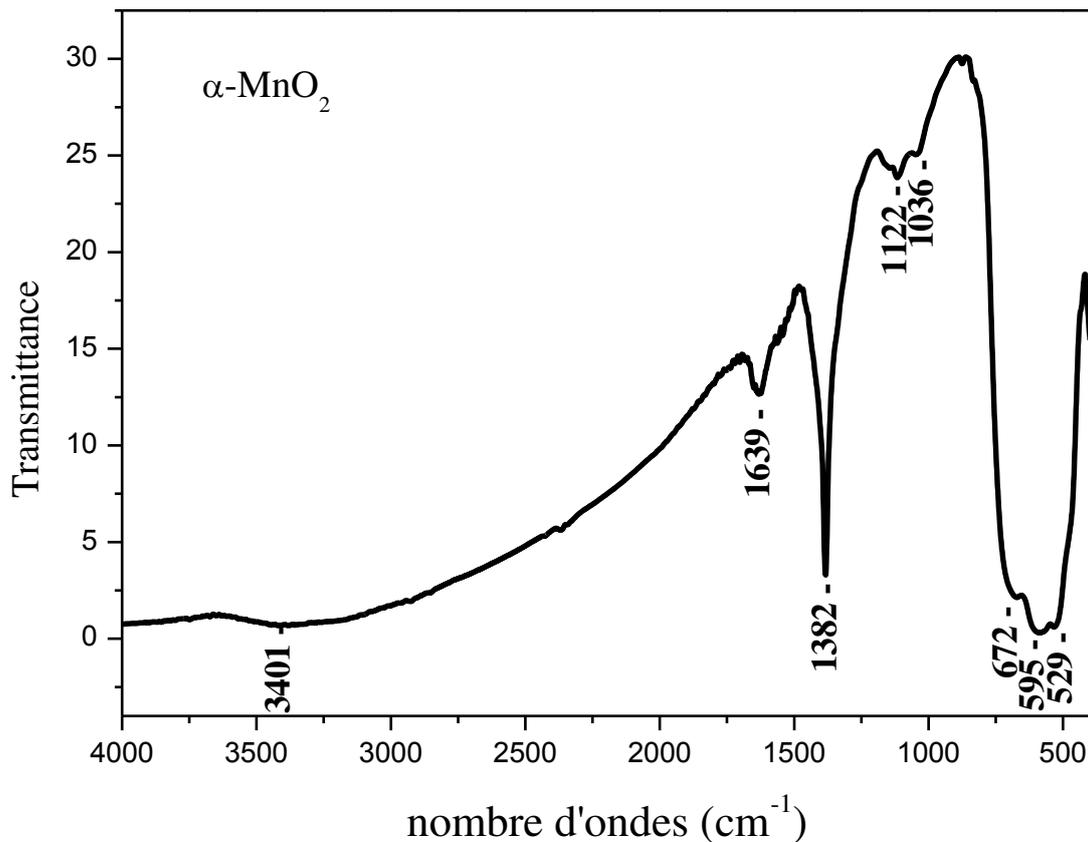


Figure III-1 : Spectre FTIR de $\alpha\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement.

Ce spectre est identique à celui observé dans les travaux d'Y. Muraoka et al. [2] sur la synthèse de la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ de structure tunnel (2x2). L'hydratation de $\alpha\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement se caractérise par une large bande à 3401 cm^{-1} associée à la vibration de l'eau moléculaire [3]. La faible intensité de celle-ci traduit la présence de molécules d'eau à l'intérieur des larges tunnels de la structure de la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ ou par une simple hydratation de surface. Cette bande observée sur notre spectre peut être également comparée à la bande de 3430 cm^{-1} qui a été identifiée par Feng et al. [4] dans des phases de type hollandite. Il considère ces bandes comme les vibrations des groupements OH de l'eau de structure dans les tunnels.

L'intense bande de transmittance observée à 1382 cm^{-1} et la faible bande à 1639 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation de la liaison O-H provoqués par les molécules d'eau dans la structure du dioxyde de manganèse. Les fines bandes situées à 1036 à 1122, semblent être caractéristiques de la structure de l'oxyde synthétisé.

La large bande centrée vers 595 cm^{-1} est identique à celle observée sur le spectre de l'hollandite, elle est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Mn–O selon [5, 6]. Les bandes de transmittance à 529 et 672 cm^{-1} sont attribuées à la vibration impliquant le déplacement des anions oxygène par rapport aux ions Mn dans le long de la direction des chaînes octaédriques. Le spectre FTIR de $\alpha\text{-MnO}_2$ est caractéristique de la phase hollandite avec des tunnels (2x2) [7]. D'après ce résultat obtenu par FTIR on peut constater l'obtention de la structure de $\alpha\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement, mais une analyse par DRX est indispensable pour la confirmation.

III-1.1.c. Analyse de $\alpha\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement par diffraction des rayons X :

Le résultat de la diffraction des rayons X présenté sur la *figure III-2* révèle des pics qui sont bien définies, ce qui confirme la bonne cristallinité de bioxyde de manganèse synthétisé chimiquement. Le pic le plus intense situé à $37,47^\circ$ est caractéristique du bioxyde de manganèse. L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'identifier la phase obtenue, en utilisant les fiches JCPDS. Nous avons observé que tous les pics peuvent être indexés par les plans (110), (200), (220), (310), (211), (301), (411), (600), (521), (002), (541) et (312) correspondant à la variété cristallographique $\alpha\text{-MnO}_2$ d'après la fiche JCPDS 044-0141. La structure cristalline de $\alpha\text{-MnO}_2$ avec une symétrie tétragonale consiste en une combinaison d'unités octaédriques de MnO_6 qui partagent leurs arêtes. Les octaèdres vides organisés en files forment des tunnels (2x2) [2, 8, 9].

La variété $\alpha\text{-MnO}_2$ est un terme générique retenu pour décrire les phases $\text{A}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, $m\text{H}_2\text{O}$ avec A : Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélane, Pb^{2+} pour la coronadite, NH_4^+ [10, 11]. Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations. J. E. Post et al. [12] ont décrit ces phases comme de bons matériaux d'électrode pour les batteries au lithium dépendant de la nature du cation.

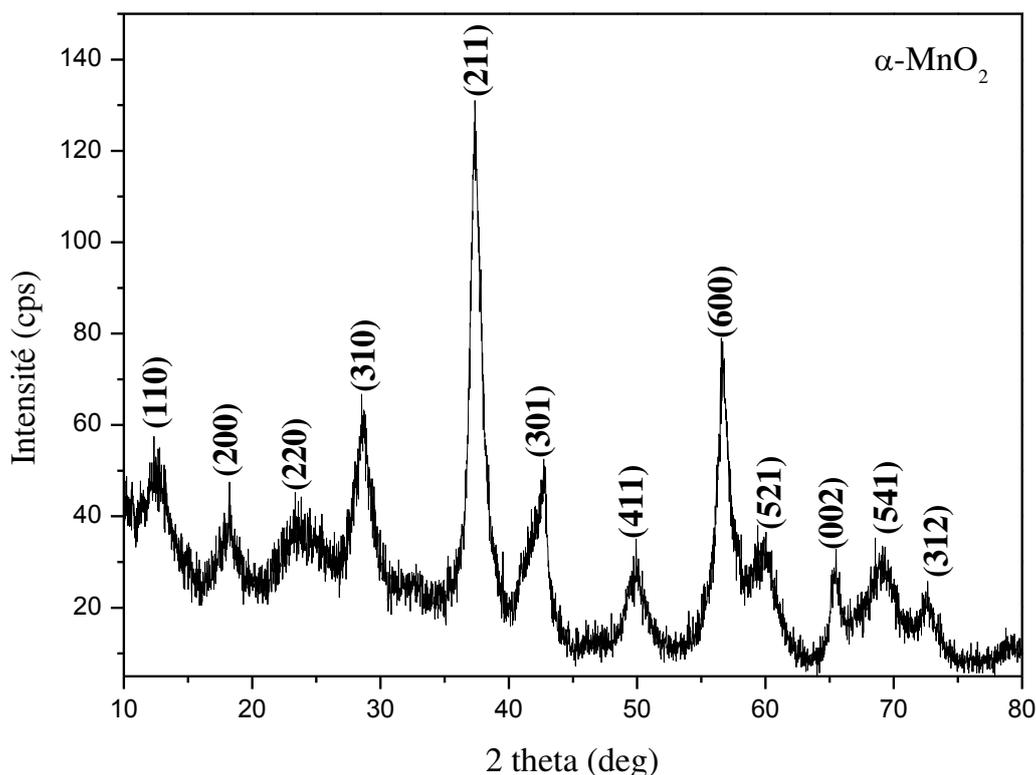


Figure III-2 : Spectre DRX de $\alpha\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement.

La méthode de Scherrer nous a permis d'estimer la taille moyenne des cristallites. Pour le calcul nous avons choisi le pic le plus intense représenté par le plan (211) et en appliquant la loi de Scherrer, la taille moyenne des cristallites de $\alpha\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement obtenue est de 6,7 nm.

III-1.1.d. Analyse de $\alpha\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement par voltampérométrie cyclique :

La figure III-3 correspond aux voltampérogrammes cycliques de $\alpha\text{-MnO}_2$ inséré dans une électrode de carbone en contact de $\text{CH}_3\text{CN/LiClO}_4$ 0,1 M enregistré sur un domaine de potentiel compris entre -1,2 et 1,2 V/ECS à une vitesse égale 10 mV/ECS. Le premier cycle montre lors du balayage des potentiels négatifs un pic à 0,05 V/ECS et un épaulement à -0,85 V/ECS. Lors de l'enregistrement d'autres cycles, l'intensité de courant du pic cathodique diminue légèrement. Ceci a été attribué à la réduction de $\alpha\text{-MnO}_2$. Lors du balayage des potentiels positifs, on observe un épaulement anodique à 0,77 V/ECS correspondant à la ré-oxydation des espèces réduites.

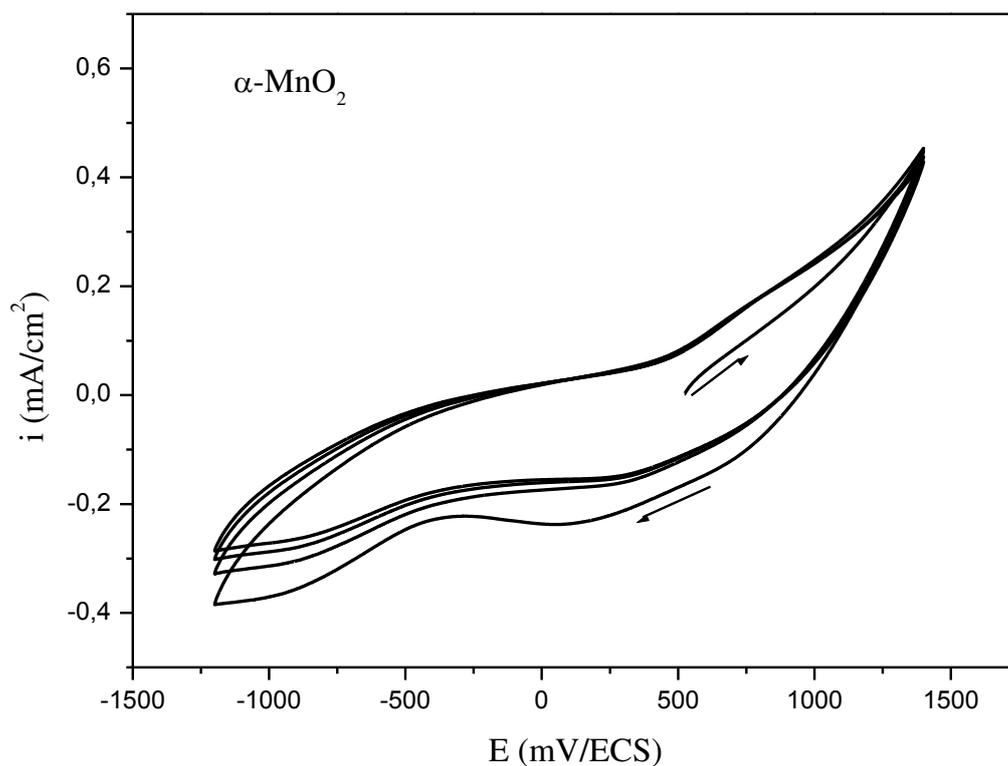
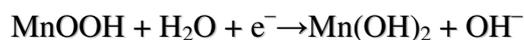
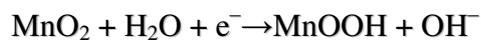


Figure III-3 : Voltampérogrammes cycliques des grains de $\alpha\text{-MnO}_2$ insérés dans une électrode de carbone en contact d'une solution électrolytique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1M enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -1,2 et 1,2 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel 10 mV/s.

Les réactions de réduction des deux pics cathodiques correspondent probablement aux :



Plusieurs auteurs [13, 14] ont considéré que le comportement électrochimique de MnO_2 durant la réduction est influencé par plusieurs facteurs tels que le pH, la température et la composition de l'électrolyte.

III-1.1.e. Analyse de α -MnO₂ synthétisé chimiquement par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une étape essentielle pour la caractérisation d'un échantillon quelle que soit sa nature. Elle nous a permis de distinguer à l'échelle microscopique les différentes phases dans l'échantillon par leur contraste et leur opacité. L'échantillon en quelques milligrammes a été observé, sans préparation et sans broyage, sous forme de poudre ou de petits grains déposés dans une coupelle de nickel permettant l'évacuation des charges.

L'observation par microscopie électronique à balayage de α -MnO₂ synthétisé chimiquement, affiché dans la *figure III-4* révèle des grains semi cristallisés d'une grande pureté, ces grains sont formés d'agrégats avec différentes tailles.

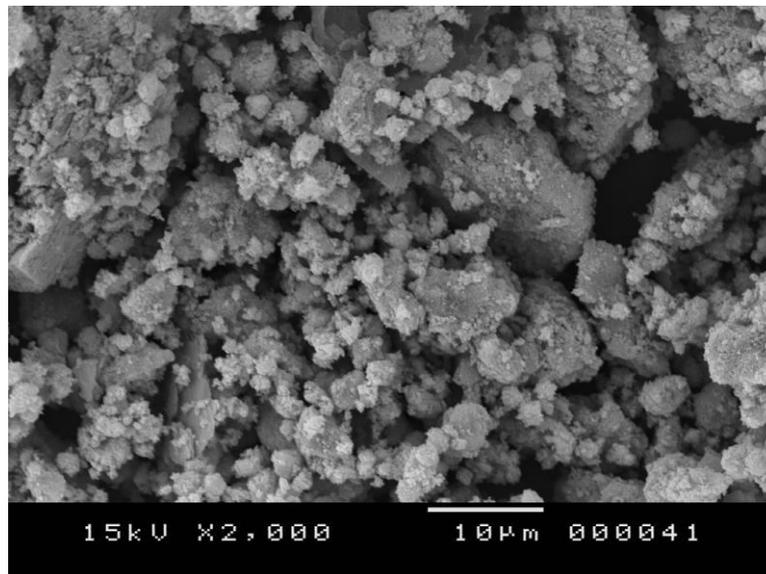


Figure III-4 : Image MEB de α -MnO₂ synthétisé chimiquement.

III-1.2. Synthèse de γ -MnO₂ :

III-1.2.a. Protocole de synthèse chimique de γ -MnO₂ :

La synthèse de bioxyde de manganèse a été réalisée selon le protocole expérimental décrit par P. Ragupathy et al. [15]. Au début, on dissout 3,16 g de permanganate de potassium (KMnO₄) dans 200 ml d'eau distillée. Ensuite, on ajoute 1 ml d'aniline (C₆H₇N) à la solution précédente et on agite pendant 20 minutes jusqu'à l'obtention d'un précipité de couleur brune. Après une centrifugation (1000 tours/mn) on récupère le précipité qui a été bien lavé avec de

l'eau distillée plusieurs fois, puis avec de l'acétone. Enfin on met le précipité synthétisé dans l'étuve à 80 °C pendant une nuit et on récupère la poudre synthétisée.

III-1.2.b. Analyse de γ -MnO₂ synthétisé chimiquement par spectroscopie infrarouge :

La *figure III-5* montre le spectre infrarouge à transformée de Fourier de la poudre de γ -MnO₂ synthétisé chimiquement. La large bande centrée vers 522 cm⁻¹ est identique à celle observée sur le spectre de γ -MnO₂ (la nsutite) [16, 17], elle est assignée à la vibration d'élongation de la liaison Mn–O dans les groupements octaédriques de MnO₂ [18].

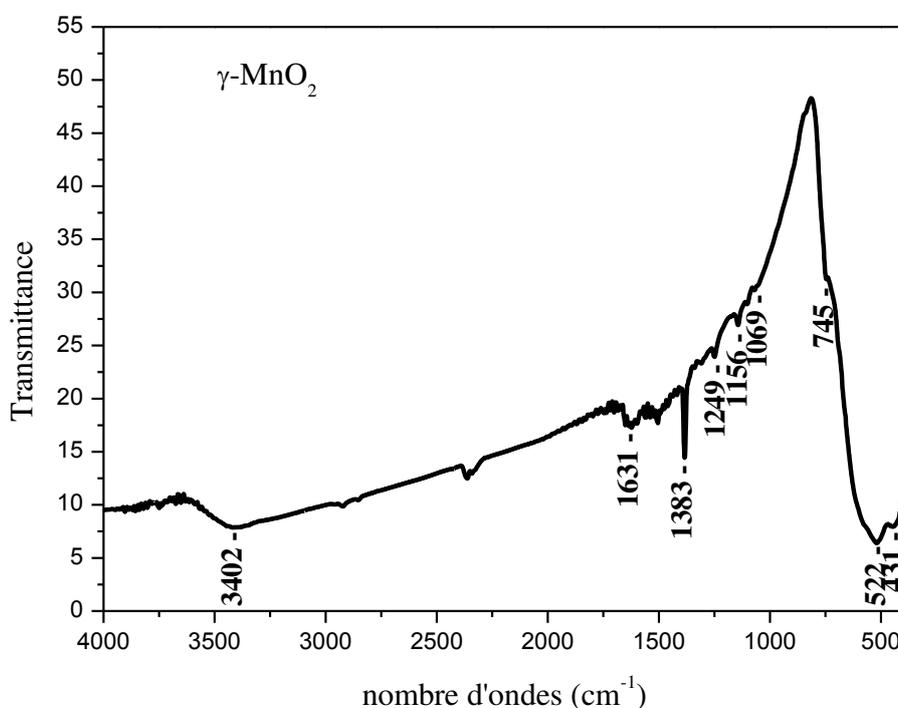


Figure III-5 : Spectre FTIR de γ -MnO₂ synthétisé chimiquement.

Les fines bandes de transmittance situées à 1069, 1156, 1249, 2857 et 2928 cm⁻¹ semblent être caractéristiques de la structure de l'oxyde. Les bandes à 1631 et 1383 cm⁻¹ caractéristiques de vibration de déformation de la liaison OH des molécules d'eau dans la structure de γ -MnO₂.

Par ailleurs, les très fines bandes de transmittance à 2857 et 2928 cm⁻¹ correspondent bien à des vibrations des liaisons Mn-O. Cependant, il n'est pas possible de déterminer l'origine

structurale de ces vibrations. Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'explication sur l'origine de ces fines bandes.

III-1.2.c. Analyse de γ -MnO₂ synthétisé chimiquement par diffraction des rayons X :

La *figure III-6* montre le spectre de diffraction des rayons X de γ -MnO₂ synthétisé chimiquement, nous observons des pics moins définis ce qui peut s'expliquer par la structure semi amorphe du bioxyde de manganèse synthétisé chimiquement. Le spectre DRX indique trois larges pics à 25,26 ; 37,3 et 66,16. En utilisant la fiche JCPDS 14-0644 de la variété γ -MnO₂, nous avons pu identifier les plans réticulaires correspondants à chaque pic, et qui ont été indexés par les plans (120), (131) et (421). La structure de γ -MnO₂ possède une symétrie orthorhombique consistant en une combinaison d'unités octaédriques de MnO₆ qui partagent leurs arêtes pour former des octaèdres vides organisés en files et formant des tunnels de type (1x2) et (1x1) [19 – 21].

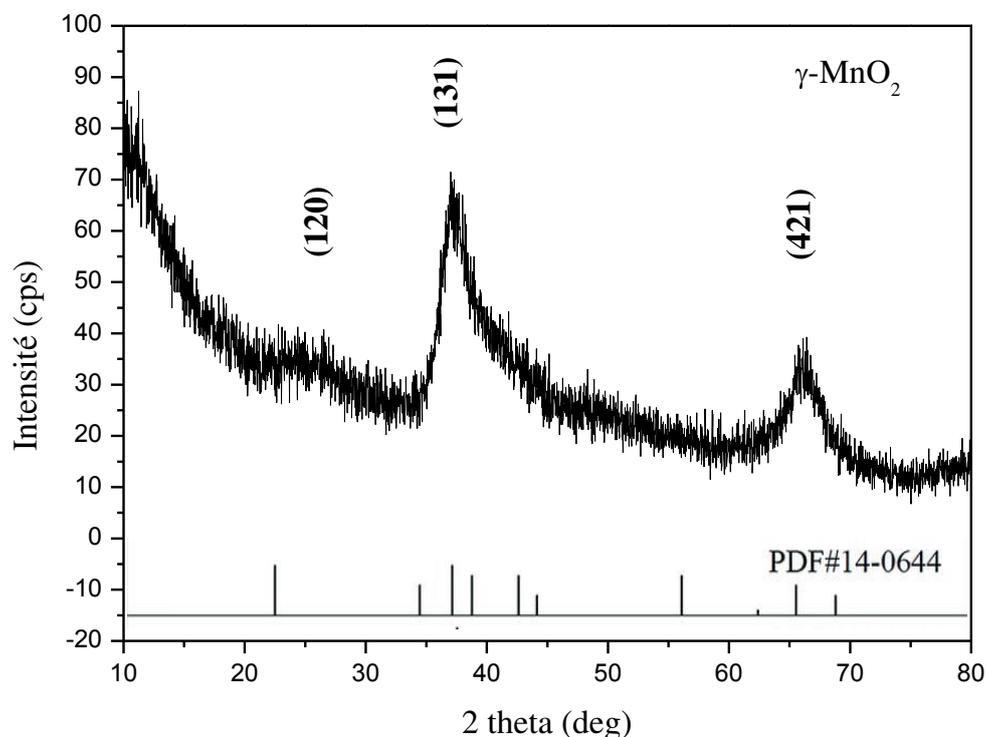


Figure III-6 : Spectre DRX de γ -MnO₂ synthétisé chimiquement.

Le calcul de la taille moyenne des cristallites a été aussi effectué selon la méthode de Scherrer sur le plan (131). Il conduit à une estimation de la taille moyenne des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement là également à l'échelle nanométrique de l'ordre de 2,66 nm. Cette estimation est dans le domaine de Scherrer (2 – 100 nm). Mentionnons que pour donner la taille moyenne exacte, il faut utiliser d'autres techniques d'analyse telles que la granulométrie à laser, la microscopie à transmission électronique.

III-1.2.d. Analyse de $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement par voltampérométrie cyclique :

D'une manière analogue à $\alpha\text{-MnO}_2$ nous avons procédé à l'analyse électrochimique de cette variété. La *figure III-7* montre les voltampérogrammes cycliques des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ insérés dans une électrode de carbone en graphite, l'analyse a été réalisée dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1 M sur un domaine de potentiel compris entre -1,2 et 1,4 V/ECS enregistré avec une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV/ECS.

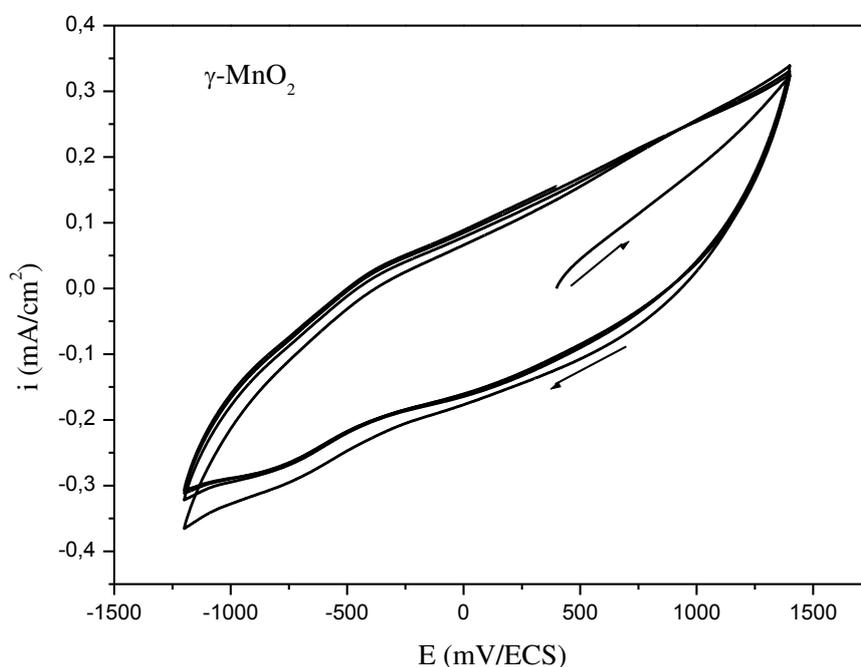


Figure III-7 : Voltampérogrammes cycliques des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ insérés dans une électrode de carbone en contact d'une solution électrolytique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1M enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -1,2 et 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel 10 mV/s.

La courbe voltampérométrique montre un large pic cathodique vers -0,7 V/ECS correspondant à deux réactions de réduction, la première étant la réduction de MnO_2 en MnOOH et la deuxième c'est la réduction de MnOOH en Mn(OH)_2 .

Lors de balayage des potentiels positifs nous observons un pic peu marqué à 0,345 V/ECS correspondant à la ré-oxydation des espèces réduites.

III-1.2.e. Analyse de $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement par microscopie électronique à balayage :

L'échantillon est analysé sans aucun traitement ni broyage. L'image obtenue par MEB de la poudre de $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement est indiquée dans la *figure III-8*, la micrographie montre des particules de différentes formes et tailles. Ces grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétisés chimiquement possèdent une certaine cristallinité et une bonne pureté.

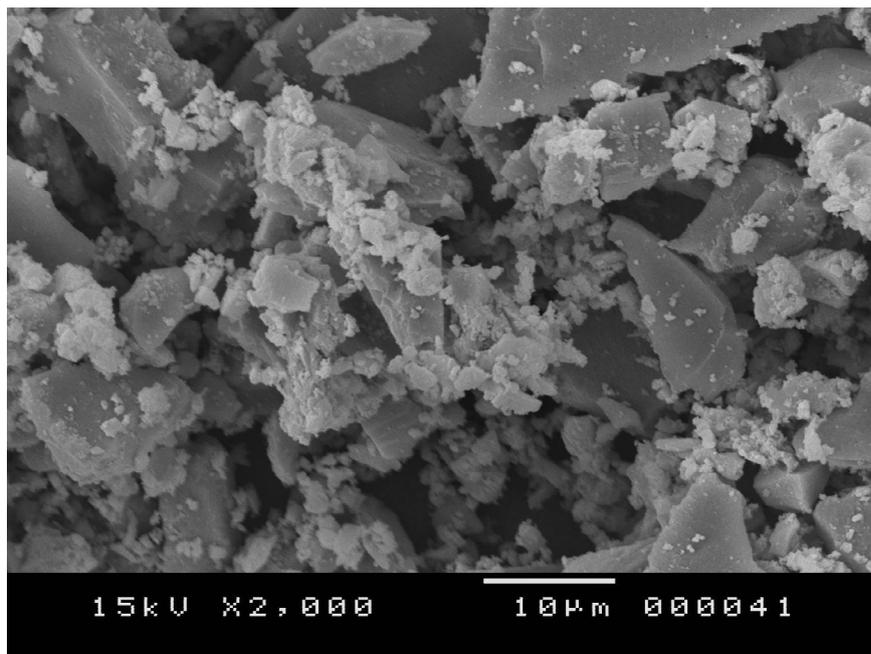


Figure III-8 : Image MEB de $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétisé chimiquement.

III-1.3. Synthèse du bioxyde de manganèse électrolyte (EMD) :

III-1.3.a. Protocole de synthèse électrochimique de bioxyde de manganèse électrolytique :

Nous avons jugé nécessaire de préparer également le bioxyde de manganèse électrolytique avec l'objectif d'effectuer une étude comparative de l'effet d'incorporation des

différentes nuances. Pour la préparation des couches d'oxyde par voie électrochimique nous avons suivi le protocole d'électrosynthèse de J. Wei et al. [22]. L'électrodéposition de bioxyde de manganèse électrolytique a été effectuée dans une cellule à trois électrodes, avec une contre électrode en platine, une électrode de référence en calomel saturé et une électrode de travail en substrat de verre conducteur d'ITO de surface de 1 cm^2 , l'électrolyte est une solution aqueuse de permanganate de potassium (KMnO_4) $0,02 \text{ M}$. l'électrodéposition a été réalisée par chronoampérométrie à un potentiel imposé à température ambiante. Le temps de dépôt a été varié de 3 jusqu'à 7 mn.

Le potentiel imposé a été choisi à partir des tracés des courbes de voltampérométrie cyclique de KMnO_4 $0,02 \text{ M}$ (figure III-9) enregistrées dans un domaine de balayage compris entre $-1,2$ et 1 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV/ECS .

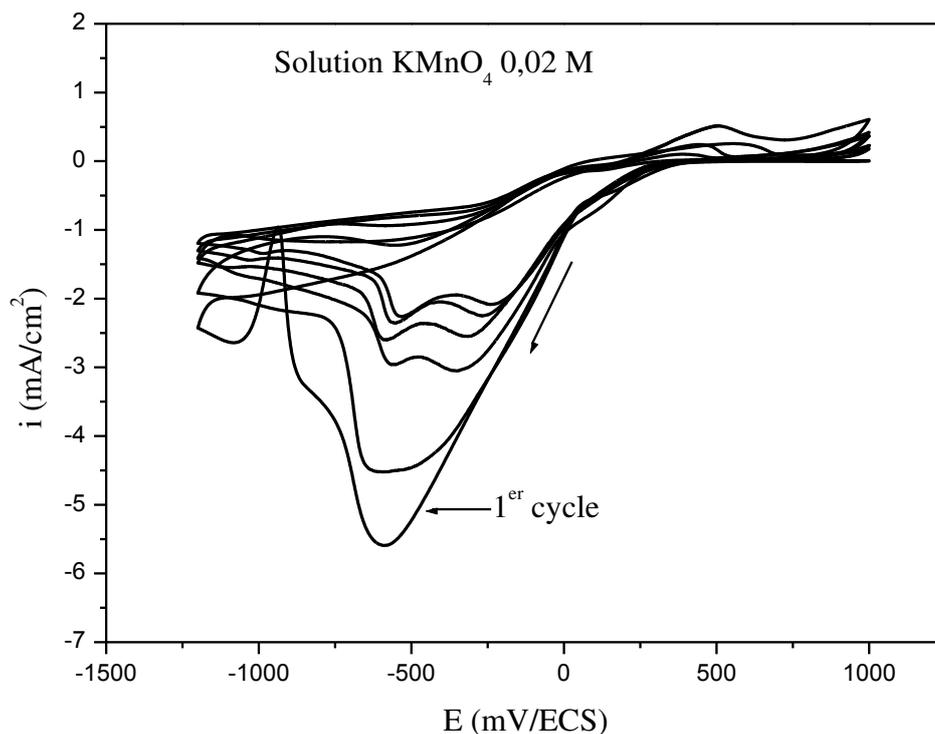


Figure III-9 : Voltampérogrammes cycliques de la solution KMnO_4 $0,02 \text{ M}$ enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre $-1,2$ et 1 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel 10 mV/s .

Nous observons lors du balayage des potentiels négatifs l'apparition d'un large pic à $-0,59 \text{ V/ECS}$ qui correspond à la réduction du Mn (VII) au Mn (IV) . Notre intérêt étant porté

vers l'analyse de ce pic de réduction, nous avons remarqué que l'intensité de ce pic de réduction diminue avec le nombre de cycles ce qui confirme la formation d'un oxyde ou un hydroxyde au niveau de l'électrode de travail. Le potentiel imposé dans l'étude chronoampérométrique a été choisi à partir de ce pic de réduction qui représente le potentiel de demi pic et qui est égale à $-0,2$ V/ECS.

La *figure III-10* illustre le chronoampérogramme correspondant à l'électrodéposition du bioxyde de manganèse électrolytique sur une plaque de verre d'ITO de surface de 1 cm^2 pendant 3, 5 et 7 mn à un potentiel imposé de $-0,2$ V/ECS.

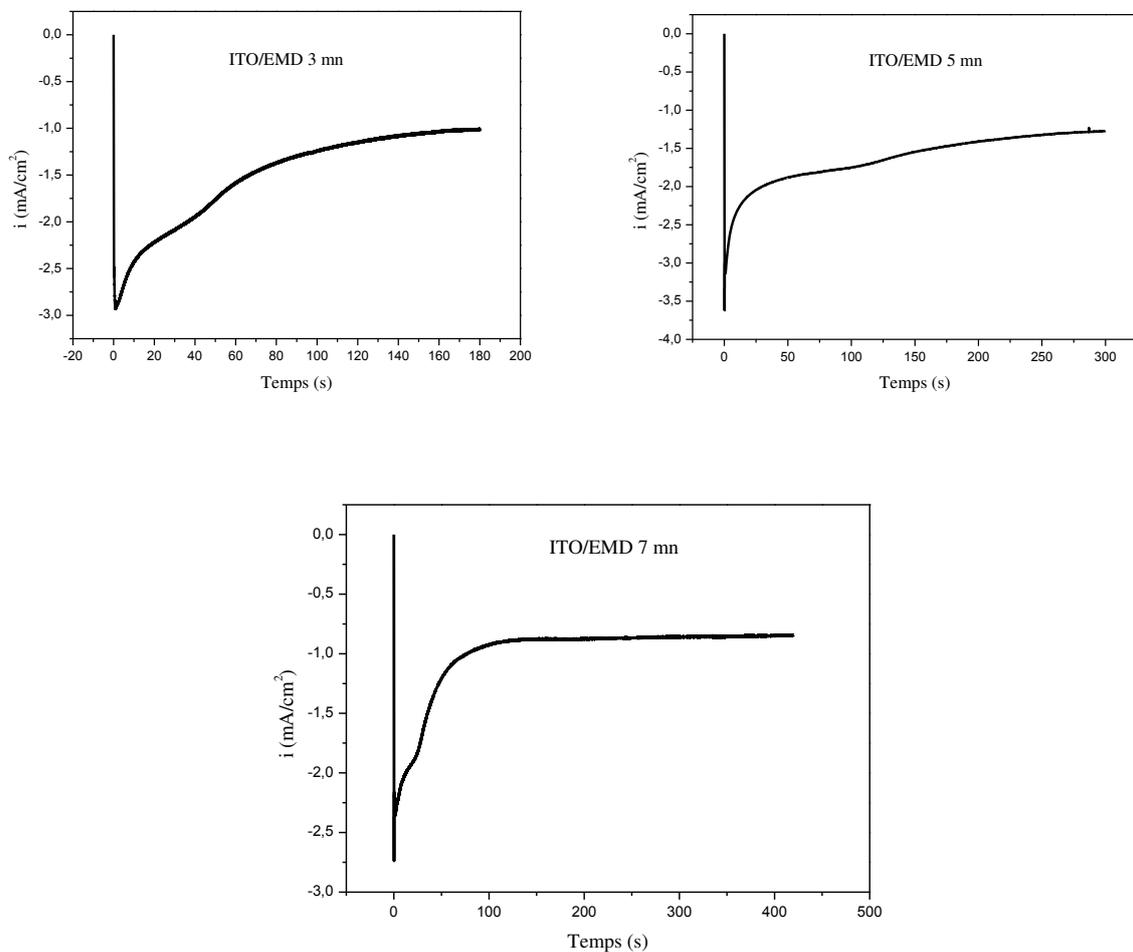


Figure III-10 : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodéposition du bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) sur une plaque verre d'ITO à un potentiel imposé de $-0,2$ V/ECS, pendant 3, 5 et 7 mn,

La courbe montre trois zones principales, la première zone correspond au tout premier instant entre 0 et 1 s du premier processus où la décroissance de densité de courant est observée, cette étape est associée à la charge de la double couche électrochimique négativement. La

deuxième zone correspond à l'augmentation de densité de courant qui est observée entre 1 et 100 s, cette augmentation est la conséquence d'une croissance des premiers germes de dépôt. Dans la troisième zone la croissance est continue, elle se fait par conséquent sur les premiers germes, la stabilité de densité de courant dans cette zone, nous laisse supposer une formation d'une couche homogène et uniforme de l'oxyde de manganèse.

III-1.3.b. Analyse du bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) par voltampérométrie cyclique :

La figure III-11 montre les réponses électrochimiques des films d'ITO/EMD obtenus à différents temps d'électrodéposition sur des électrodes différentes 3 mn (1), 5 mn (2) et 7 mn (3), enregistrées dans un milieu organique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV/ECS sur une gamme de potentiel comprise entre -1,2 et 1 V/ECS.

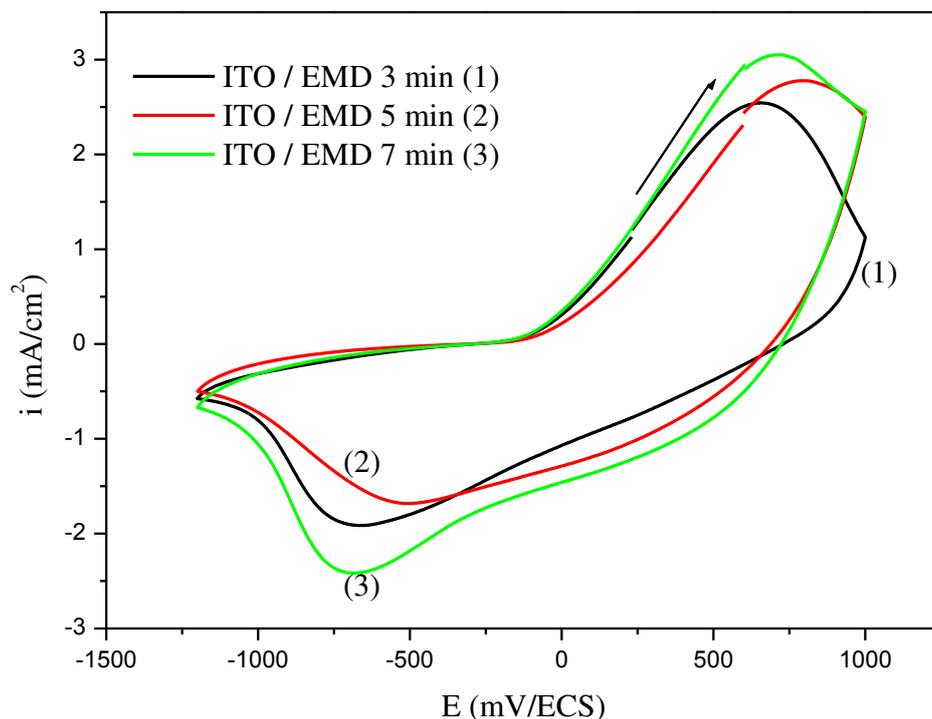


Figure III-11 : Voltampérogrammes cycliques des films ITO/EMD : 3 mn (1), 5 mn (2) et 7 mn (3) dans une solution électrolytique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1M enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre -1,2 et 1 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel 50 mV/s.

Lors du balayage des potentiels négatifs, les voltampérogrammes cycliques affichent un large pic de réduction à $-0,66$ V/ECS correspondant à la réduction du MnO_2 en MnOOH et la réduction de MnOOH en $\text{Mn}(\text{OH})_2$ tel que reporté par [23], et lors du balayage positif, on observe un large pic vers $0,63$ V/ECS qui est attribué à la ré-oxydation des espèces réduites $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en MnO_2 [24].

Nous remarquons que les intensités des pics d'oxydation et de réduction augmentent avec l'augmentation de la quantité du bioxyde de manganèse électrolytique déposé sur ITO, comme nous observons aussi un déplacement du pic d'oxydation vers des potentiels plus élevés.

III-1.3.c. Analyse du bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) par spectroscopie d'impédance électrochimique :

L'analyse des couches ITO/EMD 3 mn (1), ITO/EMD 5 mn (2) et ITO/EMD 7 mn (3) a été réalisée par la technique de spectroscopie d'impédance en traçant les diagrammes de Nyquist (figure III-12). Toutes les courbes ont été enregistrées au potentiel d'abandon sur une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz à 100 mHz l'analyse des différentes couches a été effectuée dans une solution d'électrolyte support de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ $0,1$ M.

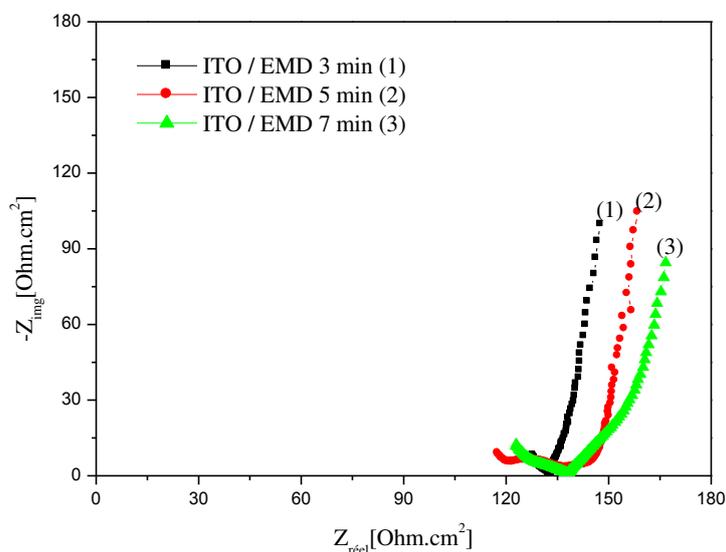


Figure III-12 : Diagramme de Nyquist des couches ITO/EMD 3 mn (1), ITO/EMD 5 mn (2) et ITO/EMD 7 mn (3) en milieu $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ $0,1$ M.

Les diagrammes de Nyquist montrent une évolution linéaire de l'impédance, cette réponse est caractéristique d'un processus de diffusion d'ions qui ne peuvent être que les ClO_4^- au sein de l'électrode de travail.

D'une manière générale nous pouvons dire que les trois nuances d'oxydes élaborées présentent des structures cristallines et des morphologies différentes et se distinguent aussi par l'analyse spectroscopique cependant ils affichent une légère similarité dans le comportement électrochimique, ce qui aura comme conséquence un impact différent lors de l'incorporation de chaque variété.

Les résultats rassemblés dans ce chapitre consistent en la préparation et l'analyse des propriétés physicochimiques des matériaux mixtes organiques-inorganiques, obtenus à partir du polybithiophène et du bioxyde de manganèse (α -MnO₂, γ -MnO₂) synthétisé par voie chimique et par voie électrochimique (EMD). Ces couches composites modifiées par l'incorporation de différentes variétés de bioxyde de manganèse ont été élaborés sous forme de films minces sur ITO associant un polymère conducteur dopé p et un oxyde dopé n. Ils ont été choisis pour leurs propriétés électroactives et d'absorption de la lumière ainsi que pour leur gap adéquat leur permettant d'être utilisés dans les cellules photovoltaïques. L'analyse des propriétés a été effectuée par des méthodes électrochimiques: voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance et par des technique d'études morphologiques MEB, AFM, structurales DRX et spectrométriques UV-visible, IR.

III-2.1. Préparation des films composites ITO / PBTh+ α -MnO₂ :

La préparation des films composites ITO/PBTh+ α -MnO₂ a été réalisée en utilisant toujours la technique de voltampérométrie cyclique (*figure III-13*), l'électrode de travail utilisée est une électrode en verre conducteur d'oxyde d'indium et d'étain (1 cm²), immergée dans une solution CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) / BTh (0,01M) contenant des particules de α -MnO₂ en suspension à différentes masses, m = 0 mg (a), 30 mg (b), 50 mg (c) et 100 mg (d). L'enregistrement des voltampérogrammes cycliques (30 cycles) est effectué sous une faible agitation (200 t/mn) sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel 100 mV/s.

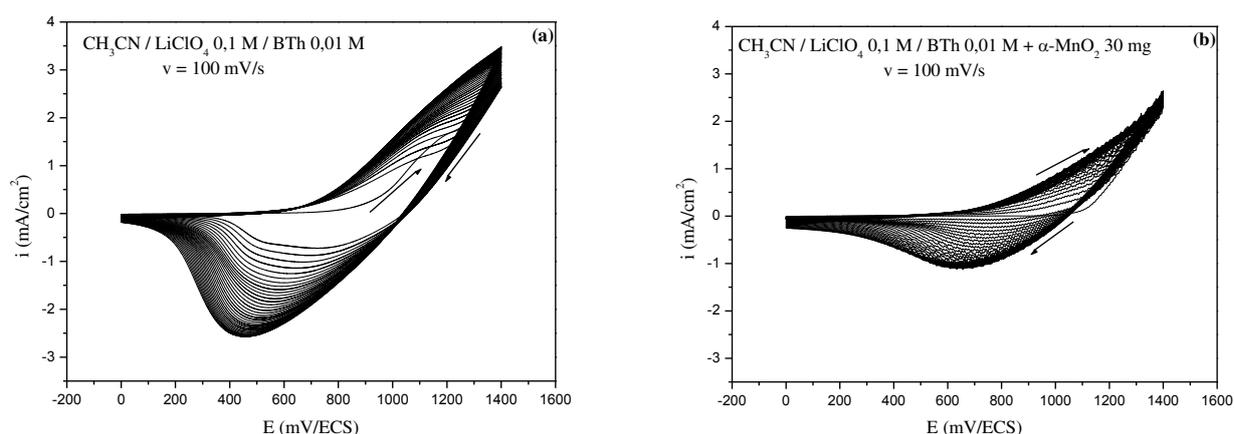


Figure III-13 : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) / BTh (0,01 M) en absence des grains de α -MnO₂ (a) et en présence de grains de α -MnO₂ à différentes masses 30 mg (b), 50 mg (c) et 100 mg (d).

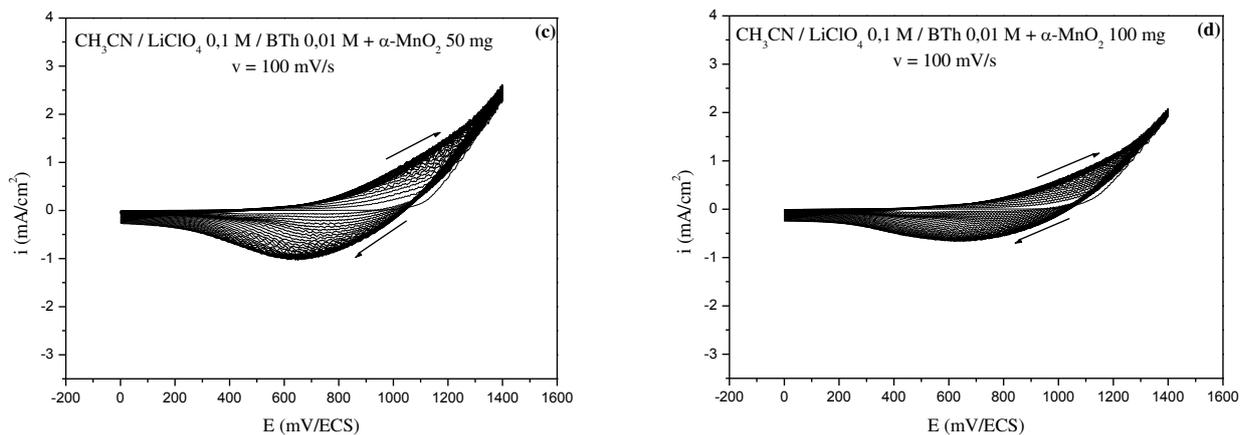


Figure III-13 (suite) : Voltampérométries cycliques relatives à une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) / BTh (0,01 M) en absence des grains de $\alpha\text{-MnO}_2$ (a) et en présence de grains de $\alpha\text{-MnO}_2$ à différentes masses 30 mg (b), 50 mg (c) et 100 mg (d).

Lors du balayage vers les potentiels positifs les voltampérométries cycliques (a, b, c et d) affichent une augmentation du courant anodique durant le cyclage. Lors du balayage vers les potentiels négatifs nous remarquons l'apparition d'un large pic cathodique à 700 mV/ECS qui se déplace vers les potentiels négatifs durant le cyclage. La variation du potentiel est accompagnée par une augmentation du courant cathodique, que l'on peut probablement attribuer à la modification du matériau de l'électrode de travail et la formation d'un polymère organique conducteur sur l'électrode d'ITO en accord avec les résultats [25]. Nous observons aussi, que la présence des grains de $\alpha\text{-MnO}_2$ dans l'électrolyte a conduit à une diminution des intensités des courants anodique et cathodique dans les courbes de voltampérométrie cyclique (b, c et d) qui est la conséquence directe de l'incorporation des particules de $\alpha\text{-MnO}_2$ dans le film durant l'électrodéposition du polybithiophène sur l'électrode d'ITO. Les intensités des courants anodique et cathodique ont diminué avec l'augmentation de la quantité des grains de $\alpha\text{-MnO}_2$ dans l'électrolyte, ceci confirme que la quantité des grains de bioxyde de manganèse incorporé dans le film (d) est supérieure à celle dans le film (c), et la quantité des grains de bioxyde de manganèse incorporé dans le film (c) est supérieure à celle dans le film (b).

D'après la littérature [26], on constate que les voltampérométries des couches composites obtenues sont presque similaires à ceux du polybithiophène déposé sur une électrode de platine. L'augmentation du courant anodique avec le nombre de cycles est attribuée à l'oxydation du bithiophène durant l'électropolymérisation accompagnée par l'incorporation des ClO_4^- dans la matrice du film qui sert aussi de dopant [27]. L'augmentation du courant cathodique au cours du cyclage est due à la réduction du polybithiophène accompagnée par une désinsertion des chlorates du film [28].

Les travaux [29, 30] réalisés sur la modification du polybithiophène par les semiconducteurs GaAs et InP ont conduit à des résultats similaires. Tout comme dans notre cas l'incorporation des

particules des semiconducteurs dans la matrice du film polymérique a fait diminuer les intensités des courants anodique et cathodique.

III-2.2. Analyse des films composites par voltampérométrie cyclique :

Afin de faire ressortir l'effet de l'incorporation des particules de $\alpha\text{-MnO}_2$ sur la couche du film de polybithiophène, nous avons effectué une analyse par voltampérométrie cyclique des différentes couches composites dans une solution électrolytique sans monomère.

La *figure III-14* montre les réponses électrochimiques de l'analyse des films composites ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 30 mg (1), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 mg (2), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) en milieu $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel 50 mV/s.

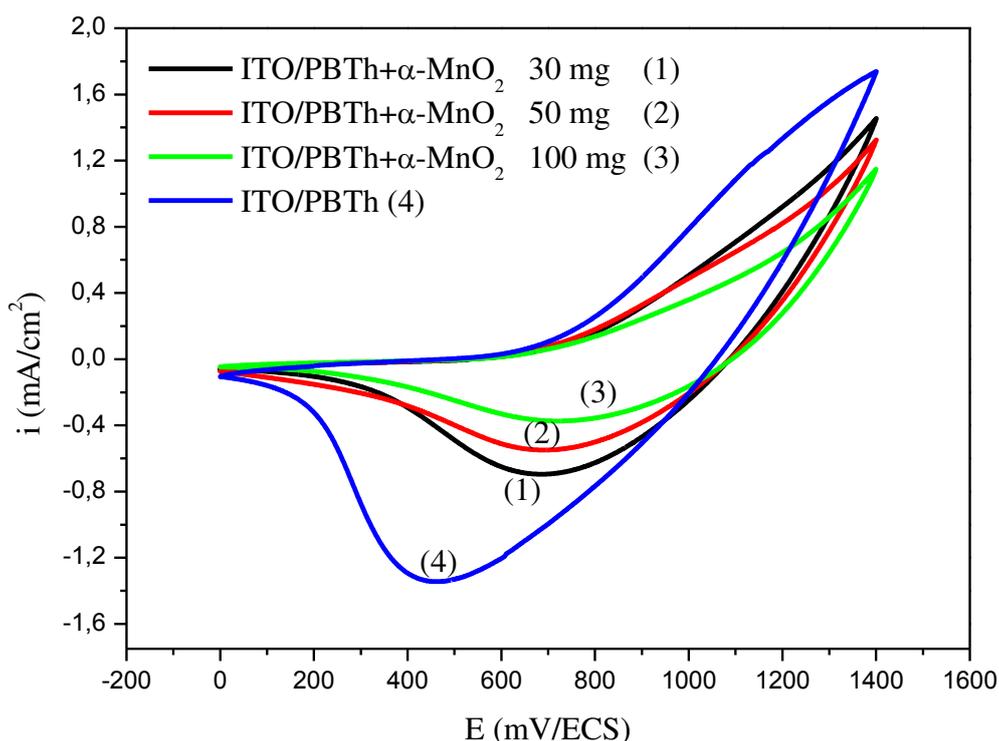


Figure III-14 : Analyse des films composites ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 30 mg (1), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 mg (2), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) à $v = 50 \text{ mV/s}$.

Les voltampérogrammes relatifs à l'analyse des films dans la *figure III-14* présentent une allure semblable à celle du polybithiophène seul. Cependant la présence des particules de $\alpha\text{-MnO}_2$ dans la composition du film polymérique a fait diminuer légèrement les intensités des courants anodique et cathodique et causer le déplacement des potentiels cathodiques vers les potentiels positifs, ceci est probablement dû à la diminution de sa conductivité électrique confirmant la modification du film de polybithiophène par les grains de $\alpha\text{-MnO}_2$.

Les mesures de conductivité électrique des films ont été réalisées par la technique des quatre pointes, les résultats obtenus indiquent que la conductivité électrique du film de polymère modifié par le bioxyde de manganèse est inférieure à celle de la conductivité électrique de polybithiophène pur. Effectivement cette dernière ne fait que diminuer, on peut constater que la conductivité électrique ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 30 mg est 185,66 S/cm, la conductivité électrique du film ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 mg est 0,863 S/cm, la conductivité électrique du film ITO/ PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 100 mg est 0,047 S/cm alors que celle du film ITO/PBTh seul est 195,35 S/cm. Cette diminution de la conductivité est attribuée à l'incorporation des grains de $\alpha\text{-MnO}_2$ dans le film de polybithiophène, ce qui pourrait faire augmenter la porosité du matériau.

III-2.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique :

Le recours à la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) comme technique d'analyse nous permet une meilleure compréhension des propriétés électrochimiques de nos films composites. En effet en plus de l'accès aux mesures des paramètres électriques des films, nous pouvons simuler nos courbes à l'aide d'un logiciel ZView et procéder à leur lifting et proposer un circuit électrique équivalent nous résumant le comportement des films. Les résultats obtenus par cette technique viendront confirmer ceux de l'analyse effectuée par la voltampérométrie cyclique et la méthode des quatre pointes.

La *figure III-15* représente les diagrammes de Nyquist correspondant à des couches composites de ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 30 mg (1), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 mg (2), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) obtenus dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M), ces courbes sont enregistrées au potentiel d'abandon sur une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 100 mHz.

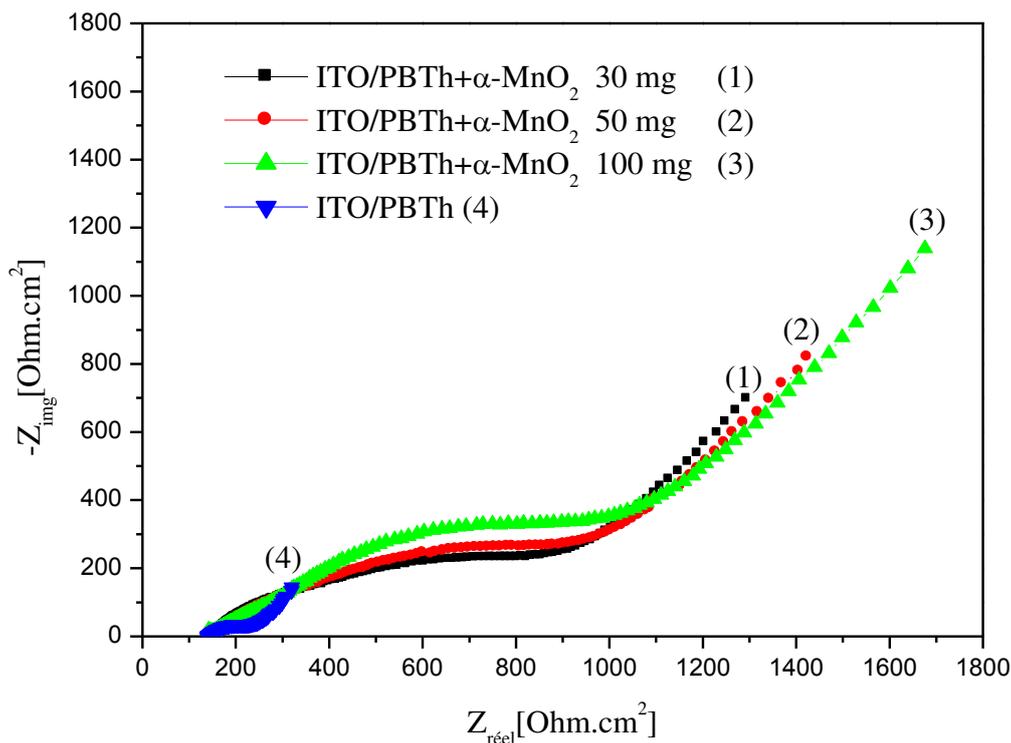


Figure III-15 : Diagrammes de Nyquist correspondants aux films de: ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) immergés dans une solution de CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) enregistrés au potentiel d'abandon.

On observe que tous les diagrammes sont constitués d'un arc de cercle aux hautes fréquences caractéristique d'un processus de transfert de charge suivi d'une droite caractéristique d'un processus diffusionnel. Nous observons que le diamètre de l'arc de cercle s'accroît avec l'ajout de la quantité des particules α -MnO₂ dans la solution. La présence des grains de bioxyde de manganèse dans le film du polybithiophène a fait augmenter la résistance de transfert de charge de manière significative, traduisant ainsi la diminution de la conductivité électrique interfaciale des films composites. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par la méthode des quatre pointes. Les droites de diffusion observées aux basses fréquences des différentes couches composites sont presque parallèles entre elles, donc de même pente montrant bien que la cinétique de diffusion est presque identique.

À l'aide d'un logiciel d'approche électrochimique (ZView) les courbes d'impédances ont été simulées avec la proposition d'un circuit équivalent constitué par un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_2) et une impédance de Warburg (W), ce circuit est précédé par une résistance électrolytique (R_1). Les diagrammes d'impédances expérimentaux (—○—) et simulés (—) des films ITO/PBTh (1) ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (2), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (3) et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (4) sont illustrés dans la *figure III-16*.

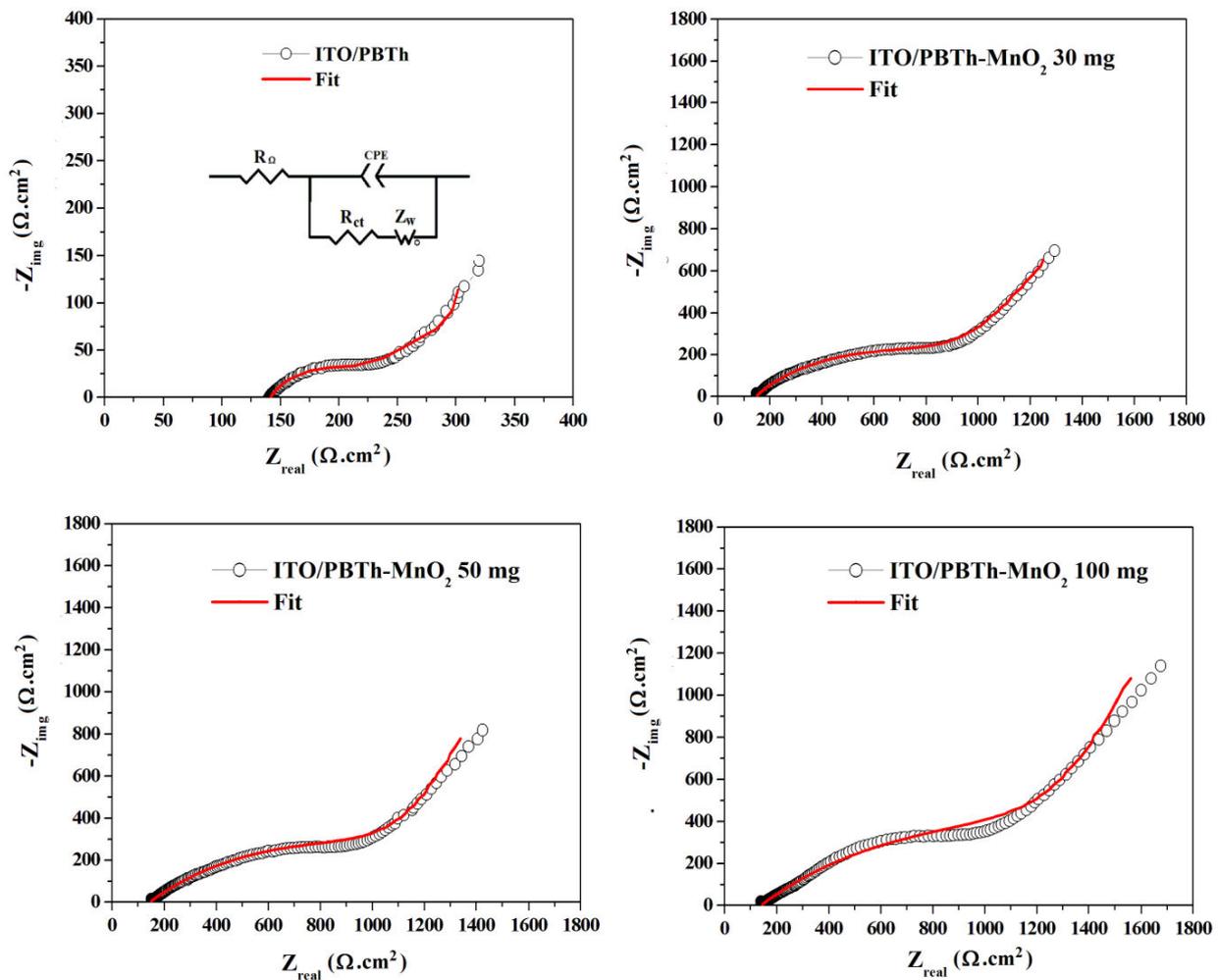


Figure III-16 : Diagrammes de Nyquist expérimentaux et simulés correspondants aux : ITO/PBTh (1), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (2), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (3) et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (4).

Les valeurs de la capacité de l'élément à phase constante, la résistance électrolytique et la résistance de transfert de charge sont regroupées dans le tableau III-1.

On remarque que la capacité de l'élément à phase constante de la couche composite à base d'ITO/PBTh+ α -MnO₂ à différentes masses a augmenté avec l'augmentation de la quantité du bioxyde de manganèse incorporée dans le film de polymère mais ces valeurs restent toutefois inférieures à celle de la couche ITO/PBTh. La résistance de transfert de charge passe de la valeur de 118 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour ITO/PBTh jusqu'à ce qu'elle atteigne les valeurs 916, 9 ; 1161 ; puis 1658 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les plaques ITO/PBTh+ α -MnO₂, nous remarquons que la résistance de transfert de charge augmente également avec l'ajout de la quantité de bioxyde de manganèse insérée dans la couche polymérique de 30 mg ; 50 mg puis 100 mg respectueusement. Cette augmentation est directement proportionnelle à la diminution de la conductivité des films composites, ce qui montre clairement l'influence de l'incorporation de l'oxyde α -MnO₂ sur la conductivité électrique du polybithiophène. Comme déjà indiqué ce résultat confirme ceux des mesures de conductivité électrique obtenues par la méthode des quatre pointes.

Cependant la variation de la valeur de la résistance électrolytique des films observée peut être attribuée à la modification de la surface du dépôt polymérique. Il est bien connu que cette dernière peut être affectée par la nature du film lui-même.

Tableau III-1 : Paramètres de la SIE des couches composites des plaques : ITO/PBTh, ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg, ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg.

Paramètre	ITO/PBTh	ITO/PBTh+ α - MnO ₂ 30 mg	ITO/PBTh+ α - MnO ₂ 50 mg	ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 100 mg
R ₁ (Ω .cm ²)	140,1	144,7	147,4	149,3
CPE (F/cm ²)	0,6395 .10 ⁻³	0,1499 .10 ⁻³	0,1860.10 ⁻³	0,2172.10 ⁻³
R ₂ (Ω .cm ²)	118	916,9	1161	1658
m	0,61	0,52	0,49	0,41

L'exposant de la CPE est symbolisé par « m », qui signifie le coefficient de déphasage ou le coefficient de dispersion, sa valeur est comprise entre 0 et 1, ce paramètre est lié à la porosité et la rugosité du matériau d'électrode [31]. Si « m » est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité dans le circuit équivalent. Dans notre cas l'incorporation des grains de α -MnO₂ dans le film du polymère a fait diminuer la valeur de l'exposant de 0,61 pour le film ITO/PBTh jusqu'à 0,52 ; 0,49 et 0,41 pour les films ITO/PBTh+ α -MnO₂, cette diminution est due à l'augmentation de la porosité et la rugosité du film de polybithiophène. Une analyse de la rugosité des échantillons par la technique de microscopie à force atomique (AFM) est indispensable pour confirmer ces résultats. En général, les changements significatifs dans les paramètres d'impédance obtenus confirment la présence des grains de α -MnO₂ dans le film de polybithiophène sur ITO.

III-2.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage :

L'étude de l'aspect morphologique des couches composites ITO/PBTh (1) ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (2), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (3), et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (4) a été réalisé par la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.

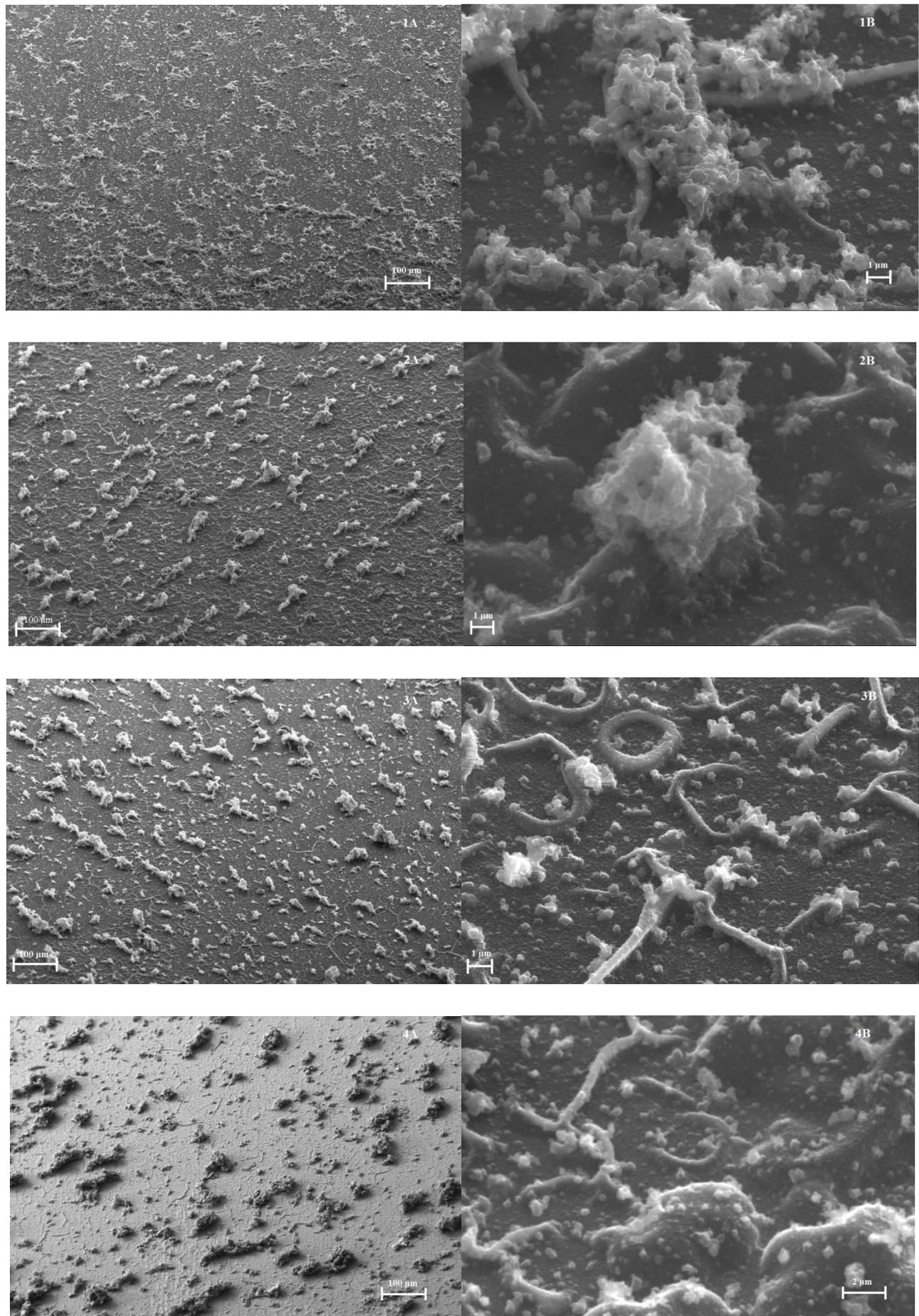


Figure III-17 : Micrographes MEB de : ITO / PBTh (1), ITO / PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (2), ITO / PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (3) et ITO / PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (4).

La *figure III-17* montre les micrographies des différentes couches composites ITO/PBTh+ α -MnO₂ préparées dans cette étude. La présence des particules de la variété α -MnO₂ dans le film de polybithiophène se manifeste par le recouvrement de la surface du polymère des amas d'agrégats d'une façon hétérogène dont la taille varie entre 1 μ m et 100 μ m, la densité de répartition de ces amas est fonction de la quantité d'ajout du α -MnO₂. La présence de ces particules d'oxyde a fait modifier la morphologie du film de polybithiophène de manière significative. Nous observons que le contact entre les grains de α -MnO₂ et le polybithiophène est très important. Ce qui va créer l'hétérojonction entre les deux matériaux. Ainsi, il n'est pas exclu que ceci est l'origine de la diminution de la conductivité électrique des films à base d'ITO/PBTh+ α -MnO₂, puisque le α -MnO₂ possède une conductivité électrique très faible par rapport à celle du polymère.

Ainsi, il ressort de ces images MEB que les particules de α -MnO₂ sont incorporées dans le film du polymère pendant l'électropolymérisation de bithiophène, et ces particules recouvrent le polymère, nous observons que le nombre des amas d'agrégats dans les images est élevé dans le dernier échantillon ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg. L'agrandissement de la partie des amas montre que c'est un ensemble de particules de α -MnO₂ sous forme de sphères. Une analyse élémentaire et quantitative par EDX est nécessaire pour confirmer que ces amas sont un ensemble de particules α -MnO₂ dispersés sur le polybithiophène et couvrant ce dernier.

La *figure III-18* indique les résultats d'analyse par EDX des couches composites d'ITO/PBTh (1), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (2), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (3) et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (4). Dans les couches composites ITO/PBTh+ α -MnO₂, la présence du bioxyde de manganèse dans le film de polybithiophène a été confirmée par la présence des bandes de l'atome de manganèse (Mn) à 0,6 ; 5,9 et 6,5 keV et une augmentation de l'intensité de la bande de l'atome d'oxygène (O) à 0,5 keV. Le polybithiophène est caractérisé par la présence de bandes observées à 0,3 keV pour l'atome du carbone (C) et à 2,3 keV pour l'atome du soufre (S). La présence des bandes de chlore (Cl) à 2,6 keV et de l'oxygène (O) à 0,5 keV sont caractéristiques de la présence de l'anion de l'électrolyte support utilisé (ClO₄⁻) lors de l'électrodéposition des films de polymère. Notons aussi que les bandes de Sn et In observées sont relatives au support (ITO). Les pourcentages atomiques et massiques correspondants sont indiqués dans le tableau III-2.

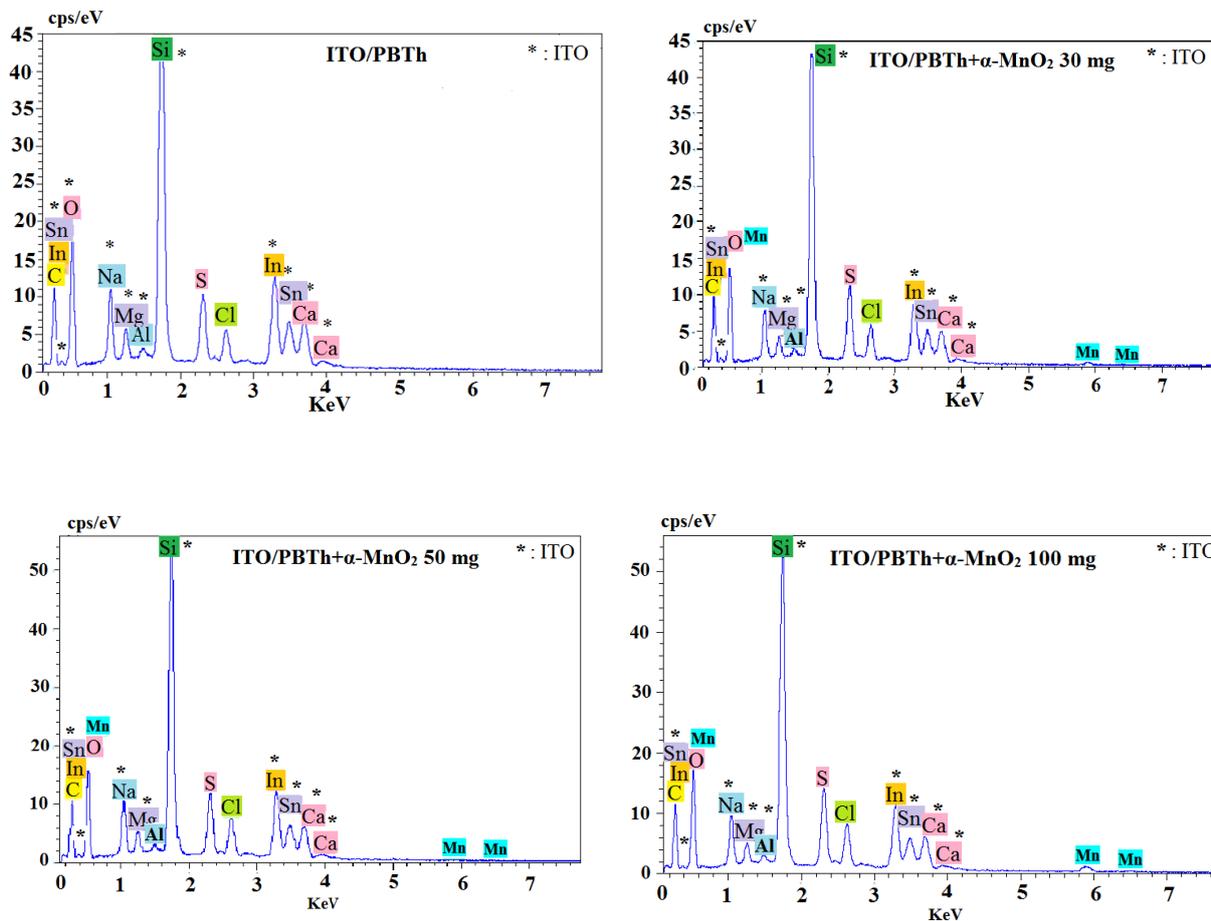


Figure III-18 : Analyse par EDX de : ITO / PBTh (1), ITO / PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (2), ITO / PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (3) et ITO / PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (4).

Tableau III-2 : Pourcentages massique et atomique des couches composites par EDX.

	ITO/PBTh		ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 30 mg		ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 50 mg		ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 100 mg	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
Sn	3,51	0,85	3,45	0,85	3,33	0,82	3,16	0,78
Ca	4,33	3,11	4,04	2,94	4,25	3,10	4,01	2,92
Cl	2,80	2,27	4,06	3,34	4,22	3,48	4,59	3,79
S	5,16	4,63	7,48	6,79	6,20	5,65	7,52	6,85
Si	24,36	24,96	22,81	23,66	24,03	25,03	22,32	23,22
Mg	1,72	2,03	1,54	1,85	1,71	2,06	1,51	1,82
Na	4,74	5,94	4,38	5,55	4,71	5,99	4,42	5,62
O	27,36	49,22	26,14	47,59	25,53	46,68	25,73	46,99
In	25,48	6,39	24,16	6,13	25,24	6,43	23,48	5,98
Al	0,55	0,59	0,53	0,57	0,59	0,64	0,55	0,60
Mn	0	0	1,40	0,74	0,17	0,09	2,69	1,43

L'analyse par EDX (figure III-19) des amas d'agrégats qui apparaissent dans les micrographies MEB des échantillons ITO/PBTh+ α -MnO₂ a confirmé qu'elles sont constituées par des particules du bioxyde de manganèse. Le pourcentage atomique de manganèse (Mn) a augmenté jusqu'à 21,12 % pour la plaque ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (tableau III-3).

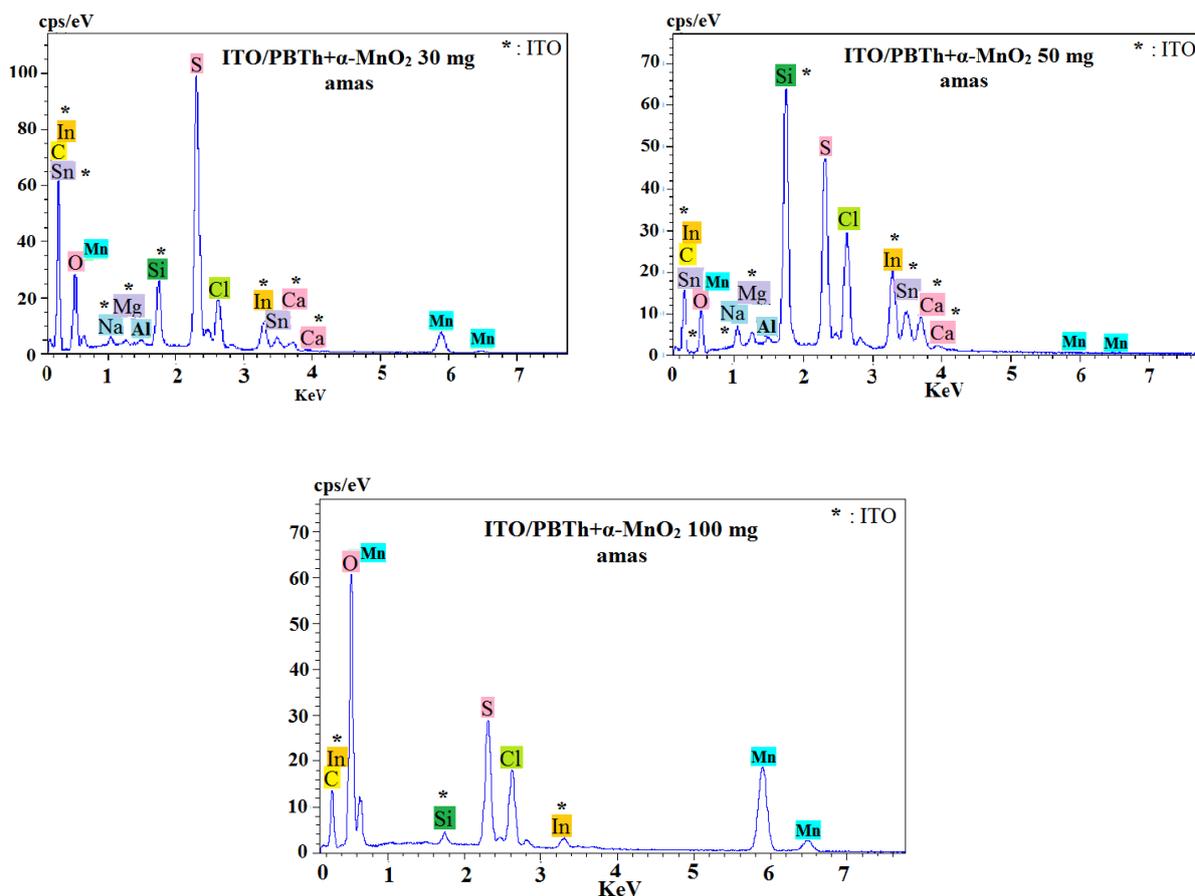


Figure III-19 : Analyse par EDX de : ITO / PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (1), ITO / PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (2) et ITO / PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (3).

Tableau III-3 : Pourcentages massiques et atomiques des amas par EDX.

	ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 30 mg amas		ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 50 mg amas		ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 100 mg amas	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
Cl	7,37	6,16	12,55	12,44	7,84	6,13
S	31,51	29,12	17,15	18,80	10,66	9,22
Si	5,58	5,89	16,92	21,18	0,72	0,71
O	23,84	44,16	13,54	29,75	35,78	62,04
In	13,73	3,54	29,39	9,00	3,17	0,77
Mn	13,64	7,36	0,23	0,15	41,83	21,12

III-2.5. Caractérisation par microscope à force atomique :

La morphologie de la surface des couches élaborées a été caractérisée aussi par la microscopie à force atomique (AFM) en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) (figure III-20). Ces examens ont été réalisés sur une surface égale à 1 cm². La rugosité (Root Mean Square) des couches composites est 92,652 nm pour l'ITO/PBTh et 351,106 nm pour l'ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg.

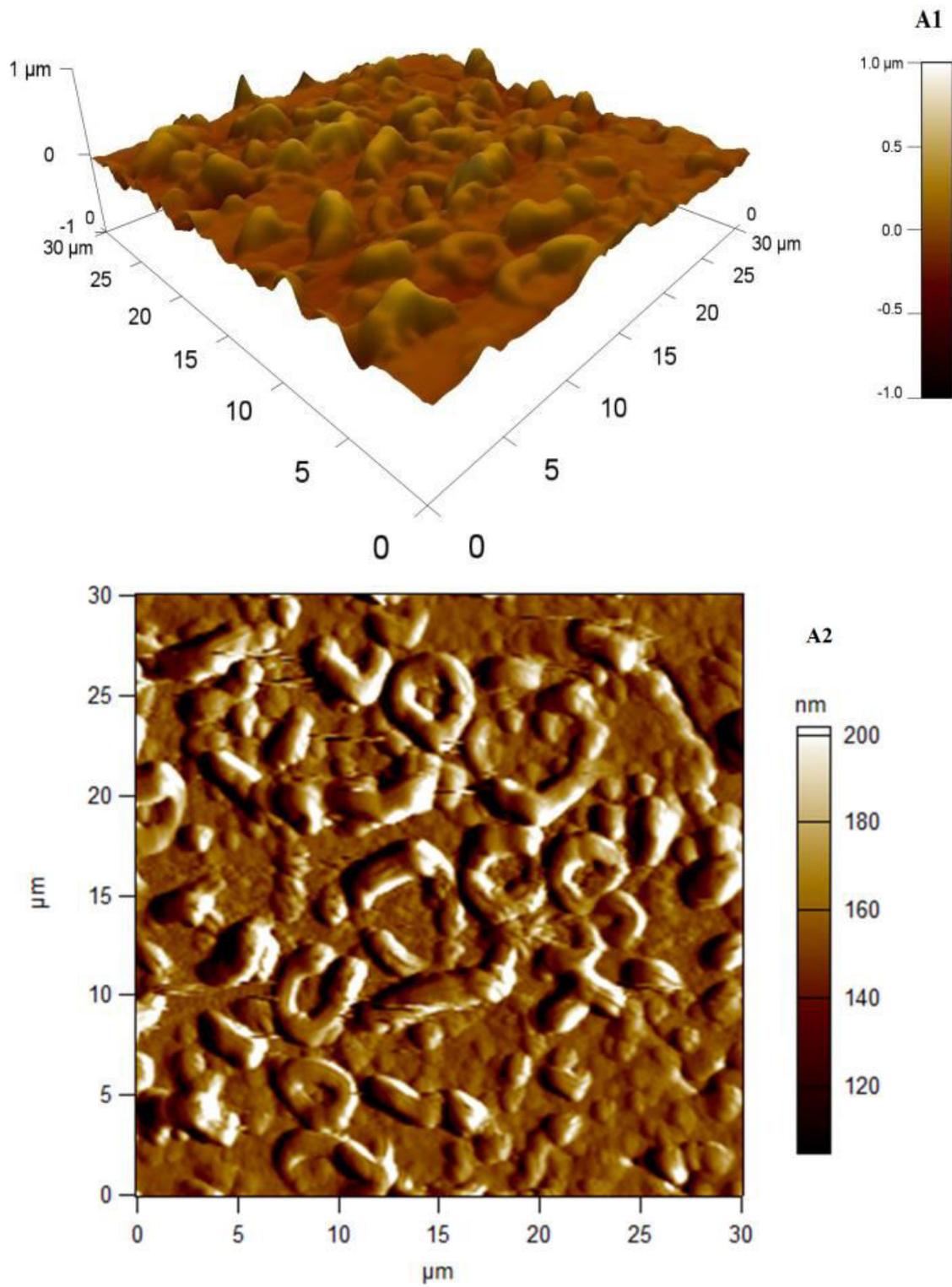


Figure III-20 : Images AFM des : ITO/PBTh 3D (A1), 2D (A2) et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg 3D (B1), 2D (B2).

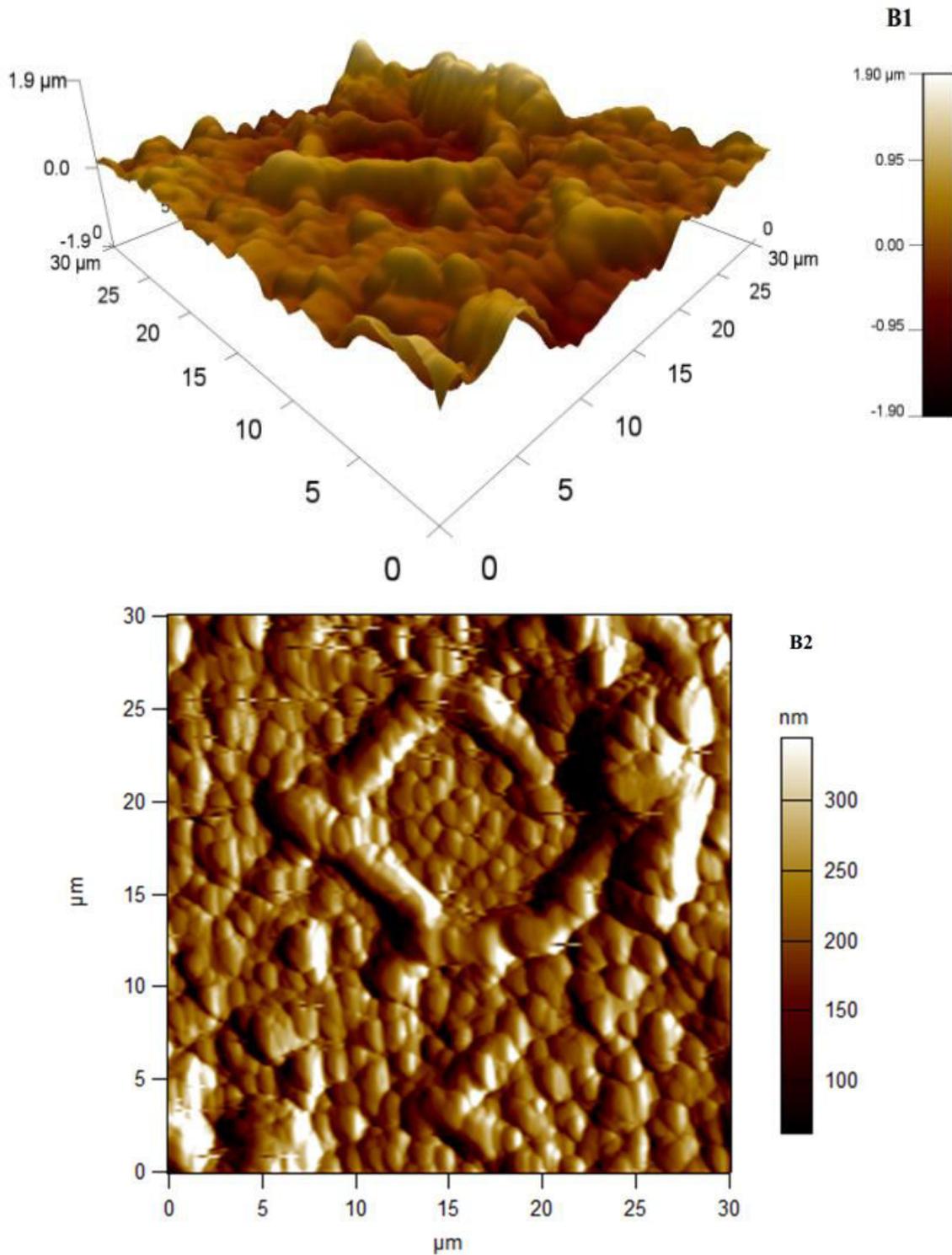


Figure III-20 (suite) : Images AFM des : ITO/PBTh 3D (A1), 2D (A2) et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg 3D (B1), 2D (B2).

L'augmentation significative de la rugosité (RMS) observée est imputée à la modification de l'état de surface de la couche ITO/PBTh+ α -MnO₂ par la présence des particules de l'oxyde. En effet les différentes images montrent une structure poreuse qui justifie l'augmentation de la rugosité (RMS) et de l'épaisseur du film la présence des grains de α -MnO₂. Cette tendance à l'augmentation de la

rugosité (RMS) de la surface peut être attribuée au remplissage des pores par l'incorporation des grains de $\alpha\text{-MnO}_2$ à l'intérieur du film, ce qui va former des couches de surface constituées par un mélange interpénétré, ces couches ainsi constituées peuvent être très favorable pour usage comme matériau dans les cellules solaires.

III-2.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Les spectres FTIR des couches d'ITO/PBTh (1), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 30 mg (2), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 mg (3) et ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 100 mg (4) sont illustrés dans la *figure III-21*. L'enregistrement des spectres a été effectué sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 600 et 4000 cm^{-1} . Le film d'ITO/PBTh montre des bandes mais avec des intensités plus faibles que celles des autres films composites. Nous remarquons surtout une augmentation des intensités des bandes de transmittance des couches composites contenant les particules $\alpha\text{-MnO}_2$ dans le film polymérique et qui augmentent avec l'accroissement de la quantité de l'oxyde. Nous observons également, une forte transmittance dans le domaine IR pour toutes les couches atteignant des valeurs supérieures à 94%.

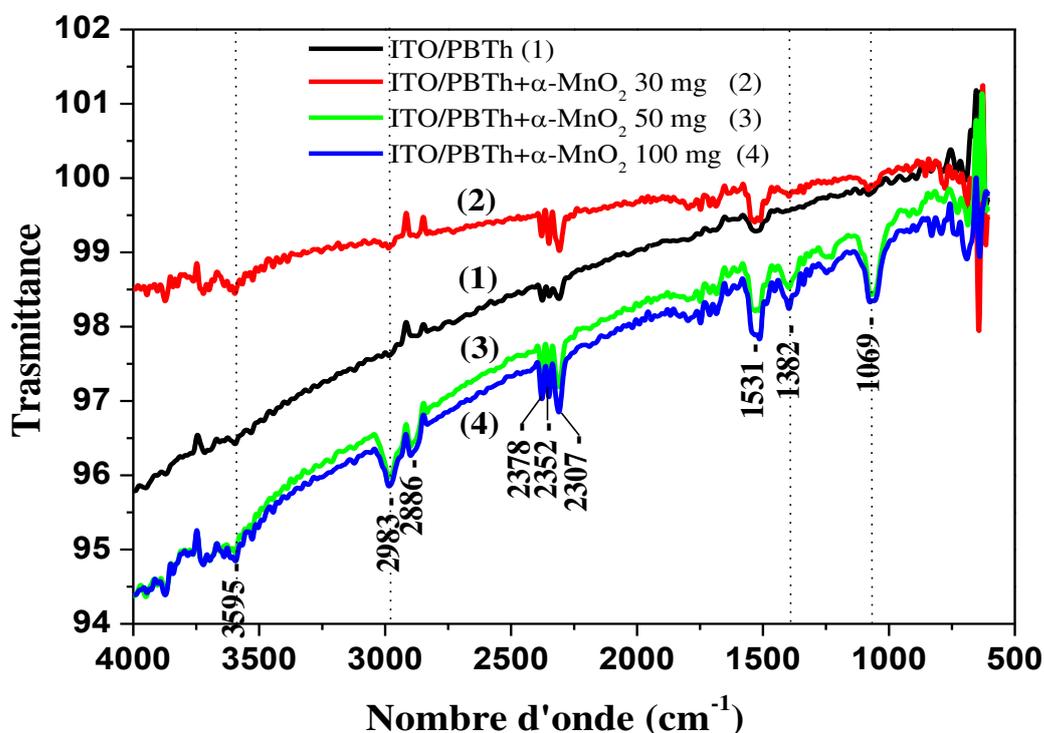


Figure III-21 : Spectres d'absorption infrarouge des films : ITO/PBTh (1), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 30 mg (2), ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 mg (3), et ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 100 mg (4)

Les principales bandes du film d'ITO/PBTh sont les suivantes : à 800 cm^{-1} une bande de vibration de déformation hors du plan de la liaison C-H, tandis que la bande à 1069 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison C-H dans le plan.

Les bandes de vibration d'élongation du cycle aromatique de thiophène sont observées entre 1382 et 1531 cm^{-1} . Les bandes d'absorption qui apparaissent dans la région 2300 - 2400 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ qui prouve la présence d'une polyconjugaison dans la chaîne de polymère. Les bandes à 2886 et 2983 cm^{-1} sont dues à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique des groupes C-H. La bande d'absorption observée à 620 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de la liaison Mn-O dans les groupements octaédriques de MnO_2 [18].

Enfin, la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H à 3590 cm^{-1} est observée seulement dans les couches composites à base d'ITO/PBTh+ α - MnO_2 . Cette caractéristique prouve l'incorporation des particules de α - MnO_2 hydraté contenant des molécules d'eau chimisorbées et physisorbées [32].

III-2.7. Caractérisation par UV-visible :

La *figure III-22* représente les spectres d'absorption UV-Vis des films composites des couches d'ITO/PBTh+ α - MnO_2 30 mg (1), ITO/PBTh+ α - MnO_2 50 mg (2), ITO/PBTh+ α - MnO_2 100 mg(3) et ITO/PBTh (4), enregistrés dans un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 1100 nm. Le spectre d'ITO/PBTh montre deux bandes d'absorption, l'une principale située à 462 nm attribuée à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ de la chaîne de polymère comme cela est observée par [33, 34]. L'autre bande est observée à 764 nm peut correspondre à l'état oxydé du polymère [35, 36].

La bande du film composite ITO/PBTh+ α - MnO_2 a décalé vers les faibles longueurs d'ondes aux alentours de 409 nm, l'autre bande a complètement disparue traduisant le changement physicochimique de la structure du film de polymère formé sur l'ITO résultant de l'incorporation des particules de α - MnO_2 . Nous observons aussi une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption avec la quantité des grains de α - MnO_2 incorporés dans le film composite. L'augmentation de l'intensité d'absorption est due à l'effet hyperchrome, la présence des grains d'oxyde dans le film du polymère interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A), qui est un phénomène d'une transition de transfert de charge, lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur le bioxyde de manganèse vers une orbitale vacante de l'accepteur le polybithiophène, d'un niveau d'énergie proche.

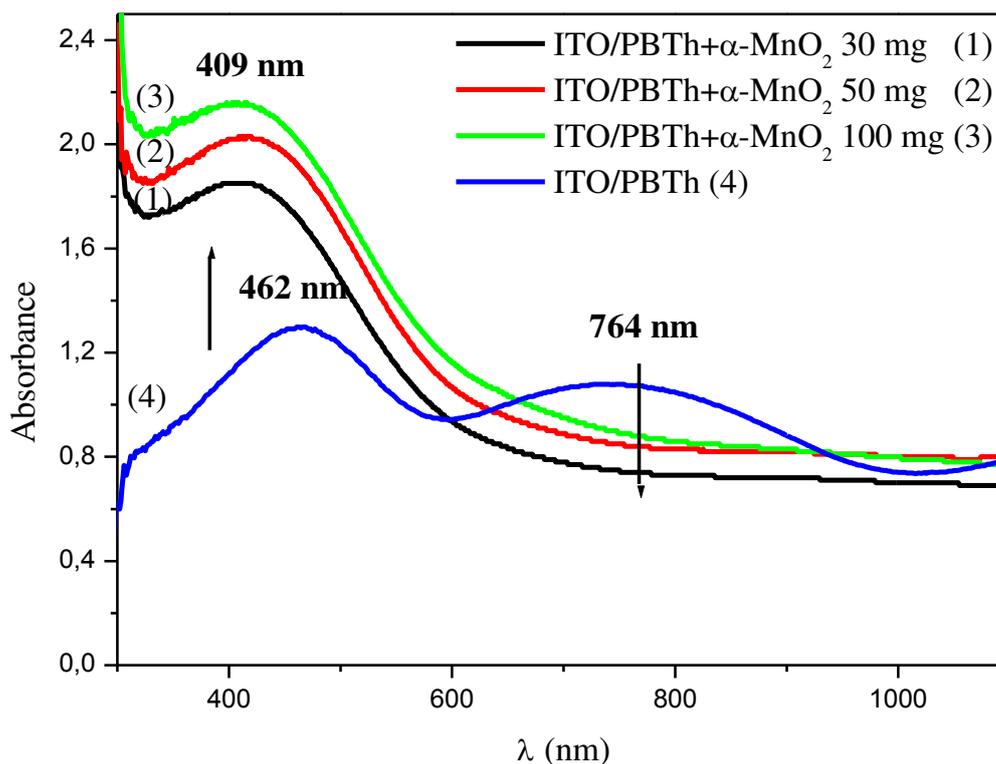


Figure III-22 : Spectres d'absorption UV-visible des : ITO/PBTh (1), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg (2), ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg (3), et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg (4)

Les spectres d'absorptions UV-visible permettent aussi d'estimer graphiquement le gap optique (E_g optique) des films composites à partir du la longueur d'onde du seuil de la bande d'absorption, selon la relation suivante [37] :

$$E_g \text{ optique} = 1240/\lambda_{\text{seuil}}$$

Le gap optique obtenu est 2,15 eV pour ITO/PBTh, 1,95, 1,93 et 1,88 eV pour les couches composites ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg, ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg, et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg respectivement, Ce résultat confirme que l'ajout des particules de α -MnO₂ au polymère fait diminuer le gap optique, ce qui facilite la transition de l'électron entre les deux bandes.

Les niveaux des énergies des bandes de valence (HOMO) (Highest Occupied Molecular Orbital) et de conduction (LUMO) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ont été calculés à partir des courbes de voltampérométrie cycliques (*figure III-23*), en traçant les tangentes et en déterminant les valeurs de potentiels E_{seuil} à leurs intersections.

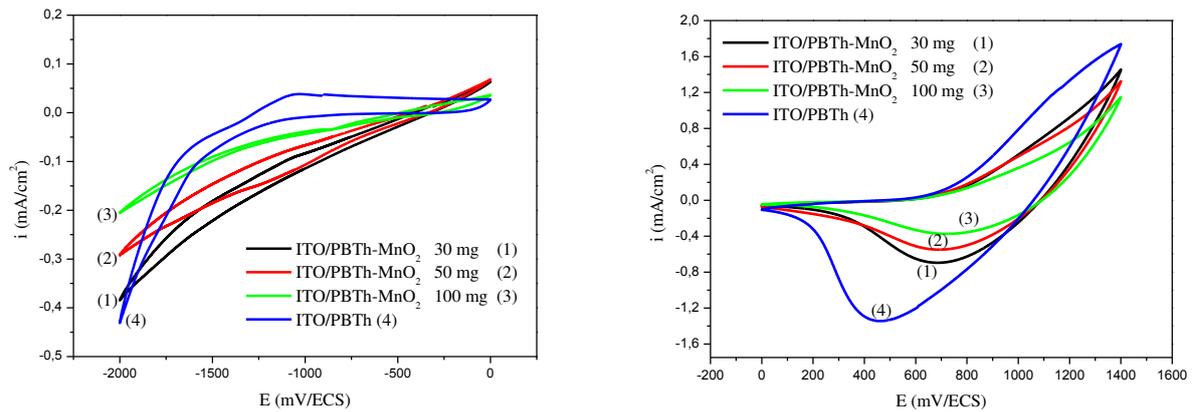


Figure III-23 : Voltampérogrammes cycliques pour les calculs de l’HOMO et LUMO.

L’énergie de la bande de valence est liée au potentiel d’oxydation ($E_{Oxseuil}$) et l’énergie de la bande de conduction est liée avec le potentiel de réduction ($E_{Redseuil}$), le gap électrochimique (E_g électrochimique) représente la différence entre les deux niveaux d’énergie des bandes HOMO et LUMO selon les relations [37]:

$$HOMO = - [(E_{Oxseuil}) + E_{ref} + 4,4] \text{ eV},$$

$$LUMO = - [(E_{Redseuil}) + E_{ref} + 4,4] \text{ eV},$$

$$E_g \text{ électrochimique} = LUMO - HOMO.$$

Les valeurs des énergies des bandes et le gap électrochimique (E_g électrochimique) sont représentées dans la *figure III-24* sous forme d’un diagramme d’énergie.

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs ou isolants par la largeur de leur gap. En effet, un semi-conducteur possède un gap inférieur à 3 eV qui permet un saut de la bande de valence à la bande de conduction. Nous observons que le film ITO/PBTh possède un gap électrochimique de 2,23 eV, et les couches composites ITO/PBTh+ α -MnO₂ possèdent un gap de 2,04 ; 1,97 et 1,84 eV ce qui leur confère la propriété de semiconducteurs.

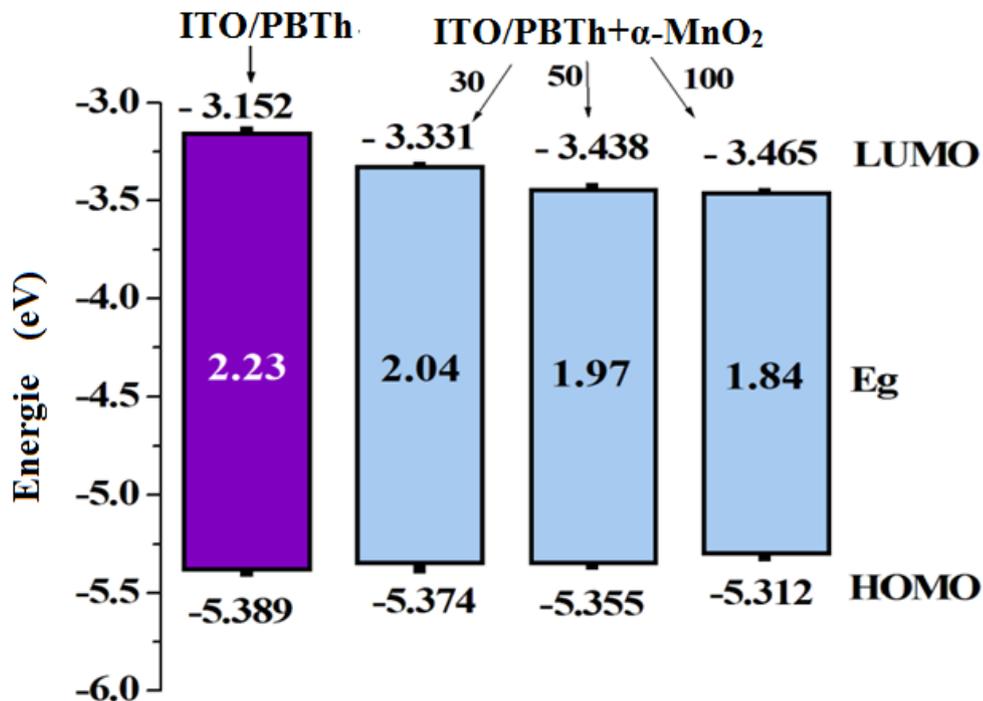


Figure III-24 : Diagrammes des niveaux d'énergie des dépôts composites ITO/PBTh, ITO/PBTh+ α -MnO₂ 30 mg, ITO/PBTh+ α -MnO₂ 50 mg, et ITO/PBTh+ α -MnO₂ 100 mg.

La diminution du gap électrochimique est attribuée à la présence des grains d'oxyde de type n dans le film du polymère de type p, ce qui facilite la transition des électrons entre les deux bandes. Nous observons aussi que les valeurs des gaps électrochimiques sont très proches des valeurs des gaps optiques, les résultats obtenus par les deux méthodes sont représentées dans le tableau III-4 suivant :

Tableau III-4 : Paramètres optique et électrochimique des différents dépôts composites.

Film	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g électrochimique (eV)	E _g optique (eV)
ITO / PBTh	- 5,389	-3,152	2,23	2,15
ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 30 mg	-5,374	-3,331	2,04	1,95
ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 50 mg	-5,355	-3,438	1,97	1,93
ITO/PBTh+ α -MnO ₂ 100 mg	-5,312	-3,465	1,84	1,88

III-2.8. Etude photoélectrochimique :

Comme nos composites sont prédestinés pour un usage éventuel dans les cellules photovoltaïques organiques nous avons testé leur caractéristiques photoélectrochimiques. En effet, ces films composites doivent être dotés de la capacité de générer des photocourants lorsqu'ils sont exposés à la lumière au même titre que les oxydes semi-conducteurs tels que le TiO_2 ou le ZnO . En *figure III-25* sont affichés les réponses des tests photoélectrochimiques des dépôts composites ITO/PBTh+ α - MnO_2 30 mg (1), ITO/PBTh+ α - MnO_2 50 mg (2), et ITO/PBTh+ α - MnO_2 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) effectués dans un électrolyte de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) sous un potentiel imposé de 1,1 V/ECS. L'illumination de nos dépôts a été réalisée à l'aide d'une lampe de tungstène d'intensité de 100 mW cm^{-2} qui a été mesuré à l'aide d'un luxmètre (Testo 540).

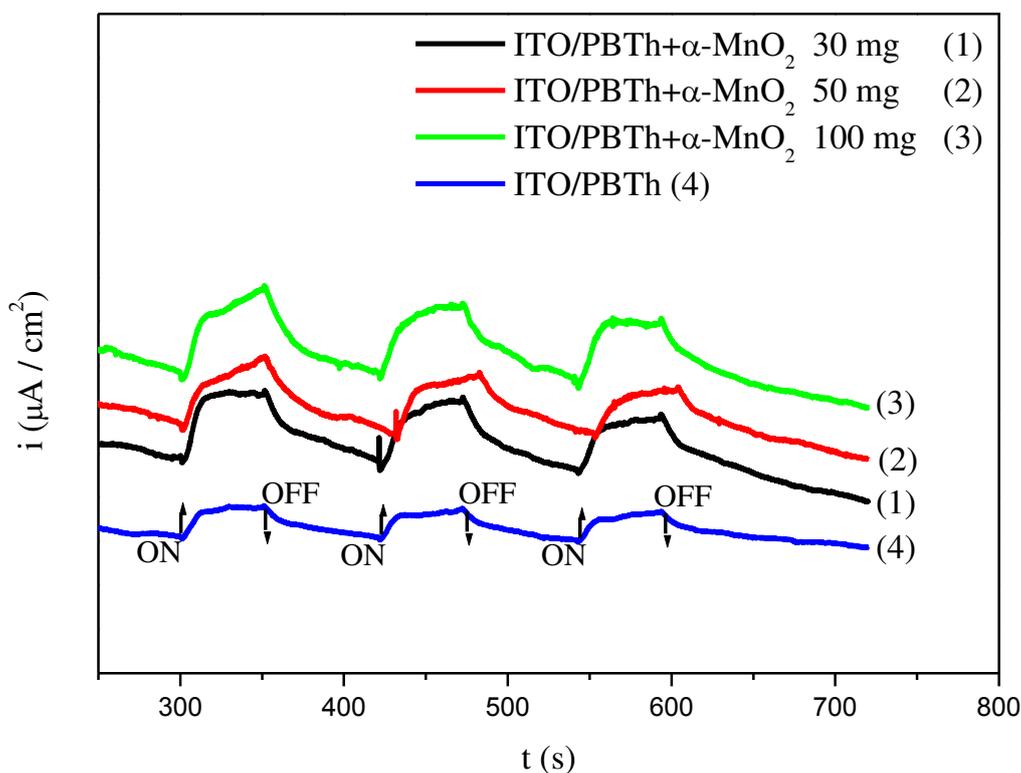


Figure III-25 : Réponses photoélectrochimiques des dépôts composites de : ITO/PBTh+ α - MnO_2 30 mg (1), ITO/PBTh+ α - MnO_2 50 mg (2), ITO/PBTh+ α - MnO_2 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M).

On observe à chaque illumination une génération de densité de courant, qui revient à son amplitude initiale à chaque fois que la cellule est remise sous obscurité.

On remarque que les intensités des photocourants des films composites à base de polymères modifiés par le bioxyde de manganèse sont supérieures à celles du polymère seul avec un rapport supérieur à trois fois. Une valeur de $5,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le film ITO / PBTh avec une augmentation jusqu'à 16, 16,6 et $20,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les couches composites ITO/PBTh+ $\alpha\text{-MnO}_2$ 30, 50 et 100 mg respectivement. Il est évident que l'incorporation des particules de $\alpha\text{-MnO}_2$ a permis d'augmenter le photocourant, grâce à l'établissement de l'hétérojonction PN entre les deux matériaux et l'accroissement de l'activité photoélectrochimique. L'incorporation du bioxyde de manganèse dans le film de polymère ayant induit la diminution du gap optique ceci a eu pour conséquence un effet sur l'intensité du photocourant.

On a donc pu voir que l'incorporation de la variété $\alpha\text{-MnO}_2$ lors de la formation du polymère a conduit à un matériau composite doté de bonnes propriétés optique et photoélectrochimique, lui permettant d'être utilisé dans les cellules photovoltaïques hybrides.

III-3.1. Préparation des couches composites ITO/PBTh+ γ -MnO₂ :

D'une manière analogue nous avons procédé à l'élaboration des couches composites ITO/PBTh+ γ -MnO₂ et effectué leurs diverses caractérisations. La *figure III-26* est relative à l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (30 cycles), obtenus dans une solution de CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) / BTh (0,01 M) contenant des particules de γ -MnO₂ à différentes masses (30 mg (b), 50 mg (c) et 100 mg (d)), l'électrode de travail est une électrode d'ITO (surface 1 cm²), les courbes voltampérométriques sont enregistrées sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage 100 mV/s, l'incorporation des grains de γ -MnO₂ est assurée par une légère agitation de l'électrolyte durant l'électrodéposition du polybithiophène sur ITO.

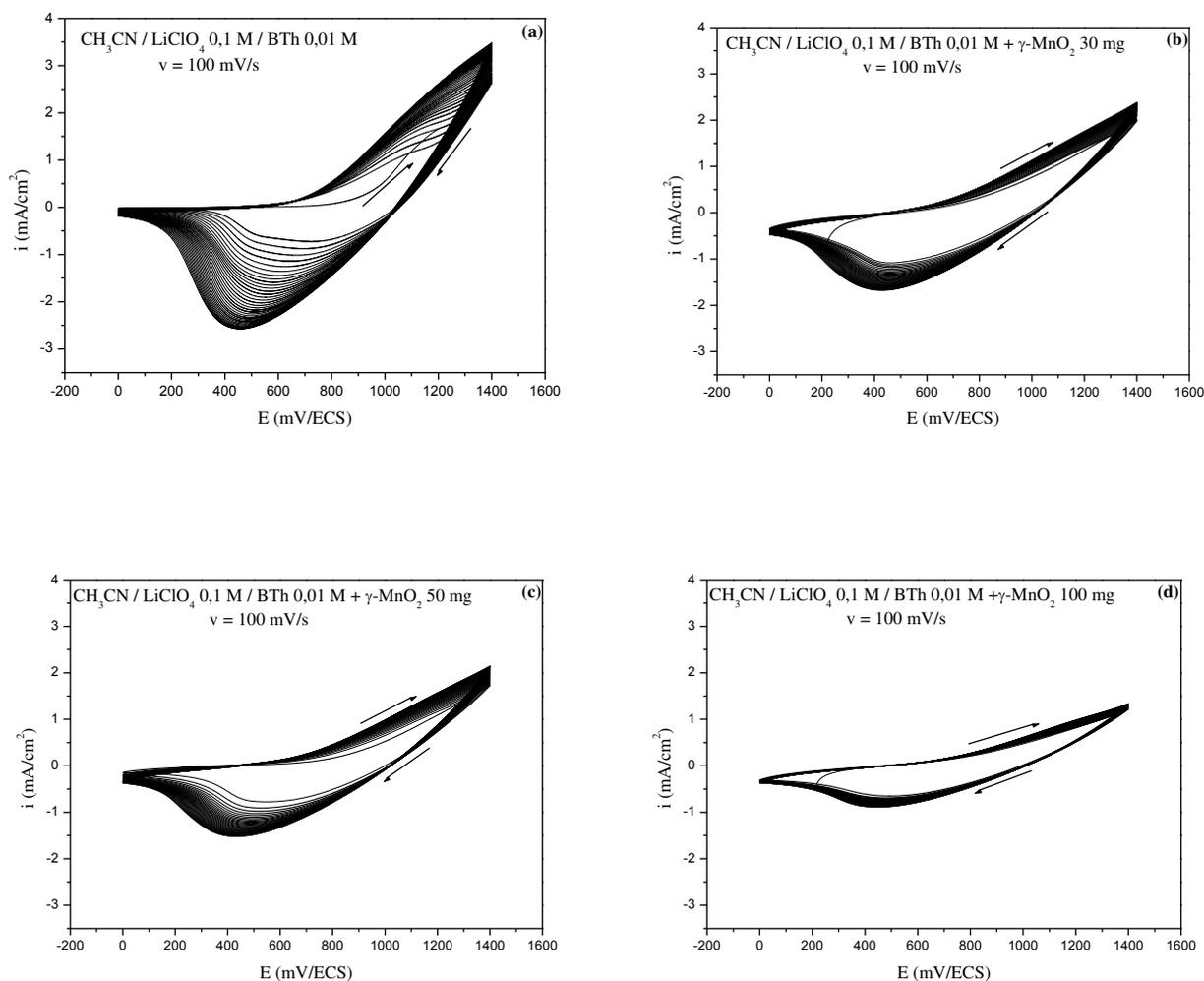


Figure III-26 : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) / BTh (0,01 M) en absence des grains de γ -MnO₂ (a) et en présence des grains de γ -MnO₂ à différentes masses 30 mg (b), 50 mg (c) et 100 mg (d).

Les courbes de voltampérométrie cyclique (a, b, c et d) ont montré lors du balayage des potentiels positifs un pic anodique peu marqué à 1150 mV/ECS qui disparaît après le premier cycle, se pic est attribué à l'oxydation du monomère [38]. Au retour, on constate un large pic cathodique situé vers 618 mV/ECS, qui se déplace vers des faibles valeurs avec le cyclage, correspondant à la réduction du film de polybithiophène déposé sur l'électrode de travail.

Là également le déplacement des potentiels cathodiques vers les valeurs négatives durant le cyclage, est synonyme de la modification de la surface d'électrode de travail.

Au cours du cyclage, nous avons observé une augmentation du courant anodique et cathodique ce qui confirme l'électrodéposition d'un polymère organique conducteur modifié. Cette électropolymérisation est accompagnée par une insertion et désinsertion des ClO_4^- dans la matrice du film durant le dopage et le dédopage [27] comme nous l'avons déjà cité. La diminution du courant des films composites à base d'ITO/PBTh+ γ - MnO_2 par rapport à la couche de polymère ITO/PBTh montre l'incorporation des grains d'oxyde de manganèse dans la matrice de polymère. Les intensités des courants anodique et cathodique ont diminué avec l'accroissement de la quantité des grains de γ - MnO_2 dans l'électrolyte, ceci confirme que la quantité des grains de bioxyde de manganèse incorporé dans le film augmente avec l'augmentation de la quantité de bioxyde de manganèse dans l'électrolyte.

Cependant, on constate qu'aucun pic d'oxydation ou de réduction caractéristique de γ - MnO_2 n'apparaît dans ce domaine de balayage, ce qui confirme qu'il est inactif électrochimiquement, et qu'il est donc stable. On rappelle à cet effet, que la non solubilité et la non électroactivité électrochimique de γ - MnO_2 dans le domaine positif a été souhaité pour éviter l'oxydation ou la réduction de ce dernier lors de son utilisation comme matériau composite dans les cellules solaires.

III-3.2. Analyse des films composites par voltampérométrie cyclique :

Les voltampérogrammes cycliques de caractérisation des films ITO/PBTh et ITO/PBTh+ γ - MnO_2 (30, 50 et 100 mg) sont représentés sur la *figure III-27*, une analyse de ces films a été effectuée dans un milieu exempt de monomère CH_3CN / LiClO_4 (0,1 M), et enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

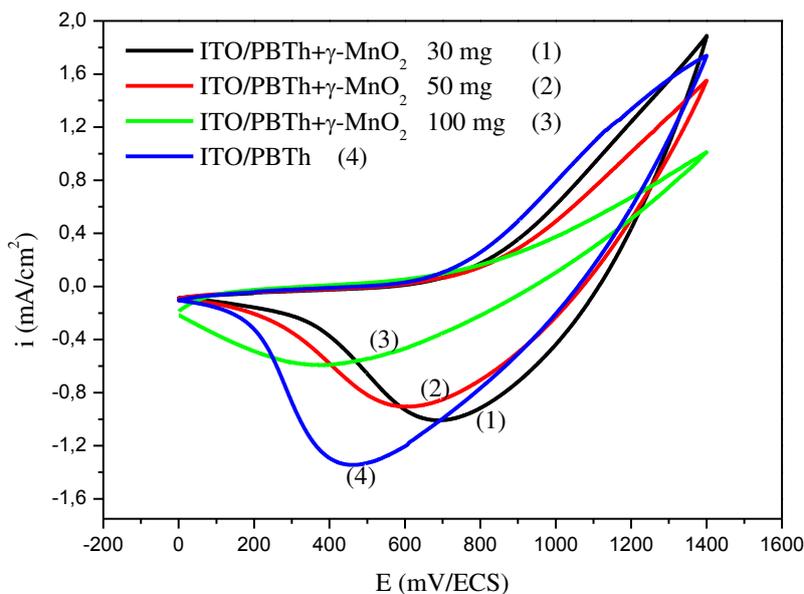


Figure III-27 : Analyse des films composites ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) dans une solution de CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

On observe que les intensités des courants anodiques et cathodiques des films composites à base ITO/PBTh+ γ -MnO₂ sont inférieures à celle du film ITO/PBTh ce qui confirme l'insertion des grains d'oxyde dans le film polymérique, la diminution des courants anodiques et cathodiques est expliqué par une diminution des conductivités électriques des différentes couches contenant l'oxyde. On observe aussi que les films de ITO/PBTh+ γ -MnO₂ et ITO/PBTh sont très stables électrochimiquement, ceci est justifié par l'absence de toute changement d'allure des voltampérogrammes même après plusieurs cycles. Cette diminution des courants anodiques et cathodiques est accompagnée aussi par un déplacement de potentiel cathodique, résultant probablement de la modification du film de polybithiophène par la présence des grains de γ -MnO₂ dans l'interface de l'électrode de travail.

Pour comparer l'effet de la variété γ -MnO₂ des mesures de conductivité électrique des films ont été réalisées par la même technique (quatre pointes), les résultats obtenus indiquent là aussi que la conductivité électrique du film de polymère modifié par le bioxyde de manganèse est inférieure à celle de la conductivité électrique de polybithiophène pur. Les valeurs des conductivités électriques des couches composites ITO/PBTh et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ (30, 50 et 100 mg) sont indiquées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Valeurs des conductivités électriques :

Paramètres	ITO/PBTh	ITO/PBTh+ γ - MnO ₂ 30 mg	ITO/PBTh+ γ - MnO ₂ 50 mg	ITO/PBTh+ γ - MnO ₂ 100 mg
Conductivité électrique (S/cm)	195,35	92,592	85,47	88,495

En général la diminution de la conductivité est attribuée à l'incorporation des grains de γ -MnO₂ dans la matrice du film de polybithiophène, ce qui pourrait augmenter la porosité du matériau.

III-3.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique :

La caractérisation de ces films composites par SIE a été effectuée de la même manière et dans les mêmes conditions opératoires au potentiel d'abandon et dans la gamme de fréquence: 100 KHz - 100 mHz. La *figure III-28* représente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist Z des couches composites ITO/PBTh+ γ -MnO₂ (30, 50 et 100 mg) et ITO/PBTh.

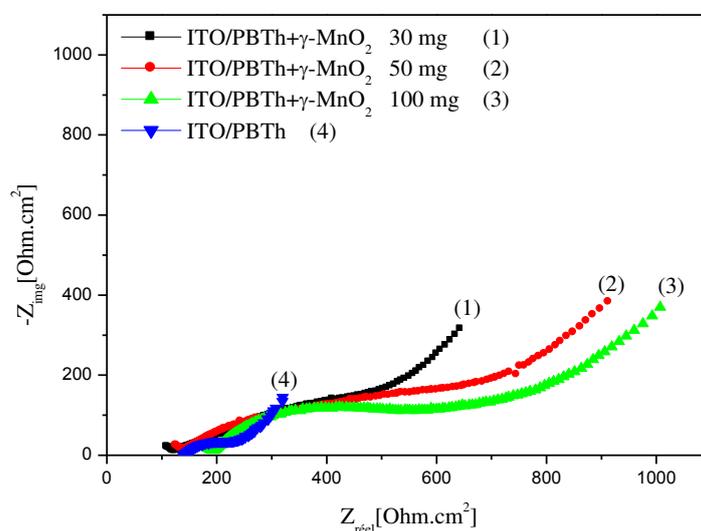


Figure III-28 : Diagrammes de Nyquist correspondants aux films de: ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) immergés dans une solution de CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) et enregistrés au potentiel d'abandon.

On peut voir que tous les diagrammes d'impédances se composent d'un demi-cercle aplati aux hautes fréquences suivi d'une droite aux basses fréquences caractéristiques respectivement d'un

processus de transfert de charge permettant le dopage du polymère et de diffusion des ions ClO_4^- provenant de l'électrolyte support, et assurant l'électroneutralité du film. On constate là aussi que l'incorporation des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ dans le film du polybithiophène a augmenté la résistance de transfert de charge de manière significative, montrant que le film composite ITO/PBTh+ $\gamma\text{-MnO}_2$ devient de moins en moins conducteur et de plus en plus capacitif que le film ITO/PBTh.

Nous observons que l'incorporation des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ dans le film de polybithiophène a conduit à l'augmentation de la taille du diagramme d'impédance sous forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie caractérisant la formation d'une couche de film sur l'électrode de travail ITO. Nous constatons un déphasage par rapport à l'axe des réelles qui pourra être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. Par ailleurs nous avons mentionné que c'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (1), que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [39].

$$Z_{\text{CPE}} = (j\omega)^{-m}/C \quad (1)$$

Z_{CPE} : Élément à phase constante;

C: Capacité;

j: Nombre complexe;

ω : Pulsation;

m: Déphasage.

Le CPE devient équivalent à la capacité quand le coefficient de déphasage est égal à 1.

À l'aide d'un logiciel d'approche électrochimique (ZView) les courbes d'impédance ont été simulées avec la proposition d'un circuit équivalent constitué par un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_2) et une impédance de Warburg (W), ce circuit est précédé par une résistance électrolytique (R_1) (figure III-29).

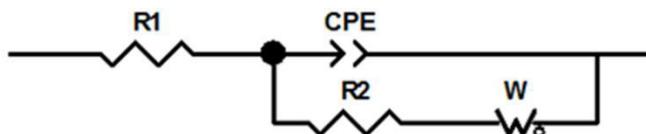


Figure III-29 : Circuit équivalent

Les diagrammes d'impédance expérimentaux (—○—) et simulés (—) des films ITO/PBTh (1) ITO/PBTh+ $\gamma\text{-MnO}_2$ 30 mg (2), ITO/PBTh+ $\gamma\text{-MnO}_2$ 50 mg (3) et ITO/PBTh+ $\gamma\text{-MnO}_2$ 100 mg (4) sont représentés dans la figure III-30. Ils affichent tous une allure similaire.

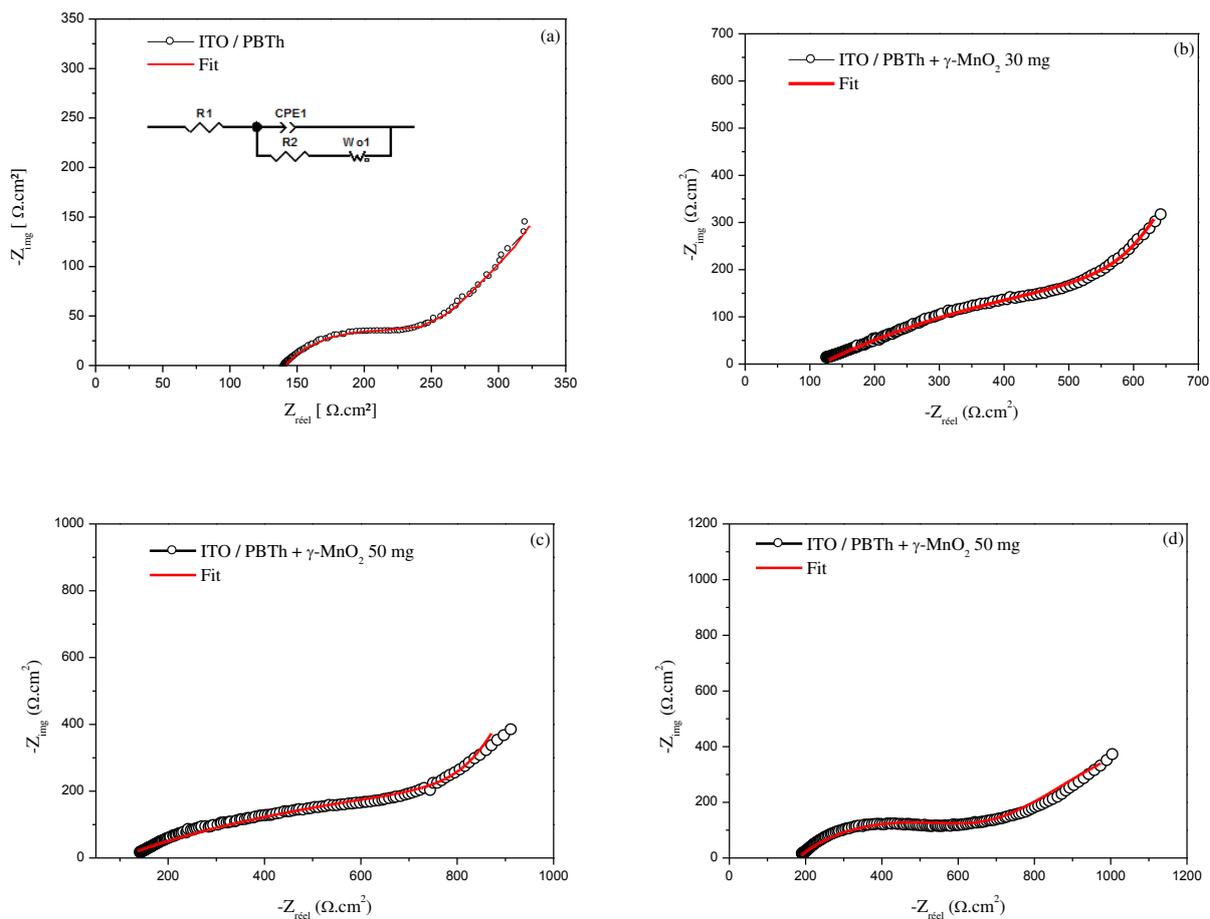


Figure III-30 : Diagrammes de Nyquist expérimentaux et simulés correspondants aux : ITO/PBTh (a), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (b), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (c) et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (d).

Les paramètres électriques extraits de l’analyse des courbes de spectroscopie d’impédance sont regroupés dans le tableau III-6 suivant :

Tableau III-6 : Paramètres électriques du circuit équivalent

Paramètre	ITO/PBTh	ITO/PBTh+ γ -MnO ₂ 30 mg	ITO/PBTh+ γ -MnO ₂ 50 mg	ITO/PBTh+ γ -MnO ₂ 100 mg
R ₁ (Ω.cm ²)	140,1	114,9	97,51	177,2
CPE (F/cm ²)	0,6395 10 ⁻³	1,052 10 ⁻³	0,627 10 ⁻³	99,6 10 ⁻⁶
R ₂ (Ω.cm ²)	118	1098	1472	510,8
m	0,61	0,37	0,319	0,55

On remarque que la capacité de l’élément à phase constante des films composites PBTh+ γ -MnO₂ a diminué avec l’augmentation de la masse du bioxyde de manganèse. La résistance de transfert

de charge passe de la valeur de $118 \Omega \cdot \text{cm}^2$ jusqu'à 1098; 1472; puis $510,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en augmentant la quantité de bioxyde de manganèse dans la couche polymérique de 30 mg ; 50 mg puis 100 mg respectueusement. Cette augmentation est directement proportionnelle à la diminution de la conductivité des films composites, ce qui rejoint le même résultat obtenu avec l'incorporation de la variété $\alpha\text{-MnO}_2$ sur la conductivité électrique du polymère.

Mentionnons encore que l'exposant de la CPE symbolisé par « m » ou α , signifie le coefficient de déphasage ou le coefficient de dispersion, sa valeur étant comprise entre 0 et 1, ce paramètre est lié à la porosité et la rugosité du matériau d'électrode [31]. Si « m » est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité dans le circuit équivalent. Dans notre cas l'incorporation des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ dans le film du polymère a fait diminuer la valeur l'exposant de 0,61 pour le film ITO/PBTh jusqu'à 0,37 ; 0,319 et 0,55 pour les films ITO/PBTh+ $\gamma\text{-MnO}_2$, cette diminution est due à l'augmentation de la porosité et la rugosité du film de polybithiophène. Une analyse de la rugosité des échantillons par la technique de microscopie à force atomique (AFM) est indispensable pour confirmer ces résultats. En général, les changements significatifs dans les paramètres d'impédance obtenus confirment la présence des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ dans le film de polybithiophène sur ITO.

III-3.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage :

Pour visualiser l'aspect morphologique de nos différentes couches composites préparées à base de $\gamma\text{-MnO}_2$ nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage pareillement.

Des images MEB de la surface des couches d'ITO/PBTh (1a, 1b) et ITO/PBTh+ $\gamma\text{-MnO}_2$ 100 mg (2a, 2b) sont représentées dans la figure III-31.

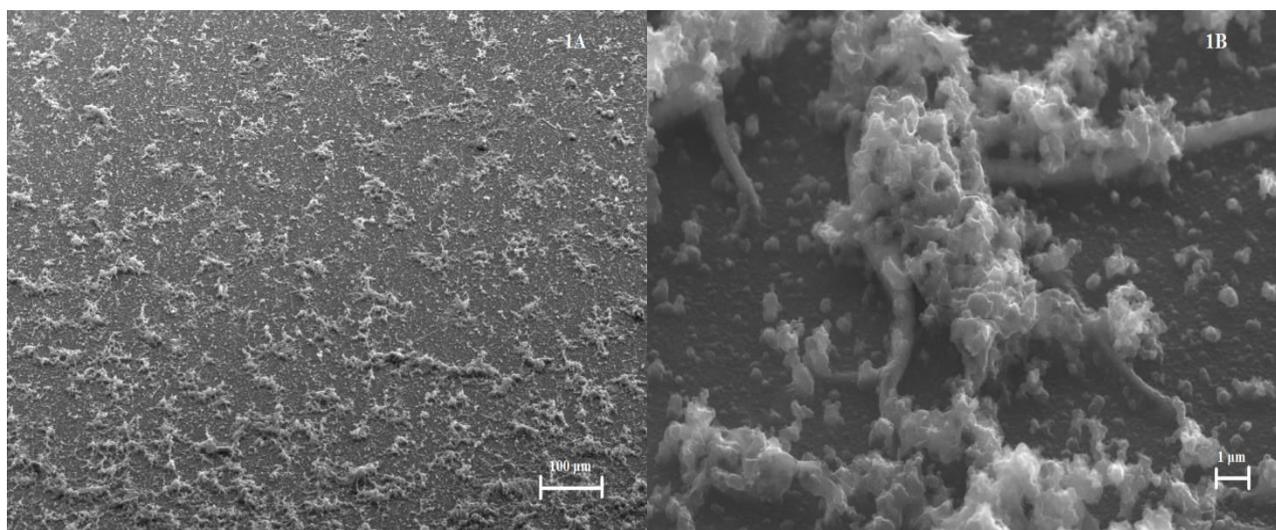


Figure III-31 : Images MEB des couches d'ITO/PBTh (1a, 1b) et ITO/PBTh+ $\gamma\text{-MnO}_2$ 100 mg (2a, 2b).

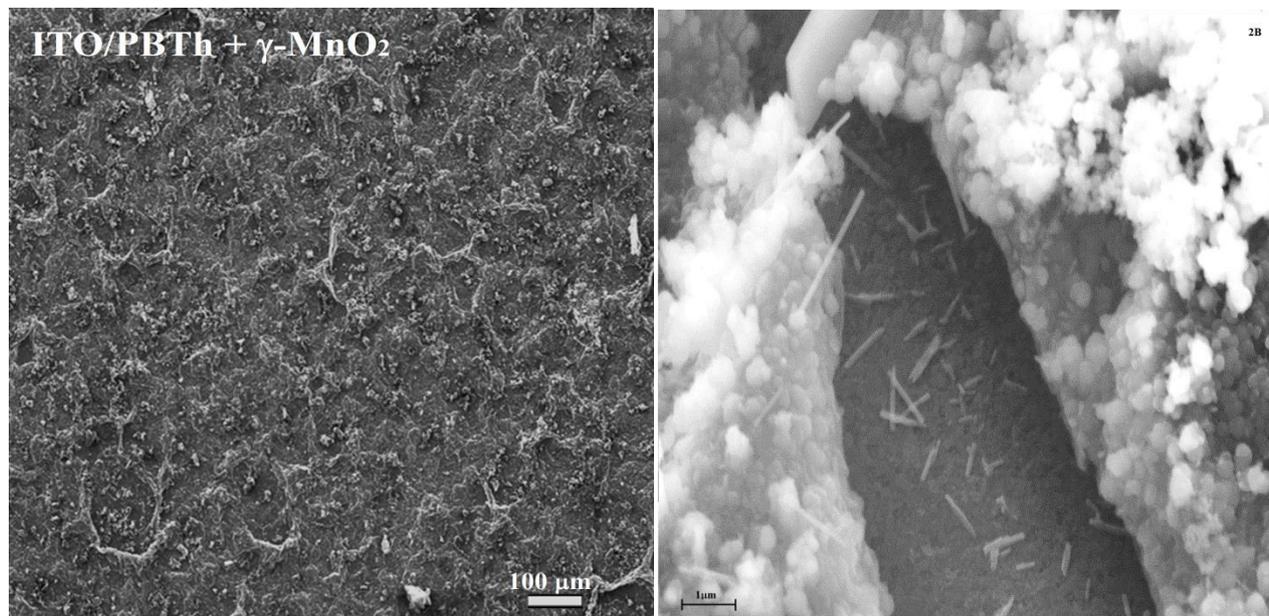


Figure III-31 (suite) : Images MEB des couches d'ITO/PBTh (1a, 1b) et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (2a, 2b).

Les micrographies des couches composites à base d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ montrent que l'oxyde de manganèse synthétisé a été incorporé dans le polymère organique conducteur (PBTh), ce qui a modifié par conséquent la morphologie du film de manière significative. Le γ -MnO₂ se présente sous forme de nanotiges (nanorods) qui sont répartis d'une manière hétérogène au sein du film. Les images des couches composites d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ montrent que les agrégats sur la surface sont plus nombreux et plus larges que celle dans la couche d'ITO/PBTh, cette dernière devient plus rugueuse et plus dense. Une analyse par AFM sera souhaitée pour confirmer ces résultats. Ainsi, il n'est pas exclu que la présence des nanorods de γ -MnO₂ est à l'origine de la diminution de la conductivité électrique des films à base d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂, puisque le γ -MnO₂ possède une conductivité électrique très faible devant celle du polybithiophène.

III-3.5. Caractérisation par microscope à force atomique :

Les topologies de la surface des couches composites d'ITO/PBTh et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ ont été réalisées en utilisant la technique de microscopie à force atomique (AFM), la *figure III-32* montre les images de la topologie de ces films.

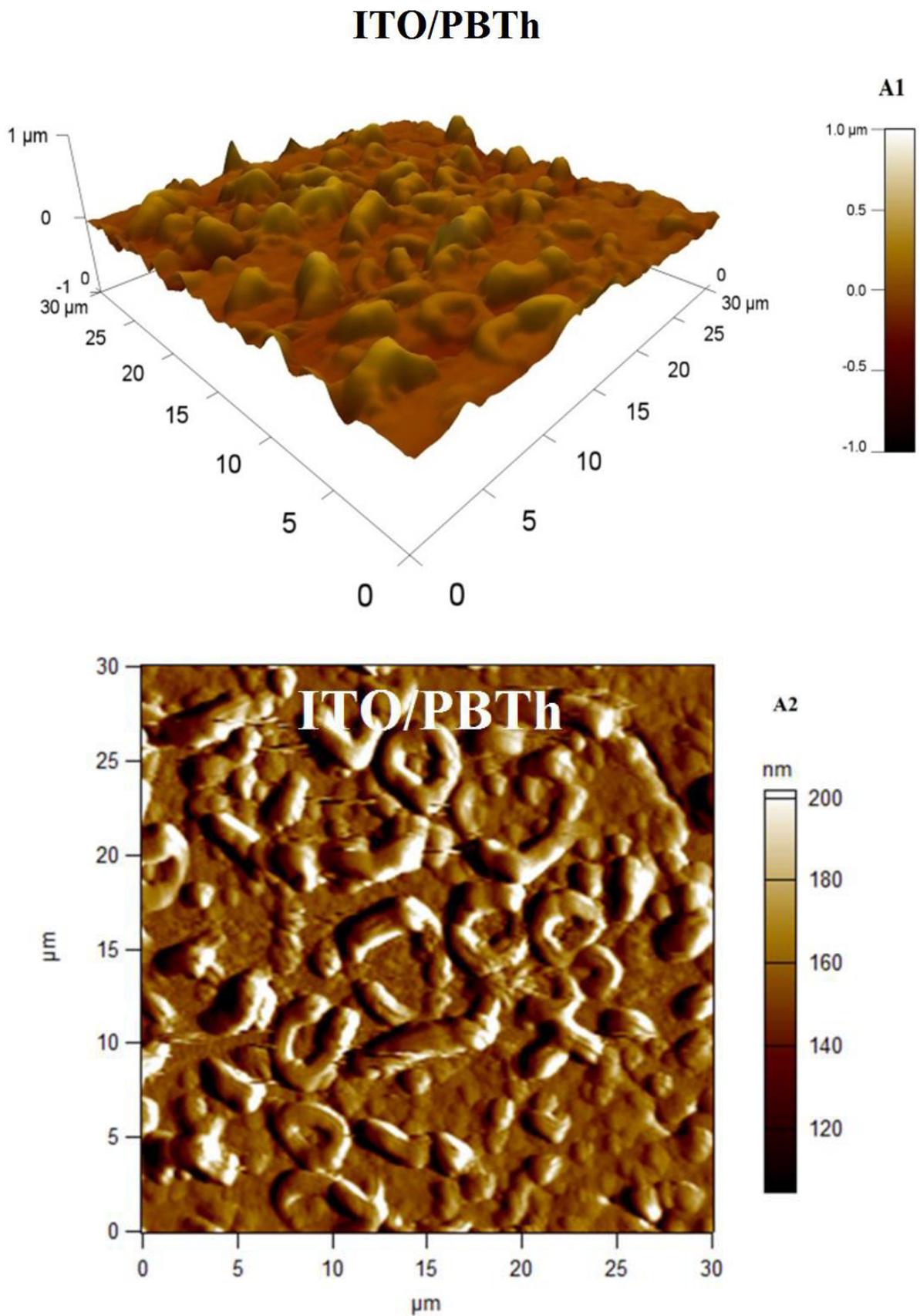


Figure III-32 : Images AFM (2D et 3D) des couches d'ITO/PBTh et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg.

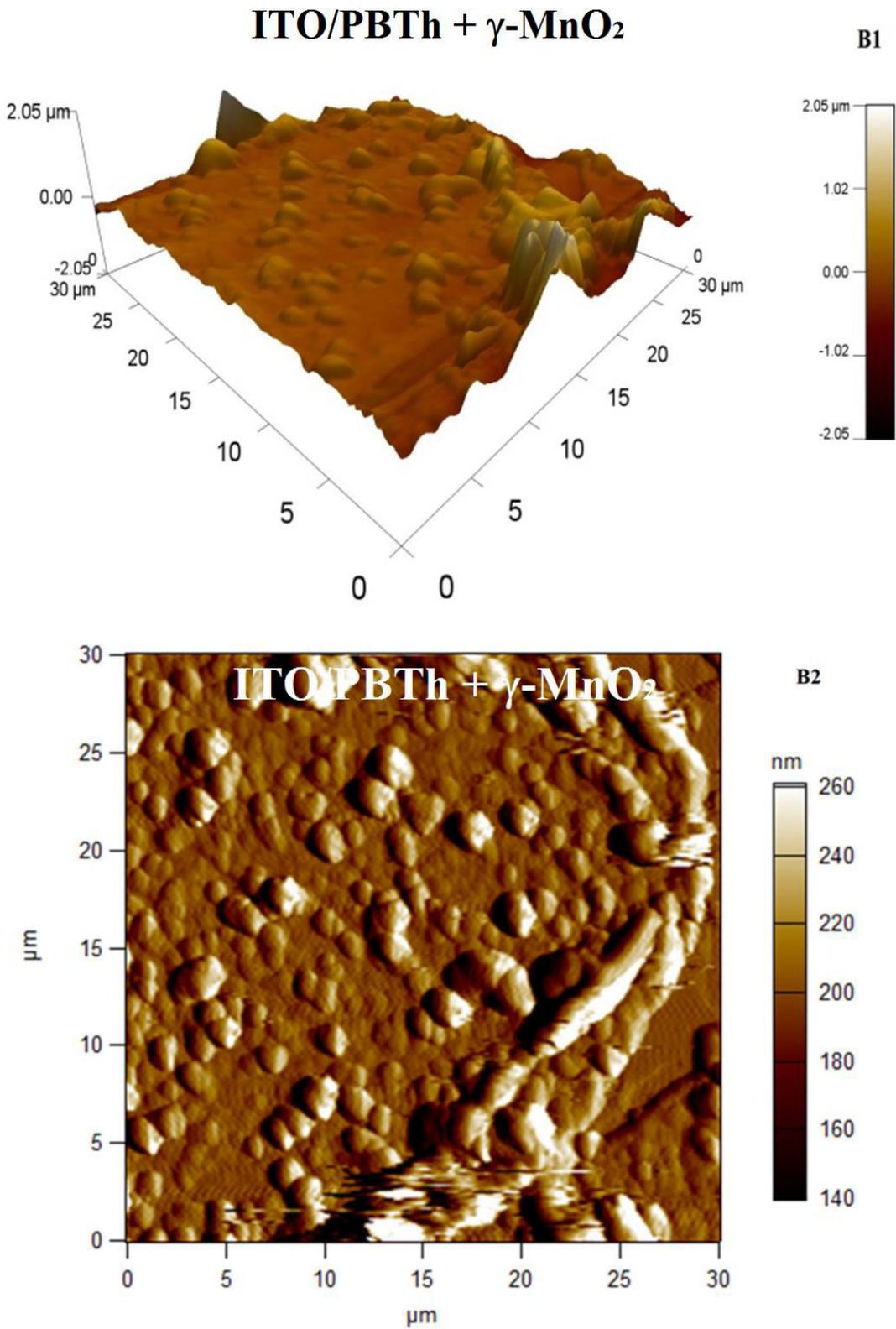


Figure III-32 (suite) : Images AFM (2D et 3D) des couches d'ITO/PBTh et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg.

Les examens morphologiques de la surface de couches élaborées ont été complétés par la microscopie à force atomique (AFM) en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D). Ces examens ont été réalisés sur une surface égale à 1 cm². La valeur de la rugosité (Root Mean Square)

des couches composites obtenue est de l'ordre de 92,652 nm pour l'ITO/PBTh et 205,164 nm pour l'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg.

Il ressort de ces résultats, une augmentation significative de la rugosité (RMS) qui découle de la modification de l'état de surface de la couche ITO/PBTh+ γ -MnO₂ par la présence des nanorods de γ -MnO₂ incorporés dans le film du polymère. L'observation des différentes images montre une structure poreuse en présence des grains de γ -MnO₂ qui favorisent l'augmentation de la rugosité (RMS) et l'épaisseur du film. Cette augmentation de la rugosité (RMS) de la surface peut être attribuée au remplissage des pores et l'incorporation des grains de γ -MnO₂ à l'intérieur du film, ce qui va former des couches de surface constituées par un mélange interpénétré, qui pourra être utilisé comme matériau pour les cellules solaires.

III-3.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Les spectres de transmittance FTIR des films composites ITO/PBTh (1) et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (2) sont représentés dans la *figure III-33*. Le spectre du film d'ITO/PBTh montre des bandes de transmittance avec des intensités très faibles devant celles du film ITO/PBTh+ γ -MnO₂. Cette augmentation des intensités des bandes de transmittance des couches composites contenant les nanorods de γ -MnO₂ dans le polybithiophène est attribuée à la présence de l'oxyde.

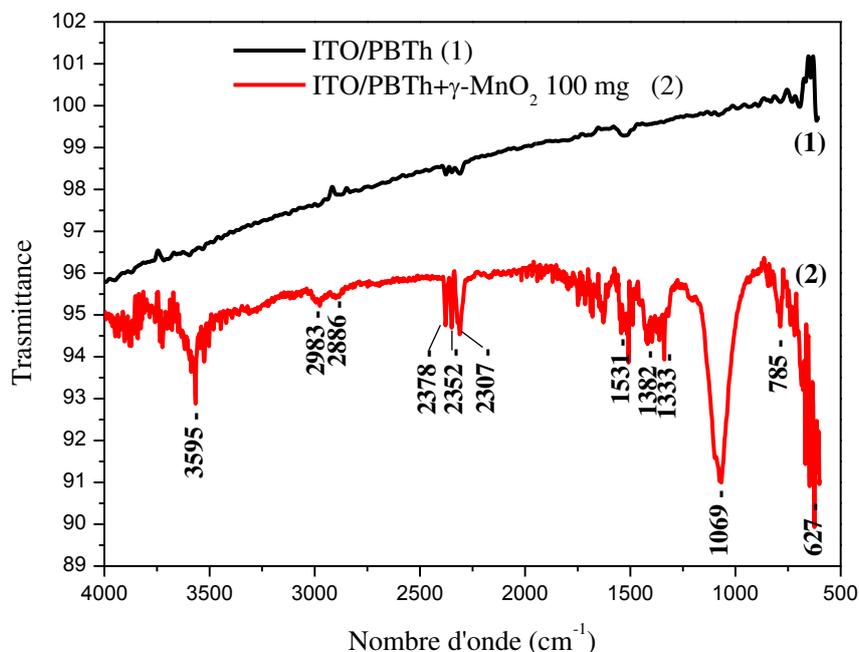


Figure III-33 : Spectres de transmittance FTIR des films composites ITO/PBTh (1) et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (2).

En accord avec les résultats reportés par [40, 41] on peut attribuer les principales bandes caractéristiques des couches d'ITO/PBTh et ITO/PBTh+ γ -MnO₂:

- à 785 cm⁻¹ une bande de vibration de déformation hors du plan de la liaison C-H, cette bande de transmittance est une caractéristique pour le type de couplage entre deux groupements thiophènes en position 2 et 5 [42].
- La bande à 1069 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de déformation de la liaison C-H dans le plan.
- Les bandes à 1382 et 1531 cm⁻¹ représentent les bandes de vibration d'élongation du cycle aromatique de thiophène.
- Entre 2300-2400 cm⁻¹ les bandes d'absorption observées sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C \equiv C qui prouve la présence d'une polyconjugaison dans la chaîne du polymère.
- Les bandes à 2886 et 2983 cm⁻¹ sont dues à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique des groupes C-H.
- à 3590 cm⁻¹ la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H est observée seulement dans les couches composites à base d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂. Cette bande de transmittance confirme l'incorporation des nanorods de γ -MnO₂ hydraté.
- à 627 cm⁻¹ une bande de transmittance caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison Mn-O, cette bande confirme la présence des particules de γ -MnO₂ dans le film polymérique.

III-3.7. Caractérisation par UV-visible :

L'étude spectroscopique par UV-vis a été aussi entreprise pour ces composites avec la deuxième variété γ -MnO₂. Les spectres UV-visible des couches composites d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) sont indiqués sur la *figure III-34*.

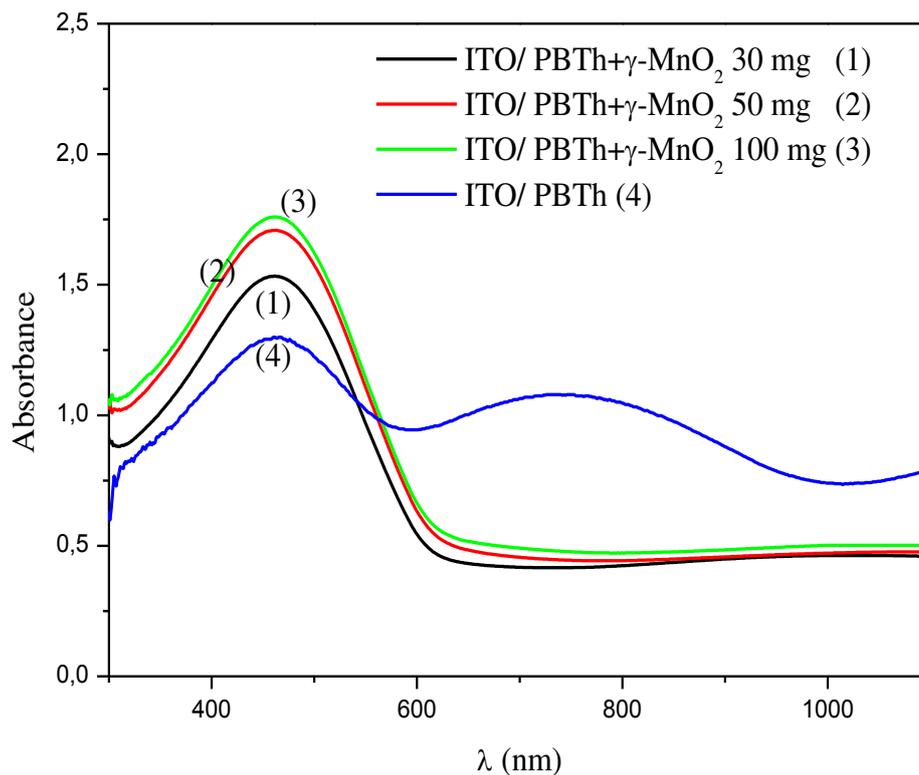


Figure III-34 : Spectres UV-visible correspondant aux films de: ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4).

Avant l'incorporation des nanorods de γ -MnO₂ dans le film de polybithiophène, nous remarquons toujours la présence des deux bandes d'absorption caractéristiques à 462 nm et à 764 nm. La première bande d'absorption correspond à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ de la chaîne polymérique et la deuxième bande d'absorption est attribuée au dopage du polymère par les perchlorates. Après l'incorporation des nanorods de γ -MnO₂ dans le film de polybithiophène, nous constatons là aussi la disparition totale de la deuxième bande d'absorption. Comme nous remarquons aussi, une augmentation significative de l'intensité d'absorbance de la première bande due probablement à l'interaction entre les deux types de semi-conducteurs N et P, cette augmentation est proportionnelle à la quantité des nanorods de γ -MnO₂ incorporés dans le film, ce qui construit un effet hyperchrome.

Le gap optique $E_{g \text{ optique}}$ a été calculé à partir de la loi suivante [37] :

$$E_{g \text{ optique}} = 1240 / \lambda_{\text{seuil}}$$

λ_{seuil} : longueur d'onde du seuil de la bande d'absorption.

Les valeurs de λ_{seuil} sont déduits de chaque spectre UV-vis, les résultats obtenus montrent que l'énergie du gap optique est de 2,15 eV pour le film d'ITO/PBTh, après l'incorporation du bioxyde de manganèse dans le film l'énergie du gap optique est 2,02 eV pour le film d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg, 1,99 eV pour le film d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg et 1,98 eV pour le film d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg. Ce résultat est considéré promoteur, ce qui permet d'utiliser ces couches composites comme matériau dans les cellules solaires.

Les énergies des bandes HOMO et LUMO et le gap électrochimique ont été calculés à partir des relations précitées dans la partie III.2.

Les potentiels d'oxydation ($E_{\text{Ox seuil}}$) de réduction ($E_{\text{Red seuil}}$) ont été déterminé par les tracés des courbes voltampérométrie cyclique d'analyse des films qui sont enregistrés dans le domaine de balayage positif et négatif (*figure III-35*), en traçant les tangentes et en déterminant les valeurs de potentiels $E_{\text{Ox seuil}}$ et $E_{\text{Red seuil}}$ à leurs intersections sur l'axe des potentiels tout comme il a été effectué auparavant avec les premiers composites.

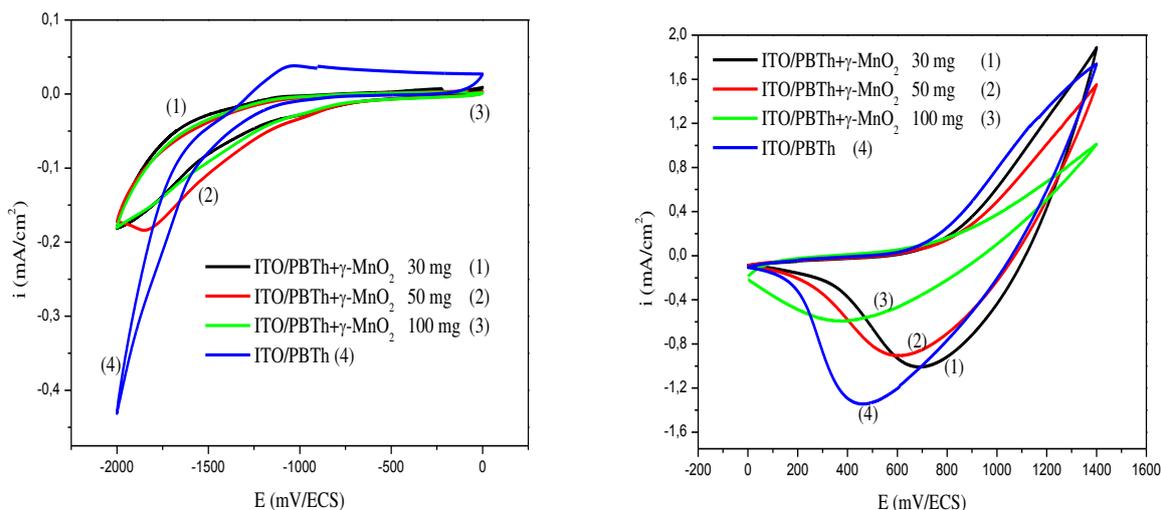


Figure III-35: Voltampérométries cycliques correspondant aux films d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) en contact d'une solution de CH₃CN / LiClO₄ (0,1 M) enregistrées à $v = 50$ mV/s.

Les niveaux des énergies des bandes HOMO, LUMO et gap électrochimique sont représentés dans la *figure III-36* sous forme d'un deuxième diagramme d'énergie.

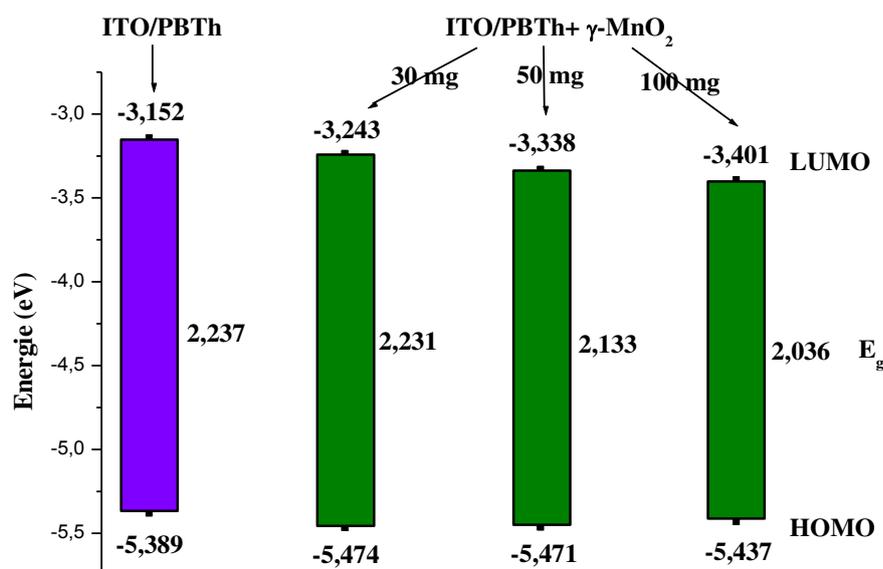


Figure III-36 : Diagrammes des niveaux des énergies des bandes HOMO, LUMO et gap électrochimique des différentes couches composites.

On observe que le film ITO/PBTh a un large gap (2,237 eV) et que ce gap diminue successivement avec l'augmentation de la masse de l'oxyde dans les couches composites ITO/PBTh+ γ -MnO₂ jusqu'à la valeur 2,036 eV pour 100 mg de γ -MnO₂. Ces résultats sont proches des valeurs des gaps optiques calculés à partir des spectres UV-Visible qui sont données dans le tableau III-7.

Nous remarquons que le film ITO/PBTh possède un gap électrochimique, 2,237 eV, supérieur au gap électrochimique des couches composites d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ (2,231 ; 2,133 et 2,036 eV). Nous attribuons là également cette diminution à la présence des nanorods de γ -MnO₂ dans le film de polybithiophène, ce qui a facilité la transition des électrons entre les deux bandes. Nous constatons que ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles des composites obtenus avec la variété α -MnO₂

Tableau III-7 : Paramètres optiques et électrochimiques des différents dépôts composites.

Film	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g électrochimique (eV)	E _g optique (eV)
ITO / PBTh	- 5,389	-3,152	2,237	2,15
ITO/PBTh+ γ -MnO ₂ 30 mg	-5,474	-3,243	2,231	2,02
ITO/PBTh+ γ -MnO ₂ 50 mg	-5,471	-3,338	2,133	1,99
ITO/PBTh+ γ -MnO ₂ 100 mg	-5,437	-3,401	2,036	1,98

III-3.8. Comportement photoélectrochimique :

La *figure III-37* montre les courbes des réponses de photocourant anodique des couches composites d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4) en contact d'une solution électrolytique de CH₃CN / LiClO₄ 0,1 M) à un potentiel de 1,1 V/ECS. Ces courbes sont enregistrées en absence et en présence d'une lumière d'intensité de 100 mW.cm⁻².

Nous observons après l'éclairement par la lampe, le photocourant s'ajoute au courant d'obscurité. La croissance du photocourant au début est rapide, puis elle devient plus lente. Si l'on rétablit l'obscurité, le courant reprend sa valeur initiale, mais elle décroît très lentement.

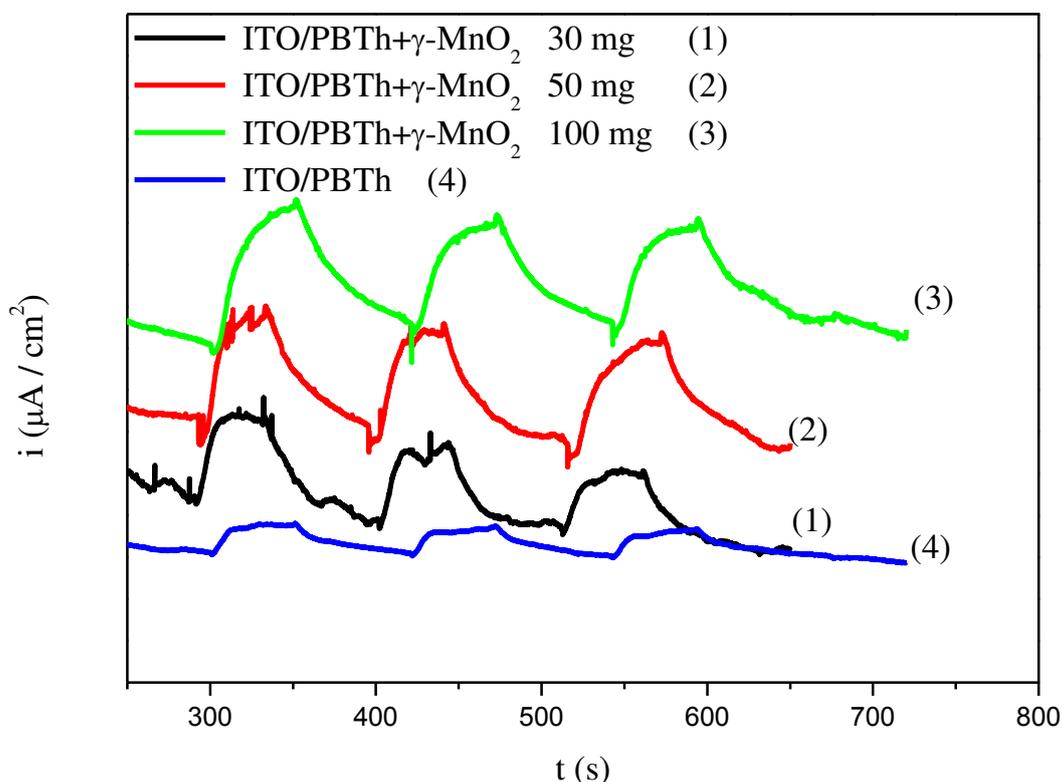


Figure III-37 : Courbes des photocourants des couches composites d'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 30 mg (1), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 50 mg (2), ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg (3) et ITO/PBTh (4)

Le film ITO/PBTh (4) a indiqué une réponse de 5,9 μA tandis que les couches composites ITO/PBTh+ γ -MnO₂ (1, 2 et 3) présentent des photocourants qui augmentent avec la quantité des nanorods de γ -MnO₂ jusqu'à qu'il atteint une valeur de 33,3 μA pour l'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ 100 mg. Ceci explique que la lumière absorbée par le film, excite les électrons de la bande de valence du

polybithiophène, ces derniers seront injectés à l'interface électrode/électrolyte ou ils peuvent réagir avec un couple redox dans l'électrolyte, représentée par une espèce chimique oxydée.

On constate là aussi que lorsque le polymère est modifié avec des particules de semi-conducteur des nanorods de $\gamma\text{-MnO}_2$, l'intensité du photocourant devient plus importante par rapport à celle de polymère seul, montrant par ce fait que l'incorporation des nanorods de $\gamma\text{-MnO}_2$ a amélioré significativement la photoconductivité du polybithiophène par la présence de l'hétérojonction PN formée entre les deux semiconducteurs.

On peut donc conclure qu'avec l'incorporation de cette variété des modifications importantes ont altérés les composites obtenus sur le plan morphologique, optique et photoélectrochimique et qu'ils peuvent être comparés à ceux obtenus avec les premiers composites, présentant toutefois des nuances au niveau des différents paramètres électriques, optique et photoélectrochimiques.

III-4.1. Préparation des films composites ITO/PBTh/EMD :

Dans cette partie l'élaboration des films bicouches à base de polybithiophène et de bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) est investiguée sur une plaque de verre conducteur d'oxyde d'indium et d'étain de surface de 1 cm^2 (figure III-38), l'objectif principal de cette étude est de former une jonction PN entre deux couches homogènes et contrairement aux films élaborés dans les parties précédentes les films ici sont constitués par des couches superposées. Le dépôt de la première couche du polymère sur l'ITO a été réalisé par le biais de la même technique de voltampérométrie cyclique, et la deuxième couche de bioxyde de manganèse a été déposée par chronoampérométrie à différents temps (1, 3 et 7 mn) pour contrôler son épaisseur.

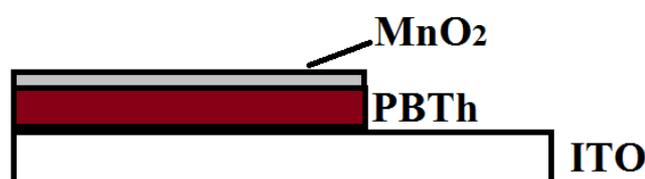


Figure III-38 : Schéma représentatif des films bicouches ITO/PBTh/MnO₂.

La figure III-39a montre la courbe de voltampérométrie cyclique (30 cycles) de l'électropolymérisation de bithiophène sur une électrode d'ITO en contact d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) contenant 0,01 M de bithiophène, l'enregistrement de la courbe a été effectué sur un domaine de balayage compris entre 0 et 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel de 100 mV/s. On observe lors du balayage des potentiels positifs un pic anodique à 1200 mV/ECS dans le premier cycle correspondant à l'oxydation du monomère. Au retour, un large pic cathodique est observé vers 640 mV/ECS il correspond à la réduction du film de polymère, et il se déplace vers les potentiels négatifs avec le nombre de cycles ce qui traduit la modification de la surface d'électrode de travail. Ces larges pics sont les mêmes que ceux habituellement observés lors de l'étude électrochimique de polythiophène [43, 44] Au cours du cyclage, une augmentation du courant anodique et cathodique a été observée ce qui confirme la formation électrochimique d'une couche organique conductrice.

Après le dépôt de la première couche du polymère, une deuxième couche de bioxyde de manganèse a été déposée sur ITO/PBTh par chronoampérométrie en contact d'une solution de KMnO_4 (0,02 M), et en imposant un potentiel -200 mV/ECS pendant 1, 3 et 7 minutes. Ce potentiel a été choisi en fonction des tests effectués préalablement par voltampérométrie cyclique et qui correspond au potentiel de la réduction du permanganate en MnO_2 .

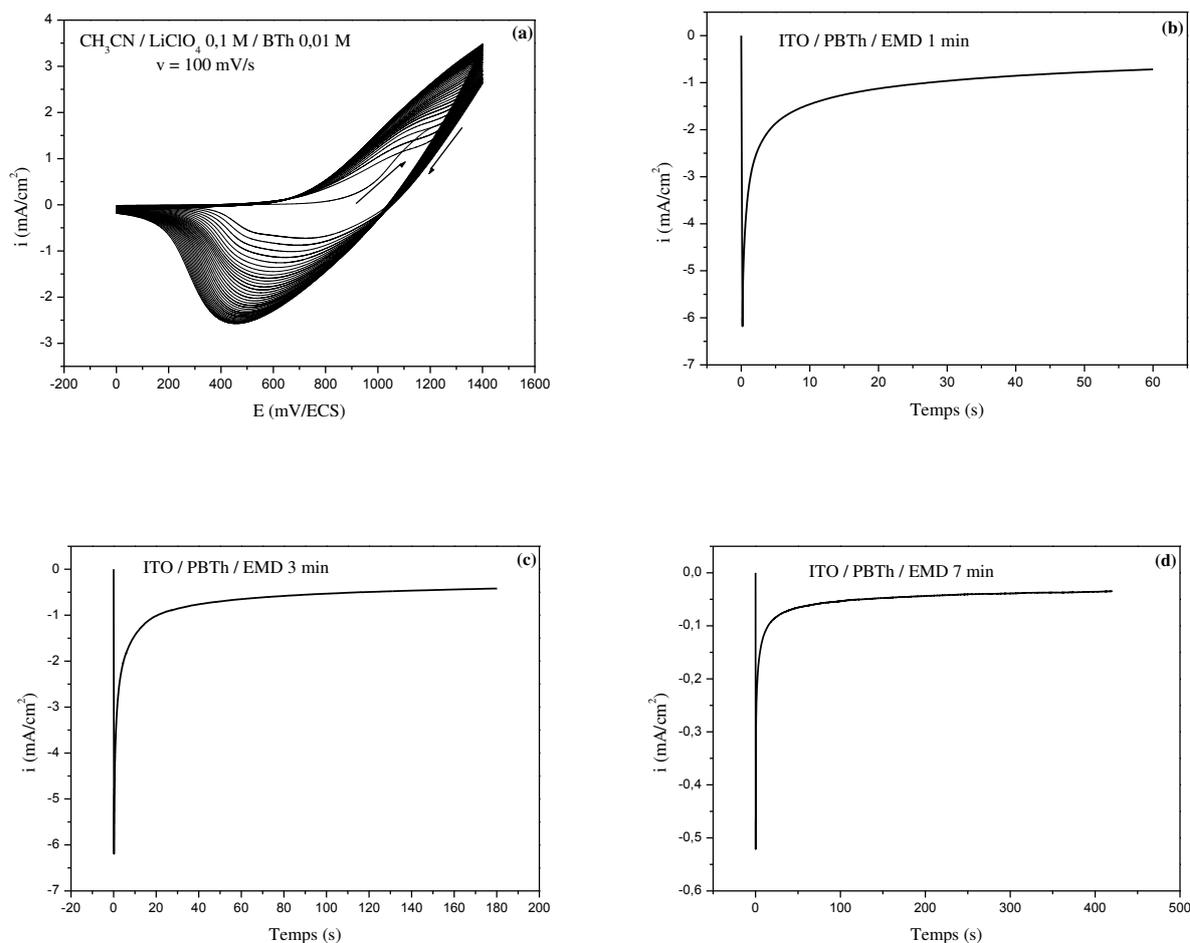


Figure III-39 : Voltampérogrammes cycliques d'électropolymérisation de bithiophène en milieu $CH_3CN/LiClO_4$ (0,1 M)/bithiophène (0,01 M) à $v = 50\text{mV/s}$ (a), chronoampérogrammes relatifs à une solution de $KMnO_4$ (0,02 M) enregistrés à -200 mV/ECS pendant 1 mn (b), 3 mn(c) et 7 mn (d).

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsqu'on impose au système une valeur de tension fixe. Un potentiel constant de valeur -200 mV/ECS est imposé à l'électrode de travail pendant 1 mn (b), 3 mn (c) et 7 mn (d). Les chronoampérogrammes enregistrés en *figure III-39b, c et d*, montrent trois zones principales, la première zone correspond au tout premier instant entre 0 et 0,2 s du premier processus où la décroissance de l'intensité de densité de courant est observée, cette étape est associée à la décharge de la double couche électrochimique. La deuxième zone est associée à l'augmentation de l'intensité de densité de courant observée entre 0,2 et 20 s, cette augmentation est la conséquence d'une croissance des premiers germes de dépôt. Dans la troisième zone la croissance du film continue progressivement elle se fait par conséquent sur les premiers germes, la stabilité de l'intensité de densité de courant dans cette zone, nous laisse supposer une formation d'une couche homogène et uniforme de l'oxyde de manganèse sur le film de polymère [45].

III-4.2. Analyse des films composites par voltampérométrie cyclique :

Pour homogénéiser avec les études des couches précédentes nous avons testé l'électroactivité des films déposés sur la surface du verre conducteur ITO dans le même milieu $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) en absence du monomère. Les voltampérogrammes cycliques correspondant aux matériaux composites ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), 3 mn (2), 7 mn (3) et ITO/PBTh (4) sont illustrés dans la *figure III-40*, ils sont enregistrés à une vitesse de balayage de 50 mV/s sur la même gamme de potentiel que celle utilisée pour l'électropolymérisation du monomère.

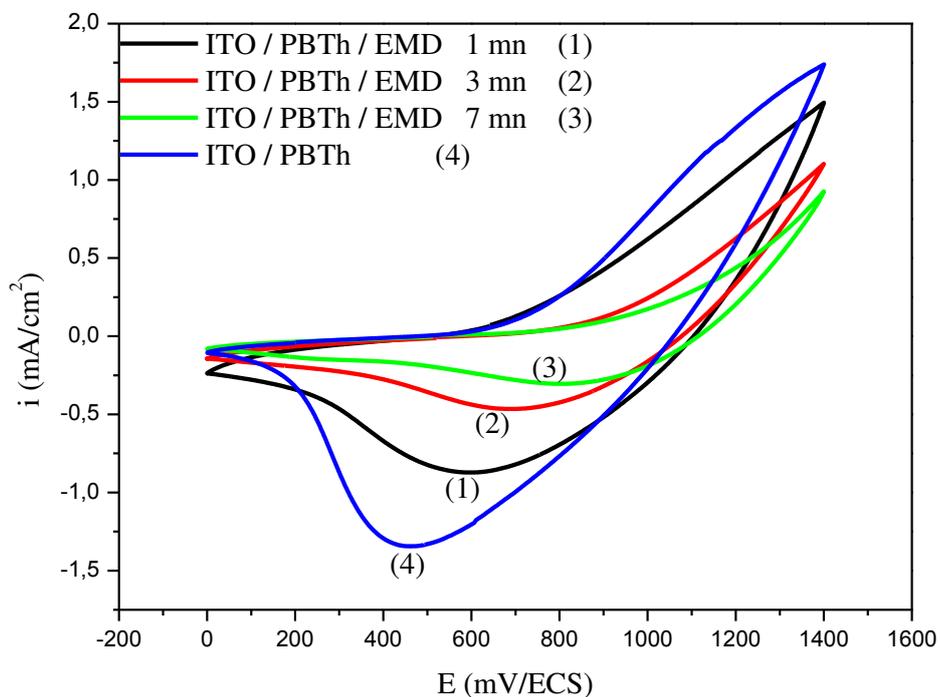


Figure III-40 : Analyse des films d'ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), 3 mn (2), 7 mn (3) et ITO/PBTh (4) dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

Les voltampérogrammes des différentes couches préparées montrent un large pic cathodique entre 430 et 1000 mV/ECS, correspondant à la réduction de la couche du polymère au cours du balayage de retour. Nous observons une diminution du courant anodique et cathodique des couches composites ITO/PBTh/EMD (1, 2 et 3) par rapport au film ITO/PBTh seul accompagné par un déplacement de potentiel de pic de réduction vers des valeurs plus élevées jusqu'à 890 mV/ECS pour le film avec superposition de MnO_2 électrodéposé pendant 7 mn, ce qui confirme le recouvrement de la couche de polymère par le bioxyde de manganèse électrolytique.

L'augmentation du temps d'électrodéposition du MnO_2 sur le polymère cause la diminution de l'intensité de courant. Ceci résulte du changement des propriétés électriques du film composite.

Les mesures de conductivité électrique des films ont été réalisées par la technique des quatre pointes, les résultats obtenus indiquent que la conductivité électrique du film de polymère modifié par le bioxyde de manganèse est inférieure à celle de la conductivité électrique de polybithiophène pur. La conductivité électrique ITO/PBTh/EMD 1 mn est 99,009 S/cm, la conductivité électrique du film ITO/PBTh/EMD 3 mn est 90,09 S/cm, la conductivité électrique du film ITO/PBTh/EMD 7 mn est $3,73 \cdot 10^{-4}$ S/cm alors que la conductivité électrique du film ITO/PBTh est 195,35 S/cm. Cette diminution de la conductivité est attribuée au recouvrement de la couche de polymère par une couche de bioxyde de manganèse plus résistive et possédant une conductivité électrique faible.

III-4.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les diagrammes de Nyquist d'impédance des couches composites ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), ITO/PBTh/EMD 3 mn (2), ITO/PBTh/EMD 7 mn (3) et ITO/PBTh (4) relatifs à l'électrolyte support au potentiel d'abandon, tracés sur un domaine de fréquences compris entre 100 kHz et 100 mHz sont montrés dans la *figure III-41*. Les diagrammes de Nyquist des différents films sur ITO indiquent un demi-cercle aux hautes fréquences caractéristique d'un processus de transfert de charge suivi d'une droite aux basses fréquences attribuée à la diffusion des anions perchlorates provenant de l'électrolyte support, et assurant l'électroneutralité du film. Ce comportement capacitif suivi par un comportement diffusionnel est un comportement typique des polymères organiques conducteurs [46, 47].

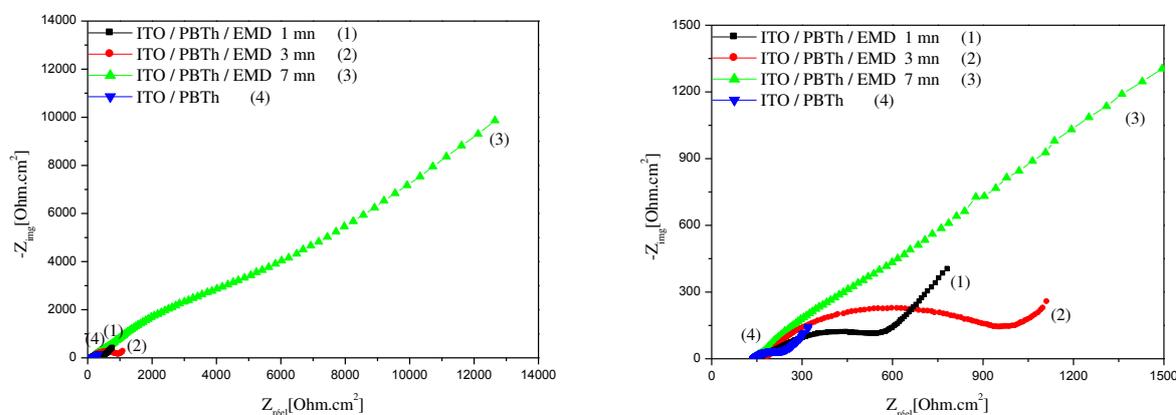


Figure III-41 : Diagrammes de Nyquist avec agrandissement de la courbe, des films d'ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), 3 mn (2), 7 mn (3) et ITO/PBTh (4) en contact d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1 M) enregistrés au potentiel d'abandon.

On remarque que l'allure de diagramme correspondant aux films bicouches (1, 2 et 3) est similaire à celle du polymère seul. Cependant, le diamètre de demi-cercle est plus grand, ce qui signifie par conséquent une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Ceci suggère que l'électrodéposition de bioxyde de manganèse sur le film de polymère, rend ce dernier moins conducteur et plus capacitif. Nous remarquons que les résultats des conductivités électriques obtenues par SIE sont en accord avec les résultats obtenus par la méthode des quatre pointes. Les droites de diffusion observées aux basses fréquences des différentes couches composites sont presque parallèles entre elles, donc de même pente, montrant ainsi que la cinétique de diffusion est presque identique.

À l'aide d'un logiciel de fitting électrochimique (ZView) les courbes d'impédance ont été simulées avec la proposition d'un circuit électrique équivalent de Randle (*Figure III-42*) constitué par un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_2) et une impédance de Warburg (W), ce circuit est précédé par une résistance électrolytique (R_1).

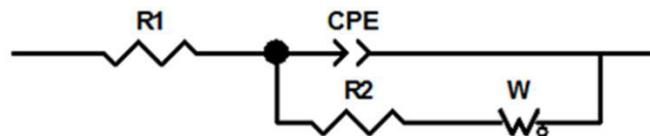


Figure III-42 : Schéma du circuit électrique équivalent de Randle.

Les diagrammes d'impédance expérimentaux (—○—) et simulés (—) des films ITO/PBTh (1), ITO/PBTh/EMD 1 mn (2), ITO/PBTh/EMD 3 mn (3) et ITO/PBTh/EMD 7 mn (4) sont représentés dans la *figure III-43*.

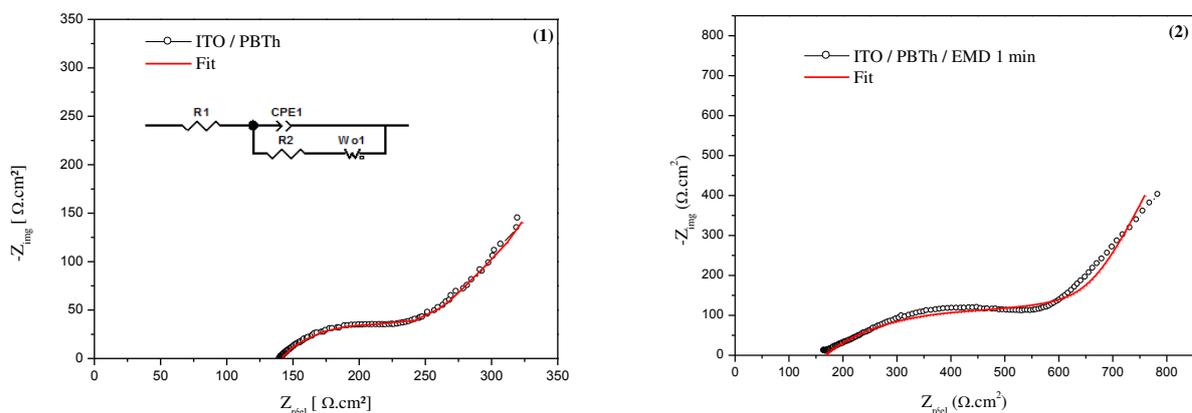


Figure III-43 : Diagrammes de Nyquist expérimentaux (—○—) et simulés (—) des films ITO/PBTh (1), ITO/PBTh/EMD 1 mn (2), ITO/PBTh/EMD 3 mn (3) et ITO/PBTh/EMD 7 mn (4).

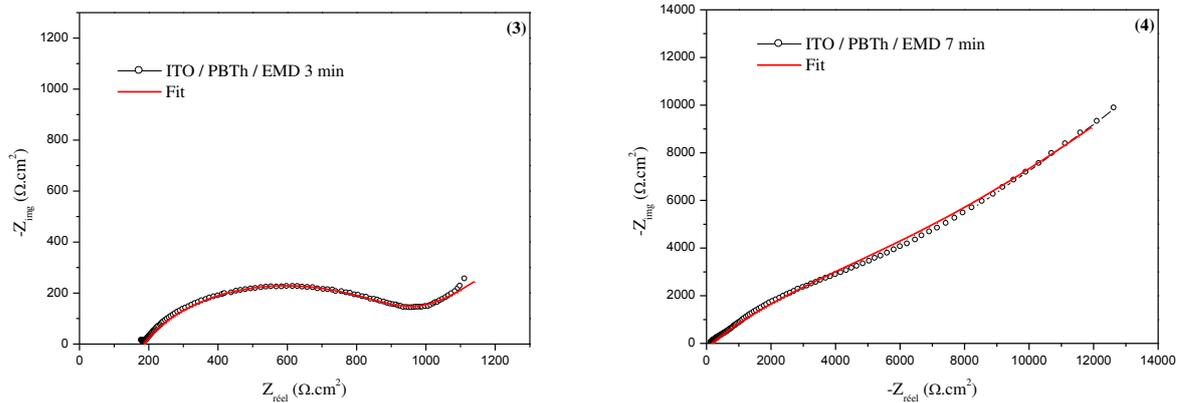


Figure III-43 (suite) : Diagrammes de Nyquist expérimentaux (—○—) et simulés (—) des films ITO/PBTh (1), ITO/PBTh/EMD 1 mn (2), ITO/PBTh/EMD 3 mn (3) et ITO/PBTh/EMD 7 mn (4).

Le bon accord entre les courbes simulées et les courbes expérimentales a permis d'estimer les valeurs de l'élément de la phase constante et de la résistance de transfert de charge électronique R_{ct} avec une bonne précision. La résistance électrolytique correspond au point d'intersection à haute fréquence entre la courbe d'impédance et l'axe des réels [48, 49].

On remarque que la capacité de l'élément à phase constante de la couche composite à base d'ITO/PBTh/EMD a diminué avec l'accroissement du temps d'électrodéposition du bioxyde de manganèse électrolytique sur le film de polybithiophène. La résistance de transfert de charge passe de la valeur de $118 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour ITO/PBTh jusqu'à ce qu'elle atteigne les valeurs 409,9 ; 776 ; puis $15144 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les plaques ITO/PBTh/EMD 1, 3 et 7 mn. Cette augmentation est directement proportionnelle à la diminution de la conductivité des films bicouches, ce qui indique clairement l'influence de MnO_2 sur la conductivité électrique du polybithiophène là aussi et confirme le bon recouvrement de la couche de MnO_2 sur la couche de PBTh après 7 mn. Cependant la variation de la valeur de la résistance électrolytique des films observée peut être attribuée à la modification de la surface du dépôt polymérique. Il est bien connu que cette dernière peut être affectée par la nature du film lui-même. Les valeurs de la capacité de l'élément à phase constante, la résistance électrolytique et la résistance de transfert de charge sont regroupées dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : Paramètres d'impédance des couches composites des plaques : ITO/PBTh, ITO/PBTh/EMD 1 min, ITO/PBTh/EMD 3 min et ITO/PBTh/EMD 7 min.

Paramètres	ITO/PBTh	ITO/PBTh/EMD	ITO/PBTh/EMD	ITO/PBTh/EMD
		1 min	3 min	7 min
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	140,1	164,5	183,1	140
CPE (F/cm^2)	$0,639510^{-3}$	$0,185910^{-3}$	$0,052810^{-3}$	$0,0433910^{-3}$
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	118	409,9	776	15144
m	0,61	0,52	0,66	0,528

Nous avons explicité auparavant que l'exposant de la CPE symbolisé par « m » signifie le coefficient de déphasage ou le coefficient de dispersion, et sa valeur peut être comprise entre 0 et 1, ce paramètre est lié à la porosité et la rugosité du matériau d'électrode [31]. Dans notre cas la superposition de MnO_2 sur le polymère conduit à varier la valeur l'exposant de 0,61 pour le film ITO/PBTh jusqu'à 0,52 ; 0,66 et 0,528 pour les films ITO/PBTh/EMD 1, 3 et 7 mn, la variation de ce paramètre est due à la variation de la porosité et la rugosité du film du polybithiophène en fonction de temps d'électrodéposition du bioxyde de manganèse électrolytique. En général, les changements significatifs dans les paramètres d'impédances obtenus confirment l'électrodéposition du MnO_2 sur le film de polybithiophène sur ITO.

III-4.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Les spectres FTIR des couches d'ITO/PBTh (1) et ITO/PBTh/EMD 7 mn (2) sont illustrés dans la *figure III-44*. L'enregistrement des spectres a été réalisé sur un domaine de nombre d'ondes compris entre 600 et 4000 cm^{-1} . Le film d'ITO/PBTh montre des bandes mais avec des intensités plus faibles qu'à celles de films ITO/PBTh/EMD. Nous remarquons surtout une augmentation des intensités des bandes de transmittance du film contenant une couche d'EMD sur le film polymérique.

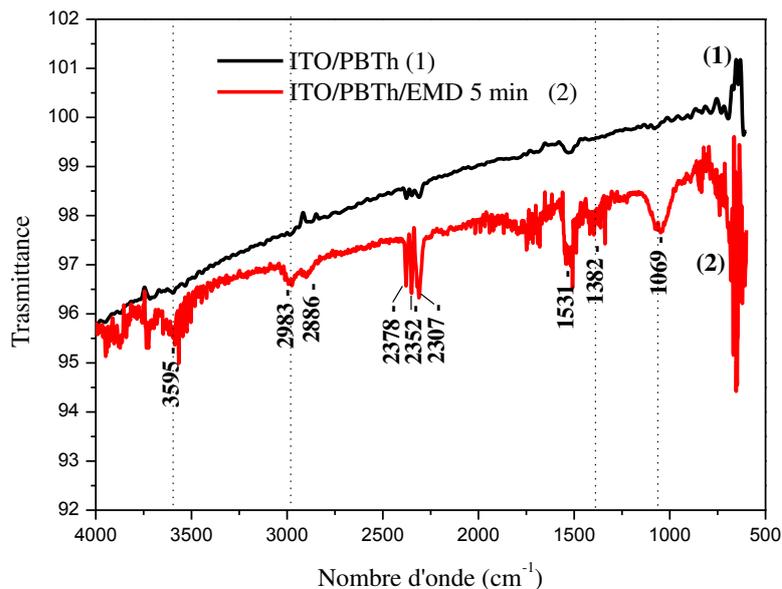


Figure III-44 : Spectres FTIR des couches d'ITO/PBTh (1) et ITO/PBTh/EMD 7 mn (2)

Les différentes couches analysées montrent des bandes de transmission à 800 cm^{-1} et une bande de vibration de déformation hors du plan de la liaison C-H, tandis que la bande à 1069 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison O-H dans le MnO_2 hydraté. Les bandes de vibration d'élongation du cycle aromatique de thiophène sont observées entre 1382 et 1531 cm^{-1} . Les bandes d'absorption qui apparaissent dans la région $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ qui prouve la présence d'une polyconjugaison dans la chaîne de polymère. La présence du bioxyde de manganèse a influé sur les intensités de ces pics de transmission à $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, ce qui est attribuée à vibration d'élongation de la liaison O-H et la bandes à 1069 cm^{-1} à la vibration de déformation de la liaison O-H [50]. Les bandes à 2886 et 2983 cm^{-1} sont imputées à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique des groupes C-H, et aux vibrations de torsion ν_{HOH} [50]. La bande de vibration d'élongation de la liaison O-H à 3590 cm^{-1} est observée seulement dans les couches composites à base d'ITO/PBTh/EMD. Cette caractéristique prouve l'électrodéposition de la couche de MnO_2 hydraté contenant des molécules d'eau [18].

III-4.5. Caractérisation par UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-Vis des films bicouches d'ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), ITO/PBTh/EMD 3 mn (2), ITO/PBTh/EMD 7 mn (3) et film ITO/PBTh (4), enregistrés dans le domaine compris entre 300 et 1100 nm , sont présentés sur la *figure III-45*.

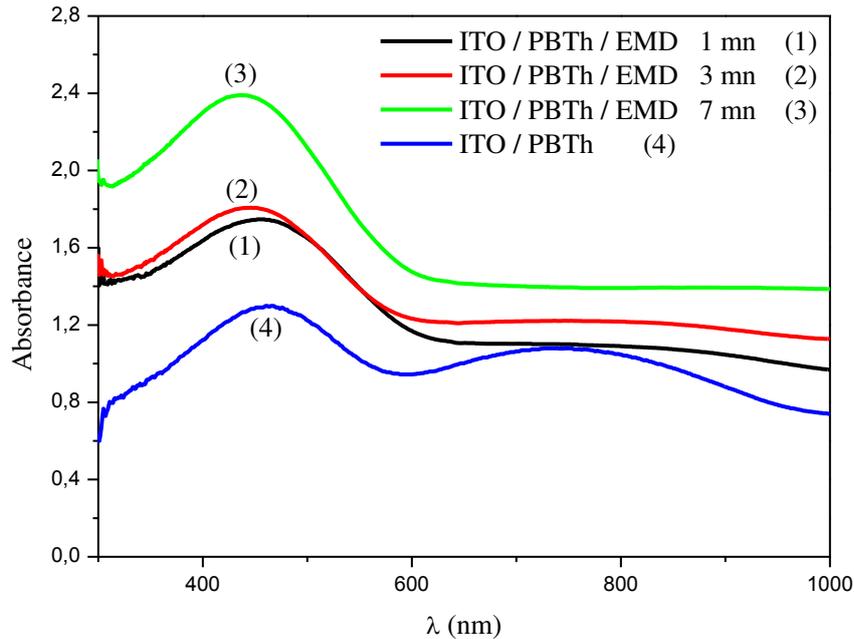


Figure III-45 : Spectres d'absorption UV-Vis des films d'ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), ITO/PBTh/EMD 3 mn (2), ITO/PBTh/EMD 7 mn (3) et ITO/PBTh (4).

Nous observons que le spectre du polymère seul ITO/PBTh(4) montre deux bandes d'absorption, la première est située à 462 nm est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la chaîne du polymère, l'autre bande plus large observée vers 764 nm correspond à l'état oxydé du polymère dopé.

Les spectres UV-visible des films bicouches ITO/PBTh/EMD montrent une seule bande d'absorption à 460 nm affichant un léger déplacement vers les faibles longueurs d'ondes ce qui représente un effet hypsochrome. On remarque aussi, que l'intensité de l'absorbance de cette bande augmente ce qui donne un effet hyperchrome. Le recouvrement de la couche du film de polymère par la couche de MnO_2 électrolytique est aussi responsable de la disparition de la bande d'absorbance observée à 760 nm. La présence de l'interaction entre les deux couches de type N et P va former une jonction donneur-accepteur, qui est un phénomène d'une transition de transfert de charge, lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur le bioxyde de manganèse (type N) vers une orbitale vacante de l'accepteur le polybithiophène (type P), d'un niveau d'énergie proche.

Le gap optique nous informe sur la structure électronique des couches déposées. Il exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction. L'énergie du gap optique ($E_{g \text{ optique}}$) est calculée par la relation donnée auparavant.

Les valeurs de l'énergie de gap ($E_{g \text{ optique}}$) obtenues montrent que l'électrodéposition du MnO_2 électrolytique sur le film de polymère conduit à la diminution du gap optique de 2,15 eV pour le film ITO/PBTh jusqu'à 2,04 eV pour le film ITO/PBTh/EMD 1 mn, 2,12 eV pour ITO/PBTh/EMD 3 mn et 2,10 eV pour ITO/PBTh/EMD 7 mn. Cette diminution du gap est essentiellement due à la jonction formée entre les deux semi-conducteurs et qui va causer l'augmentation de la concentration des électrons libres.

Les énergies des bandes HOMO et LUMO et le gap électrochimique ont été calculés à partir des mêmes relations cités antérieurement dans la partie III.2

$$\text{HOMO} = - [(E_{\text{Ox seuil}}) + E_{\text{ref}} + 4,4] \text{ eV},$$

$$\text{LUMO} = - [(E_{\text{Red seuil}}) + E_{\text{ref}} + 4,4] \text{ eV},$$

$$E_{\text{gap électrochimique}} = \text{LUMO} - \text{HOMO}.$$

Notons que la détermination des valeurs de potentiels E_{seuil} se fait à partir des courbes de voltampérométrie cycliques (*figure III-46*) en traçant les tangentes.

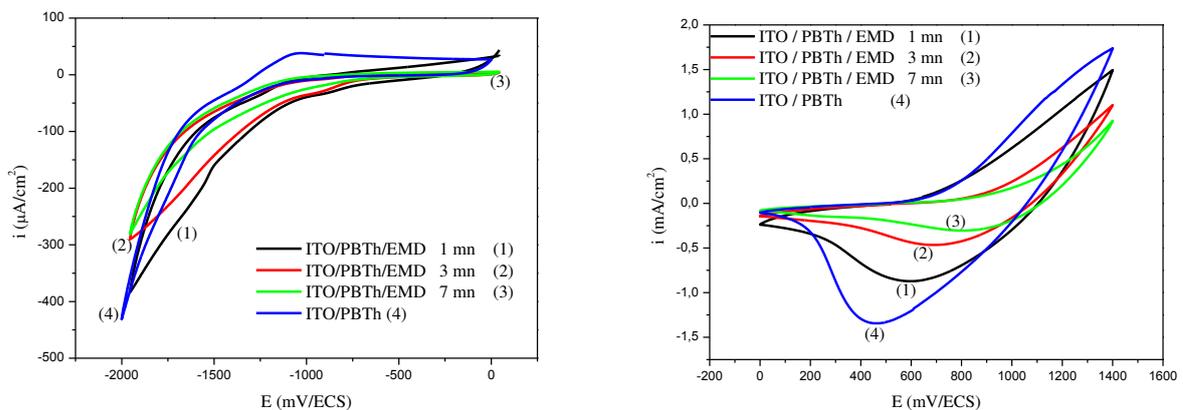


Figure III-46 : Voltampérogrammes cyclique pour les calculs de l'HOMO et LUMO.

Les résultats obtenus par la méthode électrochimique sont en accord avec les valeurs du gap optique calculés à partir des spectres UV-visible, le tableau III-9 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau III-9 : Paramètres optique et électrochimique des différents dépôts composites.

Film	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g électrochimique (eV)	E_g optique (eV)
ITO / PBTh	- 5,389	-3,152	2,237	2,15
ITO/PBTh/EMD 1 mn	-5,42	-3,55	1,87	2,04
ITO/PBTh/EMD 3 mn	-5,575	-3,586	1,989	2,12
ITO/PBTh/EMD 7 mn	-5,653	-3,667	1,986	2,10

Là également nous avons représenté les valeurs des énergies des bandes et le gap électrochimique (E_g électrochimique) la *figure III-47* sous forme d'un diagramme d'énergie.

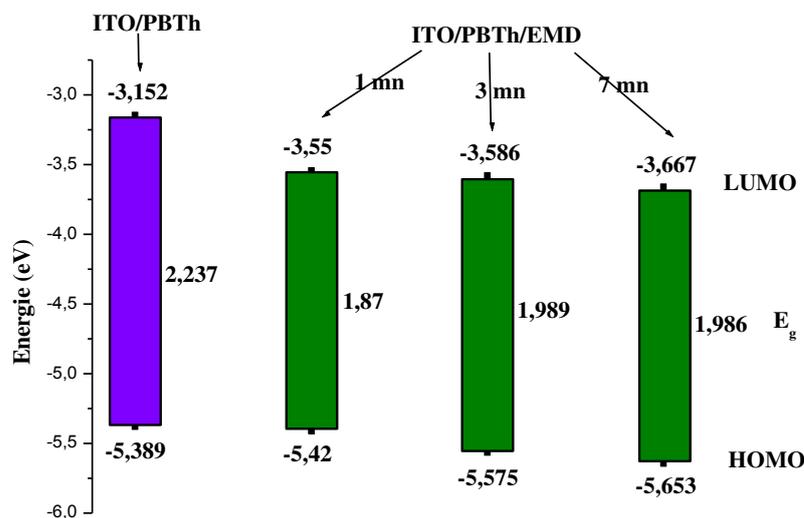


Figure III-47 : Diagramme des niveaux d'énergie des dépôts composites ITO/PBTh, ITO/PBTh/EMD 1 mn, ITO/PBTh/EMD 3 mn, et ITO/PBTh/EMD 7 mn.

On a trouvé là également que les valeurs du gap électrochimique dans les couches composites ITO/PBTh/EMD sont inférieures à celle du film de polymère, ce qui indique aussi que l'électrodéposition du MnO_2 sur le polymère affecte positivement les films en conduisant à des gaps plus faibles facilitant le transfert électronique à l'intérieur de la matrice des films composites. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de gap optique calculé à partir des spectres UV-visible. De telles propriétés rendent favorable l'usage de ces couches composites dans les cellules photovoltaïques.

III-4.6. Tests de photocourants :

Les propriétés photoélectrochimiques des films bicouches préparés (ITO/PBTh/EMD) sont aussi investigués comparativement aux autres films. Ces films ont été utilisés comme électrode de travail en contact d'une solution électrolytique ($\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ 0,1 M) dans une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail est éclairée par une lampe de lumière d'intensité de 100 mW cm^{-2} pendant cinquante secondes, qui représente le temps nécessaire pour la stabilité de l'intensité de densité de courant. L'analyse du photocourant a été réalisée par chronoampérométrie en imposant un potentiel de 1100 mV/ECS. Les courbes chronoampérométriques des différents films ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), ITO/PBTh/EMD 3 mn (2), ITO/PBTh/EMD 7 mn (3) et ITO/PBTh (4) sont indiquées dans la *figure III-48*.

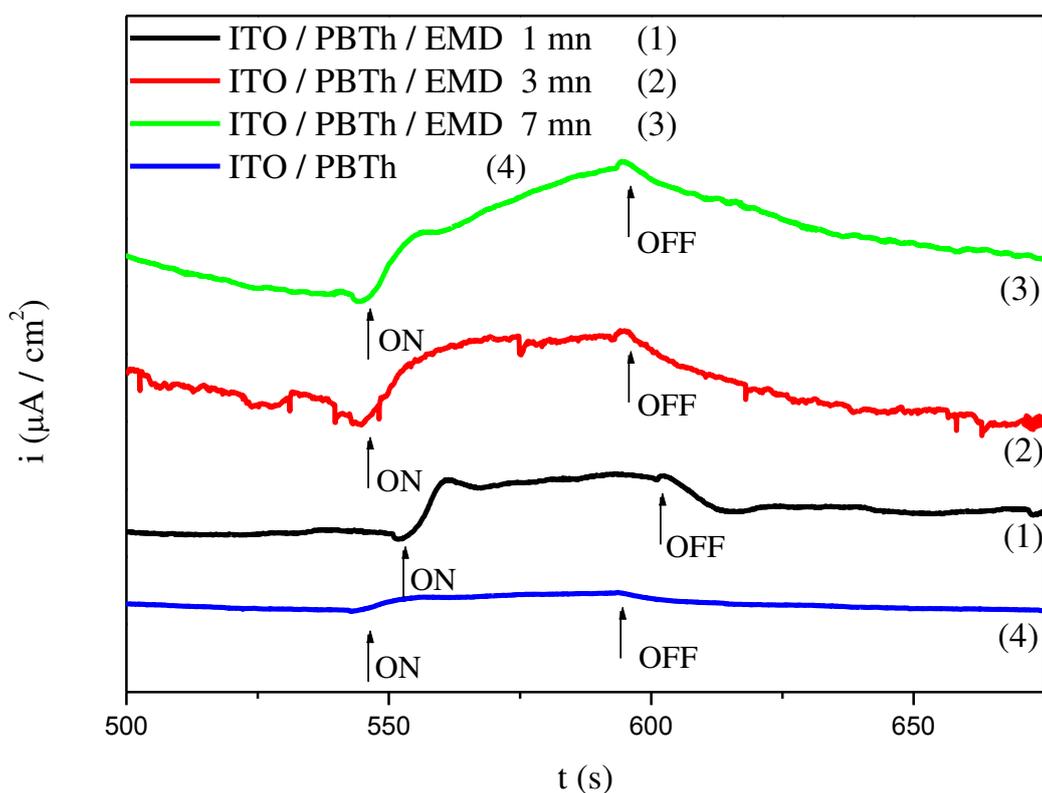


Figure III-48 : Réponses photoélectrochimiques des films d'ITO/PBTh/EMD 1 mn (1), ITO/PBTh/EMD 3 mn (2), ITO/PBTh/EMD 7 mn (3) et ITO/PBTh (4).

Nous constatons que les tous films génèrent un photocourant au cours de l'éclairement de l'électrode de travail par la lumière de la lampe. Cette réponse indique que les films absorbent la lumière et excitent les électrons de la bande de valence qui se transigent vers la bande de

conduction. Le champ électrique formé provoque la séparation des charges électrons-trous photogénérés et conduit à la création du photocourant.

Nous remarquons aussi, pour ces films bicouches l'électrodéposition de la deuxième couche de MnO₂ électrolytique sur la couche de polybithiophène a conduit à une forte augmentation de l'intensité du photocourant de 5,9 jusqu'à 47,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la plaque d'ITO/PBTh/EMD 7 nm. Ceci suggère que la présence de la deuxième couche de MnO₂ électrolytique a accru considérablement le nombre de porteurs de charge et facilité la transition des électrons excités grâce à la jonction PN établie entre les deux couches. La disparition brusque du photocourant a été observée sous obscurité.

- [1] Y. Yang, L. Xiao, Y. Zhao, F. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) p. 67 – 74.
- [2] Y. Muraoka, H. Chiba, T. Atou, M. Kikuchi, K. Hiraga, Y. Syono, *J. Sol. Stat. Chem.*, 144 (1999) p. 136 – 142.
- [3] V. C. Farmer, *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical society, (1974) London.
- [4] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, *Chem. Mater.*, 7 (1995) p. 148 – 153.
- [5] X. Chu, H. Zhang, *Modern Appl. Sci.*, 3 (2009) p. 177–181.
- [6] N. V. Chukanov, *The infrared spectra of minerals. Species*, Ed. Springer Geochemistry Mineralogy (2014).
- [7] A. M. Hashem., H. M. Abuzeid., A. M. Abdel-Latif., H. M. Abbas., H. Ehrenberg., S. Indris., A. Mauger., H. Groult, C. M Julien, *ECS Transactions*, 50 (2013) p. 125 – 130.
- [8] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *Sol. Stat. ionics*, 80 (1995) p.151 – 158.
- [9] J. Dai, S. F. Y. Li, K. S. Siow, Z. Gao, *Electrochim. Acta.*, 45 (2000) 2211 – 2217.
- [10] B. Mukherjee, *Minerd. Mag.*, 35 (1965) p. 643.
- [11] S. Turner, J. E. Post, *Am. Minerals.*, 73 (1988) p. 1055 – 1061.
- [12] J. E. Post, D. L. Bish, *Am. Minerals.*, 73 (1988) p. 861 – 869.
- [13] J. A. Lee, W. C. Maskell, F. L. Tye, *J. Electroanal. Chem.*, 79 (1977) p. 79 – 104.
- [14] J. Ph. Petitpierre, Ch. Comninellis, E. Plattner, *Electrochim. Acta.*, 35 (1990) p. 281 – 287.
- [15] P. Ragupathy, H. N. Vasani, N. Munichandraiah, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) p. A34 – A40.
- [16] M. V. Ananth, S. Pethkar, K. Dakshinamurthi, *J. P. Sources*, 75 (1998) 278 – 282.
- [17] S. A. Jacob, J. E. Rinu, M. M. Jacqueline, A. H. Daisy, S. J. Das, *Int. J. Chem. Tech. Research*, 6 (2014) p. 2135 – 2137.
- [18] C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc.*, 33 (2002) p. 223 – 228.
- [19] B. Zhang, G. Cheng, B. Lan, X. Zheng, M. Sun, F. Ye, L. Yua, X. Chenga, *Cryst. Eng. Comm.*, 18 (2016) p. 6895 – 6902.

- [20] D. E. Simon, R. W. Morton, J. J. Gislason, *Int. Cent. Diff. Data, Adv. in X-ray Analy.*, 47 (2004) p. 267 – 280.
- [21] J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Ed. Wiley-VCH GmbH (1999).
- [22] J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky, *J. Mat. Proces. Techno.*, 186 (2007) p. 356 – 361
- [23] A. Bahloul, *Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂*, Thèse de doctorat, Université de Sétif, (2011).
- [24] J. McBreen, *J. Electrochem. Acta*, 20 (1975) p. 211.
- [25] X. Ren, P.G. Pickup, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) p. 1877 – 1882.
- [26] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. Marcel Dekker, Inc, 2nd Edition (1998), New York.
- [27] J. H. Kaufman, T. C. Chung, A. J Heeger, F. Wudl, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) p. 2092 – 2093.
- [28] J. Heinze, *Topics in Current Chemistry*, 152 (1990) p. 1 – 47.
- [29] F. Hab Elhames, B. Nessark, M. Girtan, L. Guerbouz ; 3rd ICTON Mediterranean Winter, ThP.17 (2009) p. 1 – 5.
- [30] F. Hab Elhames, B. Nessark, N. Boumaza, A. Bahloul, D. Bouhafis, A. Cheriet; *Synth. Met.* ; 159 (2009) p. 1349–1352
- [31] L. Nyikos, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) p. 1533–1540
- [32] P. Swiderek, *Can. J. Phys.*, 81 (2003) p 167 – 174.
- [33] G. Tourillon, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. Marcel Dekker, Inc, (1986), New York.
- [34] Z.W. Sunand, A.J. Frank, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) p. 4600.
- [35] E. Zhou, C. He, Z. Tan, C. Yang, Y. Li, *J. Polym. Sci. A*, 44 (2006) p. 4916 – 4922.
- [36] J. Hou, Z. Tan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) p. 4911 – 4916.
- [37] J. Hou, L. Huo, C. He, C. Yang, Y. Li, *Macromol.*, 39 (2006) p. 594 – 603.

- [38] M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, H. Toprak and M. L. Aksu, *Appl. Surf. Sci.*, 152 (1999) p. 115 – 125
- [39] E. Barsoukov, J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*, 2nd Edition, Wiley Interscience Publications, (2005).
- [40] B. Stuart, *Infrared spectroscopy, Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, (2004)
- [41] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, L. Verbit, R. G. Cooks, G. H. Stout, *Organic structural analysis*, Collier Macmillan Publishing Co., Inc. New York.
- [42] F. Aubertin, *Synthèse et caractérisation de nouveaux polythiophènes d'azobenzène*, mémoire de doctorat, Université de Sherbrooke, (2004) Canada.
- [43] F. Zhang, A. Petr, U. Kirbach, L. Dunsch, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) p. 265 – 267.
- [44] Q. T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, J. Pflieger, U. Rammelt, W. Plieth, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) p. 1117 – 1124.
- [45] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, 5 (1949) p. 48 – 54.
- [46] J. R. Macdonald, *Ana. Biom. Eng.*, 20 (1992) p. 289 – 305.
- [47] X. He, G. Shi, *Sens. Actuat. B*, 115 (2006) p. 488 – 493.
- [48] M. S. Ureta_Zanartu, A. Alarcon, C. Berrios, G. I. Cardenas_Jiron, J. Zagal, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, 580 (2005) p. 94 – 104.
- [49] R. K. Shervedani, S. A. Mozaffari, *Surf. Coat. Techno.*, 198 (2005) p. 123 – 128.
- [50] E. Schwarzmam, H. Marsmann, *Naturwissenschaften*, 53 (1966) p 349 – 352.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à la préparation des couches composites à base de polybithiophène et de bioxyde de manganèse sur des substrats de verre conducteur (ITO), l'objectif principal était de créer la jonction ou l'hétérojonction entre les deux types semi-conducteurs pour améliorer les propriétés optiques et photoélectrochimiques du matériau.

Dans cette étude trois variétés de bioxyde de manganèse, α -MnO₂, γ -MnO₂ et bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) ont été synthétisées selon des protocoles différents basés sur la réduction chimique et électrochimique du permanganate de potassium en bioxyde de manganèse.

La caractérisation par DRX des oxydes synthétisés a révélé des spectres très similaires pour les variétés α -MnO₂ et γ -MnO₂. L'analyse par spectroscopie FTIR a confirmé la formation de bioxyde de manganèse. L'étude morphologique par MEB a montré que les grains d'oxyde élaborés possèdent différentes tailles, une certaine cristallinité et une bonne pureté.

Les films composites ITO/PBTh+ α -MnO₂ et ITO/PBTh+ γ -MnO₂ ont été préparés par électrodéposition du polybithiophène accompagnée par une incorporation des grains de bioxyde de manganèse. Les films bicouches ITO/PBTh/EMD ont été fabriqués par l'électrodéposition de la couche de polybithiophène suivie par une électrodéposition de bioxyde de manganèse électrolytique sur l'ITO.

L'analyse des films composites par voltampérométrie cyclique a confirmé la présence des particules de l'oxyde par la diminution de l'intensité de densité de courant anodique et cathodique.

Les mesures d'impédances ont permis de mettre en évidence un processus de transfert de charge aux hautes fréquences suivi d'un autre purement diffusionnel aux faibles fréquences, aussi, il a été remarqué que l'incorporation de l'oxyde a influé sur les paramètres d'impédances électrochimiques en diminuant la conductivité électrique et la capacité de l'élément à phase constante. Ce résultat renforce les résultats de la voltampérométrie cyclique.

L'analyse des couches composites par microscopie à balayage électronique suggère que les grains du bioxyde de manganèse sont incorporés dans le film du polymère organique conducteur, ce qui a modifié par conséquent la morphologie du film, et qui est à l'origine des changements des propriétés physicochimiques du matériau.

Les images AFM ont montré une augmentation significative de la rugosité (RMS), découlant de la modification de l'état de surface de la couche composite par la présence des particules de bioxyde de manganèse à l'intérieur du film.

Les spectres infrarouges des films composites ont confirmé la présence des grains de l'oxyde dans la matrice polymérique par l'apparition de la bande d'absorption entre 500 et 650 cm^{-1} qui est attribuées à la liaison manganèse-oxygène.

L'analyse par spectroscopie UV-visible des films composites, en absence et en présence de l'oxyde, a montré que l'absorbance des couches composites est plus importante par rapport au film du polymère seul. Cette augmentation est due à l'établissement de la jonction PN créée entre les deux semi-conducteurs.

Les calculs de l'énergie des gaps optique et électrochimique ont montré une diminution significative du gap des couches composites par rapport au film du polymère seul, cette diminution confirme la présence d'une jonction PN qui facilite la transition des électrons entre les deux bandes HOMO et LUMO.

Enfin les tests photoélectrochimiques à potentiel imposé, nous ont donné d'importantes informations sur la nature photoélectroactive des films ITO/PBTh+ α - MnO_2 , ITO/PBTh+ γ - MnO_2 et ITO/PBTh/EMD. Ces derniers ont montré leurs capacités à générer des photocourants considérables lorsqu'ils sont soumis à la lumière. L'intensité des photocourants a été augmentée jusqu'à six fois pour les couches interpénétrées et neuf fois pour les films bicouches.

Les résultats obtenus sont d'une importance certaine et conduisent à de nombreuses perspectives électrochimiques, des possibilités d'application de ces matériaux dans les cellules photovoltaïques hybrides.

Plusieurs perspectives sont envisagées pour la suite de ce travail. En effet ces résultats ouvrent la voie à d'autres travaux. Nous proposons d'utiliser d'autres polymères organiques conducteurs comme la polyaniline ou le polypyrrole. Aussi, nous proposons d'incorporer ou de déposer d'autres oxydes (ZnO , TiO_2 , CuO ...etc) et de faire une étude de la jonction entre ces différents semi-conducteurs.

Abstract

Manganese dioxide is synthesized by chemical or electrochemical reduction reaction of potassium permanganate. The as-synthesized α -MnO₂, γ -MnO₂ or electrolytic manganese dioxide (EMD) are characterized by powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The manganese dioxide particles are used to prepare composite films containing polybithiophene (PBTh) on indium tin oxide (ITO) glass substrates. The composite films ITO/PBTh+ α -MnO₂ or ITO/PBTh+ γ -MnO₂ are obtained by electro-polymerization of bithiophene in the presence the manganese dioxide particles dispersed in the electrolytic solution. The ITO/PBTh/EMD two-layer film is prepared by electroplating in different electrolytes. The FTIR and SEM analyses show that the manganese dioxide particles are in contact with the polymer. The composite films are characterized by cyclic voltammetry impedance spectroscopy and UV-vis spectroscopy. As a result, the optical gap is shifted by the addition of MnO₂ from 2.15 eV for ITO/PBTh to 1.88 eV for ITO/PBTh+ α -MnO₂, 1.98 eV for ITO/PBTh+ γ -MnO₂ and 2.1eV for ITO/PBTh/EMD. The photo-electrochemical measurements also indicate that the composite films show a good photocurrent higher than that of ITO/PBTh

Keywords : Manganese dioxide, polybithiophene, optical gap, electrochemical gap, photocurrent.

Résumé

Le bioxyde de manganèse est synthétisé par réaction de réduction chimique ou électrochimique de permanganate de potassium. Les variétés α -MnO₂, γ -MnO₂ ou le bioxyde de manganèse électrolytique (EMD) ont été caractérisé par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Les particules de bioxyde de manganèse sont utilisées pour préparer des films composites contenant du polybithiophène (PBTh) sur des substrats de verre conducteur d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Les films composites ITO/PBTh+ α -MnO₂ ou ITO/PBTh+ γ -MnO₂ sont obtenus par électro-polymérisation du bithiophène en présence des particules de dioxyde de manganèse dispersées dans la solution électrolytique. Le film bicouches ITO/PBTh/EMD est préparé par électrodéposition dans différents électrolytes. Les analyses FTIR et MEB montrent que les particules de MnO₂ sont en contact avec le polymère. Les films composites sont caractérisés par spectroscopie d'impédance, voltampérométrie cyclique et spectroscopie UV-visible. En conséquence, le gap optique est décalé par l'addition de MnO₂ de 2,15 eV pour l'ITO/PBTh à 1,88 eV pour l'ITO/PBTh+ α -MnO₂, 1,98 eV pour l'ITO/PBTh+ γ -MnO₂ et 2,1 eV Pour l'ITO/PBTh/EMD. Les mesures photo-électrochimiques indiquent également que les films composites présentent un bon photocourant qui est supérieur à celui d'ITO/PBTh.

Mots clés : bioxyde de manganèse, polybithiophène, gap optique, gap électrochimique, photocourant.

ملخص

يتم تصنيع ثاني أكسيد المنغنيز الكيميائي أو الكهروكيميائي عن طريق تفاعل من برمنغنات البوتاسيوم. هذه الأنواع المختلفة من الأكسيد المصنع تخضع للتحاليل بالأشعة السينية وتحت الحمراء. تستخدم جزيئات ثاني أكسيد المنغنيز في تحضير الطبقات المركبة والتي تحتوي على متعدد البيثيوفان فوق ركائز الزجاج الموصل (ITO)، ويتم الحصول على هذه المواد الهجينة كهروكيميائيا انطلاقا من محلول يحتوي على أحادي البيثيوفان وجزيئات من الأكسيد المصنع. النتائج المحصل عليها من تحاليل الأشعة تحت الحمراء والمجهر الإلكتروني تثبت ترابط جزيئات ثاني أكسيد المنغنيز مع متعدد البيثيوفان. تبين التحاليل الكهروكيميائية والبصرية التغيرات الطارئة في خصائص متعدد البيثيوفان المتمثلة في قيمة الشريط المانع التي تنخفض عند إضافة جزيئات الأكسيد، ونتيجة لذلك، ترتفع قيمة الاستجابة الكهروضوئية في الطبقات المركبة.

كلمات مفتاحية: ثاني أكسيد المنغنيز، متعدد البيثيوفان، الشريط المانع الضوئي، الشريط المانع الكهروكيميائي، الكهروضوئية