



HAL
open science

Synthèse et caractérisation électrochimiques de structures TiO₂ nanotubulaire/polymères conducteurs.

Edgard Ngaboyamahina

► **To cite this version:**

Edgard Ngaboyamahina. Synthèse et caractérisation électrochimiques de structures TiO₂ nanotubulaire/polymères conducteurs.. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066445 . tel-01137591

HAL Id: tel-01137591

<https://theses.hal.science/tel-01137591>

Submitted on 31 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

**SYNTHESE ET CARACTERISATION
ELECTROCHIMIQUES DE STRUCTURES TiO₂
NANOTUBULAIRE/POLYMERES CONDUCTEURS**

Thèse présentée par

Edgard NGABOYAMAHINA

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Génie des Procédés et Technologies Avancées

Thèse dirigée par

Eliane SUTTER (PR)

Coencadrée par

Alain PAILLERET (MCF, HDR)

Soutenue publiquement le 29 septembre 2014

devant le jury composé de :

Mme Farzaneh AREFI-KHONSARI, PR (Examinatrice)

Mr Jean-Claude MOUTET, PR (Rapporteur)

Mr Pierre-Henri AUBERT, MCF-HDR (Rapporteur)

Mr Sandro CATTARIN, DR (Examineur)

Mr Alain PAILLERET, MCF-HDR (Examineur)

Mme Eliane SUTTER, PR (Directrice de thèse)

Remerciements

Le travail de thèse qui vous est présenté dans ce manuscrit vient conclure trois années de recherche réalisée au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (*LISE*), sur le campus de Jussieu à Paris. Je considère ce projet de recherche comme étant le fruit d'un effort collectif. C'est la raison pour laquelle je me sens très reconnaissant de la confiance inconditionnelle et du soutien que m'a accordés ma Directrice de Thèse, Eliane Sutter, et ce, dès le premier jour. *Long story short : Best Thesis Supervisor Ever !* Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Alain Pailleret pour m'avoir encadré et fait profiter sans réserve de toute son expérience. Sans leur aide et leur générosité, je ne vois pas comment j'aurais pu décupler aussi vite mes connaissances des semiconducteurs et des polymères conducteurs. Merci à vous deux pour votre rigueur scientifique, votre très grande sympathie et pour le partage de votre Savoir. Cette expérience m'a donné envie d'être Enseignant-Chercheur, et j'avoue n'avoir jamais envisagé cela avant de vous côtoyer.

Je tiens également à remercier tous les membres de mon jury de thèse, Mme Farzaneh Arefi-Khonsari, Mr Jean-Claude Moutet, Mr Pierre-Henri Aubert et Mr Sandro Cattarin qui ont accepté d'analyser mon manuscrit de thèse et qui, par leurs remarques pertinentes ont permis d'améliorer sensiblement la qualité de ce manuscrit.

J'ai eu la chance d'effectuer cette thèse dans un laboratoire riche en experts scientifiques. Je pense particulièrement à Hubert Cachet et Catherine Debiemme-Chouvy pour nos fructueuses collaborations ayant abouti à la rédaction de plusieurs articles. J'aimerais également remercier tous les autres membres du laboratoire, anciens comme actuels, pour m'avoir accueilli dans leur établissement, en particulier le Directeur François Huet, les sympathiques Assistantes de Direction que sont Isabelle et Martine, Françoise, Axel, Stephan, Florence, Emmanuel, Ivan et Carlos (Et Maria bien sûr). La vie au LISE aura été enrichissante tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je tiens à chaleureusement remercier tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires qui ont rendu cette expérience encore plus belle : Peng, Rebeca, Dao, Nizar, Bea, Ronny, Yanjia, Huong, Momo (le Kabyle), Zineb, Sameer, Amine, Abdes, Ahmed, Sara, Ibtissam, Pierre, Marie B, Marie S, Alina, Pierluca, Saba, Flavie, Mathilde, Leslie, Niki, Elsa, Lynda, Nour, Wenchao, Fatemeh, Freddy, Abdelkader, Yasser, Stéphane, Dhia, Houssam, ...

Une pensée à tous ceux dont les noms n'apparaissent pas. Je ne vous oublie point...

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme « Sciences et Management » conjointement mis en place par l'Université Pierre et Marie Curie et le Collège des Ingénieurs (CDI). Ce double cursus m'a conduit à suivre des cours intensifs de Master of Business Administration (MBA) en parallèle de mon doctorat, raison pour laquelle j'aimerais remercier l'Institut de Formation Doctorale pour le financement qui m'a été accordé durant cette période. J'en profite également pour remercier la Direction du CDI, mes collègues de promotion Samuel, Manale, Leander, Anna, Alex, Marie-Anne, Guillaume et Majdi, ainsi que tous les Collégiens avec qui j'ai sympathisé, échangé et travaillé sur divers projets.

Mes pensées sont également dirigées vers mes proches Joyce, Claude, Aimé, Carine, Ellya et vers Majdi, *a brother from another mother*, qui me soutiennent au quotidien.

Merci également à Ari, Bibi, Christos et tous les potos de l'A7. Pour ceux qui l'ignorent, ma carrière de chercheur aura débuté à Grenoble, au CEA-LITEN. Ce serait conséquemment incorrect de ne pas remercier ceux qui de loin m'ont également soutenu et avec qui j'ai échangé amicalement et scientifiquement: Manon (pour m'avoir supporté en plus de tout), Claire, Radyi, Eugénie, Waël, Pedro, Vincens, Barchasz, Benj', Binouze, Cédric, Aurélie (et par la suite Maxence), Charles, Sylwia, Florie, Mayousse, Marlène, Sébastien Patoux...

Une thèse effectuée loin de *ses terres natales* étant toujours difficile à mener à bien, notamment pour des raisons administratives, je tiens spécialement à remercier Mme Farzaneh Arefi-Khonsari (encore une fois) et Mme Hélène Gérard, mes deux Directrices d'écoles doctorales, Julia Franke et Omar Diallo des Relations Internationales de l'UPMC. Sachant le nombre de fois que je les ai sollicités, ils méritent bien un *Big Up* !

Une mention spéciale pour mes frangins que la distance n'a jamais et n'éloignera jamais: Nick Nack, You, Momo, Bram's, Kriz, Sol'E, Sawa, Yass, Yakhi, Fanfo...

Toutes ces années, mes pensées se sont toujours dirigées vers mes parents et mes frères aînés, Thierry et Arthé : *Ndabashimiye cyane, Imana ibahe umugisha*. Dieu seul sait toutes les épreuves que nous avons traversées tous ensemble... Vous avez fait de moi qui je suis. Je vous dois tout.

Vel'mi pekne dakujem za všetko Barbika! Words can't express what you mean to me...

Une pensée à tous ceux dont les noms n'apparaissent pas. Je ne vous oublie point...

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	9
Chapitre I : Rapport bibliographique	13
I-1 Propriétés des interfaces semiconducteurs-électrolyte	14
Niveaux d'énergie dans un semiconducteur isolé	14
Interface SC-électrolyte	16
Etats de surface et transfert de charges	17
I-2 Synthèse de nanostructures	18
Mécanisme.....	18
Structures ordonnées.....	20
Autres modes de synthèse.....	22
I-3 Applications	24
Photocatalyse	24
Capteurs.....	25
Matériau d'insertion	26
Cellules solaires.....	26
I-4 Cellules photovoltaïques hybrides	27
Polymères conducteurs électroniques (PCE).....	28
Procédé d'électropolymérisation (EP).....	28
Jonction p-n	29
Rendement de conversion.....	30
I-5 Problématique	32
Chapitre II : Élaboration et caractérisation de structures nanotubulaires	35
II-A Elaboration de structures nanotubulaires de TiO₂	36
II-A-1 Essais préliminaires avant anodisation	36
Généralités.....	36
Cas du Titane	37
Résultats	39
II-A-2 Influence des paramètres opératoires sur l'anodisation	39
Effet du potentiel d'anodisation sur la morphologie.....	40
Effet de la durée d'anodisation sur la morphologie	45
Influence de la teneur en eau de l'électrolyte sur la morphologie	47
II-A-3 Influence d'une excitation lumineuse lors de l'anodisation et impact sur la morphologie	50
II-A-4 Caractérisations physiques	53
Diffraction des rayons X.....	53
Spectroscopie Raman	54
II-B Caractérisation des structures nanotubulaires	55
II-B-1 Mécanismes de transferts de charge dans les nanostructures	55
Modèle géométrique.....	55
Nature des états de surface	57
Comportement électrochimique d'un film de TiO ₂ NT en milieu aqueux.....	58
• par voltampérométrie cyclique.....	58
• par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	60
II-B-2 Comportement électrochimique des couches nanotubulaires de TiO₂ en fonction de la nature de l'électrolyte support	62
Comparaison des comportements dans les milieux SDBS et ClO ₄ ⁻ par voltampérométrie cyclique	62

Comparaison des comportements dans les milieux SDBS et ClO_4^- par méthode potentiostatique.....	64
Comparaison des comportements dans les milieux SDBS et ClO_4^- par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	66
Dégradation du SDBS par TiO_2	68
Conclusion partielle	71
Chapitre III : Electropolymérisation du pyrrole par voltampérométrie cyclique.....	73
III-1 Etude préliminaire : électropolymérisation du pyrrole sur Pt	74
Electropolymérisation du pyrrole sur Pt entre 0,0 V et 0,8 V/ECS	75
Electropolymérisation du pyrrole sur Pt entre 0,0 V et 0,9 V/ECS	77
III-2 Synthèse de PPy(DBS) sur TiO_2 nanotubulaire	80
Dépôt électrochimique du PPy(DBS) : Influence de l'éclairement sur le rendement de polymérisation	81
Caractérisation électrochimique du TiO_2 -PPy(DBS).....	83
Influence du nombre de cycles	86
III-3 Synthèse de PPy sur TiO_2 nanotubulaire : Influence du contre-ion dans l'électrolyte support	87
Dépôt électrochimique du PPy(ClO_4).....	87
Caractérisation électrochimique du TiO_2 -PPy(ClO_4)	89
Caractérisation par spectroscopie Raman de la jonction TiO_2 -PPy	92
III-4 Caractère ohmique de la jonction TiO_2/PPy.....	93
Voltampérométrie cyclique en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	93
Structure de bandes.....	94
Conclusion partielle	95
Chapitre IV : Caractérisation par SIE des structures hybrides.....	97
IV-1 Présentation du modèle d'impédance.....	98
IV-2 Application du modèle à la jonction TiO_2 NT/PPy.....	100
Etude de la jonction TiO_2 NT/PPy(DBS) produite sous UV	101
Etude de la jonction TiO_2 NT/PPy(ClO_4)	104
Conclusion partielle	109
Chapitre V : Synthèse de structures hybrides par méthodes potentiostatiques.....	111
V-1 Synthèse de jonctions TiO_2 NT/PPy(DBS).....	112
Dépôt par méthode potentiostatique à l'obscurité	112
Dépôt par méthode potentiostatique sous UV	114
Dépôt par pulses de lumière	115
Caractérisation par voltampérométrie cyclique	117
Analyses MEB des jonctions.....	119
Vieillissement de la jonction TiO_2 NT/PPy(DBS).....	121
V-2 Comparaison des différentes méthodes en milieu LiClO_4.....	122
Synthèse en mode potentiostatique et caractérisation des jonctions TiO_2 NT/PPy(ClO_4).....	122
Calcul des rendements de synthèse.....	125
Analyses MEB des jonctions TiO_2 NT-PPy(ClO_4).....	127
Vieillissement de la jonction TiO_2 NT/PPy(ClO_4)	128
V-3 Synthèse par pulses de potentiel.....	129
En milieu SDBS	130
En milieu LiClO_4 à l'obscurité	133
Caractérisation des jonctions obtenues par pulses de potentiel	133
Conclusion partielle	136
Chapitre VI : Electropolymérisation de l'EDOT	137
VI-1 Electrolyse de TiO_2 NT/PEDOT	139

Synthèse par voltampérométrie cyclique	139
Analyse par voltampérométrie cyclique	141
VI-2 Etude de la structure TiO₂ NT/PEDOT par SIE.....	143
Résultats expérimentaux.....	143
Evolution de R_{sc}	144
Evolution de C_{sc}	145
Evolution de la longueur de diffusion.....	146
Détermination de la capacité de stockage.....	147
VI-3 Analyse MEB de la jonction TiO₂ NT/PEDOT.....	148
VI-4 Mise en évidence d'une jonction p-n.....	149
Montage.....	149
Résultats expérimentaux.....	150
Conclusion partielle	153
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>155</i>
<i>Références.....</i>	<i>159</i>
<i>Résumé / Abstract.....</i>	<i>172</i>

Introduction générale

Un des principaux intérêts des semiconducteurs émane des propriétés photoélectrochimiques de l'interface semiconducteur-électrolyte. La compréhension de leurs comportements interfaciaux bénéficie à de nombreux domaines technologiques tels que la gestion environnementale, la conversion énergétique ou encore l'électronique.

Parmi les semiconducteurs les plus étudiés dans le domaine de l'énergie, le dioxyde de titane a soulevé depuis de nombreuses années un intérêt scientifique singulier du fait de sa bonne stabilité chimique dans la plupart des milieux environnants, son faible coût ainsi que la possibilité de contrôler facilement sa nanostructuration. Plus précisément la synthèse d'un réseau de nanotubes alignés et verticalement orientés par rapport au substrat peut être obtenue par anodisation, simple procédé électrochimique en une étape. Les paramètres géométriques des nanotubes sont alors déterminés par le choix des conditions opératoires lors de la synthèse. Une pareille morphologie permet d'atteindre de très grandes surfaces développées et fournit un chemin direct pour le transport de charges. On s'attend donc à des propriétés électrochimiques améliorées par rapport à celles proposées par des structures planes ou poreuses. Cependant passer d'une structure plane à une nanostructure n'entraîne pas uniquement une augmentation de la surface active. En effet le rapport élevé entre la surface et le volume dans les nanostructures fait que les propriétés de surface déterminées par les ruptures de périodicité du réseau cristallin, par la présence de liaisons pendantes ou d'adsorbats deviennent prépondérantes. Ces propriétés de surface peuvent entraîner une modification significative des propriétés du matériau, par rapport à un matériau massif.

Sous éclairage ultraviolet, l'oxyde de titane offre la possibilité de générer des paires électron-trou qui sont à l'origine de sa photoactivité. Une fois séparés, ces paires de charges opposées peuvent néanmoins se recombiner, réduisant ainsi les performances du matériau. Afin de contourner ce problème, il a été montré que le contact intime entre le semiconducteur et un polymère conducteur électronique (PCE) permet de limiter ces recombinaisons et donc d'améliorer le transfert de charges au sein de l'hétérostructure. Par ailleurs, la création de jonctions TiO_2/PCE donne naissance à de nouveaux matériaux hybrides intéressants. Les propriétés de ces derniers sont déterminées par la position des bandes d'énergie de chaque

composante de la jonction. Lorsque ces dernières le permettent, des jonctions de type p-n peuvent être obtenues et trouvent leur application dans le domaine de l'énergie photovoltaïque. Toutefois, les architectures planes à bicouches n'offrent pas de surfaces spécifiques suffisamment développées au niveau des jonctions organique-inorganique, ce qui limite en partie les performances de la structure hybride. Une solution consiste à synthétiser *in situ* le polymère conducteur dans un réseau de nanotubes alignés. Pour y arriver, différentes techniques chimique, photochimique et électrochimique ont été proposées. Cette dernière approche s'avère être celle permettant le meilleur contrôle de la morphologie et a donc été choisie pour la conduite de ce travail de recherche.

L'électropolymérisation à la surface de nanotubes de dioxyde de titane fait face à de nombreux challenges. En effet, le TiO₂ est un semiconducteur de type n. Il est donc appauvri en porteurs de charges majoritaires dans une large fenêtre de potentiels anodiques, ce qui rend difficile l'électropolymérisation de nombreux monomères tels que le pyrrole et le thiophène. Il est par ailleurs nécessaire de ne pas appliquer un potentiel trop élevé afin d'éviter toute suroxydation du film organique, pour ainsi obtenir ce dernier dans son état dopé et électroactif.

L'objectif de cette thèse est (i) de synthétiser des structures à partir de nanotubes de dioxyde de titane et de polymères conducteurs afin d'aboutir à des interfaces de grande surface, (ii) d'étudier les paramètres influençant le procédé d'élaboration des jonctions hybrides et (iii) de comprendre les mécanismes de conduction au sein de ces dernières.

Le plan de ce travail de thèse s'articule de la manière suivante :

- ❖ Le premier chapitre est une étude bibliographique qui introduit dans un premier temps les propriétés des semiconducteurs et leurs comportements lorsqu'ils sont mis en contact avec un électrolyte. Il s'oriente ensuite sur la synthèse de nanostructures de TiO₂ et en propose différentes applications. Cette première partie est conclue par un bref état de l'art concernant les solutions envisagées dans la littérature pour le dépôt de polymère au sein d'oxydes de métaux nanostructurés.

- ❖ Le deuxième chapitre se rapporte à l'étude du réseau de TiO₂ nanotubulaire (TiO₂ NT) avant dépôt de polymère. La première partie concerne la synthèse de nanotubes de TiO₂ et l'étude des différents paramètres influençant leur morphologie, tandis que la seconde partie étudie le comportement électrochimique de ces couches en milieu aqueux.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré au dépôt de polypyrrole au sein de TiO₂ NT et aux paramètres influençant l'électroactivité de la structure hybride obtenue tels que l'éclairement ultraviolet durant l'électropolymérisation et la nature du sel de fond présent dans l'électrolyte de synthèse.
- ❖ Le quatrième chapitre reprend un modèle de spectroscopie d'impédance électrochimique développé par Deslouis *et al.* dans le cadre d'une étude sur le polypyrrole déposé électrochimiquement sur platine. Ce modèle est adapté au système TiO₂ NT/PPy afin d'en caractériser les comportements électrochimiques et électroniques.
- ❖ La structure particulière du réseau nanotubulaire rend la diffusion des ions et/ou du monomère un paramètre déterminant lors de l'électropolymérisation. Il est donc proposé dans le cinquième chapitre différentes procédures électrochimiques comprenant des méthodes pulsées (lumière ou potentiel) qui permettent de contrôler la vitesse d'électropolymérisation et donc la morphologie des jonctions.
- ❖ Dans le but d'applications photovoltaïques, le polythiophène et ses dérivés sont généralement préférés au polypyrrole. Parmi les matériaux adoptés aujourd'hui, le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) a séduit du fait de sa très bonne conductivité et de son excellente stabilité. Dans ce sixième et dernier chapitre, la synthèse d'une structure hybride TiO₂ NT/PEDOT est réalisée en milieu acétonitrile et les études qui s'en suivent portent sur le comportement électrochimique de la structure et mettent en évidence la nature p-n de la jonction.

Chapitre I : Rapport bibliographique

L-1 Propriétés des interfaces semiconducteurs-électrolyte.

L'utilisation d'interfaces semiconducteur-électrolyte trouve de nombreuses applications dans les domaines de la microélectronique, du traitement environnemental, des capteurs, du photovoltaïque, et du stockage de l'énergie. Il est clair que l'amélioration des performances technologiques dans ces domaines nécessite une bonne compréhension, sur le plan fondamental, des mécanismes de transfert de charges à travers l'interface.

La structure électronique d'un semiconducteur est souvent décrite par le modèle des bandes d'énergie que nous rappelons dans un premier temps avant de montrer les modifications induites sur ces bandes par la présence d'un électrolyte.

Niveaux d'énergie dans un semiconducteur isolé

La distinction entre un semiconducteur (SC) et un isolant se base sur la différence d'énergie (Eg : Energy gap) entre la bande de conduction (BC) qui constitue l'ensemble des orbitales inoccupées de plus basse énergie (appelées aussi LUMO pour « Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et la bande de valence (BV) qui constitue l'ensemble des orbitales occupées de plus haute énergie (appelées aussi HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital). Les termes HOMO et LUMO sont en particulier employés pour les SC organiques. Les semiconducteurs ont en général un gap d'énergie compris entre 1 eV et 4 eV¹ (Tableau 1.1).

Semiconducteur	Type de conductivité	Gap d'énergie (eV)
Si	n,p	1,11
GaAs	n,p	1,42
GaP	n,p	2,26
InP	n,p	1,35
CdS	n	2,42
CdSe	n	1,70
CdTe	n,p	1,50
TiO ₂ (rutile)	n	3,00
TiO ₂ (anatase)	n	3,20
ZnO	n	3,35

Tableau 1.1 : Gap d'énergie de quelques composés et éléments semiconducteurs¹

D'un point de vue thermodynamique, dans un métal, le niveau de Fermi, E_F (défini à 0 K comme étant l'énergie à laquelle la probabilité de trouver un électron vaut $1/2$) peut être assimilé au potentiel électrochimique de l'électron noté $\tilde{\mu}_{e^-,solide}$ dans une phase particulière (dans notre cas, à l'état solide). Ainsi, tous les niveaux d'énergie électroniques inférieurs à E_F sont occupés et ceux supérieurs à E_F sont vides.

La différence entre les métaux et les semiconducteurs est que, dans ces derniers, il existe deux types de porteurs de charges. En effet, l'excitation thermique d'un électron de la bande de valence donne naissance à un électron libre dans la bande de conduction et à une vacance (ou trou) dans la bande de valence.

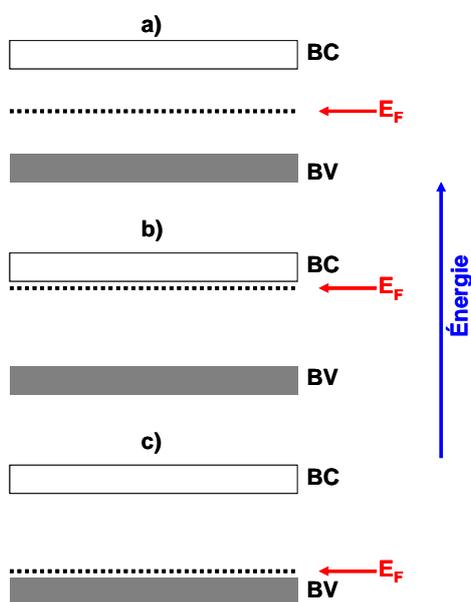


Figure 1.1: Niveau de Fermi selon le type de dopage¹

On distingue de même deux types de semiconducteurs :

- Les SC intrinsèques : Ils possèdent de faibles densités de porteurs de charges dans des conditions ambiantes. Le niveau de Fermi se trouve, dans ce cas, approximativement au milieu du gap d'énergie (Figure 1.1-a). La probabilité d'y trouver un électron est donc nulle.
- Les SC extrinsèques ou dopés : Le dopage résulte de l'introduction d'impuretés qui sont à l'origine de la conductivité du matériau. Dans ce cas, le niveau de Fermi se déplace vers la bande de conduction (dopage de type n, Figure 1.1-b) ou vers la bande de valence (dopage de type p, Figure 1.1-c).

Par conséquent, un semiconducteur dopé p a une densité d'électrons plus faible et une densité de trous plus élevée que le même semiconducteur pris dans sa configuration intrinsèque. On dit alors que les électrons sont les porteurs minoritaires et les trous, les porteurs majoritaires. Dans un semiconducteur de type n, c'est le contraire.

Interface SC-électrolyte

Lorsqu'un SC est mis en contact avec un électrolyte contenant un couple redox, l'équilibre est atteint dès que la condition d'équilibre $\sum \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$ est vérifiée à l'interface SC/électrolyte.

De ce fait, les énergies des niveaux de Fermi du SC et du système redox doivent être égales de part et d'autre de l'interface.

Dans le cas général, à la surface du SC, les bords des bandes de conduction et de valence restent à la même énergie mais au cœur du semi-conducteur les niveaux d'énergie suivent le déplacement du niveau de Fermi, provoquant une courbure des bandes de valence et de conduction. La courbure des bandes modifie la répartition des charges au sein du SC et la zone correspondante est appelée la zone de charge d'espace (ZCE).

On distingue 4 situations différentes (Figure 1.2) :

- a) Les charges sont réparties de façon homogène dans tout le SC. On parle alors de situation de bande plate avec $E = E_{BP}$
- b) La situation d'accumulation ($E < E_{BP}$ pour un SC de type n ou $E > E_{BP}$ pour un SC de type p) provoque le déplacement des porteurs de charges majoritaires (électrons pour un SC de type n ou trous pour un SC de type p) vers la surface et celui des porteurs minoritaires (trous pour un SC de type n ou électrons pour un SC de type p) vers le cœur du matériau.
- c) Pour $E > E_{BP}$ dans le cas d'un SC de type n ou $E < E_{BP}$ dans le cas d'un SC de type p, situations dites d'appauvrissement, les porteurs de charge majoritaires vont vers le cœur du matériau tandis que les porteurs minoritaires vont vers la surface.

d) En cas d'inversion ($E \gg E_{BP}$ pour un SC de type n ou $E \ll E_{BP}$ pour un SC de type p), les porteurs de charge minoritaires dans la situation d'appauvrissement deviennent majoritaires. Dans le cas d'un SC de type n (TiO_2 par exemple), les trous sont alors utilisés pour des réactions d'oxydation.

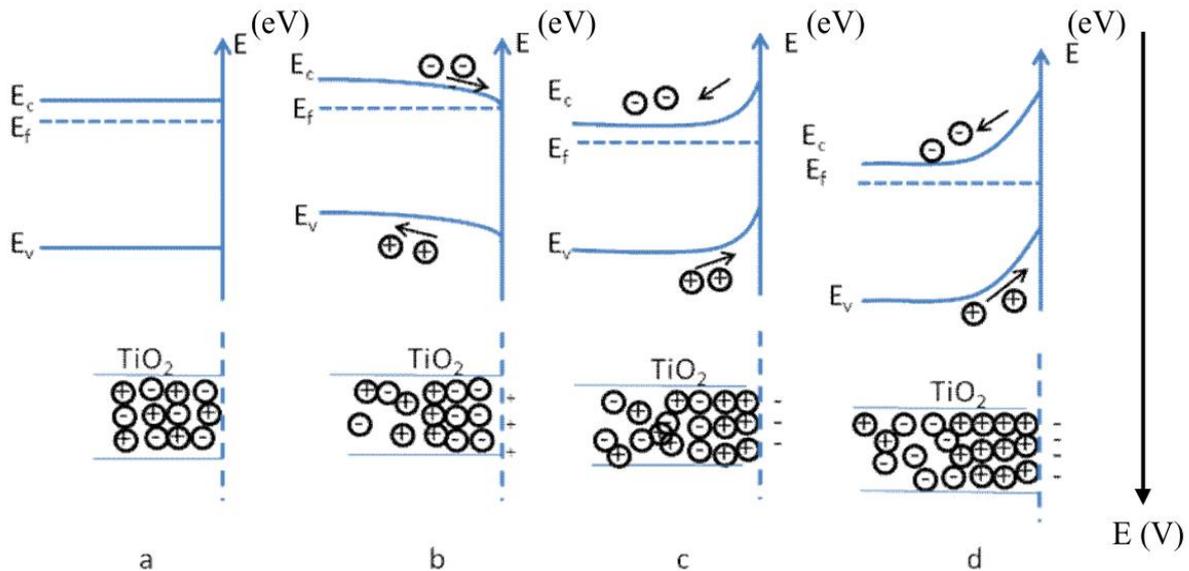


Figure 1.2 : Interface SC de type n/ électrolyte à l'obscurité²

États de surface et transfert de charges

Les états de surface émanent de terminaisons abruptes de la structure cristalline¹. La périodicité étant perturbée, cela entraîne des états d'énergie électroniques discrets, différents de ceux du cœur des matériaux. Ils peuvent être localisés dans les bandes d'énergie ou dans la bande interdite, mais ce sont surtout ces derniers qui exercent une grande influence sur les modes de conduction électronique, en particulier dans les matériaux nanostructurés³, dans lesquels le rapport surface/volume est très élevé.

Les états de surface, qui peuvent agir comme des centres de recombinaisons des porteurs de charges photo-excités, sont également responsables de l'ancrage du niveau de Fermi. Ceci contrôle, voire limite, la courbure de bandes de certains systèmes, ce qui est peut être un inconvénient dans certaines applications⁴.

Il est possible d'observer un transfert de charges des SC vers les espèces redox via les porteurs de charges majoritaires à l'obscurité et via les porteurs minoritaires à la lumière.

D'un point de vue dynamique, il y'a deux voies principales de transfert de charges mettant en jeu les états de surfaces. En considérant, à titre d'exemple, un SC de type n : un échange direct d'électrons peut avoir lieu entre la BC du SC et l'oxydant en solution (interface idéale SC/électrolyte), mais peut également se faire via des états de surfaces (Figure 1.3).

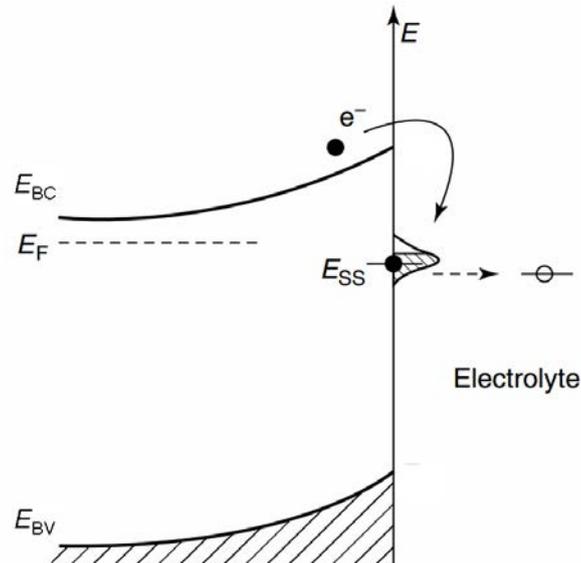


Figure 1.3: Transfert électronique de la BC d'un SC de type n vers l'électrolyte via les états de surface¹

I-2 Synthèse de nanostructures

Mécanisme

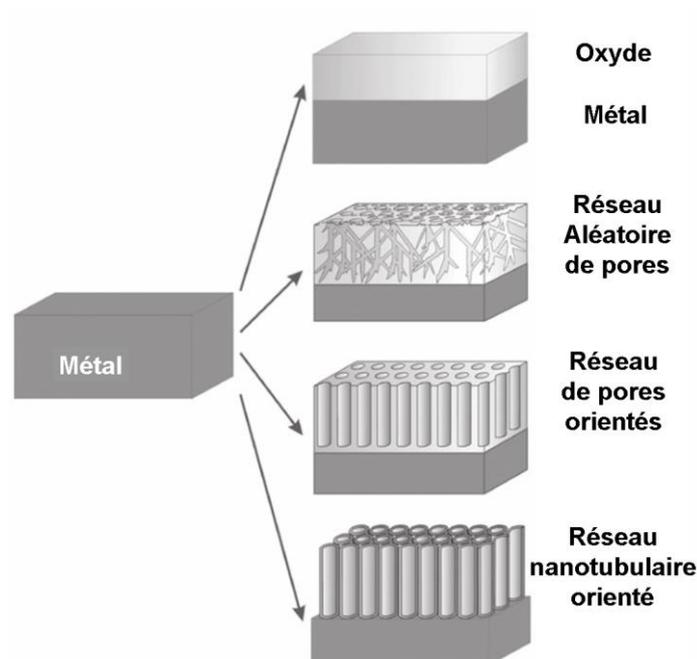


Figure 1.4: Morphologies réalisables par anodisation⁵

Lors de la réalisation de couches d'oxyde, généralement 4 types de structures différentes peuvent être synthétisés par anodisation électrochimique : La couche compacte, le réseau aléatoire de pores, le réseau de pores orientés et le réseau nanotubulaire orienté (Figure 1.4).

Ces couches d'oxyde se forment à l'anode selon un mécanisme dit de haut champ qui consiste en plusieurs réactions décrites ci-dessous :

1. Dans notre cas, le titane est oxydé en Ti^{4+} à l'interface métal-oxyde et les ions Ti^{4+} migrent vers la solution sous l'effet du champ électrique.
2. Les ions O^{2-} , toujours sous l'effet du champ, sont incorporés dans le film et migrent vers l'interface métal-oxyde.

En fonction du nombre de transfert des ions O^{2-} au sein de la structure cristalline de l'oxyde en comparaison avec celui du cation métallique, un film d'oxyde va avoir tendance à croître soit à l'interface oxyde/métal soit à l'interface oxyde/électrolyte. Le système étant sous potentiel constant, le champ électrique au sein de l'oxyde va progressivement diminuer au fur et à mesure que l'épaisseur de ce dernier va augmenter. La décroissance du champ (F) conduit à la croissance d'une couche compacte d'oxyde avec une épaisseur finie (t) qui est essentiellement proportionnelle au potentiel appliqué (ΔU) (Figure 1.5-a).

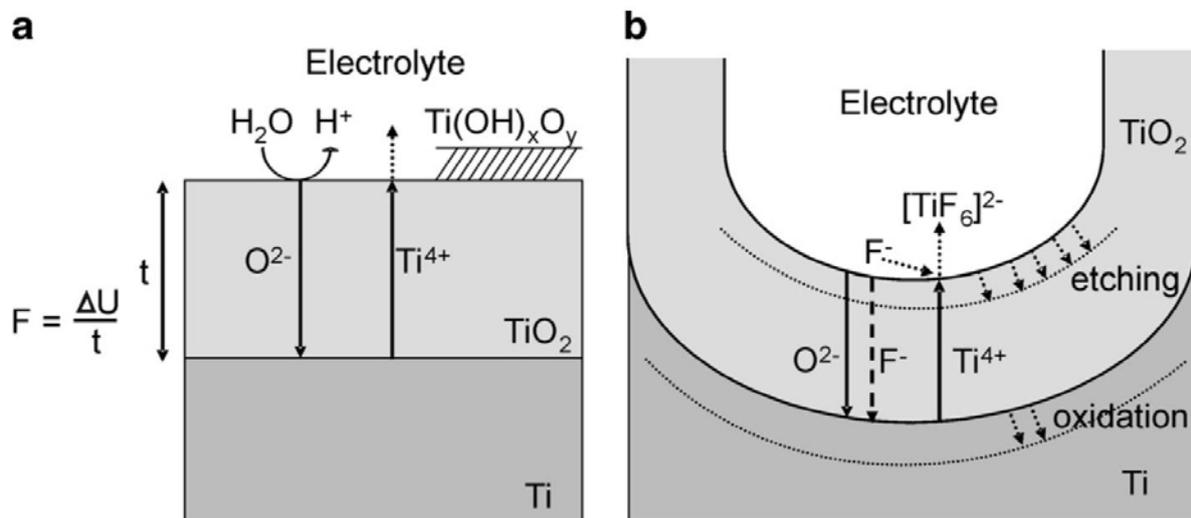


Figure 1.5: Anodisation du Ti (a) en absence de fluorures (b) en présence de fluorures⁶

Cependant, sous certaines conditions (électrolyte et potentiels spécifiques), d'autres morphologies, comme celles citées plus haut peuvent apparaître.

La présence d'ions F^- est une condition nécessaire pour former des tubes (Figure 1.5-b). Comme on peut le voir sur la Figure 1.6, on observe une déviation de la courbe $I=f(t)$ enregistrée durant l'anodisation au fur et à mesure que la concentration en fluorures augmente. Les densités de courant sont d'autant plus importantes que la concentration en fluorures est élevée. La croissance de TiO_2 résulte bien d'une compétition entre la formation électrochimique de l'oxyde et la dissolution chimique de ce dernier par les ions fluorures.

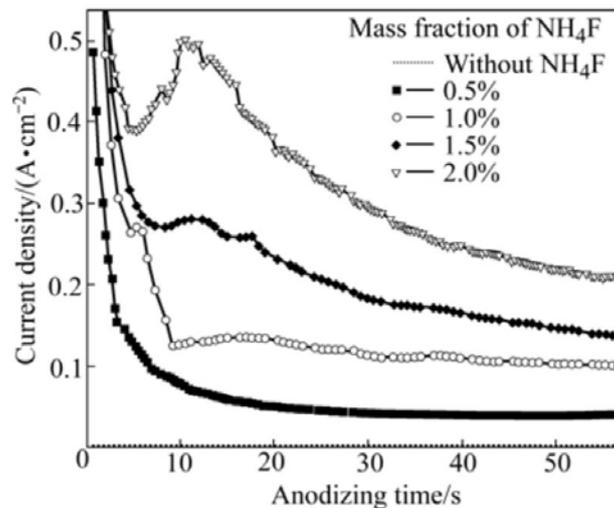


Figure 1.6 : influence de la teneur en fluorures sur la densité de courant (Anodisation à 20V dans de la glycérine)⁷

Structures ordonnées

Les facteurs-clefs qui affectent la présence ou non de structures poreuses ainsi que le degré d'ordre des réseaux ainsi formés sont la nature de l'électrolyte, son pH, le potentiel appliqué et la pureté du matériau. Afin de décrire l'origine de cette auto-organisation, Parkhutik et Shershulsky proposent les étapes suivantes⁸:

1. En début de réaction, le métal est recouvert d'une couche d'oxyde uniforme. La distribution du champ électrique au sein de l'oxyde est directement corrélée avec les fluctuations de morphologie en surface (Figure 1.7-a/b).
2. Ainsi, une dissolution induite par le champ débute dans l'oxyde et les pores commencent à se former (Figure 1.7-c).
3. Successivement, la croissance des pores atteint une vitesse constante et on obtient des pores uniformément distribués (Figure 1.7-d).

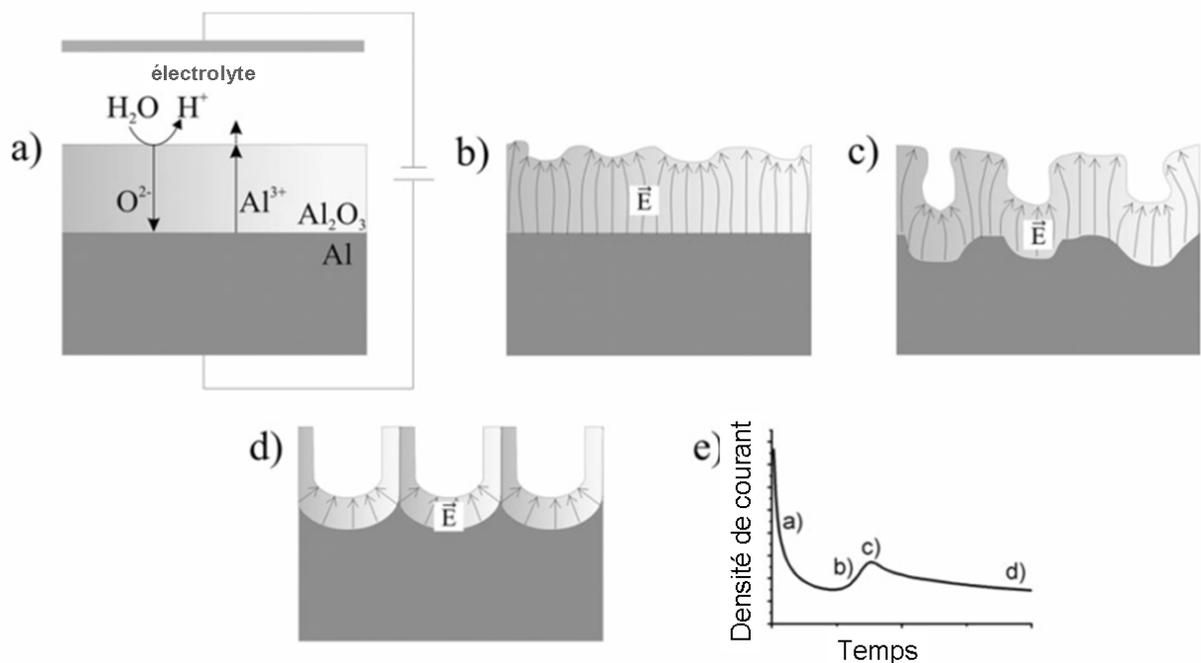


Figure 1.7: a-d) Etapes de formation de structures ordonnées et e) Evolution de la densité de courant au cours de l'anodisation^{5,8}

Jessensky *et al.*⁹ considèrent que la structure organisée proviendrait de l'expansion volumique de l'oxyde et des tensions mécaniques qui en résultent. En effet, la densité de l'oxyde étant plus importante que celle du métal, une contrainte mécanique émanant de l'expansion durant la formation de l'oxyde apparaît à l'interface métal-oxyde. L'oxydation du métal au pied des pores prend place uniformément et simultanément, et le matériau ne peut que se développer verticalement. D'un autre côté, Ono *et al.* s'accordent à dire que le facteur d'ordre émane du champ à l'intérieur de l'oxyde. Celui-ci permettrait d'obtenir des densités de courant ionique optimisées¹⁰.

Dans le cas particulier du Ti, un faible pH est insuffisant pour solvater les ions Ti^{4+} et par conséquent ne suffit pas pour créer des couches poreuses d'oxyde. Sous presque toutes les conditions d'anodisation, une couche compacte est obtenue. Toutefois, en présence d'ions fluorures, ces derniers ont la possibilité de former des complexes TiF_6^{2-} solubles dans l'eau. La formation du complexe limite la formation d'une couche d'oxyde de titane au fond du tube. Cela conduit néanmoins à une dissolution chimique permanente du TiO_2 formé. Par ailleurs, du fait de leur faible rayon ionique, les ions F^- peuvent s'infiltrer dans la structure cristalline naissante de TiO_2 et être transportés sous l'effet du champ (En compétition avec les

ions O²⁻) jusqu'à l'interface métal-oxyde. Ces trois facteurs semblent tous être essentiels pour la formation des tubes.

Gong *et al.* ont également décrit la fabrication d'un réseau de nanotubes de TiO₂ par oxydation d'une feuille de titane dans un électrolyte à base de fluorures¹¹. L'épaisseur de la couche d'oxyde résulte essentiellement d'un équilibre entre la formation électrochimique du TiO₂ à l'interface métal-oxyde (voir Eq. I ci-dessous), la dissolution chimique de l'oxyde par les fluorures (voir Eq. II ci-dessous) et la complexation par les ions fluorures des cations de Ti transportés par le champ électrique à l'interface oxyde/électrolyte^{6, 8, 12} selon les équations suivantes :



Bien que le pH de la solution de synthèse soit généralement neutre, la production de protons (I) permet de diminuer le pH local. Cette acidification, en présence d'ions fluorures, conduit à la formation d'acide fluorhydrique indispensable pour la dissolution de l'oxyde. L'effet est localisé à la base des pores, les parois restant généralement intactes, ce qui explique la structure tubulaire ainsi obtenue^{13, 14}.

Autres modes de synthèse

*Méthode sol-gel

Une grande attention est portée sur la méthode sol-gel car elle permet d'obtenir des nanotubes de TiO₂ d'une grande pureté et dotés d'une bonne cristallinité¹⁵. La synthèse de nanotubes par cette technique est affectée par les matériaux de départ^{16, 17}, le prétraitement aux ultrasons¹⁸, la température hydrothermale¹⁹ et le post-traitement²⁰⁻²².

Tsai et Teng décrivent la préparation de nanotubes par voie hydrothermale à partir de nanoparticules de TiO₂ en milieu NaOH suivie d'un lavage en milieu acide HCl²³. La température, variant de 110 à 150°C exerce un impact sur l'efficacité de conversion particule/feuille/tube ainsi que sur la conversion anatase/rutile. Ils montrent que la surface des nanotubes augmente avec la température de traitement pour atteindre un maximum de 400

m²/g à 130°C. Leur étude révèle également que l'hydroxyde de sodium permet de rompre les liaisons Ti-O-Ti au sein des particules et ainsi de former des liaisons Ti-O-Na et Ti-OH^{24, 25}. Cette rupture conduit à la formation de feuilles de TiO₂ du fait de la répulsion électrostatique des charges sur le sodium. Ces feuilles s'enroulent par la suite pour devenir des tubes après le traitement acide qui tend à enlever toute charge électrostatique.

En comparaison, l'avantage des nanotubes réalisés par anodisation est que leur croissance s'effectue directement sur le substrat en titane et que les structures sont orientées perpendiculairement au substrat ; ce qui facilite les transferts électroniques par rapport aux structures non orientées.

*Technique assistée par un masque

Lors de l'emploi d'un masque, l'oxyde est déposé soit sur la surface externe du masque soit sur sa surface interne. Le diamètre et la longueur des nanotubes formés sont contrôlés par la dimension et le type de masque utilisé.

Hoyer²⁶ décrit l'emploi d'AAO (Anodic Aluminum Oxide) comme matériau de départ afin de former un moule en polymère. Par la suite, du TiO₂ amorphe y est déposé électrochimiquement. Pour terminer, le polymère est dissous préférentiellement dans de l'acétone. Les nanotubes ainsi produits peuvent atteindre des longueurs de 8 µm, un diamètre interne allant de 70 à 100 nm et des diamètres externes allant de 140 à 180 nm.

La méthode décrite ci-dessus ne permet cependant pas d'obtenir des nanotubes de longueurs uniformes ni ouverts au sommet. Une autre approche consiste à déposer l'oxyde à l'intérieur des tubes formant le masque. Les deux méthodes présentent un désavantage commun. Il est très difficile d'obtenir des nanotubes de petites tailles du fait de la contrainte liée à la taille des pores du moule. Par ailleurs, ces méthodes mettent en jeu de longs procédés, aussi bien dans la fabrication du masque que dans sa dissolution. Ce dernier s'effectue par voie chimique et peut mener à une contamination du matériau final¹⁵.

I-3 Applications

Les avantages particuliers des réseaux de nanotubes structurés sont leur grande surface spécifique et leur géométrie bien définie. De cette dernière découle une faible distribution des distances de diffusion, non seulement pour l'insertion au sein des tubes (par exemple, le transport de réactifs dans le fond des tubes) mais aussi pour l'extraction hors des tubes d'électrons, de trous ou encore d'ions.

Certaines applications nécessitent une structure cristallographique bien spécifique. La forme anatase permet une meilleure conversion de l'énergie solaire et est plus efficace en photocatalyse. En ce qui concerne les applications photochimiques, un des challenges est de permettre l'activation du matériau dans le domaine de la lumière visible (et donc solaire). En effet, son large gap énergétique rend possible seulement les réactions photo-induites pour des excitations de longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. Deux voies d'approche afin de réduire le gap sont la sensibilisation du matériau à l'aide de colorant^{27,28} ou le dopage²⁹.

Photocatalyse

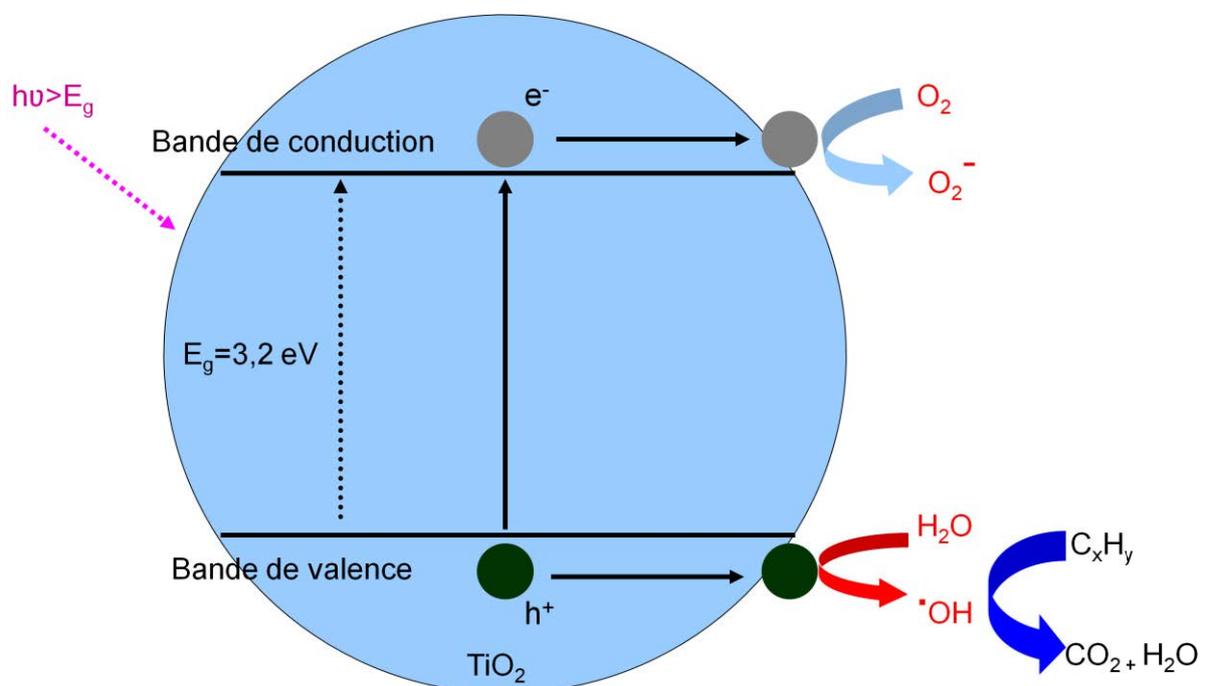


Figure 1.8 : Principe de la photocatalyse dans le cas des particules

Fujishima et Honda ont été les premiers à décrire la décomposition photo-induite de l'eau à la surface du TiO_2 ³⁰. L'oxyde de titane est en effet un bon photocatalyseur³¹⁻³³ stable dans le temps, peu coûteux et au pouvoir oxydant assez fort pour décomposer un grand nombre de composés organiques³⁴⁻³⁶.

Le principe de la photocatalyse est décrit par la Figure 1.8. Les photons issus de la source lumineuse excitent les électrons de la bande de valence du TiO_2 , ce qui conduit à la formation de paires e^-/h^+ , porteurs de charges. Ces derniers migrent à la surface, où ils réagissent avec les molécules adsorbées. En solution aqueuse, les trous de la bande de valence permettent de former des radicaux HO^\cdot , tandis que les électrons de la bande de conduction réduisent principalement les molécules d'oxygène dissous en anions superoxyde O_2^- . Cette réaction n'a pas lieu dans le cas des nanotubes. Ces derniers ayant crû à la surface d'un substrat, les électrons de la BC sont alors injectés dans le circuit électrique et permettent des réactions de réduction à la cathode.

Les espèces générées, en particulier les radicaux, possèdent un tel pouvoir oxydant qu'elles peuvent oxyder de nombreuses molécules organiques (formaldéhyde, trichloroéthylène, propionaldéhyde, pyridine, naphthalène, trichloroéthylène, toluène, benzène, etc.) présentes en solution et les transformer en CO_2 ou en H_2O ^{37,38}.

Capteurs

Le TiO_2 est un excellent capteur pour la détection d'oxygène. En effet, l'oxygène diffuse dans la structure du TiO_2 via ses lacunes d'oxygène. Il en résulte une variation de la résistivité. De même, la chimisorption de gaz à la surface de l'oxyde modifie les états de surface et la distribution des charges, ce qui résulte également en un changement de résistivité³⁹.

Deux obstacles sont à surmonter en vue de l'utilisation de TiO_2 en tant que matériau actif pour les capteurs. L'un provient de l'environnement. Le capteur étant exposé à l'air ambiant, un changement des gaz atmosphériques ou du degré d'humidité peut influencer l'intensité du photocourant⁴⁰. L'autre obstacle émane de la source de radiation lumineuse. Comme beaucoup de sources lumineuses contiennent des lumières visible et infrarouge, les capteurs sont réalisés de façon à ne pas répondre aux illuminations de faible énergie. Par conséquent, on utilise préférentiellement une source de lumière UV froide⁴¹.

Matériau d'insertion

Les matériaux à base de carbone sont utilisés comme électrodes négatives dans les batteries Li-ion. A bas potentiel, le dépôt de lithium à la surface du carbone en limite l'utilisation pour des raisons de sécurité. Une alternative est l'emploi de matériaux à base d'oxydes de titane. En effet, la propriété spécifique de la plupart des oxydes de métaux de transition est la possibilité de servir de matériaux d'hôtes pour l'insertion d'hydrogène ou de lithium⁴²⁻⁴⁵.

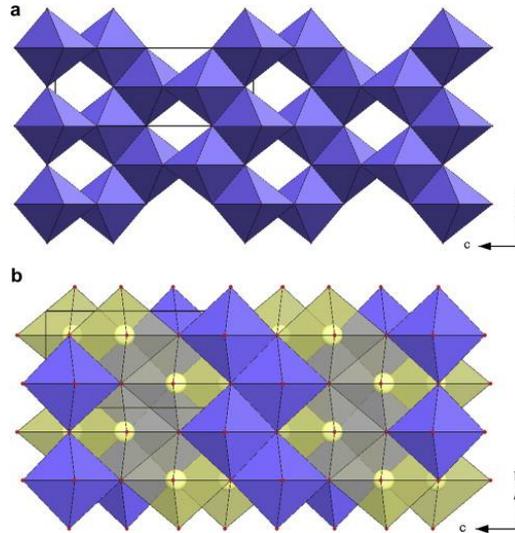


Figure 1.9 : Structures cristallines a) du TiO₂ et b) du TiO₂ lithié (Li_xTiO₂)⁴⁶

Le procédé d'insertion s'accompagne d'une réduction : $\text{TiO}_2 + \text{Y}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{YTiO}_2$; où Y⁺ représente l'ion chargé. Il se forme alors des cations Ti³⁺ au sein de la maille cristalline du TiO₂, ce qui conduit à un changement des propriétés électroniques et optiques (changement de couleur)⁴⁷⁻⁴⁹.

Le potentiel du couple redox Ti⁴⁺/Ti³⁺ varie, selon la cristallinité, entre 1 V et 1,8 V/E_{Li+/Li} et la forme anatase peut insérer entre 0,5 et 1 lithium par unité sans changement de structures⁴⁶. La faible valeur du potentiel ainsi que la grande capacité spécifique théorique du TiO₂ font de lui un bon candidat en tant que matériau d'électrode négative. La cinétique, l'ampleur ainsi que la réversibilité de l'insertion dépendent fortement de la longueur de diffusion des ions et par conséquent de la géométrie de la surface de l'électrode⁵⁰.

Cellules solaires

Les premières cellules solaires à base de nanoparticules frittées ou comprimées de TiO₂ ont été reportées en 1991 par O'Regan et Grätzel²⁷. Ils mettent en avant l'intérêt d'avoir des

matériaux de dimensions nanométriques afin de fournir une plus grande surface de dépôt de colorant, étape cruciale dans la conversion énergétique. Le principal inconvénient de ce type de matériau actif est la présence de nombreux joints de grains qui peuvent être des sites de recombinaisons. Cependant, par leur géométrie, les nanotubes devraient permettre un transport plus rapide des charges et donc une amélioration du rendement de conversion de l'énergie solaire.

Plus récemment, Macak *et al.* ont montré que des couches de nanotubes organisés de TiO₂ pouvaient être efficacement sensibilisées par imprégnation de colorant⁵¹. La sensibilisation du matériau actif par dépôt de certaines molécules organiques (principalement des complexes de Ru) permet, sous excitation lumineuse, un transfert électronique de l'orbitale LUMO de ces dernières vers la bande de conduction du TiO₂. En effet, la molécule sensibilisante doit posséder une orbitale LUMO dont le niveau énergétique se situe au niveau du bord de la bande de conduction du TiO₂. Par ailleurs, les molécules organiques choisies possèdent des gaps énergétiques de 1 à 2 eV, ce qui permet une excitation grâce à la lumière visible. Une fois oxydée, la molécule est ensuite réduite et ainsi régénérée par un couple redox présent en solution, et finalement retrouve sa forme active à la surface du TiO₂.

I-4 Cellules photovoltaïques hybrides

Depuis la découverte de l'effet photo-électrique par Becquerel⁵², l'idée de convertir la lumière en énergie électrique ou en combustible chimique ne cesse d'enthousiasmer un grand nombre de chercheurs. L'avantage des cellules photovoltaïques est le fait que les photons absorbés par le SC peuvent générer des paires électron-trou. A la jonction entre deux matériaux différents, cet effet peut induire une différence de potentiel à l'interface.

Le design des cellules solaires a pendant longtemps était basé sur la jonction entre matériaux inorganiques à l'état solide. Progressivement, les cellules à base de polymères conducteurs ont pris une part importante sur le marché. En effet, elles présentent l'avantage d'avoir des coûts de fabrication relativement faibles (c'est-à-dire sans nécessiter de procédés énergétiques à hautes températures, sous vide poussé et donc onéreux²⁸), d'employer des substrats flexibles, et d'être modulables selon des formes qui épousent les appareils domestiques.

Polymères conducteurs électroniques (PCE)

Le dopage des polymères conducteurs électroniques permet de contrôler leur conductivité électronique, entre un état isolant et un état hautement conducteur, en passant par un état semiconducteur si le taux de dopage n'est pas trop élevé. Le polymère neutre isolant est converti en un complexe poly-ionique composé d'un polymère polycationique (ou poly-anionique) et d'un contre-ion. Cette forme chargée du polymère résulte de l'oxydation ou de la réduction de la forme neutre du polymère. En physique du solide, l'emploi d'un agent oxydant correspond à un dopage de type p et celui d'un agent réducteur à un dopage de type n. L'oxydation ou la réduction du polymère peut aussi être obtenue électrochimiquement en appliquant un potentiel adéquat. La charge naissante sur la chaîne polymérique est ensuite neutralisée par les contre-ions issus de la solution électrolytique.

Un certain nombre de polymères préparés par oxydation électrochimique présentent de bonnes propriétés en vue d'applications telles que les batteries rechargeables, les dispositifs électrochromiques, les LEDs, les inhibiteurs de corrosion ou encore la dépollution. Ce groupe de matériaux comprend la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène, le poly p-phénylène, le poly p-(phénylène vinylène) et leurs dérivés⁵³. Lorsqu'ils sont semiconducteurs, ils sont le plus souvent de type p (donneur). Les principaux avantages des polymères employés dans les cellules solaires résident dans le fait que les monomères correspondants sont solubles dans de nombreux solvants organiques, que les films ainsi obtenus présentent une bonne flexibilité et qu'ils peuvent être produits par des procédés d'impression en continu⁵⁴.

Procédé d'électropolymérisation (EP)

L'électropolymérisation est généralement réalisée dans une cellule électrochimique classique à 3 électrodes qui plongent dans un bain composé du monomère et de l'électrolyte support dissout dans le solvant adéquat. L'EP peut être réalisée aussi bien de manière potentiostatique que galvanostatique. La première méthode est préconisée pour l'obtention de films fins tandis que la seconde est recommandée pour des films plus épais⁵⁵.

L'EP produit comme intermédiaires des radicaux cations. De ce fait, les solvants aprotiques (Acétonitrile, benzonitrile, etc.) avec un faible caractère nucléophile sont préférés⁵⁶. Cependant, certains solvants aprotiques nucléophiles tels que le DMSO ou le DMF et des

solvants hydroxylés peuvent aussi être utilisés si le caractère nucléophile de la solution est atténué par l'addition d'acides protiques convenables⁵³. Le choix de l'électrolyte support dépend de la solubilité, du degré de dissociation et du caractère nucléophile du sel. Les sels d'ammonium quaternaire de type R_4NX (Avec R= alkyle, radical alkyle et X= Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^-) sont solubles dans les solvants aprotiques et peuvent facilement être dissociés. De tels sels (Tableau 1.2) sont pour cette raison utilisés en tant qu'électrolyte support pour la production de polymères conducteurs électroniques par électropolymérisation.

Dopant	Electrolyte support (Source)
BF_4^-	$R_4N^+BF_4^-$, MBF_4
PF_6^-	R_4NPF_6 , MPF_6
ClO_4^-	R_4NClO_4 , $MClO_4$
Cl^-	R_4NCl , HCl , MCl
Br^-	R_4NBr , MBr
I^-	R_4NI , MI
AsF_6^-	$MAsF_6$
HSO_4^-	$MHSO_4/R_4NHSO_4$
$CF_3SO_3^-$	$MCF_3SO_3/R_4NCF_3SO_3$
$CH_3C_6H_4SO_3^-$	$MCH_3C_6H_4SO_3$
SO_4^{2-}	Na_2SO_4 , H_2SO_4
$(EtN^+)^*$	Et_4NPF_6
$(Bu_4N^+)^*$	Bu_4NPF_6

Tableau 1.2 : Dopants ioniques et leurs sources d'électrolyte
(R=Alkyle; Et=Ethyle; But=Butyle; M=Métal (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , K^+) ; *dopant non ionique)

Jonction p-n

Une cellule photovoltaïque est en général constituée d'une jonction p-n qui associe deux semiconducteurs, l'un de type n, l'autre de type p. Le champ électrique créé dans la jonction permet une bonne séparation des charges positives et négatives, engendrant une différence de potentiel aux deux extrémités de la jonction. Le fonctionnement d'une telle jonction est illustré sur la Figure 1.10 :

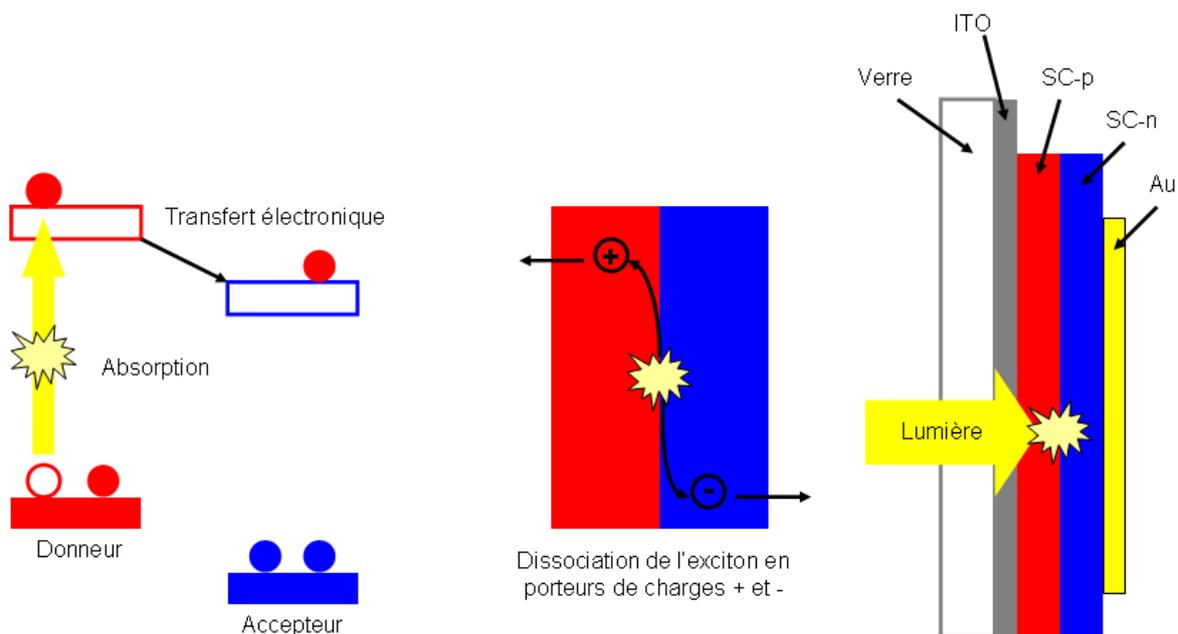


Figure 1.10 : Mécanismes mis en jeu dans la jonction p-n

Lorsqu'un photon traverse l'électrode transparente (ITO) pour être absorbé par le donneur (en rouge), ce dernier se retrouve dans un état excité. Un électron issu de l'orbitale HOMO se déplace ainsi vers l'orbitale LUMO. Cet électron est transféré de l'orbitale LUMO du donneur à celle de l'accepteur (en bleu), laissant un trou au niveau de l'orbitale LUMO du donneur. Les charges photogénérées sont transportées et collectées à l'électrode opposée. Un procédé similaire de génération de charges peut se produire si l'accepteur est photo-excité à la place du donneur.

La création de charges est l'une des étapes-clés de la conversion énergétique dans les cellules photovoltaïques. Afin d'avoir une génération de charges efficace, il est important que l'énergie transmise par le photon absorbé soit utilisée pour la séparation des charges et non perdue via des réactions compétitives telles que les recombinaisons engendrant de la fluorescence ou encore via des transmissions non radiatives.

Rendement de conversion

L'efficacité de conversion énergétique (PCE, Power Conversion Efficiency) est donnée par la formule suivante :

$$PCE = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}} \quad [1.1]$$

Avec J_{sc} , le courant de court-circuit ;

V_{oc} , le potentiel à circuit ouvert ;

FF , le facteur de remplissage (Fill factor) ;

Et P_{in} , la puissance du rayonnement incident (standardisé à 100 mW/cm^2).

Le courant de court-circuit est quant à lui égal à ⁵⁷:

$$J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} EQE * P_{in}(\lambda) * \lambda d\lambda \quad [1.2]$$

Où h est la constante de Planck ;

C , la vitesse de la lumière ;

Et EQE , l'efficacité quantique externe.

Ce dernier n'est autre que le rapport entre les électrons en sortie et les photons incidents. EQE équivaut également au produit de tous les rendements mis en jeu dans les procédés de transfert énergétique (Voir Figure 1.11):

$$EQE = \eta_{abs} * \eta_{diff} * \eta_{ic} * \eta_{tr} * \eta_{cc} \quad [1.3]$$

Avec η_{abs} le rendement d'absorption des photons.

Les 4 autres paramètres relatifs à l'efficacité quantique interne représentent respectivement les rendements de diffusion des excitons, de séparation des charges, du transport des charges et de la collecte des charges (voir Figure 1.11).

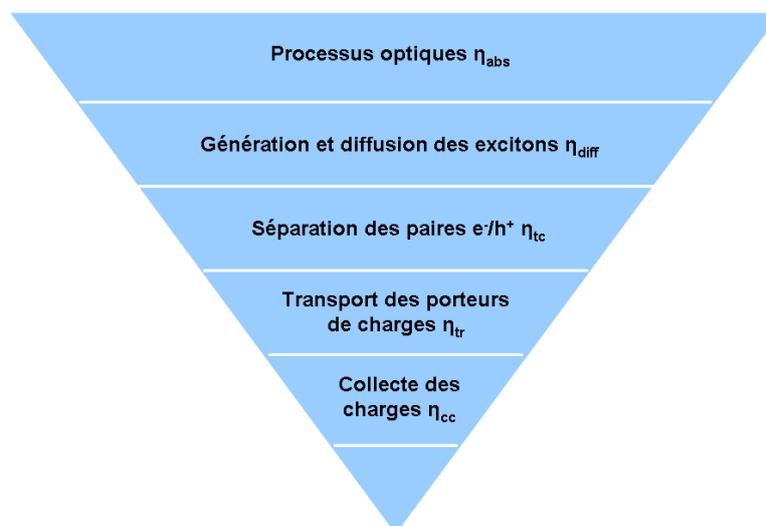


Figure 1.11 : Rendements de transfert énergétique mis en jeu dans les cellules solaires⁵⁷

Une façon efficace d'améliorer J_{sc} est d'augmenter le rendement d'absorption η_{abs} . Le spectre solaire standard (AM 1.5G) fournit une énergie d'irradiation maximale pour 500 nm, tandis que le flux maximal de photons est obtenu à 670 nm. Il va s'en dire qu'en vue d'obtenir les meilleures performances, le matériau actif (jonction p-n) doit non seulement absorber les photons de longueur d'onde correspondante à l'irradiation maximale, mais doit également avoir un large spectre d'absorption et un haut coefficient d'absorption.

I-5 Problématique

L'idée de fabriquer des jonctions p-n en utilisant de l'oxyde de titane de type n et des polymères semiconducteurs de type p a été développée par plusieurs équipes de chercheurs durant ces dernières années⁵⁸⁻⁶¹. Plus précisément, le dépôt de polymère sur des nanostructures de TiO_2 de grande surface, telles que les nanotubes, semble particulièrement intéressant.

Une des difficultés est d'oxyder le monomère dans une gamme de potentiels où l'oxyde de titane, semiconducteur de type n, est appauvri en porteurs de charges majoritaires et seule la photo-oxydation est susceptible de fournir les trous nécessaires à l'électropolymérisation. Un autre objectif est d'arriver à synthétiser un film de polymère conducteur dopé et électroactif au fond de nanotubes d'une dizaine de nanomètres de diamètre.

Dans le travail publié par Jin *et al.*⁵⁸, l'électropolymérisation a été réalisée sous UV et a abouti à la réalisation de jonctions TiO_2 nanotubulaire/polypyrrole photoélectrochimiquement actives. Dans ce travail, il est montré que le polypyrrole (PPy) se dépose sur les faces internes et externes des parois des tubes. Malgré ces observations prometteuses, l'emploi d'une source UV n'a pas toujours été systématique comme il a pu être constaté dans plusieurs travaux postérieurs, qui partageaient pourtant le même objectif^{60, 62}. Dans ces deux derniers travaux, l'activité électrochimique du PPy n'a toutefois pas été mise en évidence. Kowalski *et al.*⁶², ont démontré que la localisation du polypyrrole dépend du diamètre interne des tubes et de l'espace entre ces derniers. Par ailleurs, l'emploi du dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) en concentration micellaire couplé à des pulses de courant permet de favoriser la diffusion du monomère à l'intérieur ou entre les tubes.

Un travail encore plus récent a porté sur l'effet bénéfique des UV durant le dépôt électrochimique de polymères conducteurs électroniques sur différents oxydes de métaux semiconducteurs : polypyrrole et polyaniline sur WO₃ poreux et polyaniline sur nanotubes de TiO₂ (TiO₂ NT)⁵⁹. Janaky *et al.* ont également proposé de déposer électrochimiquement, de façon photo-assistée, du PPy sur des nanotubes de TiO₂ dans une solution aqueuse de SDBS en concentration micellaire⁶¹. Les auteurs ont clairement mis en évidence que la polymérisation était photo-initiée et que l'électropolymérisation ne contribue à la réaction globale de polymérisation qu'après la formation d'une sous-couche de PPy.

Face à ces résultats partiels et parfois contradictoires issus de la littérature, l'objectif de cette thèse est de réaliser des jonctions TiO₂ NT/polymère conducteur (PCE) et de les caractériser par des méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique et impédancemétrie (SIE)) et optiques afin de répondre aux questions suivantes :

- 1) Quelle est l'influence des paramètres de synthèse (potentiel, courant ou lumière imposés) et de la nature de l'électrolyte (sel de fond, solvant, monomère) ?
- 2) L'utilisation de tensioactifs permet-elle d'améliorer les propriétés du film de PCE ?
- 3) Le mécanisme de dépôt est-il toujours photoassisté ?
- 4) Quelle est l'influence de la forme des signaux électriques sur la qualité du dépôt ?
- 5) Peut-on initier l'électropolymérisation au fond des nanotubes de façon à les remplir ou les recouvrir complètement ?
- 6) La jonction TiO₂ NT/PCE ainsi produite est-elle de type p-n ?

Dans l'ensemble de ce travail et pour limiter le nombre de paramètres variables, nous avons choisi d'étudier l'électropolymérisation de différents monomères (pyrrole, éthylène-dioxy-thiophène(EDOT)) sur des réseaux de nanotubes de TiO₂ qui ont tous été fabriqués dans les mêmes conditions.

***Chapitre II : Élaboration et
caractérisation de structures
nanotubulaires***

II-A Elaboration de structures nanotubulaires de TiO₂

Parmi les différentes morphologies décrites dans la littérature (particules, nanocolonnes, nanofils, etc.), il a été démontré que la formation d'un réseau de nanotubes structuré permet non seulement d'augmenter la surface spécifique du matériau mais aussi d'améliorer fortement ses performances photoélectrochimiques¹², ce qui fait de lui un candidat sérieux en tant que matériau d'électrode pour des cellules photovoltaïques. En effet, une structure hautement ordonnée de nanotubes verticalement alignés offre de plus grandes longueurs de diffusion électronique et de plus petites constantes de temps de transport électronique qu'un film de nanoparticules non organisé⁶³⁻⁶⁵.

Parmi toutes les méthodes de synthèse passées en revue dans le chapitre I, nous avons retenu le procédé d'anodisation directe d'une plaque de titane en milieu fluoré car il permet de contrôler la taille et le diamètre des nanotubes ou encore l'épaisseur des parois avec une bonne précision en ajustant convenablement les conditions électrochimiques (potentiel appliqué, durée, composition de l'électrolyte, etc.)^{6, 8, 12, 66}.

En prélude à l'anodisation, un prétraitement est réalisé sur le Ti. Il a pour but d'éliminer au maximum les hétérogénéités en surface (rayures) dues à l'usinage du matériau mais permet aussi d'enlever la couche d'oxyde natif à sa surface. Différentes méthodes pour y parvenir peuvent être employées : le polissage mécanique, le polissage électrochimique (électropolissage) ou encore le décapage en milieu acide.

II-A-1 Essais préliminaires avant anodisation

Généralités

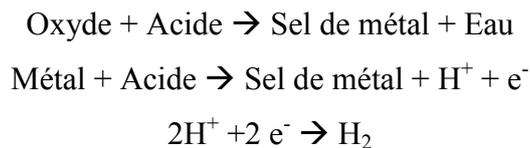
Une couche d'oxyde croît spontanément à la surface du titane au contact de l'air⁶⁷. Il est primordial d'enlever cette couche afin d'améliorer la conductivité de l'électrode et d'obtenir la surface la plus homogène et la plus plane possible. La distribution du champ électrique dans l'oxyde dépend fortement de la morphologie de surface^{8, 68}. En effet, un état de surface trop rugueux entraînerait une distribution élevée du champ électrique au moment de l'anodisation qui peut conduire à un dépôt non homogène.

Electropolissage

L'électropolissage revient à immerger un métal (utilisé comme électrode de travail) dans un mélange d'acides concentrés et de procéder à une anodisation en général de courte durée. Il est nécessaire de maintenir la température constante pour avoir des résultats reproductibles. Selon l'application, il devient nécessaire de réaliser l'anodisation sous agitation. Un des avantages de cette méthode par rapport au polissage mécanique est que l'électropolissage ne dépend pas de la dureté du matériau⁶⁹.

Décapage acide

Le traitement en milieu acide d'un métal consiste en une attaque modérée ou agressive de sa surface. En raison des concentrations requises en acide, le pH de la solution est généralement inférieur à 2⁷⁰. Les réactions mises en jeu entre le métal, son oxyde et l'acide sont les suivantes :



Les acides dissolvent les oxydes ainsi que tout autre type de dépôt. Parmi ceux fréquemment utilisés, l'acide sulfurique est le moins cher et le moins fumant d'entre eux. L'acide chlorhydrique permet une meilleure cinétique à basse température mais génère beaucoup de fumées. L'emploi d'acide phosphorique nécessite de travailler à haute température afin d'obtenir des résultats acceptables. Lorsque les rayures à la surface sont tenaces, il convient d'employer un traitement plus agressif. On utilise à cet effet d'autres acides tels que l'acide fluorhydrique ou l'acide phosphorique ; toujours combinés avec des défloculants et des agents de mouillage. Les paramètres d'opération tels que la température, la durée et la concentration en acide sont critiques dans le décapage.

Cas du Titane

Electropolissage

L'électropolissage du Ti a été réalisé dans un mélange de H₂SO₄ (3 mol.L⁻¹) + MeOH (1:4 en vol.). Un potentiel de 8V/ECS est appliqué pendant 5 minutes. Ce potentiel est situé sur le palier du courant limite sur la courbe $i=f(V)$ obtenue dans ce milieu et il est choisi de façon à

être suffisamment élevé pour dissoudre rapidement et de façon uniforme le film anodique initialement formé spontanément à l'air⁷¹ (Figure 2.1).

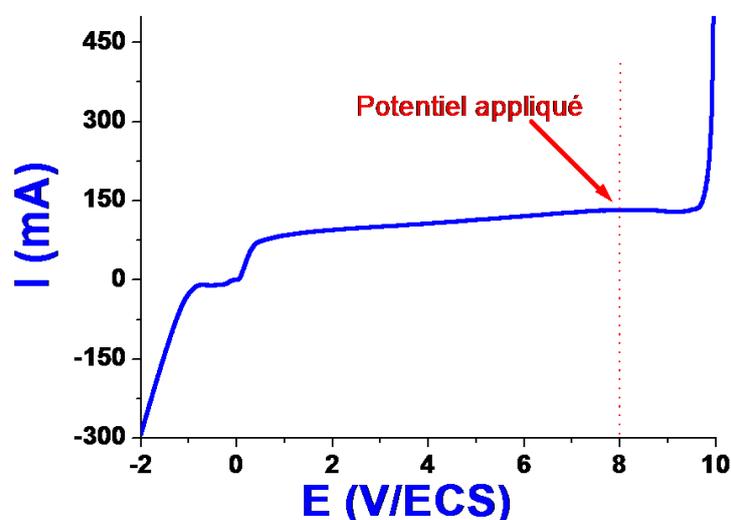
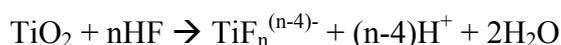


Figure 2.1 : Courbe de voltampérométrie linéaire à 10 mV/s obtenue sur Ti brut dans un mélange H₂SO₄ (3 mol.L⁻¹)/MeOH (1:4 en vol.).

Décapage acide

Le titane résiste à la plupart des acides à l'exception de l'acide fluorhydrique. Il est important de ne pas employer d'acide fluorhydrique pur afin de ne pas former d'hydrures à la surface, car cela conduirait à la fragilisation du métal⁷². Ainsi, le décapage acide est réalisé dans un mélange de HF (49 % mass.) + NH₄F (40 % mass.) (1:7 en vol.). La durée de traitement est de 2 minutes et sous agitation. La réaction de dissolution de la couche de passivation à la surface du Ti est la suivante :



Polissage mécanique

Une polisseuse ESC 200 GT a été employée pour le polissage mécanique. La vitesse de rotation du plateau est réglée à 450 trs/min. Une feuille de Si/C de grade P400 a permis dans un premier temps de supprimer les rayures les plus visibles. Par la suite, afin de réduire d'avantage la rugosité, on utilise une feuille de grade supérieur, P1200, dont le diamètre moyen des grains de Si/C est 10 fois plus petit. A l'aide d'une électrovanne, un flux constant d'eau à l'interface Ti-Si/C permet d'éliminer les traces d'oxydes délamérés au cours du procédé.

Résultats

Les trois méthodes de polissage décrites ci-dessus ont été testées pour déterminer l'influence du prétraitement sur la surface du titane avant anodisation. Parmi elles, la première méthode est bien connue pour conduire aux résultats les plus reproductibles. Cependant, l'électropolissage nécessite de maintenir la température constante et selon les cas, de travailler sous agitation afin d'obtenir de bons résultats, ce qui alourdit la méthode de préparation. Le décapage acide permet quant à lui un polissage facilement mis œuvre. Toutefois, cette méthode requiert de grandes prises de précautions qui allongent la durée du procédé. Pour ce qui est du polissage mécanique, l'intérêt principal est qu'il ne nécessite pas l'emploi d'agents agressifs. Par contre, il repose sur l'appréciation visuelle de l'opérateur.

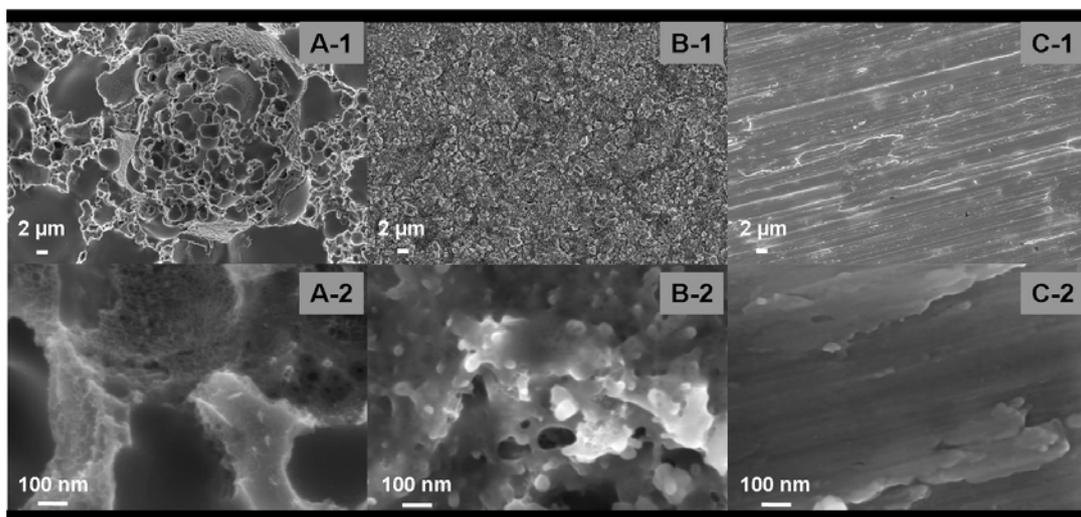


Figure 2.2: Influence du polissage sur la rugosité du titane

a-1 et a-2 : Electropolissage, b-1 et b-2 : Décapage acide, c-1 et c-2 : Polissage mécanique

La Figure 2.2 montre les analyses MEB faites sur les trois échantillons. Comme on peut le voir sur ces images, le polissage mécanique (c-1 et c-2) semble être la méthode qui permet d'obtenir la surface la moins rugueuse dans nos conditions expérimentales. Le décapage acide ainsi que l'électropolissage conduisent à des structures poreuses comme le montrent les Figures a-2 et b-2 avec la présence de pores de taille sous-micrométrique dus à l'attaque acide du métal⁷³.

[II-A-2 Influence des paramètres opératoires sur l'anodisation](#)

Lors des expériences décrites ci-après, le titane utilisé a été fourni par Goodfellow (Pureté de 99.6 %) sous forme de tige de 16 mm de diamètre. Des pastilles de 2 mm d'épaisseur ont été

découpées, polies mécaniquement avec du Si/C (P400+P1200), nettoyées à l'éthanol par ultrasons afin de réduire au maximum les impuretés dans les couches superficielles et finalement introduits après séchage dans le réacteur représenté à la Figure 2.3.

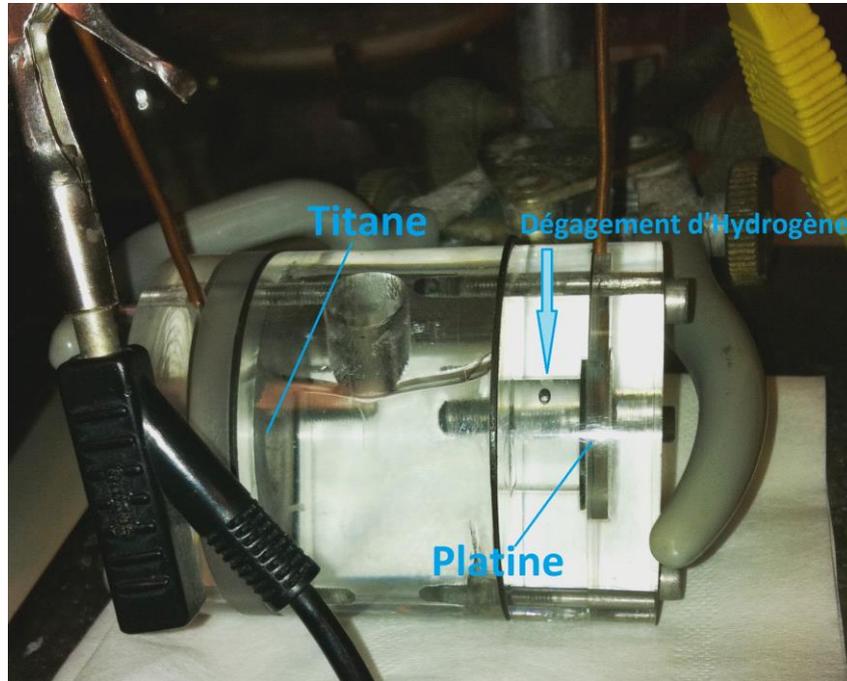
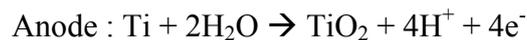


Figure 2.3: Réacteur d'anodisation (30mL)

Celle-ci met en évidence l'évolution d'hydrogène résultant de la réduction du proton à la cathode selon les équations ci-dessous.



L'électrolyte dans lequel les électrodes sont plongées est constitué d'un mélange d'éthylène glycol, d'eau déionisée (4 % vol.) et de fluorure d'ammonium (3,3 % mass.). Le pH du milieu est quasiment neutre et compris entre 6,7 et 6,9. Dans la suite de ce chapitre, l'influence de certains paramètres, à savoir le potentiel et la durée d'anodisation, ainsi que la teneur en eau de l'électrolyte, a été étudiée.

Effet du potentiel d'anodisation sur la morphologie

Des essais d'anodisation ont été réalisés en appliquant des potentiels allant de 10 V à 60 V pendant 45 minutes et à température ambiante (21°C). A l'issue de cette opération, on procède

à un traitement thermique compris entre 450 et 500°C pendant 2h afin de cristalliser le matériau et ainsi de passer d'une forme amorphe à une structure majoritairement anatase^{74, 75}.

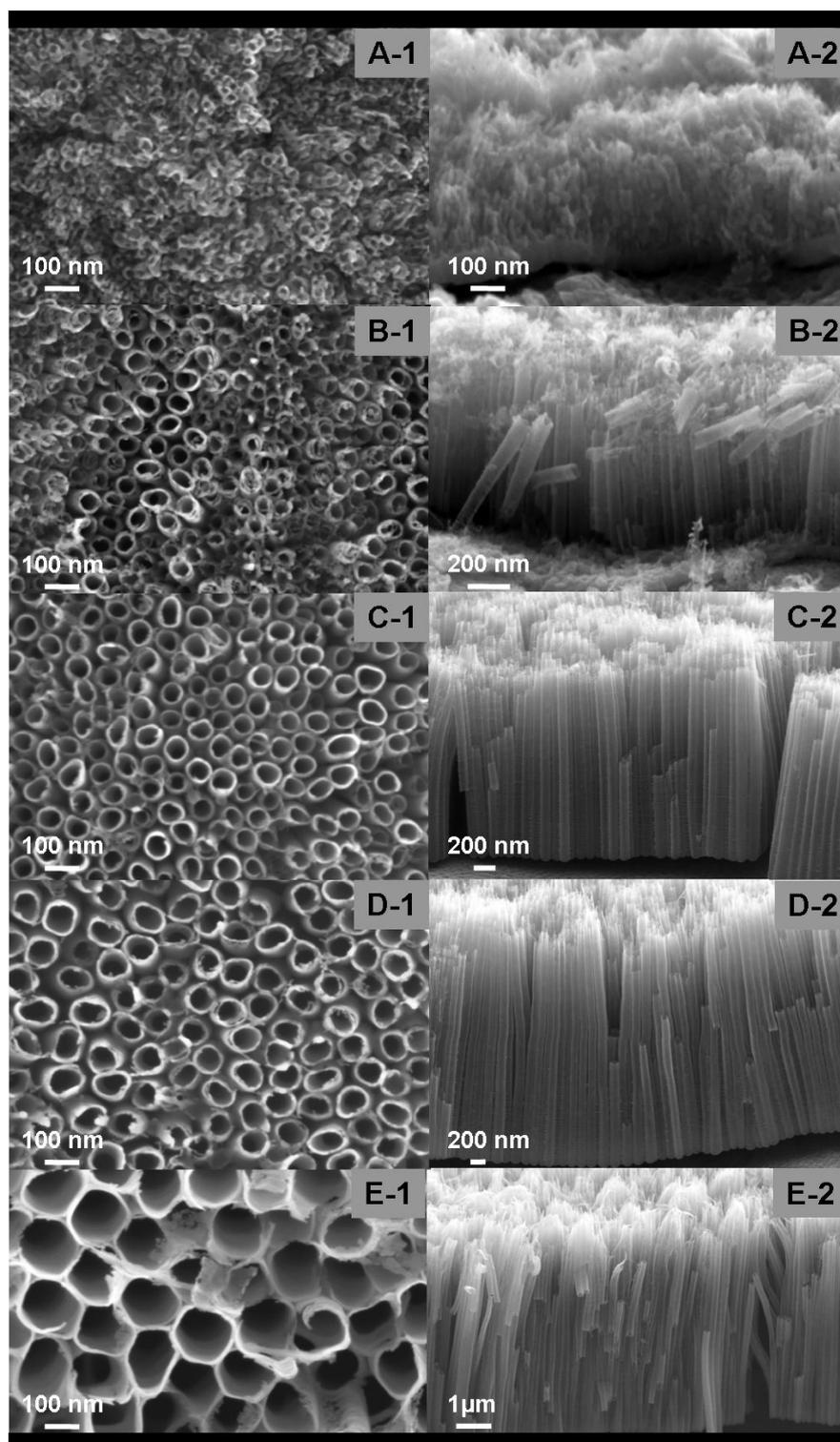


Figure 2.4 : Images MEB montrant l'effet du potentiel d'anodisation (45 min.) sur la taille des nanotubes

(a) : 10 V, (b) : 20 V, (c) : 30 V, (d) : 40 V et (e) : 60 V

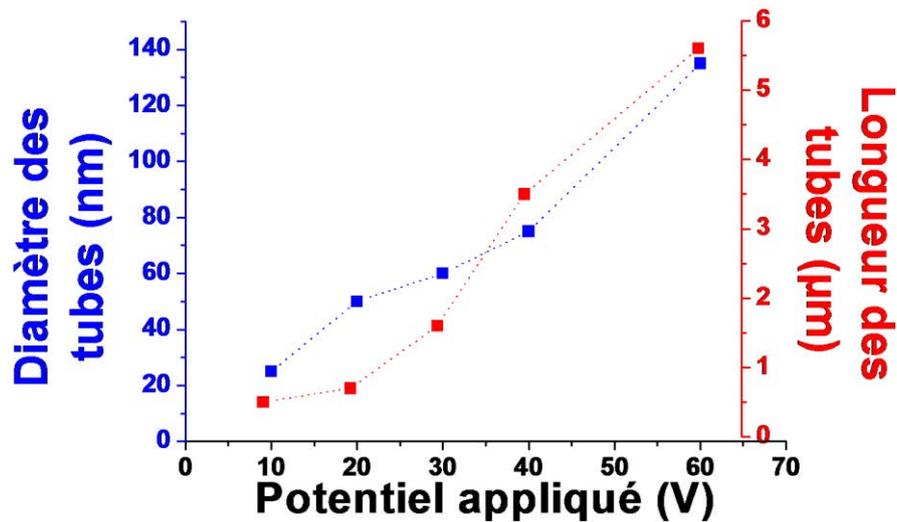


Figure 2.5 : Evolution des paramètres des tubes en fonction du potentiel appliqué

Les images MEB (Figure 2.4, a-1 et a-2) montrent que dans nos conditions de travail, l'application d'un potentiel de 10V ne permet pas de réaliser un réseau de nanotubes correctement structuré. En doublant le potentiel (Figure 2.4, b-1 et b-2), on obtient un meilleur alignement des nanotubes et donc une morphologie semblable à celle décrite dans la bibliographie^{6, 12, 75}.

En tenant compte des équations proposées par Gong *et al.*¹¹ et décrites dans la synthèse bibliographique, on peut affirmer que lorsqu'on applique un potentiel de 10 V, le champ électrique ne permet pas une bonne migration du cation métallique à l'interface oxyde/électrolyte. La complexation directe, qui permet entre autres de connecter les pores alors formés entre eux, se fait difficilement et cela résulte en une structure poreuse et non ordonnée. A 20 V, l'organisation des tubes est plus marquée. La Figure 2.4, b-1 permet de voir l'ouverture des tubes à leur sommet, avec un diamètre moyen de 50 nm et une longueur de tubes comprise entre 700 et 800 nm.

Pour une tension de 30 V la longueur des tubes atteint 1600 nm. En effet, lors de la formation d'un oxyde à faible conductivité électronique, la croissance du film se fait principalement par migration et diffusion ioniques⁶⁷. En augmentant la polarisation, on favorise la migration des cations¹¹, la formation de l'oxyde et ainsi l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ceci est valable jusqu'à la tension de rupture diélectrique au sein de l'oxyde⁷⁶. De la même façon, le

diamètre des tubes est lui aussi influencé par le potentiel⁷⁷, et passe de 50 nm à 60 nm (Figure 2.4, b-1 et c-1) lorsque la tension appliquée passe de 20 à 30V.

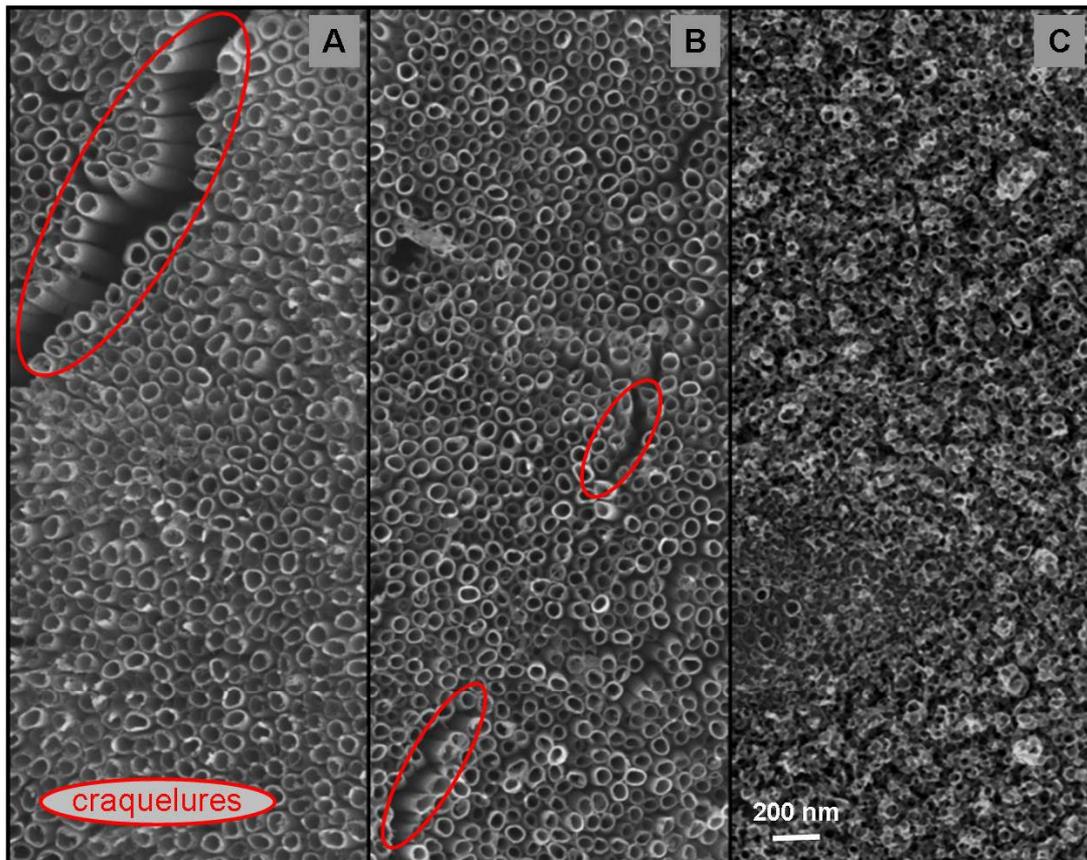


Figure 2.6 : Effet du potentiel d'anodisation (45 min.) sur la tenue mécanique des couches nanotubulaires
A : 40 V, B : 30 V, C : 20 V

En imposant des potentiels de 40 V et 60 V pendant 45 minutes les paramètres géométriques des tubes sont affectés. Les diamètres des tubes sont alors de 75 nm et de 135 nm et leurs longueurs de 3,5 μm et de 5,6 μm respectivement (Figure 2.5). On note aussi la diminution de l'espace entre les tubes au fur et à mesure que le potentiel augmente. Ce rapprochement des tubes augmente certainement les contraintes mécaniques, ce qui aboutit à l'apparition de craquelures à partir de 30 V (Figure 2.6). Celles-ci s'accompagnent d'une perte d'adhésion du film d'oxyde. En effet, on a constaté qu'à partir de 40 V, les nanotubes formés subissaient un délaminage lors du nettoyage aux ultrasons (Figure 2.7). Ce phénomène d'instabilité mécanique conduisant à des problèmes d'adhésion peut également s'expliquer par l'inclusion de gaz dans l'oxyde naissant. En effet, durant la croissance de l'oxyde, le champ électrique traversant l'oxyde active les deux mécanismes de conduction que sont la migration ionique

(les ions O^{2-} migrent vers le métal et les cations migrent vers l'électrolyte) et la conduction électronique ⁷⁸.

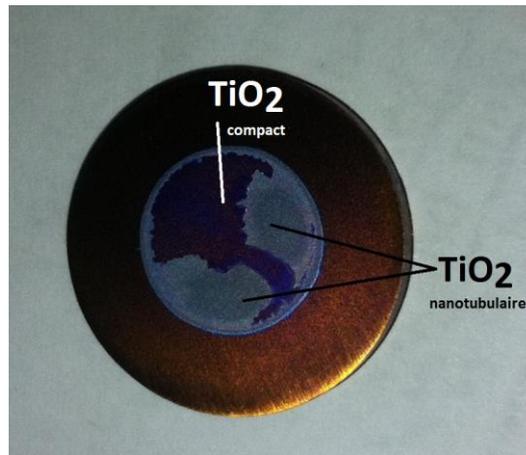


Figure 2.7 : Echantillon de TiO_2 synthétisé à 40 V pendant 45 min.

La migration ionique est responsable de la croissance de l'oxyde et la conduction électronique principalement résulte de l'évolution de l'oxygène à l'interface oxyde/électrolyte. L'activation simultanée de ces deux mécanismes conduit à la formation de gaz au sein de l'oxyde naissant⁷⁹. Les ions O^{2-} migrant vers le métal peuvent perdre des électrons et se convertir en molécules d'oxygène durant le procédé de migration et s'insérer dans la structure comme illustré sur la Figure 2.8. Le gaz restant piégé dans la couche barrière, l'augmentation de la pression au cours de l'anodisation va être compensée par électrostriction⁷⁸ et conduire à des craquelures.

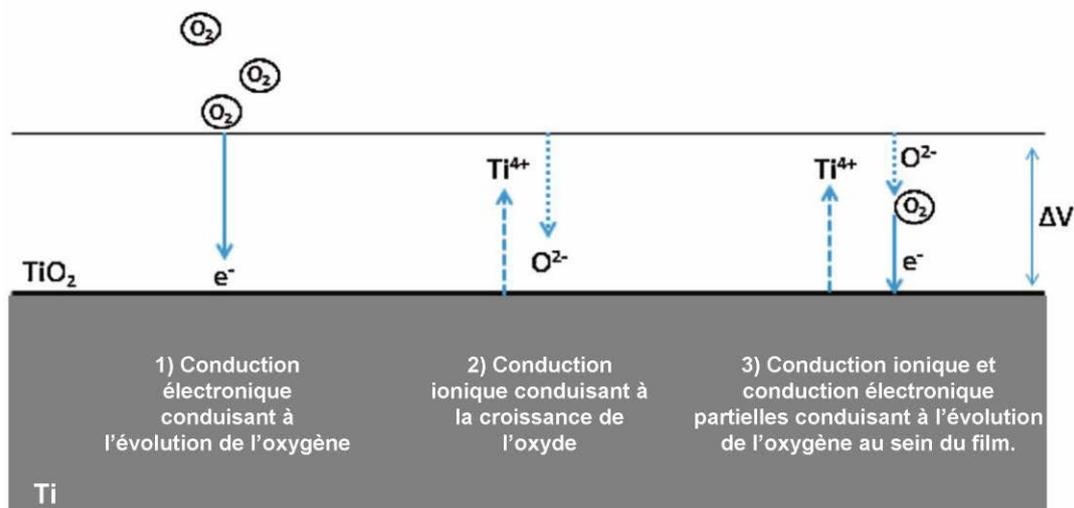


Figure 2.8 : Procédés de conduction pendant la croissance de TiO_2 ⁷⁸

La Figure 2.9 montre que pour des anodisations réalisées à 60V, les tubes ont tendance à se courber par contrainte mécanique du fait de leur grande taille et finissent par s'entremêler.

Cela limite toute diffusion de matière au sein des tubes et fait de ce type de structure un très mauvais candidat pour le dépôt de polymère.

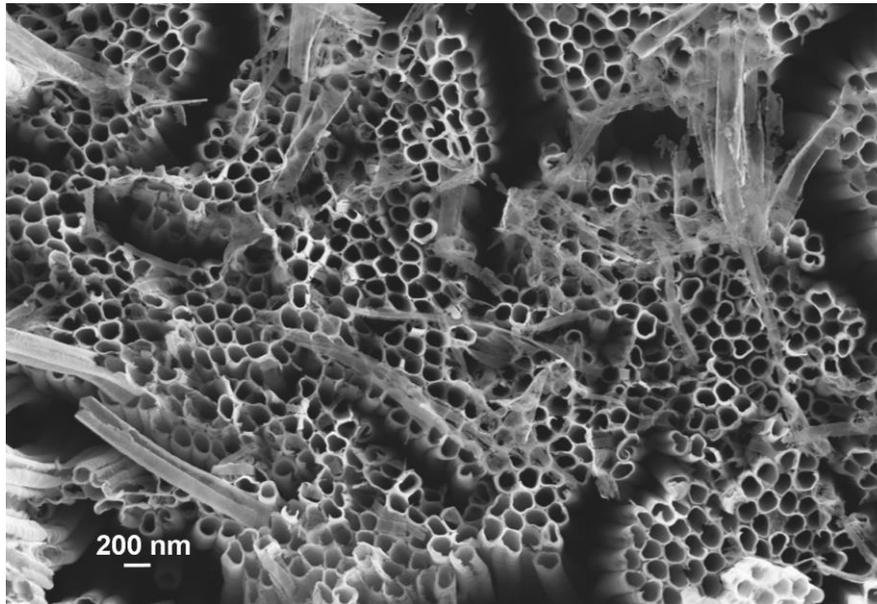


Figure 2.9 : Anodisation à 60V pendant 45 min

Effet de la durée d'anodisation sur la morphologie

Le suivi de l'évolution du courant lors de l'anodisation d'une feuille de titane révèle trois principales étapes comme indiquées sur la Figure 2.10. Lorsqu'on applique un potentiel anodique, une couche barrière d'oxyde croît à la surface du métal (I). L'oxyde n'étant pas conducteur, le courant baisse progressivement jusqu'à une valeur minimum. La dissolution de l'oxyde par les ions fluorures provoque l'apparition de pores au fond desquels la chute ohmique est plus faible.

Le potentiel appliqué étant constant, on observe donc une augmentation du courant (II). Simultanément, des ions Ti^{4+} sont transportés vers l'interface oxyde/électrolyte et se complexent avec les ions fluorures, ce qui accélère la dissolution de l'oxyde. Cette complexation, qui se fait principalement au fond des pores naissants, là où le champ électrique est le plus fort dans l'oxyde, contribue à la transition morphologique pore→tube.

La troisième étape représente un équilibre entre la dissolution de l'oxyde et la croissance de l'oxyde (III)¹². Lorsque leurs deux vitesses s'égalisent, le courant devient stable. Ces trois étapes sont illustrées schématiquement sur la Figure 2.11. Le passage d'un flux de courant normal à la surface du métal force les pores à s'aligner dans la même direction que le champ

et à former ainsi des nanotubes⁸⁰. Les nanotubes cessent de croître lorsque la vitesse de gravure devient égale à celle de dissolution⁷⁵.

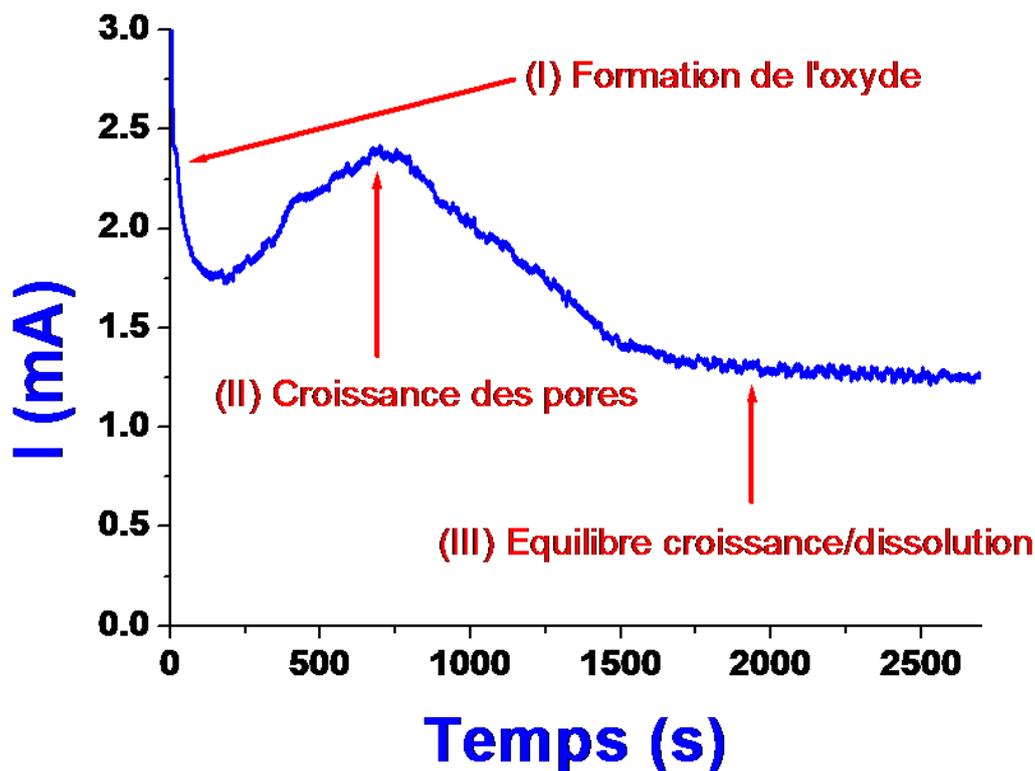


Figure 2.10 : Courbe d'anodisation (chronoampérométrie) du Ti à 20V pendant 45 min.

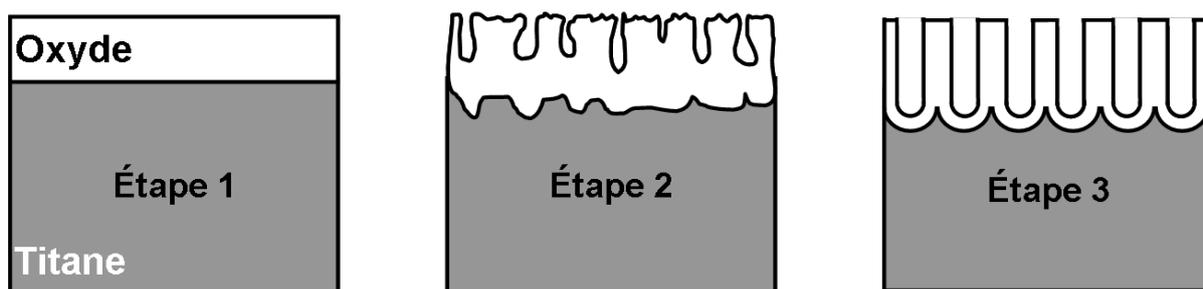


Figure 2.11 : Schéma de formation des nanotubes :
 Etape 1 : Formation de la couche d'oxyde ; Etape 2 : Croissance des pores ; Etape 3 : Alignement des tubes et équilibre croissance/dissolution.

Le tableau 2.1 représente l'évolution de la longueur et du diamètre des tubes en fonction du temps pour différents potentiels. Comme vu précédemment, l'anodisation à 10 V ne permet pas d'obtenir des tubes bien définis. Des valeurs approchées des paramètres des tubes ont été

déterminées par MEB. On n'observe aucune évolution significative de ceux-ci pour des temps d'anodisation allant de 30 minutes à 60 minutes dans la limite du pouvoir de résolution du microscope. Pour un potentiel de 20 V, la longueur moyenne des tubes augmente de 500 jusqu'à 800 nm et le diamètre augmente de 45 nm à 55 nm. Pour un potentiel de 30 V, les tubes atteignent une longueur moyenne de 1500 μm . On remarque par ailleurs, dans les trois cas, que lorsque la durée d'anodisation varie de 45 à 60 minutes, les tubes conservent quasiment les mêmes caractéristiques géométriques.

Comme illustré sur la Figure 2.10, lorsque l'étape 3 est atteinte et que le courant atteint une valeur stationnaire, un équilibre est établi entre la croissance de l'oxyde (au pied des tubes) et la dissolution chimique/électrochimique (au sommet des tubes). La longueur des nanotubes ne varie plus alors avec le temps^{12, 81, 82}.

Potentiel appliqué (V)	Paramètres moyens des tubes (nm)	Durée (min.)		
		30	45	60
10	Longueur	500*	500*	500*
	Diamètre	25*	25*	25*
20	Longueur	500	700-800	700-800
	Diamètre	45	50	50-55
30	Longueur	1500	1500-1600	1500-1600
	Diamètre	60	60	63

Tableau 2.1 : Evolution des paramètres des tubes en fonction du temps d'anodisation
(* Valeurs très approchées)

La longueur finale ne peut donc pas être corrélée avec la durée d'anodisation. En effet, le TiO_2 peut être attaqué rapidement par les ions fluorures même en l'absence de tension. Si la vitesse d'attaque acide de l'oxyde en solution est comparable à celle de la dissolution assistée par le champ électrique, le TiO_2 se dissoudra à vitesse constante aussi bien au niveau des parois que dans le fond des tubes, résultant en une profondeur de tubes constante¹¹.

Influence de la teneur en eau de l'électrolyte sur la morphologie

La Figure 2.12 représente les images MEB obtenues pour des échantillons synthétisés en milieu organique à 20 V pendant 45 minutes pour différentes concentrations en eau dans

l'électrolyte constitué d'éthylène glycol et de 3,3 % en masse de fluorure d'ammonium. En augmentant la quantité d'eau dans l'électrolyte, on constate que les parois des tubes deviennent plus rugueuses, avec l'apparition de stries et de ponts entre les tubes. En effet, l'eau piégée dans les parois des tubes va générer des bulles d'oxygène par oxydation qui, du fait de la pression interne, vont être drainées à la surface des tubes, déformant ainsi ces derniers⁸⁰.

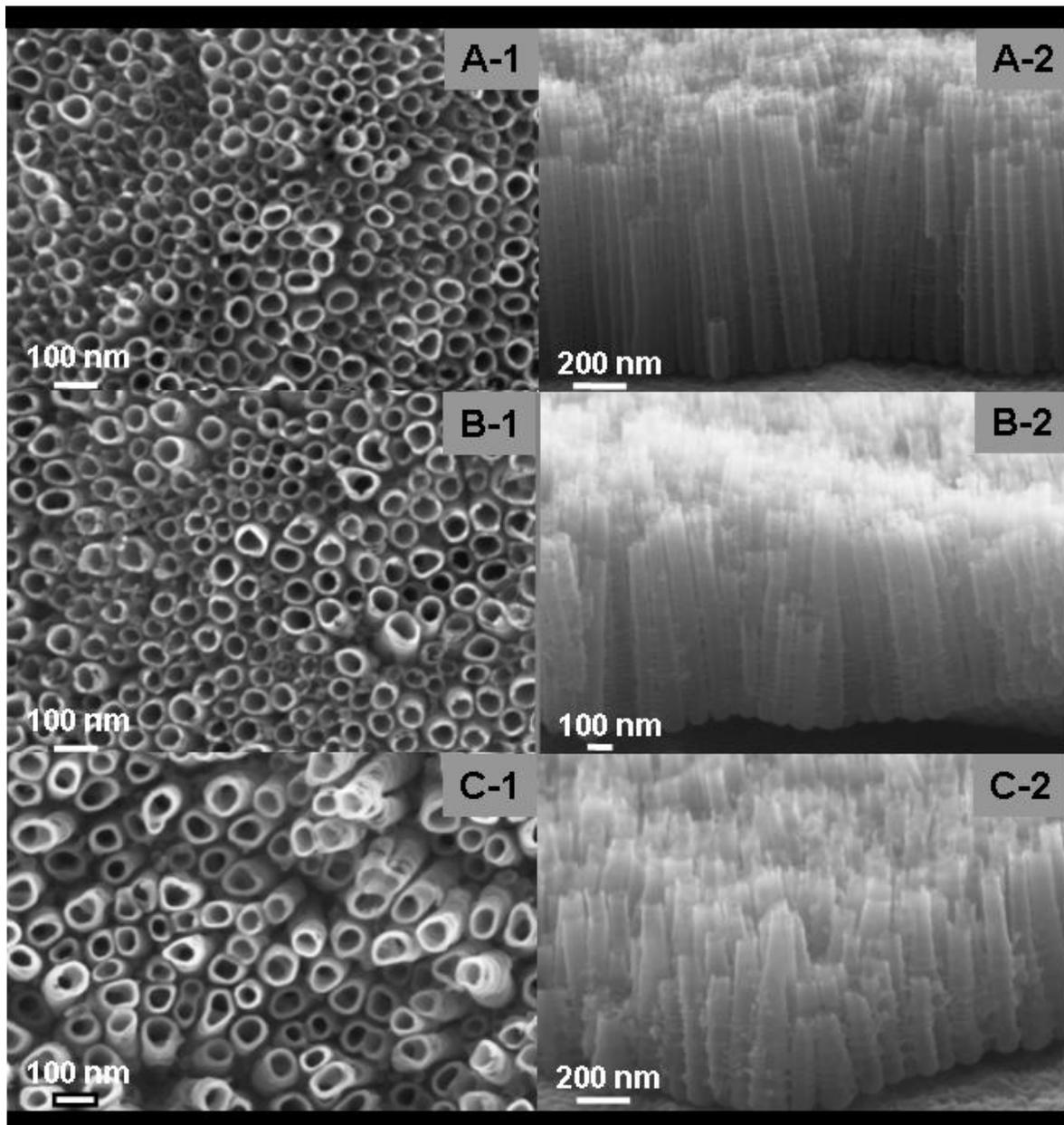


Figure 2.12 : Influence de la teneur en eau de l'électrolyte
A : 2 %, B : 8 %, C : 16 %

Aussi, lors de la croissance verticale des tubes, le contact forcé entre les stries des tubes voisins conduit à la formation de ponts⁸³ (Figure 2.12, A-2, B-2 et C-2). Lorsque ces contacts

sont accentués comme pour le cas de l'électrolyte avec 16% d'eau, les tubes voisins finissent par se consolider. Après un certain temps, la taille des tubes n'augmente plus (limitée principalement par le potentiel). Par contre, l'attaque par les ions fluorures continue d'avoir lieu. On aboutit premièrement à la dissolution de la paroi commune à deux tubes voisins et dans un deuxième temps au lissage des sommets de tube (dissolution des stries). Ces étapes sont schématisées dans la Figure 2.13 pour un échantillon préparé dans un électrolyte contenant 16% d'eau.

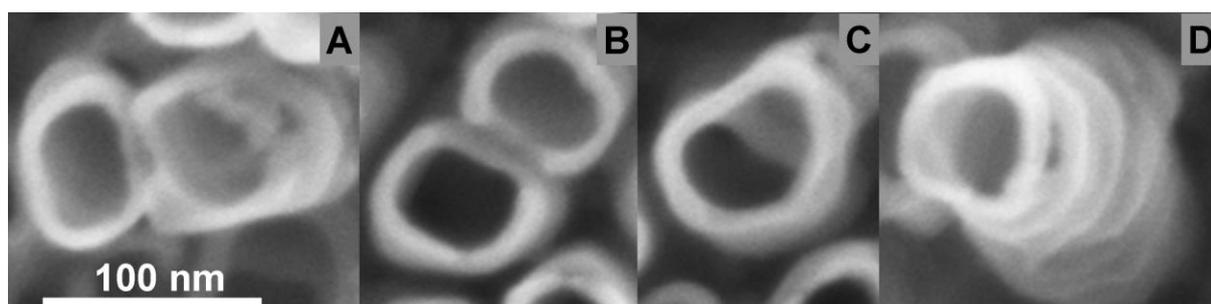


Figure 2.13 : Etapes de consolidation de deux tubes : a) Rapprochement des tubes, b) Consolidation des parois, c) Dissolution de la paroi commune, d) Création d'un nouveau sommet.

De façon générale, le diamètre et l'épaisseur de la paroi des tubes varient légèrement avec les différentes teneurs en eau que nous avons choisies. Un électrolyte avec 2% d'eau permet toutefois une meilleure homogénéité des tubes avec des diamètres internes plutôt constants. Pour des quantités d'eau supérieures, les diamètres sont distribués sur plusieurs nanomètres du fait de la consolidation de deux sommets de tubes. Quant à la longueur, elle diminue avec l'augmentation de la teneur en eau, car en améliorant la mobilité des ions F^- , on favorise la dissolution de l'oxyde⁸⁴. L'évolution des paramètres géométriques des tubes est regroupée dans le tableau 2.2.

Teneur en eau (% vol.)	2	8	16
Longueur des tubes (nm)	900-1000	600-700	500-600
Diamètre interne (nm)	52	55-60	55-60
Épaisseur des parois (nm)	10	10	14

Tableau 2.2 : Paramètres géométriques des tubes en fonction de la teneur en eau

II-A-3 Influence d'une excitation lumineuse lors de l'anodisation et impact sur la morphologie

L'intérêt d'une anodisation à bas potentiel est tout d'abord l'obtention de la couche barrière la plus fine possible. Etant donné son caractère isolant, une faible épaisseur de cette couche permettrait une meilleure récupération par le circuit des charges photogénérées. Un faible potentiel d'anodisation permet la synthèse de tubes plus courts. La diffusion des espèces au sein des tubes est donc facilitée, ce qui devrait favoriser le revêtement des parois par un polymère. Comme il a pu être constaté dans la partie II-A-2, la structure obtenue en appliquant un potentiel de 10 V n'est pas très bien définie. Afin d'améliorer l'organisation des tubes, des synthèses sous illumination UV ont été réalisées.

Avant tout, on notera que les UV peuvent avoir différents effets sur la croissance cristalline⁸⁵:

- Des effets thermiques localisés ;
- Une amélioration de la mobilité des atomes en surface comme dans le volume ;
- Une augmentation de la décomposition pyrolytique des précurseurs ;
- La création de défauts et de transitions de phase ;
- La création de radicaux HO \cdot issus de l'oxydation de l'eau et capables d'oxyder Ti.

La Figure 2.14 représente le suivi du courant d'anodisation à 10 V en fonction du temps. Sur la même figure sont représentés les courants obtenus à l'obscurité et sous UV. Sous UV la mobilité des ions dans la couche barrière est améliorée. Le flux d'ions (O^{2-} vers le métal et Ti^{4+} vers l'électrolyte) au sein de l'oxyde augmente et donc la couche croît plus vite qu'à l'obscurité où l'étape I est beaucoup plus longue (Figure 2.14-B). L'étape II est également plus courte sous UV. Ce qui signifie qu'une fois la première couche formée, il existe des sites préférentiels pour l'initiation des pores. Cela concentre donc le champ électrique et résulte en des intensités plus grandes⁸³. La contribution au courant global du photocourant dû à la photoélectro-oxydation est également à considérer. En effet, bien que la couche de TiO_2 formée soit de structure amorphe, elle est capable de photogénérer des charges (trous) à l'interface oxyde/électrolyte⁸⁶.

Le processus de formation des pores est un mécanisme autocatalytique. La formation de pores de plus grandes profondeurs engendre une plus grande surface d'oxydation. Cela conduit à la

formation d'une plus grande quantité d'ions H^+ , accélérant la dissolution de l'oxyde, ce qui entraîne une augmentation de la profondeur des pores. Ce mécanisme est schématisé dans la Figure 2.15. Le processus étant photocatalysé sous UV, il va ainsi générer de plus grands courants faradiques (Figure 2.14). On remarque par ailleurs que sous UV, un dégagement plus intense d'hydrogène se produit à la cathode.

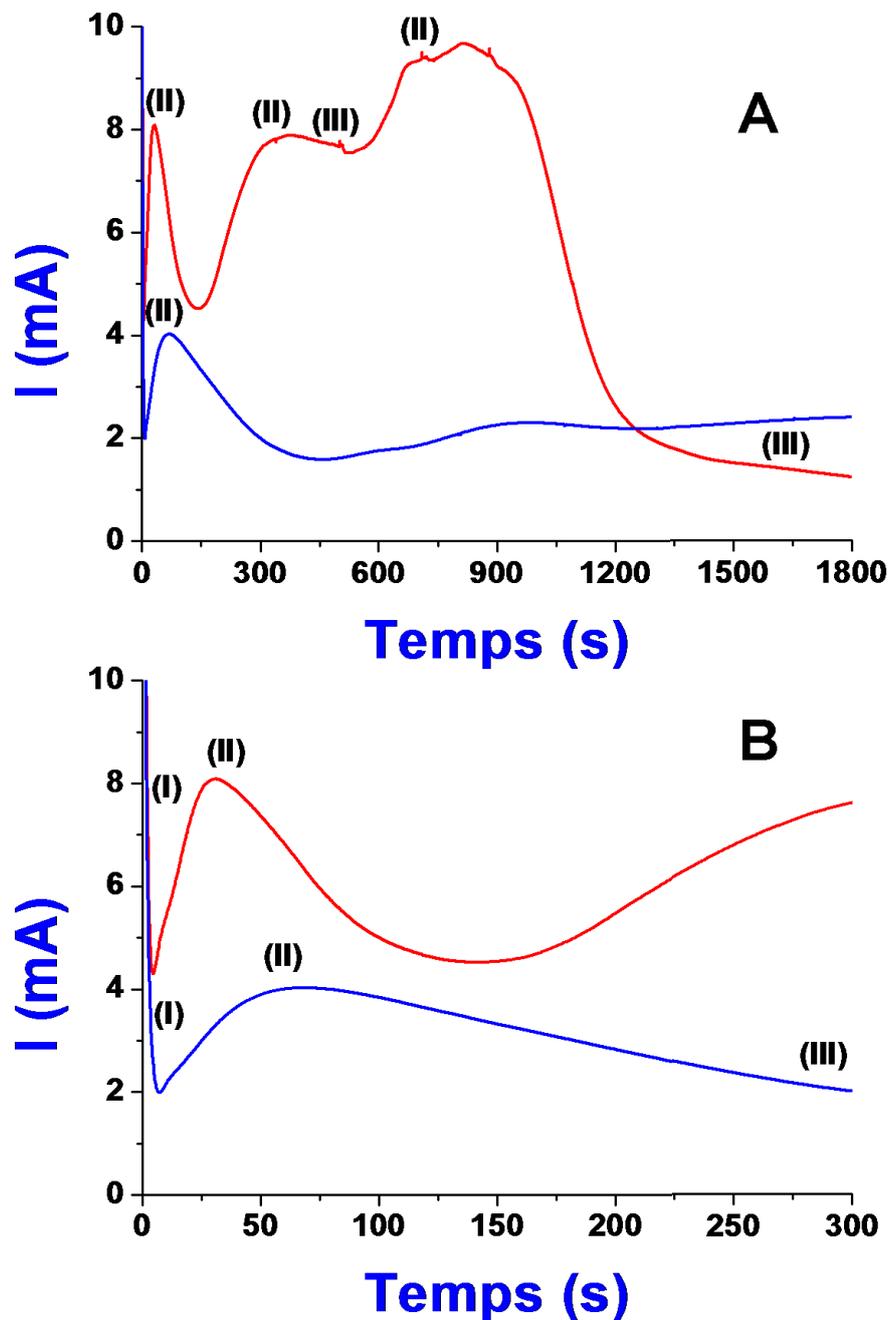


Figure 2.14 : (a) Courbe d'anodisation du Ti à 10 V pendant 30 min. , en rouge sous UV et en bleu à l'obscurité. (b) Zoom sur les 300 premières secondes

Au bout d'un certain temps, le courant d'anodisation sous UV devient plus faible qu'à l'obscurité. En effet, la couche de nanotubes atteint une épaisseur suffisamment grande pour absorber toute la lumière UV. La couche ainsi formée, du fait d'être de plus grande épaisseur, devient plus résistante, d'où une intensité de courant plus faible. Cette chute de courant peut également résulter d'un épuisement progressif de l'eau nécessaire à la formation de l'oxyde.

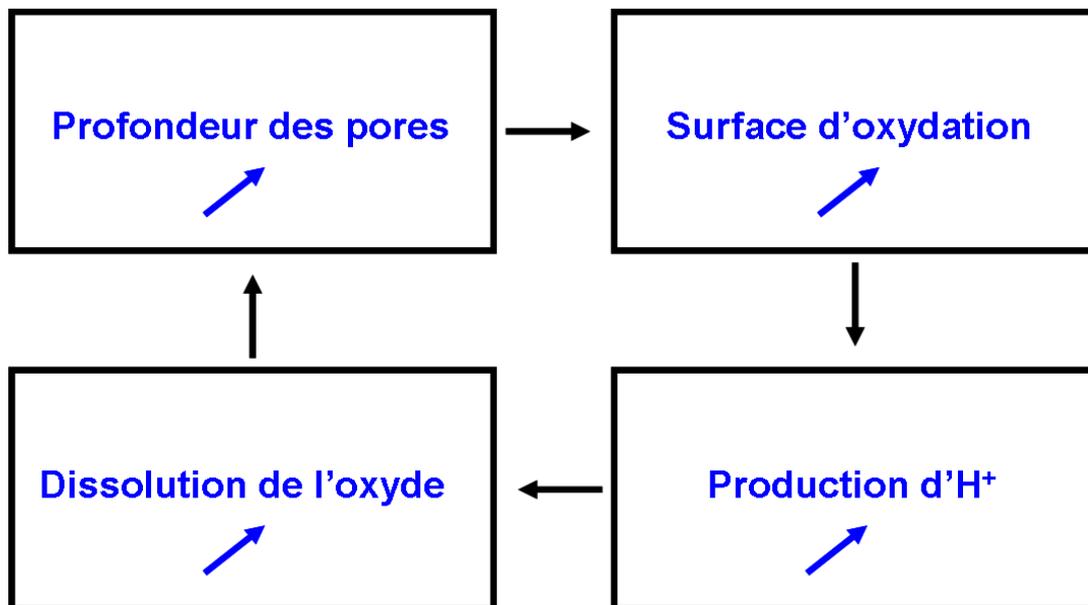


Figure 2.15 : Mécanisme autocatalytique d'auto-organisation des pores⁸⁷

Pour mettre en évidence cette augmentation de la surface active, des images MEB ont été réalisées sur les échantillons anodisés sous UV et à l'obscurité après traitement thermique à 525°C pendant 2h. On confirme dans un premier temps que l'anodisation à 10V à l'obscurité ne permet pas d'obtenir des nanotubes bien définis (Figure 2.16, A-1 et A-2). Au même potentiel, on constate une meilleure formation des nanotubes sous UV (Figure 2.16, B-1 et B-2).

Toutefois, les sommets des tubes sont partiellement dissous. En effet, lorsque la couche d'oxyde devient suffisamment résistante en fin de synthèse (Figure 2.14-a, courbe rouge), le potentiel appliqué de 10V ne permet plus la migration des ions fluorures jusqu'au fond des tubes. Conséquemment, la dissolution chimique a lieu préférentiellement au sommet des tubes. D'un autre côté, on observe l'apparition de craquelures que l'on suppose ici également être dues au phénomène d'électrostriction. Ces dernières sont à l'origine de nouveaux cycles d'auto-organisation qui génèrent des augmentations de courants telles qu'il a été observé notamment à 150 s et à 550 s (Figure 2.14-A).

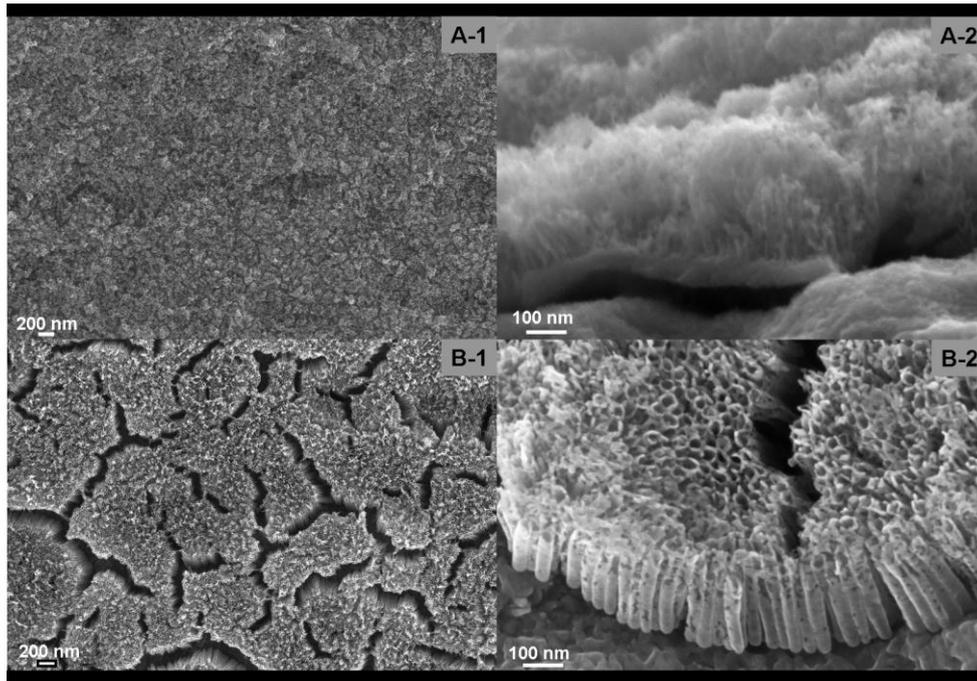


Figure 2.16 : Influence de la lumière UV lors de l'anodisation sur la morphologie des tubes.
A-1/A-2) A l'obscurité et B-1/B-2) Sous UV

II-A-4 Caractérisations physiques

Diffraction des rayons X

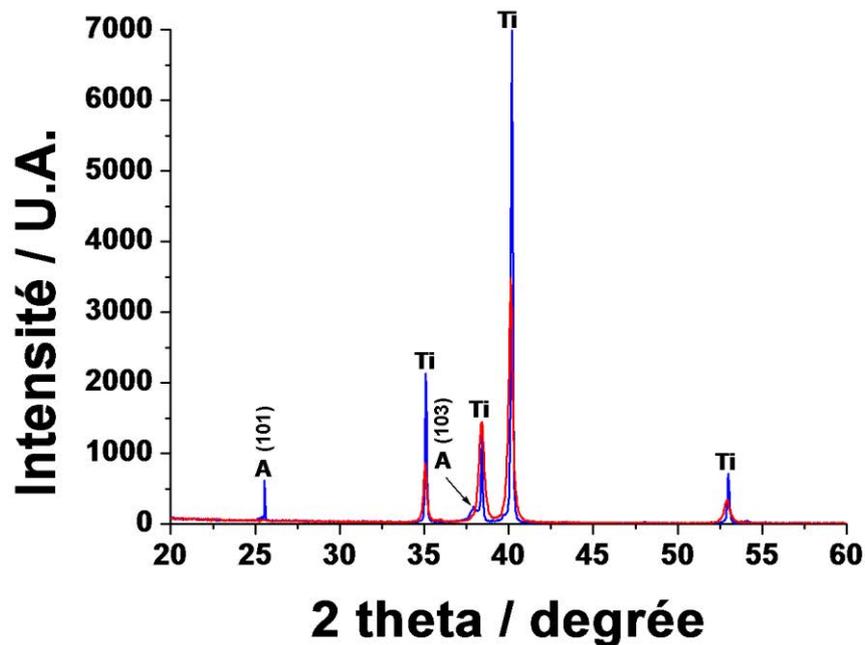


Figure 2.17 : Analyses DRX d'une structure de TiO_2 -NTs traitée thermiquement à 525°C pendant 2h (courbe bleue) d'une feuille de Ti polie (non traitée) utilisée comme substrat (en rouge) : A = TiO_2 anatase, Ti = Titane.

Les couches de TiO₂ nanotubulaire, synthétisées à l'obscurité en appliquant un potentiel de 20 V pendant 45 minutes, ont été analysées par diffraction des rayons X (Cu K α 1, λ = 1,5418 Å) après avoir subi un traitement thermique à 525°C pendant 2h à l'air avec une montée en température de 1°C/min. Hormis les raies correspondant au substrat en Ti, le diffractogramme obtenu (Figure 2.17) laisse apparaître deux raies (2θ = 25,6° et 2θ = 38,0°) caractéristiques des plans (101) et (103) du TiO₂ anatase, respectivement⁸⁸.

Spectroscopie Raman

Les couches de TiO₂ NT ont également été caractérisées par spectroscopie Raman (Laser He-Ne, λ = 632,8 nm) après avoir été traité thermiquement (Figure 2.18). En comparant le spectre de la couche de TiO₂ NT (courbe noire) au spectre de référence du TiO₂ anatase (courbe bleue), on constate que les pics correspondent parfaitement.

Les résultats ainsi obtenus par spectroscopie Raman et par DRX confirment bien que la structure anatase est bien l'unique composante des nanotubes de TiO₂ synthétisées dans nos conditions.

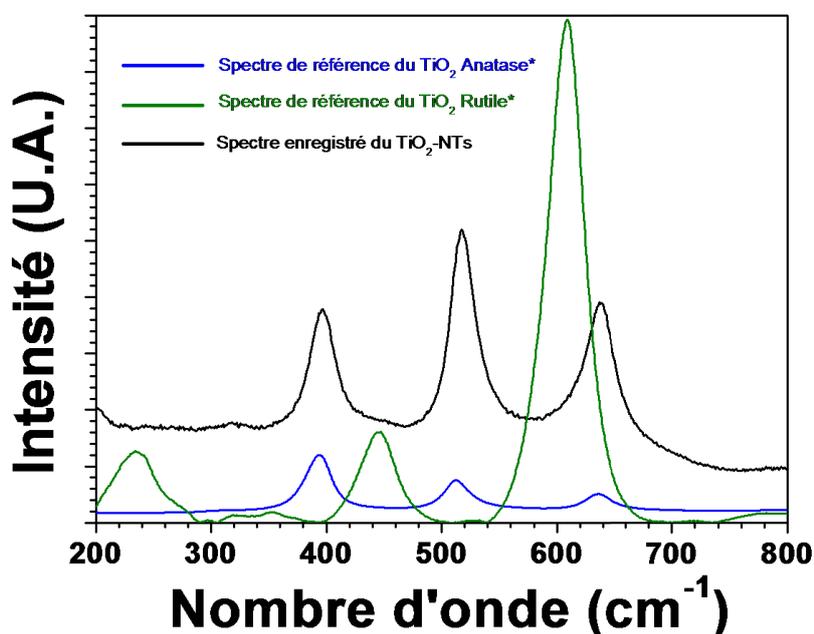


Figure 2.18 : Spectre Raman d'une couche de TiO₂-NTS après traitement thermique à 525°C pendant 2h.
 (* Spectres de référence disponibles dans la littérature et regroupés à l'adresse suivante : <http://rruff.info/>)

II-B Caractérisation des structures nanotubulaires

Les propriétés de transport électronique des nanostructures sont connues pour être très différentes de celles des échantillons massifs de même composition chimique. En effet, dans les nanostructures, le rapport entre la surface et le volume est particulièrement élevé, et ce sont donc essentiellement les surfaces qui déterminent les propriétés du matériau.

Au sein d'un semiconducteur, la chute de potentiel associée à sa charge d'espace disparaît quand la charge à sa surface s'annule. Le potentiel du semiconducteur correspondant à cette situation est appelé le potentiel de bande plate (E_{bp}) et peut être comparé au potentiel de charge nulle dans le cas d'un métal. Dans la suite de ce travail, l'électropolymérisation de monomères se fera dans des solvants aqueux ou organiques et en présence de différents sels de fond susceptibles de modifier la position des bandes énergétiques de TiO_2 . Il convient donc, préalablement à la polymérisation, de caractériser le comportement d'une couche de TiO_2 NT dans les différents milieux utilisés afin de situer le potentiel de bande plate.

II-B-1 Mécanismes de transferts de charge dans les nanostructures

Modèle géométrique

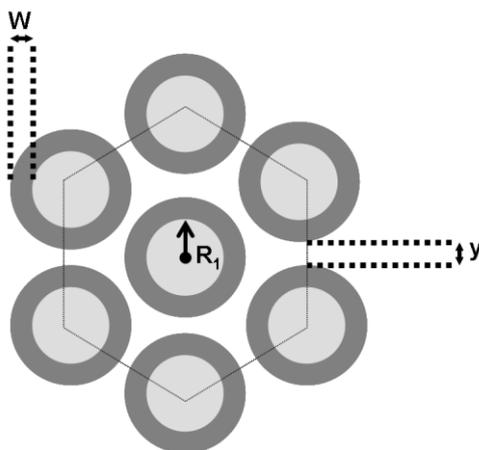


Figure 2.19 : Modèle géométrique

Un modèle géométrique a été précédemment élaboré afin de donner une valeur approchée de la surface développée d'une couche nanotubulaire⁸⁹⁻⁹¹. Ce modèle considère un réseau régulier de nanotubes identiques et équidistants les uns des autres. Chaque réseau est formé de 6 tubes situés aux sommets d'un hexagone régulier et d'un autre en son centre tel qu'illustré sur la Figure 2.19.

A partir de ce modèle une expression de la surface développée totale peut être donnée en fonction de la surface géométrique.

$$S_t = \frac{8\pi h R_2}{\sqrt{3}(4R_2 - 2R_1 + y)^2} \times S_{geo}$$

Équation 2.1: Relation surface développée / surface géométrique

Avec

R_1 : Rayon interne des tubes

y : Espace entre les tubes (10 nm dans nos conditions opératoires)

h : Longueur des tubes

$R_2 = R_1 + w/2$ (w : épaisseur des parois des tubes)

A l'aide des analyses MEB réalisées sur une couche nanotubulaire obtenue avec 2 % d'eau (Partie II-A-2), on peut estimer la valeur de ces paramètres. Ces derniers nous permettent ensuite de remonter à la surface totale développée pour une telle structure qui est approximativement égale à 50 cm² et ce, en prenant une surface géométrique de 0,78 cm².

Courbure de bande

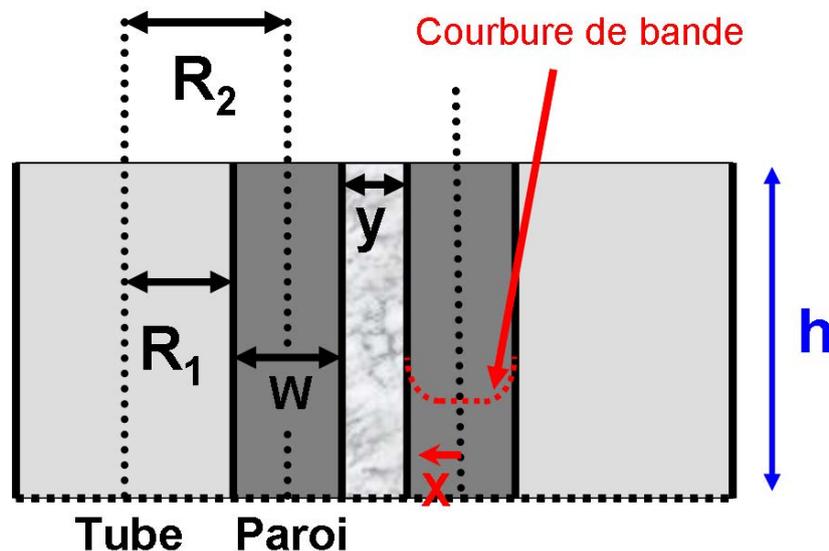


Figure 2.20 : Courbure de bande dans la paroi d'un nanotube

Contrairement à une couche compacte, un réseau de nanotubes de TiO₂ ne constitue pas un condensateur plan. Comme illustré sur la Figure 2.20, la chute du potentiel prend place dans les parois des nanotubes et la zone de charge d'espace (ZCE) s'étale de façon circulaire sur quelques nanomètres⁹². L'épaisseur des parois des tubes (w) est donc un paramètre important

affectant le transport électronique. Si la moitié de l'épaisseur des parois est plus grande que la largeur de la ZCE (x), il subsiste une région neutre pour le transport de charge située au milieu des parois des tubes. Par contre, si $w/2 < x$, alors la zone de déplétion couvre toute la paroi et le nanotube reste inactivé à l'obscurité⁸⁹.

Nature des états de surface

Comparées aux propriétés de cœur d'un matériau nanostructuré, les propriétés de surface sont déterminées par les interruptions de la périodicité cristalline et par la présence de liaisons pendantes⁹³, souvent appelés « états de surface ». Pour un oxyde semiconducteur de type n, ces états ont été décrits dans la littérature et classés d'une part en états distribués dans la bande de conduction et d'autre part en états localisés dans la bande interdite (Figure 2.21). Lorsqu'ils sont vides, ces états sont susceptibles de piéger et stocker des charges et les re-transférer vers d'autres états, avec une vitesse qui détermine le transfert global de charge dans le matériau.

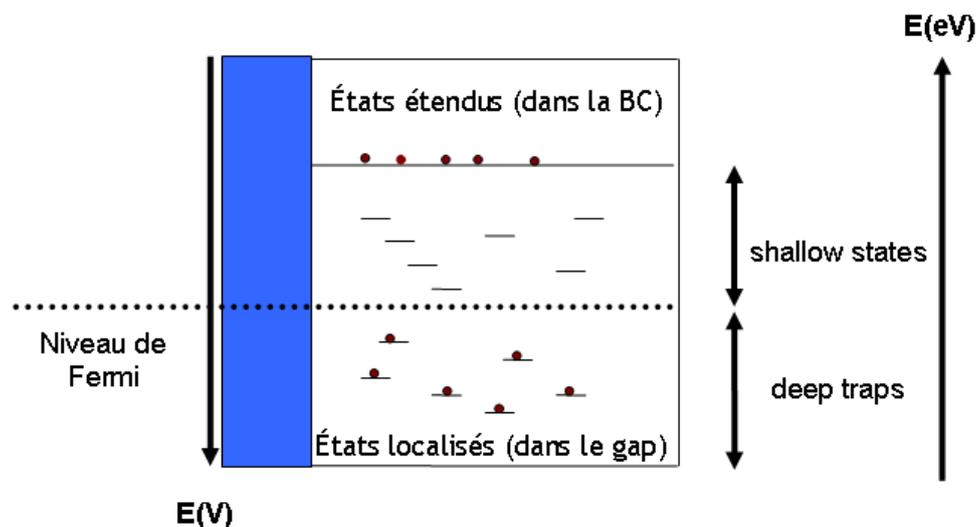


Figure 2.21 : Niveau d'énergie des états de surface⁹⁴

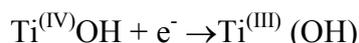
Avec

Shallow states = états « peu profonds »

Deep traps = « Pièges profonds »

Dans le cas du dioxyde de titane, les groupes hydroxyle présents à la surface de l'oxyde ont été identifiés comme étant les principaux états de surface en solution aqueuse. Leur

adsorption se fait sur des sites spécifiques qui dépendent de la morphologie de la couche, et conduit à la réaction suivante :



Équation 2.2 : Adsorption des groupes hydroxyle

Il est d'ailleurs connu qu'en milieu aqueux le potentiel de bande plate de TiO_2 est déterminé par les groupes OH de surface, et donc par le pH de la solution et qu'il varie en 0,059 pH.

Comportement électrochimique d'un film de TiO_2 NT en milieu aqueux

- par voltampérométrie cyclique

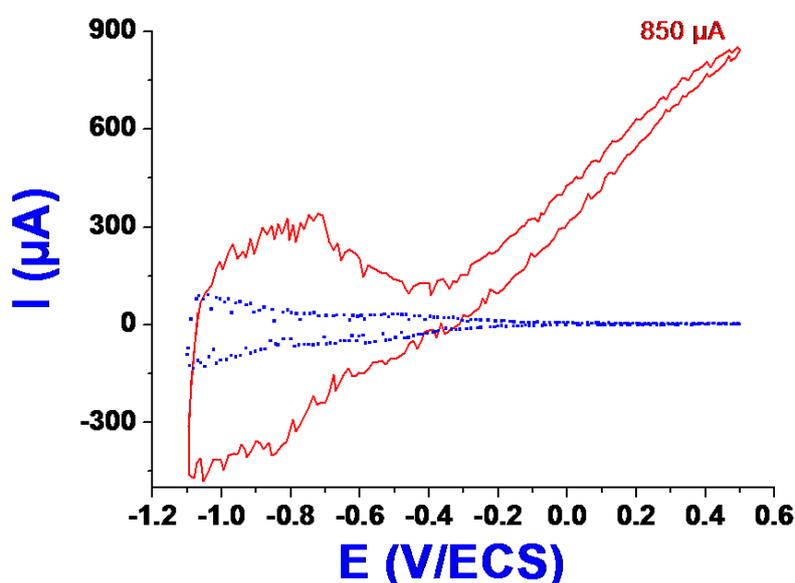


Figure 2.22 : Voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (pH=6,5) pour une couche de TiO_2 nanotubulaire à l'obscurité (pointillés bleus) et sous UV (trait rouge). Surface géométrique exposée = $0,78 \text{ cm}^2$. Vitesse de balayage 100 mV/s

Le TiO_2 est un semiconducteur de type n. A l'obscurité, lorsqu'on applique un potentiel inférieur au potentiel de bande plate (E_{bp}), l'oxyde se comporte comme un métal. Par contre, pour des potentiels supérieurs à E_{bp} , le semiconducteur est appauvri en porteurs de charges. Aucun courant d'oxydation n'est alors observé (Figure 2.22, pointillés bleus). Toutefois, lorsque l'on éclaire l'électrode avec une lumière d'énergie supérieure au gap entre les bandes de valence et de conduction ($\sim 3,2 \text{ eV}$), e.g. la lumière UV (montage de la Figure 2.23), un photocourant est généré et ce dernier croît avec le potentiel appliqué (Figure 2.22, courbe

rouge). En l'absence d'espèces dissoutes oxydables, le photocourant anodique est dû à l'oxydation de l'eau (ou du solvant en général) et est directement lié à la surface du semiconducteur à la fois exposée à la source lumineuse et en contact avec l'électrolyte.

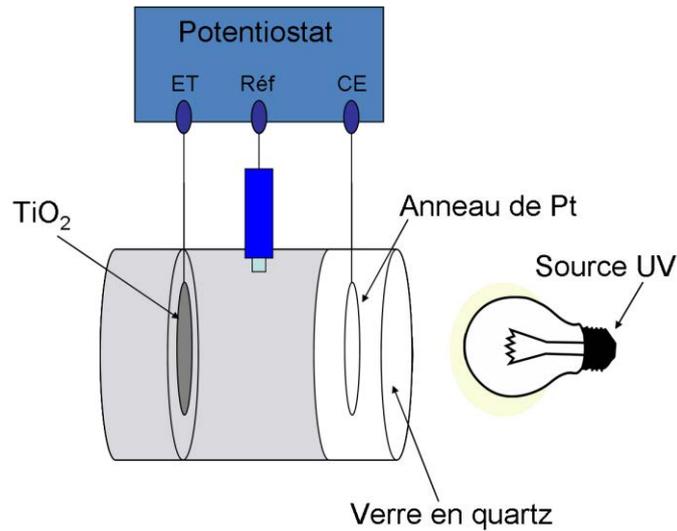


Figure 2.23 : Montage de caractérisation sous lumière UV dont la source est située à 25 cm de l'électrode de travail

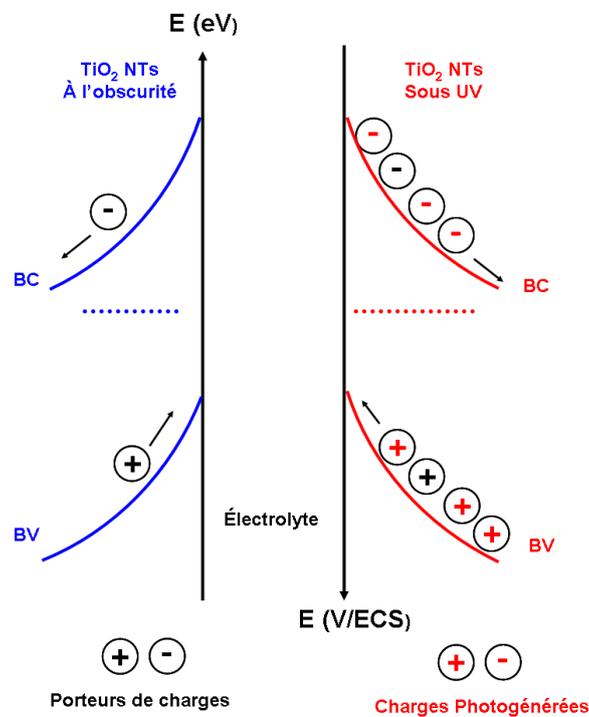


Figure 2.24 : Effet des UV sur le flux d'électrons dans la ZCE des nanotubes de TiO_2

On notera aussi que le potentiel en circuit ouvert (OCP) passe de 0,09 V/ECS à l'obscurité à -0,6 V/ECS sous UV. En effet, tel qu'illustré sur la Figure 2.24, l'éclairement UV génère vers le cœur du substrat un grand flux d'électrons qui émanent en grande partie de la séparation d'excitons. Cela se traduit donc par un abaissement de la valeur du potentiel et dans notre cas d'un déplacement de l'OCP d'une valeur de -0,69 V. Par ailleurs, à l'obscurité, les porteurs de charges minoritaires (trous) sont en très faible quantité, ce qui explique qu'aucun courant anodique n'est observé.

- par spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le but de compléter les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, des mesures d'impédance ont été réalisées à 20°C dans une cellule à trois électrodes avec une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une électrode de platine comme contre-électrode. Le contact est pris à l'arrière de l'électrode de travail après polissage de cette face. Un potentiostat-galvanostat Solartron SI 1287 couplé à un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250 ont été utilisés avec une amplitude du signal alternatif de 10 mV et une gamme de fréquence explorée s'étendant de 0,1 Hz à 64 kHz. Les diagrammes d'impédance sont enregistrés en mode potentiostatique tous les 100 mV, entre -1,1 et 0,5 V/ECS.

Les mesures ont d'abord été réalisées à l'obscurité afin de d'évaluer la contribution de la zone de charge d'espace (ZCE). Les couches ont ensuite été exposées à un rayonnement UV pendant 3h, suivi d'une heure à l'obscurité. Pour terminer, des mesures d'impédance ont été à nouveau effectuées à l'obscurité afin de pouvoir quantifier les effets photoinduits.

La Figure 2.25 illustre la réponse par impédance en représentation de Nyquist obtenue à l'obscurité, avant et après éclairage UV. Les couches de TiO₂, du fait de leur nature semiconductrice et donc bloquante, possèdent un comportement capacitif à l'obscurité en région anodique. Toutefois, le passage sous UV induit, après retour à l'obscurité, une diminution de la résistance de transfert d'électrons et donc une augmentation du flux d'électrons dans la ZCE, et qui se traduit par une légère diminution du rayon de la boucle capacitive.

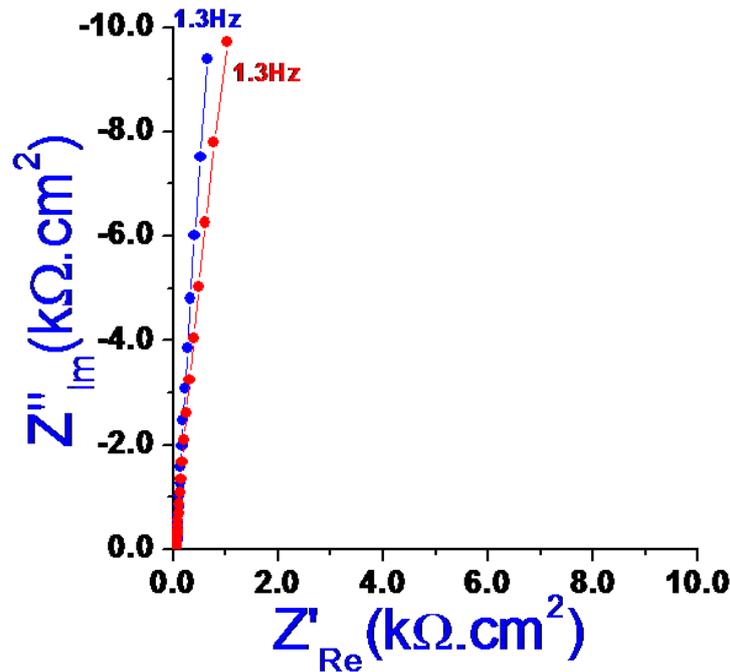


Figure 2.25 : Représentation de Nyquist à E=0,5 V/ECS de couches de TiO₂ nanotubulaire dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ (0,1 mol.L⁻¹): avant UV (bleu) et après UV (rouge)

Le comportement des couches a pu être modélisé par un circuit (R_T//CPE) en série avec la résistance de l'électrolyte R_s. Dans le cas présent, nous n'avons pas pu distinguer les contributions respectives de la capacité de charge d'espace et de celle des états de surface. La valeur de la capacité de la ZCE du semiconducteur, C_{sc}, a pu être approchée en utilisant l'équation de Brugg *et al*⁹⁵ :

$$C_{sc} = (RQ_0)^{1/n} / R$$

Équation 2.3 : Relation de Brugg

Q₀ étant la constante du CPE (Constant Phase Element) exprimée en F.cm⁻².sⁿ⁻¹, et n son exposant. Les valeurs obtenues pour ce dernier sont comprises entre 0,9 et 1 sur toute la gamme de potentiels étudiés, ce qui traduit le comportement quasi idéal de la capacité de la ZCE. $1/R=1/R_T+1/R_s$, avec R_T et R_s les résistances de transfert de charge et de l'électrolyte, respectivement.

Les variations de la capacité de la ZCE (C_{sc}) en fonction du potentiel appliqué sont représentées sur la Figure 2.26. Que ce soit avant ou après éclaircissement, la capacité diminue à mesure que le potentiel devient de plus en plus anodique, ce qui est un comportement typique pour un semiconducteur de type n. Après éclaircissement, la capacité de la couche nanotubulaire

(rouge) décroît moins vite avec le potentiel qu'avant éclaircissement (bleu), ce qui laisse penser que l'éclaircissement UV a eu pour effet de doper les parois des tubes, comme cela a déjà été suggéré dans la littérature⁹¹.

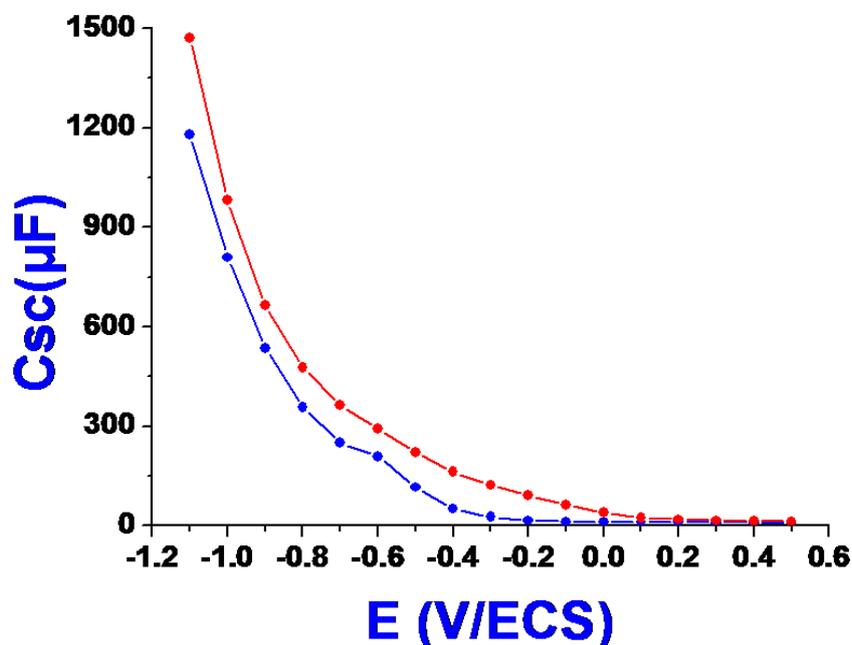


Figure 2.26 : Variation en fonction du potentiel appliqué de la capacité de la ZCE d'une couche de TiO₂ nanotubulaire dans Na₂SO₄ (0,1 mol.L⁻¹): avant UV (bleu) et après UV (rouge).

II-B-2 Comportement électrochimique des couches nanotubulaires de TiO₂ en fonction de la nature de l'électrolyte support

Les propriétés mécanique et électrochimique d'un film polymérique dépendent de plusieurs facteurs notamment de l'électrolyte et de la nature de l'électrode⁹⁶. Avant d'étudier l'influence de ces facteurs sur l'électropolymérisation et sur le comportement électrochimique du PCE produit, il est important dans un premier temps de pouvoir analyser le comportement des nanotubes de TiO₂ vis-à-vis de l'électrolyte support.

Comparaison des comportements dans les milieux SDBS et ClO₄⁻ par voltampérométrie cyclique

La Figure 2.27-a illustre les voltampérogrammes obtenus dans différents électrolytes aqueux. On remarque que le pic cathodique, localisé autour de -0,6 V/ECS à la fois dans LiClO₄ et

NaClO₄ (pH=7,5), apparaît sous forme d'épaulement en présence de dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS, pH=7,92). La présence de ce pic à la fois dans LiClO₄ et NaClO₄ confirme qu'il n'est pas lié à l'insertion de lithium mais correspondrait à la réduction d'oxygène dissous via des états de surface du TiO₂. Ce pic peut donc être considéré comme la signature de la présence d'états de surface. Sur la Figure 2.27-b, on constate que son intensité diminue progressivement avec l'ajout de SDBS. Il semble donc que l'adsorption du SDBS ou de micelles de SDBS (concentration micellaire critique du SDBS = 1,5 mmol.L⁻¹ ⁹⁷) sur la surface du TiO₂ modifie la distribution énergétique et/ou l'accessibilité des états de surface.

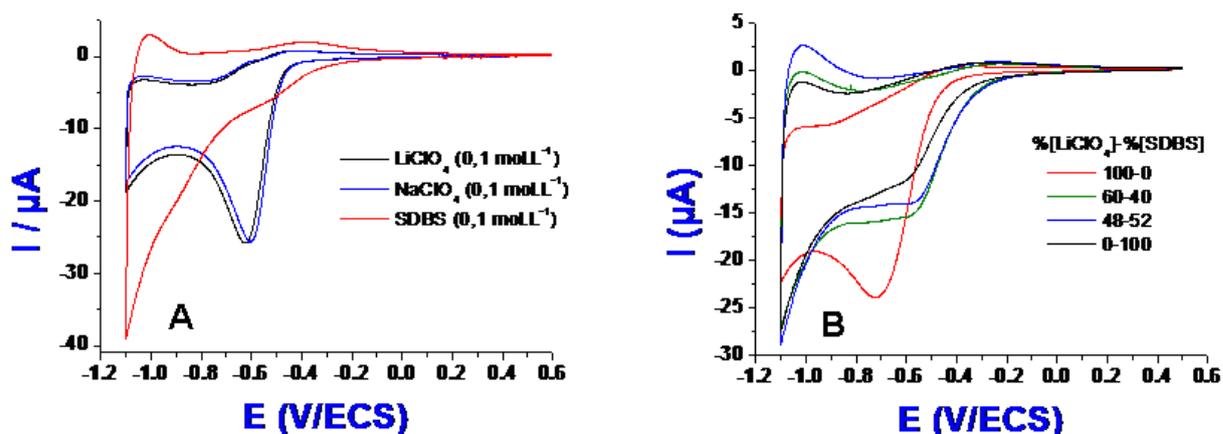


Figure 2.27 : (a) Voltampérométrie cyclique à l'obscurité à 10mV/s dans LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹) (noir), NaClO₄ (0,1 mol.L⁻¹) (bleu) et SDBS (0,1 mol.L⁻¹) (rouge). (b) Effet du rapport molaire [LiClO₄]/[SDBS] sur l'évolution du pic cathodique. Surface géométrique exposée = 0,28 cm²

Les voltampérométries cycliques ont également été réalisées sous UV. On constate premièrement que l'intensité du photocourant dans SDBS (Figure 2.28-a) prend la forme d'un plateau et est inférieure à celle obtenue dans LiClO₄ (Figure 2.28-b). Dans ce dernier cas par contre, aucun plateau anodique n'est observé. Dans un second temps, on remarque qu'en présence de SDBS, lorsque l'on varie la vitesse de balayage entre 5 mV/s et 100 mV/s, la valeur du photocourant à E=0,5 V/ECS reste stable à 85 μA et chute légèrement à 76 μA pour une vitesse de 200 mV/s. Le comportement est différent dans LiClO₄. En effet, l'intensité du photocourant à E=0,5 V/ECS augmente en fonction de la vitesse de balayage et passe de 165 μA à 185 μA pour des vitesses de balayage de 5 mV/s et 200 mV/s, respectivement. Cette différence, notamment du point de vue de l'intensité des photocourants, s'explique en partie par le blocage partiel de la lumière UV par le SDBS adsorbé.

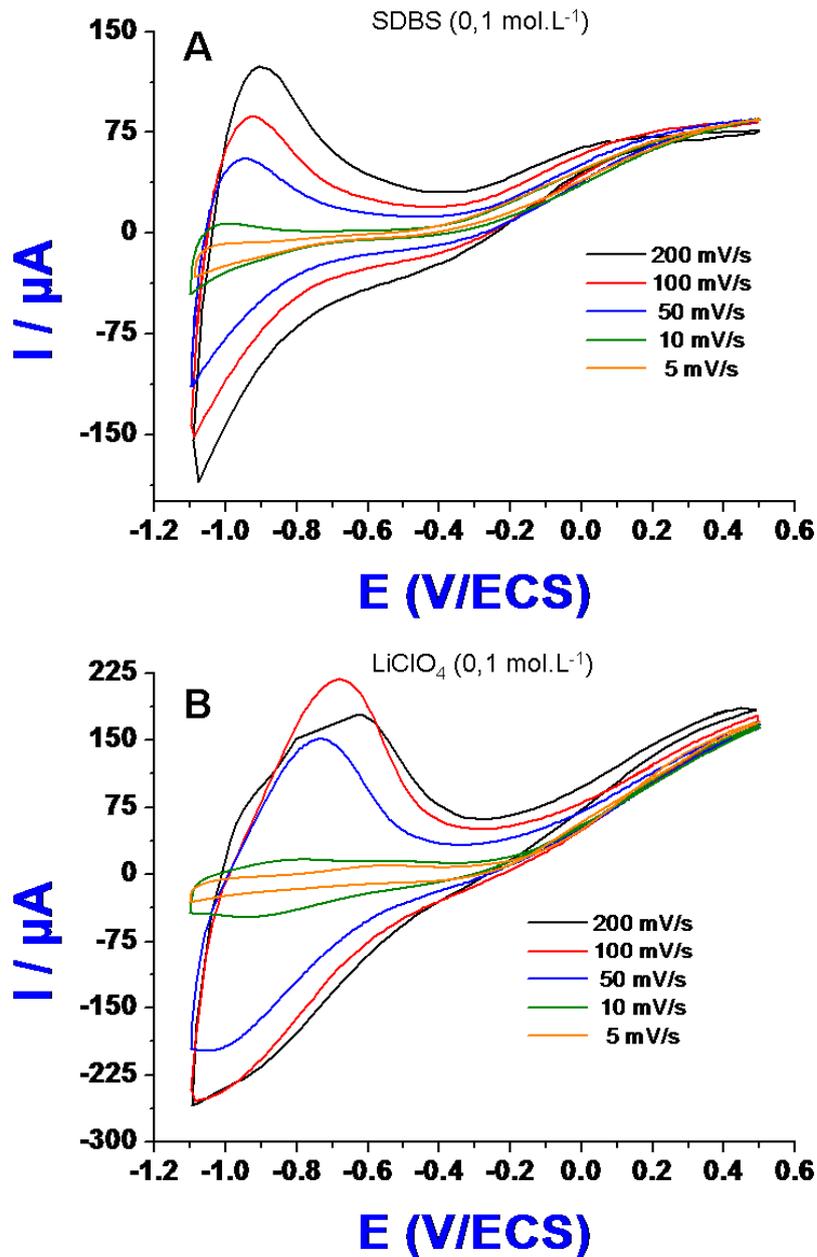


Figure 2.28 : Evolution du photocourant sous UV obtenue par voltampérométrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage dans une solution aqueuse (a) de SDBS (0,1 mol.L⁻¹) et (b) de LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹).
 Surface géométrique exposée = 0,28 cm²

Comparaison des comportements dans les milieux SDBS et ClO₄⁻ par méthode potentiostatique.

Les couches de nanotubes de TiO₂ ont été analysées par méthode potentiostatique sous UV. La Figure 2.29-A montre la réponse en photocourant lorsque le potentiel appliqué est de 0,4

V/ECS. Une diminution du courant anodique est observée et est attribuée au remplissage des états de surface. En intégrant les courbes correspondantes entre $t=0$ et le temps requis pour atteindre l'état stationnaire, la charge nécessaire au remplissage des états de surface a pu être déterminée et les résultats obtenus sont représentés pour différents potentiels sur la Figure 2.29-B.

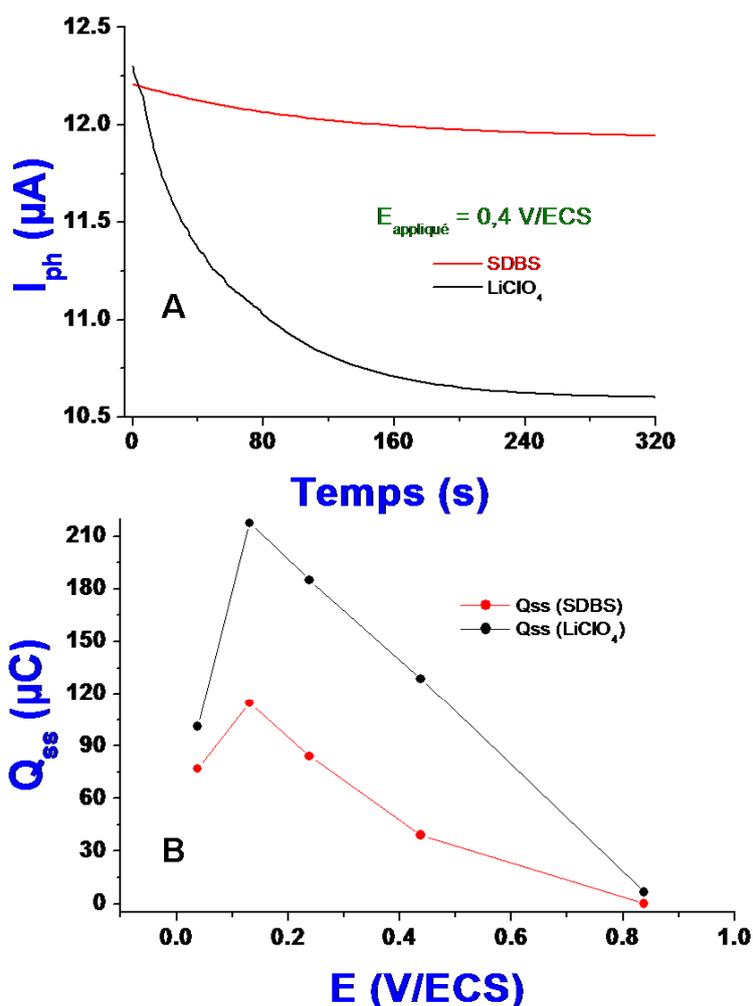


Figure 2.29: (A) Variation du photocourant en fonction du temps en fonction de l'électrolyte du milieu. (B) Variation de la charge estimée des états de surface en fonction du potentiel appliqué.

On constate que la présence d'états de surface est plus importante en milieu perchlorate de lithium qu'en présence de SDBS. En effet, en divisant les valeurs des charges extraites des courbes photopotentiostatiques par la charge élémentaire puis par la surface développée des nanotubes (i.e. 50 cm^2), on obtient les valeurs des densités de ces états, qui atteignent un maximum de $2,7 \times 10^{13}/cm^2$ et de $1,43 \times 10^{13}/cm^2$, à $0,1$ V/ECS, en présence de $LiClO_4$ et de SDBS, respectivement. D'après [98], des densités de $\sim 2 \times 10^{13}/cm^2$ sont généralement obtenues

sur TiO₂. Si on considère qu'en présence de LiClO₄ toute la surface du TiO₂ est activée sous éclairage UV via ses états de surface, seulement ~50% de la surface l'est en milieu SDBS, l'adsorption des micelles à la surface de l'oxyde bloquant l'accès à ces états.

Comparaison des comportements dans les milieux SDBS et ClO₄⁻ par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique à l'obscurité et par méthode potentiostatique sous UV ont montré l'existence d'états de surface localisés autour de -0,6 V/ECS en milieu perchlorate et de façon moins marqués en milieu SDBS. Les analyses par EIS révèlent, après ajustement à l'aide du logiciel ZSimpWin[®], que lorsque le potentiel appliqué devient de plus en plus positif, la capacité de la ZCE décroît lentement en milieu perchlorate (Figure 2.30-a, courbe noire) tandis qu'en présence de SDBS une chute brusque de la capacité est observée entre -1,0 V et -0,8 V/ECS (Figure 2.30-b, courbe noire).

L'évolution de la capacité en représentation Mott-Schottky ($1/C^2=f(E)$) laisse apparaître dans le milieu perchlorate un début de plateau à partir de 0,0 V/ECS, en allant vers les potentiels plus anodiques, ce qui correspond au début du domaine d'appauvrissement en électrons des parois des tubes. Cet effet n'est pas observé en présence de SDBS, pour lequel la capacité continue à augmenter avec le potentiel appliqué. En extrapolant la partie linéaire de la représentation de Mott-Schottky (entre -0,4 V et 0,0 V/ECS), le potentiel de bande plate, E_{bp} , apparaît à -0,43 V/ECS en présence de LiClO₄ (valeur habituelle en milieu aqueux) et à 0,22 V/ECS en présence de SDBS, soit une différence de E_{bp} de l'ordre de 0,65 V entre les deux milieux.

Les courbes obtenues dans le SDBS (Figure 2.30-b) ont alors été translatées vers des potentiels plus cathodiques ($\Delta = -0,65$ V) et on constate qu'elles se superposent à celles obtenues en milieu perchlorate (Figure 2.30-c). On peut donc s'attendre à ce que la zone d'appauvrissement soit atteinte à un potentiel beaucoup plus anodique dans le SDBS, étant donné que la capacité décroît moins vite qu'en milieu perchlorate (Figure 2.30-c). Cette différence de comportement de TiO₂ dans les deux milieux peut être attribuée à une modification de la distribution des états d'énergie à la surface du semiconducteur lorsqu'on modifie la nature de l'électrolyte. En effet, en milieu aqueux il est connu que E_{bp} est fixé par

le pH de l'électrolyte via des groupes hydroxyle de surface, et il semblerait donc que la présence de micelles de SDBS modifie la nature ou l'accessibilité des états de surface.

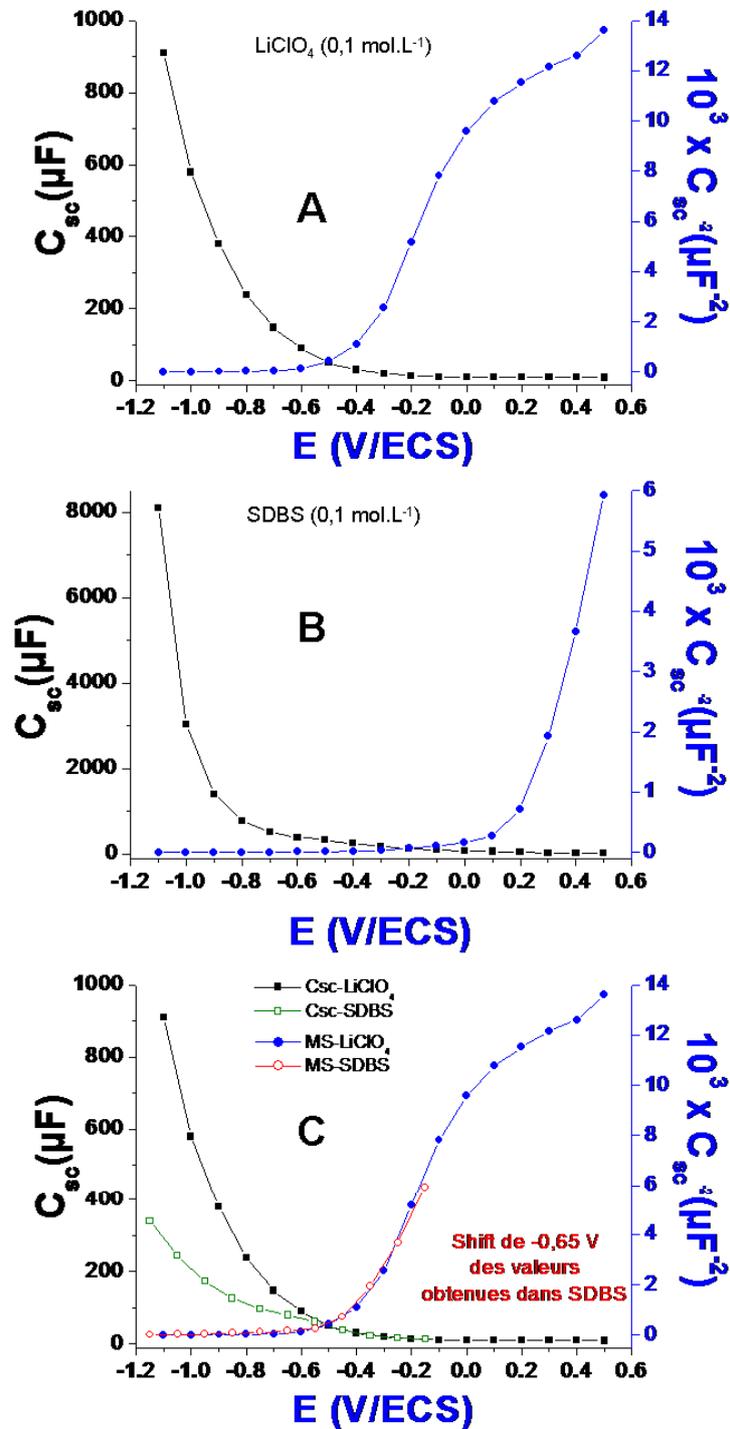


Figure 2.30 : Variation de la capacité de la ZCE du TiO_2 en fonction du potentiel appliqué (courbes noires) et dans sa représentation de Mott-Schottky (Courbes bleues) dans une solution aqueuse (a) de SDBS et (b) de LiClO_4 . (c) Superposition des Figures a et b après réajustement avec déplacement de $-0,65 \text{ V}$ des courbes obtenues dans SDBS.

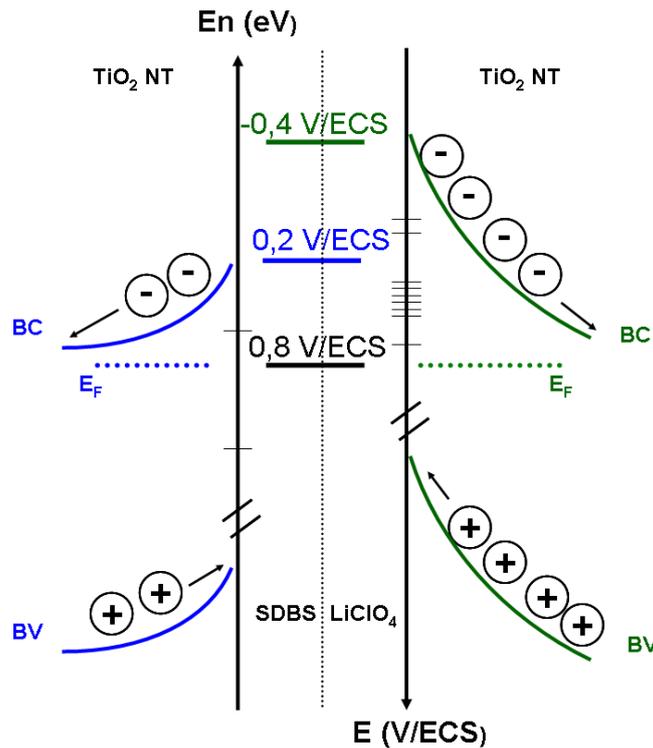


Figure 2.31 : Courbure de bandes dans la ZCE du TiO_2 NT en présence de SDBS et en présence de LiClO_4 pour un potentiel appliqué de 800 mV/ECS

La conséquence d'une telle différence de valeur de E_{bp} est que lors de l'application d'un potentiel anodique, la courbure de bandes et donc le champ électrique induit dans la ZCE est plus important dans un électrolyte contenant du LiClO_4 qu'en présence de SDBS, comme schématisé dans la Figure 2.31. Si l'on envisage, que lors de l'électropolymérisation en milieu perchlorate, un électron issu du monomère peut être arraché et injecté dans la BC du TiO_2 sous l'effet de la courbure de bande, on peut s'attendre à ce que ce processus de transfert de charge soit plus difficile en présence de SDBS.

A titre d'exemple la Figure 2.31 montre les courbures de bande d'énergie de TiO_2 dans les deux milieux lorsque le matériau est polarisé à 800 mV/ECS, en admettant que le bord de la BC soit ancré à la valeur du potentiel de bande plate.

Dégradation du SDBS par TiO_2

La synthèse de polymères (PCE) dopés par des tensioactifs anioniques est souvent décrite dans la littérature^{62, 96, 99, 100}. D'un autre côté, le TiO_2 est aussi bien connu pour être utilisé dans la dégradation photocatalytique de ces mêmes tensioactifs dans le but de réduire leur présence dans les eaux usées domestiques et industrielles¹⁰¹⁻¹⁰³. Un mécanisme de dégradation

du dodécylbenzènesulfonate de sodium par l'oxyde de titane proposé par Hidaka *et al.*¹⁰¹ est schématisé sur la Figure 2.32 :

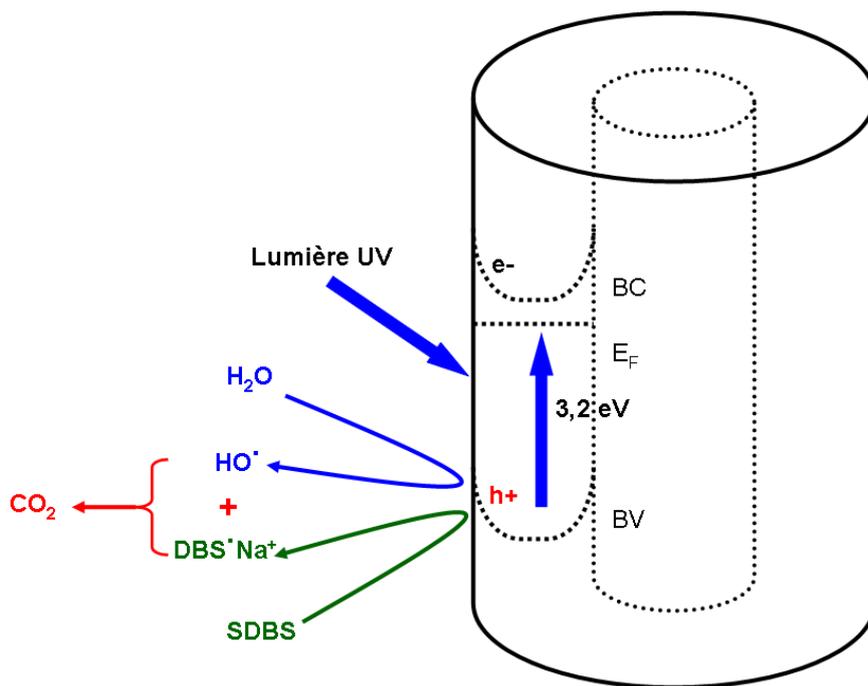


Figure 2.32 : Dégradation du SDBS photocatalysée par le TiO_2 [101].

Sous éclaircissement UV, les e^- promus dans la bande de conduction circulent en direction du cœur du matériau et sont récupérés par le circuit. Aucune réaction de photoréduction n'a donc lieu à la surface des nanotubes. Par contre, les trous générés (h^+) dans la bande de valence du TiO_2 se dirigent vers la surface de l'oxyde et réagissent avec le SDBS pour former un radical aromatique ($\text{DBS}^\cdot, \text{Na}^+$). Ce dernier réagit avec les radicaux hydroxyles photogénérés par oxydation de l'eau et conduit à la production de CO_2 via plusieurs étapes faisant intervenir des aldéhydes et des carboxylates. On s'attend alors à une variation de la concentration en SDBS et donc à une conductivité différente du milieu.

Avant de pouvoir étudier la synthèse de films de polypyrrole dans un réseau de nanotubes de TiO_2 , sous UV et en présence de SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), il convient donc de s'assurer que la concentration en tensioactifs anioniques ne varie pas de façon significative tout au long de l'électropolymérisation. Pour ce faire, une électrode de TiO_2 nanotubulaire immergée dans un électrolyte aqueux à base de SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et exposée à une source UV a été polarisée des deux façons suivantes : Dans une première expérience, le potentiel a été imposé à $0,8 \text{ V/ECS}$ pendant 1h (Figure 2.33-A). On constate que durant toute la durée d'exposition, le photocourant généré reste constant et égale à $62 \mu\text{A}$. Dans une seconde expérience, le

potentiel a été balayé entre -0,7 et 1,0 V/ECS à 100 mV/s pendant 100 cycles (Figure 2.33-B). On remarque également que la partie anodique des voltampérogrammes successifs se superpose. Le photocourant mesuré à 1,0 V/ECS reste stable et égale à environ 56 μA tout au long des 100 cycles. Dans la partie cathodique, le courant diminue lors des premiers cycles principalement à cause de la formation de bulles de gaz adsorbées à la surface des nanotubes qui proviennent de la réduction de l'eau. Il apparaît donc que l'éclairement UV dans nos conditions expérimentales (Lampe UV 125 W située à 25 cm de l'électrode de travail) n'affecte pas de façon notable la concentration du milieu en SDBS.

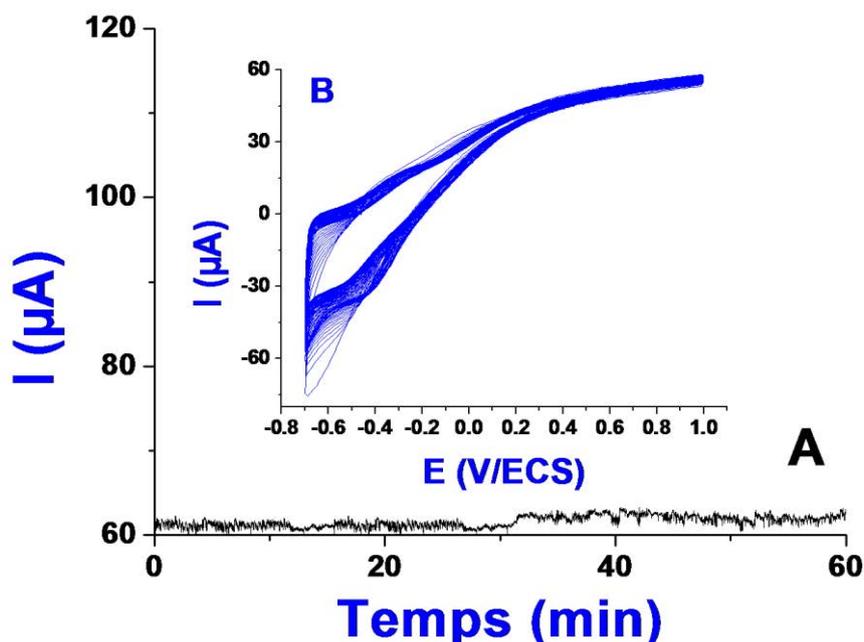


Figure 2.33 : Evolution du photocourant en milieu aqueux SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) en mode potentiostatique à $E=0,8 \text{ V/ECS}$ et (b) en mode potentiodynamique, 100 mV/s pendant 100 cycles. Surface géométrique = $0,28 \text{ cm}^2$

Afin de confirmer ces résultats, les valeurs de conductivité ont été relevées après chaque procédure et reportées sur une courbe d'étalonnage donnant la conductivité en fonction de la température (Figure 2.34). Une bonne corrélation est obtenue entre la conductivité et la température, avec toutefois un léger écart à la linéarité pour les températures les plus élevées. Ceci peut s'expliquer entre autres par la faible conductivité intrinsèque de la solution. Il apparaît donc qu'aucune des deux procédures n'affecte véritablement la conductivité de l'électrolyte et donc que la concentration en SDBS peut être considérée comme constante tout

au long de nos expériences. La dégradation éventuelle de SDBS par photocatalyse n'est donc pas à prendre en compte dans notre cas.

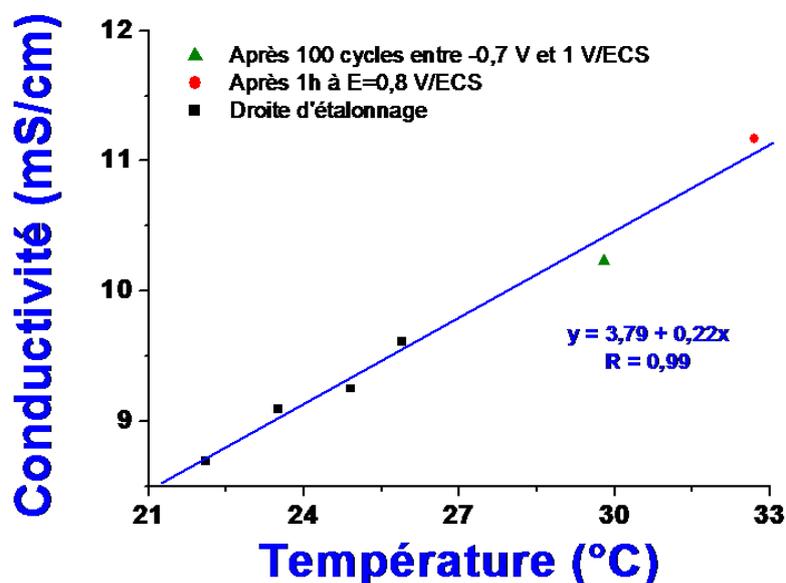


Figure 2.34 : Mesures de conductivités des solutions de SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Conclusion partielle

On a observé au début de ce chapitre que certains paramètres de synthèse des nanotubes de TiO_2 tels que le potentiel appliqué, la composition de l'électrolyte ou encore l'éclairement par les UV ont une influence notable sur la morphologie des nanotubes obtenus. Dans la suite de ce travail, les nanotubes de TiO_2 ont été synthétisés dans un électrolyte à base de fluorures contenant 2 % d'eau, en appliquant un potentiel de 20 V pendant 45 minutes. Le substrat de Ti a été préalablement poli mécaniquement avec du Si/C de grade P1200.

Concernant l'étape de planarisation du substrat, certains auteurs présentent l'électropolissage comme étant le prétraitement adéquat¹⁰⁴, mais cela nécessite au préalable une optimisation des conditions de travail, ce qui aurait demandé plus de temps. Etant donné le nombre important d'anodisations nécessaires à la conduite de ce travail, un compromis a été trouvé entre le temps requis pour le prétraitement, la facilité de la mise en œuvre et la qualité des résultats obtenus. C'est pourquoi l'option du polissage mécanique a été choisie.

Le choix de fixer le potentiel à 20 V réside principalement sur le fait que pour des potentiels supérieurs ou égaux à 30 V, on observe de plus en plus de craquelures au sein du réseau

nanotubulaire tel qu'illustré sur la Figure 2.6. Par ailleurs, nos conditions opératoires n'ont pas permis d'obtenir un réseau de tubes orientés et verticalement alignés à 10 V. Pour ce qui est de la durée, on a pu constater qu'au-delà d'un certain temps plus aucune évolution de la taille des tubes n'est observée. Afin d'éviter d'interrompre la synthèse des tubes au cours de la phase de formation (Figure 2.10, étape II), sans faire de l'anodisation un procédé trop long, une durée de 45 minutes d'anodisation a été considérée comme un bon compromis.

Une teneur en eau de 2% permet de s'affranchir au maximum des stries présentes à la surface des tubes sans pour autant réduire de façon conséquente l'apport en oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde. L'emploi des UV quant à lui permet certes de faire croître des nanotubes plus longs à bas potentiels mais génère des craquelures aléatoires.

Lors de l'anodisation, les tubes subissent de nombreuses contraintes physiques, ce qui conséquemment affecte leurs propriétés photoélectroniques¹⁰⁵ de manière significative. C'est pour cette raison qu'il est important de pouvoir avoir le contrôle de leur morphologie afin d'obtenir les tubes les plus uniformes possible et donc les meilleures performances.

Grâce au modèle proposé, nous avons montré qu'une couche nanotubulaire obtenue avec 2 % d'eau possède théoriquement une surface développée 64 fois supérieure à sa surface géométrique. Ce résultat est en adéquation avec la volonté d'obtenir de larges interfaces TiO₂-polymère. Les techniques électrochimiques, dont la SIE, constituent des méthodes efficaces pour mettre en évidence la présence d'états de surface dans les couches nanotubulaires. Il a été vu que la distribution de ces états de surface est affectée par l'électrolyte support en contact avec le substrat, ce qui peut donc avoir une incidence sur le mécanisme d'électropolymérisation.

Chapitre III : Electropolymérisation du pyrrole par voltampérométrie cyclique

La synthèse électrochimique de films de polymères conducteurs à la surface d'une nanostructure de TiO_2 devrait permettre de produire des jonctions 3D innovantes et possédant des caractéristiques photoélectrochimiques intéressantes⁵⁸. En effet, les charges photogénérées soit les électrons, soit les trous, sont susceptibles d'être entraînées à travers la jonction semiconducteur/polymère, limitant ainsi la recombinaison des paires électron-trou. Parmi les polymères conducteurs, le dépôt de polypyrrole (PPy) a été largement étudié sur des matériaux plus classiques (platine, or, carbone vitreux, etc.), du fait notamment de son mécanisme d'électrosynthèse relativement simple et de sa bonne stabilité tant électrochimique que chimique^{106, 107}. Durant le processus d'électropolymérisation, les anions issus de l'électrolyte¹⁰⁸ sont incorporés dans le film afin de compenser la charge cationique résultant de l'étape d'oxydation (i.e. dopage) du polymère conducteur naissant. Ces anions sont responsables des propriétés d'échange ionique du film. Il est bien connu que la composition chimique de la solution électrolytique et en particulier, le type et la taille des ions du sel de fond présents dans l'électrolyte déterminent le comportement d'échangeur d'ions des polymères conducteurs¹⁰⁹ et permettent de contrôler leurs propriétés électrochimiques¹¹⁰. Les films dopés avec des anions volumineux tels que l'anion dodécylbenzènesulfonate (DBS^-) sont principalement échangeurs de cations, ce qui résulte de la capture irréversible de ces anions dans la matrice polymérique. Par contre, les films dopés aux ions perchlorates (ClO_4^-) sont préférentiellement des échangeurs d'anions. Les propriétés des films polymériques dépendent de plusieurs paramètres opératoires dont la valeur du potentiel appliqué^{96, 111} comme nous allons le voir dans un premier temps sur le platine. Par la suite, nous nous tournerons vers la synthèse sur un substrat de TiO_2 nanotubulaire et analyserons l'influence d'un éclairage UV et du contre-ion de l'électrolyte durant l'électropolymérisation.

La procédure générale utilisée dans ce travail est la suivante : la voltampérométrie cyclique est d'abord appliquée pour le suivi de l'électropolymérisation dans un électrolyte support contenant $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pyrrole, que nous appellerons « solution de synthèse ». Puis le polymère une fois formé, l'électrode hybride est transférée dans le même électrolyte que pour la synthèse mais en l'absence de pyrrole pour la caractérisation. Ce deuxième électrolyte est appelé « solution de caractérisation ».

III-1 Etude préliminaire : électropolymérisation du pyrrole sur Pt

La synthèse du polypyrrole a été effectuée à partir de solutions aqueuses de pyrrole ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) fraîchement distillé. Le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et le perchlorate

de lithium (LiClO_4) ont tous les deux été employés comme électrolyte support avec une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les polymères résultants sont respectivement appelés PPy(DBS) et PPy(ClO_4). Lors de l'emploi de tensioactifs anioniques pour le dopage des films polymériques (SDBS, SDS, etc.), la valeur de la concentration choisie ici est celle qui a souvent été recommandée par les auteurs^{61, 62, 96, 100, 112}. Notons qu'elle est très supérieure à la concentration micellaire critique (CMC)⁹⁷ qui est de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour le SDBS. Dans cette première partie, l'électropolymérisation a été réalisée sur platine ($S = 0,78 \text{ cm}^2$) par voltampérométrie cyclique entre $0,0 \text{ V}$ et $0,8 \text{ V}$ ou $0,9 \text{ V/ECS}$ et à une vitesse de balayage de 100 mV/s à température ambiante (21°C).

Un des mécanismes réactionnels proposés pour l'électropolymérisation du pyrrole est représenté par le schéma 3.1: Lors de la première étape, 2 monomères s'oxydent sous l'application du potentiel pour former des cations radicalaires. Si les radicaux formés sont relativement stables, ils peuvent diffuser en solution et réagir. Par contre, s'ils sont très instables, ils vont rapidement réagir près de l'électrode, soit avec le solvant ou les anions en solution. Dans les deux cas, les produits formés sont solubles et de faibles poids moléculaires. Quand aucun de ces cas extrêmes n'est observé, les radicaux formés se dimérisent (couplage)¹¹³. La perte d'une paire de protons¹¹³ permet ensuite de former un dimère aromatique. La réaction d'électropolymérisation qui s'en suit implique l'oxydation du dimère, selon le même mécanisme que l'oxydation du monomère. La charge positive délocalisée tout au long de la chaîne polymérique est compensée par l'insertion au sein du polymère d'anions issus de l'électrolyte.

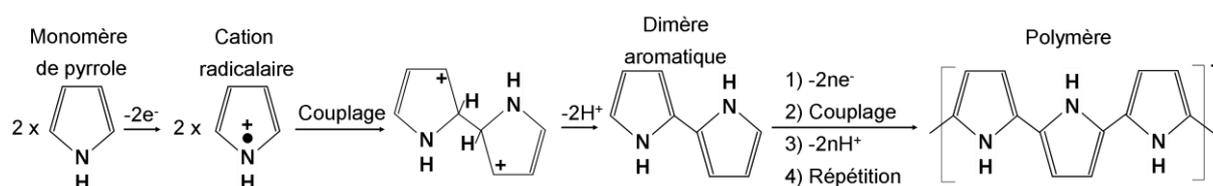


Schéma 3.1: Réaction de polymérisation du pyrrole

Electropolymérisation du pyrrole sur Pt entre $0,0 \text{ V}$ et $0,8 \text{ V/ECS}$

Le courant anodique enregistré à $0,8 \text{ V/ECS}$ durant l'électropolymérisation du pyrrole sur Pt en présence de SDBS augmente au fil des cycles pour atteindre une valeur de $3,1 \text{ mA}$ au bout du $40^{\text{ième}}$ cycle, soit 632 s (Figure 3.1-a). Par contre, le courant cathodique enregistré à $0,0 \text{ V/ECS}$ ne croit que très légèrement, comme on peut le voir dans l'inséré de la Figure 3.1-a.

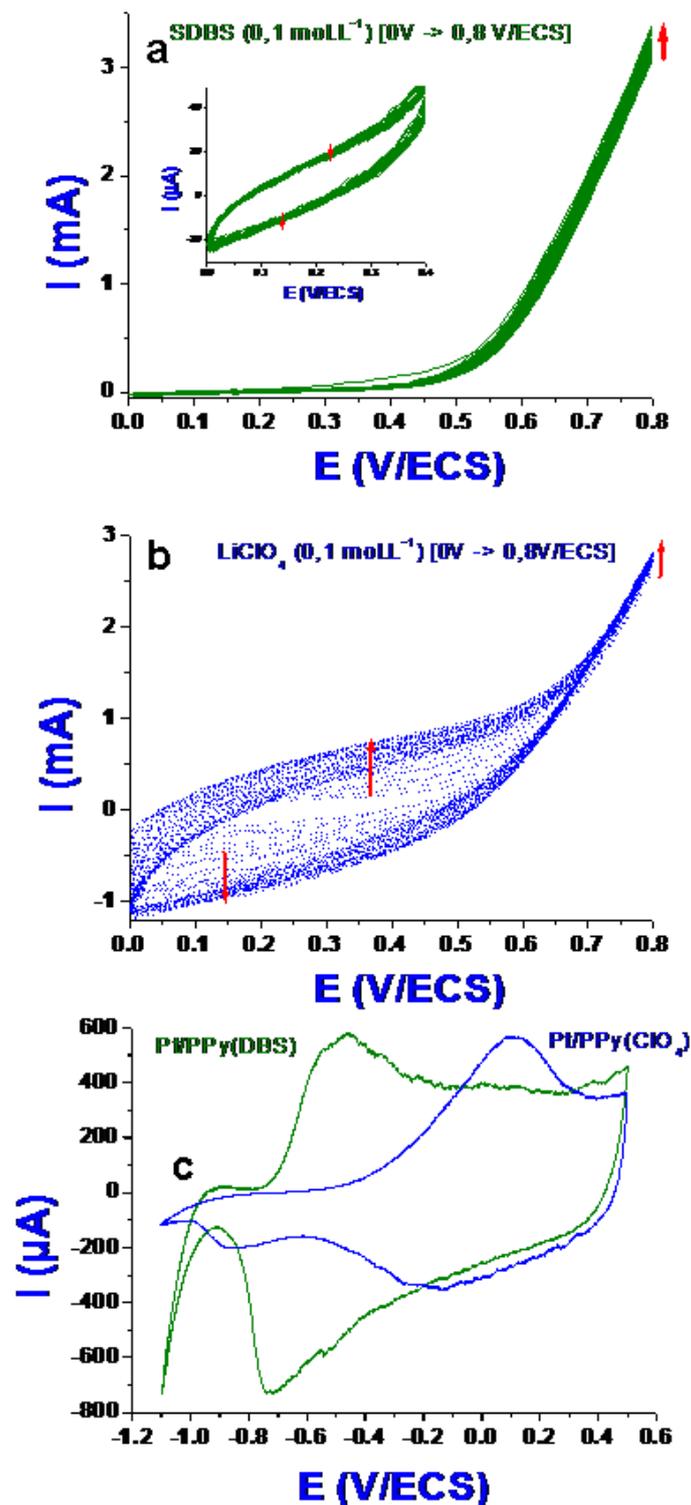


Figure 3.1 : Voltampéromogrammes enregistrés avec une vitesse de balayage de 100 mV/s entre 0,0 et 0,8 V/ECS durant l'électropolymérisation du pyrrole sur Pt dans une solution aqueuse électrolytique contenant du Py (0,1 mol.L⁻¹) et (a) du SDBS (0,1 mol.L⁻¹) ou (b) du LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹). (c) Caractérisation par voltampérométrie cyclique à 10 mV/s des structures correspondantes dans leurs électrolytes de synthèse respectifs en l'absence de Py.

Lorsque la synthèse est réalisée en présence de LiClO_4 , le courant anodique enregistré à 0,8 V/ECS croît également au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente mais il n'atteint toutefois que 2,7 mA après 632 s, soit au bout du 40^{ième} cycle. En ce qui concerne le courant enregistré à 0,0 V/ECS, il croît en valeur absolue jusqu'à atteindre -1,2 mA au bout du 40^{ième} cycle (Figure 3.1-b).

Après transfert dans un électrolyte ne contenant pas de pyrrole (solution de caractérisation), le voltampérogramme obtenu pour la structure Pt/PPy(DBS) est représenté sur la Figure 3.1-c, (courbe verte). On y voit clairement un pic anodique à -0,45 V/ECS et un pic cathodique à -0,73 V/ECS. Ces deux pics sont caractéristiques du processus de dopage/dédopage du polypyrrole dans ce milieu. Comme ils se produisent à un potentiel inférieur à 0 V/ECS, ils ne sont pas observables au cours de la synthèse réalisée entre 0,0 et 0,8 V/ECS (Figure 3.1-a). L'augmentation de courant à $E > 0,5$ V/ECS notée au cours de la synthèse est alors essentiellement due à l'oxydation du monomère selon l'équation de la réaction (Schéma 3.1). Dans le cas de la structure Pt/PPy(ClO_4), le voltampérogramme obtenu dans une solution de LiClO_4 sans pyrrole révèle un pic anodique à 0,1 V/ECS (dopage) et deux pics cathodiques à -0,15 V et -0,85 V/ECS (dédopage) (Figure 3.1-c, courbe bleue). Ce processus d'insertion/désinsertion d'ions, responsable de l'électroactivité du PPy, est également visible en partie durant l'électropolymérisation en présence de LiClO_4 entre 0,0 V et 0,5 V/ECS (Figure 3.1-b). Il semblerait donc que dans ce milieu le voltampérogramme obtenu montre à la fois les courants de dopage/dédopage et le courant d'oxydation du monomère. L'augmentation de la valeur absolue de ces courants au fil des cycles indique que l'on dépose de plus en plus de polypyrrole sur l'électrode de platine et que la quantité d'ions insérés dans le film croît avec l'épaisseur du film.

Electropolymérisation du pyrrole sur Pt entre 0,0 V et 0,9 V/ECS

Lorsque le potentiel anodique d'inversion utilisé durant l'électropolymérisation du pyrrole par voltampérométrie cyclique sur Pt en présence de SDBS est déplacé vers un potentiel plus anodique, à savoir 0,9 V/ECS, le courant anodique enregistré à ce potentiel au bout du 35^{ième} cycle (soit après ~632s) est de 5,4 mA (Figure 3.2-a). Il est de 3,6 mA au cours de ce 35^{ième} cycle lorsque le potentiel atteint 0,8 V/ECS, soit une augmentation de 500 μA par rapport à la valeur obtenue lorsque le potentiel anodique d'inversion était de 0,8 V/ECS (Figure 3.1-a). Cela indique bien que la vitesse de dépôt du polypyrrole augmente lorsque le potentiel

appliqué augmente. Néanmoins nous n'avons pas cherché à augmenter davantage le potentiel appliqué, afin d'éviter le phénomène de suroxydation du polypyrrole selon la réaction illustrée par le schéma 3.2. En effet, la suroxydation électrochimique d'un polymère conduit à la perte irréversible de beaucoup de ses propriétés (conductivité, électroactivité, conjugaison, capacité de stockage de charges, etc.)¹¹⁴⁻¹¹⁸.

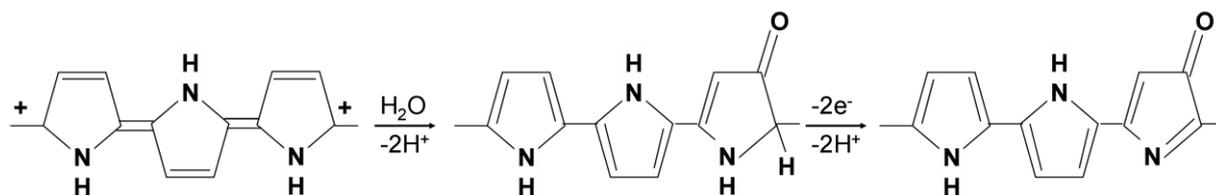


Schéma 3.2: Réaction de suroxydation électrochimique du polypyrrole¹¹⁸

La vitesse d'électropolymérisation accessible par voltampérométrie cyclique est également affectée par le potentiel anodique d'inversion en présence de LiClO_4 . La valeur du courant enregistré à 0,9 V/ECS au bout de 35^{ième} cycle (soit après ~632 s) est de 4,6 mA, tandis que celui enregistré durant ce cycle à 0,8 V/ECS est de 3,1 mA (Figure 3.2-b), soit 400 μA de plus que lorsque le potentiel anodique d'inversion est imposé à 0,8 V/ECS (Figure 3.1-b). La valeur du courant enregistré à 0,0 V/ECS au bout de 35 cycles est de -1.8 mA, soit une augmentation en valeur absolue de 600 μA par rapport au courant obtenu au même moment lorsque le potentiel anodique d'inversion est de 0,8 V/ECS.

Les courbes verte et bleue de la Figure 3.2-c représentent les voltampérogrammes obtenus après transfert des nouvelles structures Pt/PPy(DBS) et Pt/PPy(ClO_4), respectivement. Ces courbes présentent les mêmes caractéristiques que celles de la Figure 3.1-c, ce qui indique que les propriétés des films de polypyrrole synthétisés n'ont pas changé. On remarque cependant que les pics caractéristiques du dopage/dédopage subissent de très légers déplacements :

Pour le Pt/PPy(DBS), les pics anodique et cathodique passent respectivement de -0,45 V à -0,40 V/ECS et de -0,73 V à -0,61 V/ECS, lorsque le potentiel anodique d'inversion passe de 0,8 V à 0,9 V/ECS. Ce déplacement des pics vers des potentiels plus positifs semble indiquer que la qualité du film est légèrement plus élevée lorsque le film est formé à 0,9 V/ECS, par comparaison à celui formé à 0,8 V/ECS.

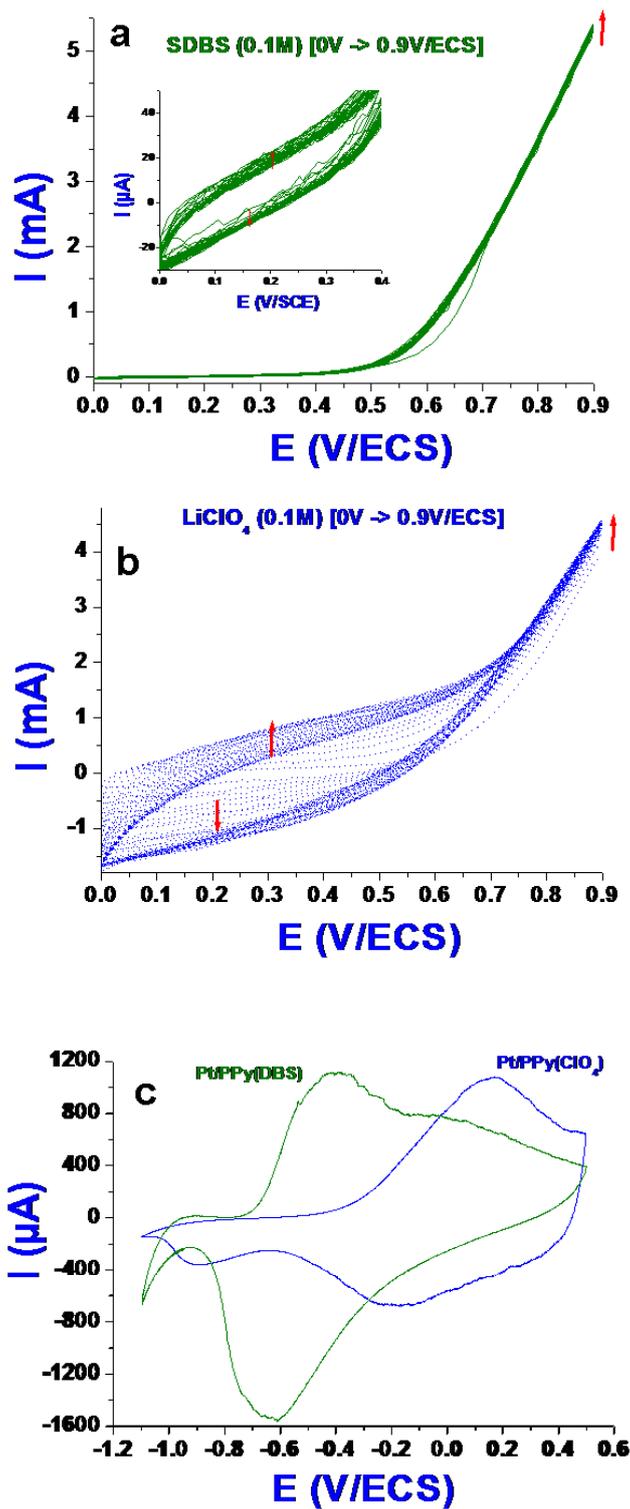


Figure 3.2 : Voltampérogrammes enregistrés à 100 mV/s entre 0,0 et 0,9 V/ECS durant l'électropolymérisation du pyrrole sur Pt dans une solution aqueuse électrolytique contenant du Py (0,1 mol.L⁻¹) et (a) du SDBS (0,1 mol.L⁻¹) ou (b) du LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹). (c) Caractérisation par voltampérométrie cyclique à 10 mV/s des structures correspondantes dans leurs électrolytes de synthèse respectifs en l'absence de Py. Surface géométrique = 0,78 cm².

Pour le Pt/PPy(ClO₄), les pic anodique passe de 0,10 V à 0,17 V/ECS, tandis que les pics cathodiques passent respectivement de -0,15 V à -0,17 V/ECS et de -0,85 V à -0,90 V/ECS, lorsque le potentiel anodique d'inversion passe de 0,8 V à 0,9 V/ECS. Le déplacement du pic anodique vers un potentiel plus positif et ceux des pics cathodiques vers des potentiels plus négatifs indiquent que le procédé de dopage/dédopage du PPy(ClO₄), et donc la diffusion des ions dopants devient plus lente dans le film lorsque ce dernier s'épaissit comme le suggère Osaka et. al¹¹⁹. Il faut noter que l'influence d'une augmentation du potentiel anodique d'inversion pendant la synthèse du polymère est différente dans les deux milieux, SDBS et LiClO₄.

Milieu	Potentiel d'inversion (V/ECS)	Qa (mC)	Qc (mC)	Qmoy (mC)
SDBS	0,8	61,4	68,8	65,1
	0,9	105,9	106,9	106,4
LiClO ₄	0,8	39,7	41,9	40,8
	0,9	74,1	76,4	75,3

Tableau 3.1 : Quantités de charges estimées par voltampérométrie cyclique pour les structures et Pt-PPy(DBS) Pt/PPy(ClO₄)

Le Tableau 3.1 rassemble les charges estimées par intégration des courbes de CV pour les structures Pt-PPy(DBS) et Pt/PPy(ClO₄). En considérant la charge moyenne, $Q_{moy} = (Q_a + |Q_c|)/2$ (Avec Q_a , la charge anodique et Q_c , la charge cathodique), on constate que le polypyrrole synthétisé en présence de dodécylbenzènesulfonate de sodium présente une meilleure capacité de stockage de charges que celui préparé en présence de perchlorate de lithium. Ce résultat confirme les observations faites par plusieurs auteurs, qui affirment que le PPy obtenu en présence de tensioactifs possède de meilleures propriétés mécaniques associées à une conductivité électrique plus élevée^{96, 111, 120, 121}. Par ailleurs, comme on l'a constaté lors de l'analyse des courbes d'électropolymérisation (Figure 3.1-a/b et 2-a/b), augmenter le potentiel anodique d'inversion de 100 mV permet d'augmenter la quantité de polypyrrole électroactif déposée, de 63 % en présence de SDBS et de 84% en présence de LiClO₄.

III-2 Synthèse de PPy(DBS) sur TiO₂ nanotubulaire

Stratégie de mise en œuvre d'un dépôt de PPy sur un substrat semiconducteur nanostructuré :

Par rapport à un substrat conducteur, donc électroactif dans un très large domaine de potentiel, et par rapport à un substrat lisse, plusieurs difficultés se posent lorsque le substrat n'est conducteur que dans un domaine limité de potentiel et lorsque de surcroît le polymère doit se déposer au fond de tubes de quelques dizaines de nanomètres de diamètre.

- Dans le cas de TiO_2 , semiconducteur de type n, l'oxydation du pyrrole se fait dans un domaine de potentiel dans lequel le substrat est généralement isolant ($E > E_{\text{bp}}$). L'oxydation du monomère ne pourra alors se faire que sous éclairage avec une excitation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap du semiconducteur. Le procédé d'électropolymérisation devra ainsi être remplacé par celui de photoélectropolymérisation. L'optimisation de ce procédé nécessite une bonne connaissance des mécanismes de transfert de charge entre le semiconducteur et le monomère (position du potentiel de bandes plates, présence ou non d'états de surface dans lesquels les électrons peuvent être stockés...). Ce point sera abordé dans la suite de ce chapitre.

- Le caractère tubulaire de la couche de TiO_2 pose le problème du recouvrement complet des parois internes et/ou externes des tubes par le polymère conducteur. Pour faire diffuser les réactifs au sein des tubes, les méthodes impulsives se sont souvent avérées utiles^{62, 112}, en permettant d'alterner des temps de polarisation et des temps de repos durant lesquels les réactifs diffusent vers les zones de consommation des réactifs et difficiles d'accès. Dans le cas présent les impulsions de potentiels peuvent être remplacés ou complétés par des pulses de lumière, dont les amplitudes et les durées sont à définir. Ce point fera l'objet du chapitre V.

Les dépôts de PPy sur TiO_2 NT sont fait dans les mêmes conditions et les mêmes milieux que pour le platine par voltampérométrie cyclique, à 100 mV/s, en balayant le potentiel entre -0,7 V et 1,0 V/ECS. Les voltampérogrammes seront discutés par comparaison avec ceux obtenus précédemment avec le platine.

Dépôt électrochimique du PPy(DBS) : Influence de l'éclairage sur le rendement de polymérisation

La Figure 3.3 montre la variation du courant en fonction du potentiel durant l'électropolymérisation du pyrrole en présence de SDBS par voltampérométrie cyclique sur substrat de TiO_2 nanotubulaire. On voit une différence nette entre les voltampérogrammes selon que l'on opère à l'obscurité (Figure 3.3-a) ou sous UV (Figure 3.3-b).

A l'obscurité (Figure 3.3-a), durant les 21 premiers cycles, le courant anodique mesuré à 1,0 V/ECS est proche de zéro. Cela indique qu'aucune oxydation électrochimique du monomère de pyrrole, et conséquemment aucune électropolymérisation, ne se produit dans cette gamme

de potentiel. A partir du 22^{ème} cycle, le courant anodique commence à croître légèrement, atteignant seulement 40 μA à 1,0 V/ECS au bout de 40 cycles. Néanmoins, la forme du voltampérogramme ne montre pas les caractéristiques attendues du dopage/dédopage d'un film de PPy. Il apparaît donc que dans nos conditions expérimentales l'électropolymérisation du pyrrole à l'obscurité en présence de SDBS soit un échec.

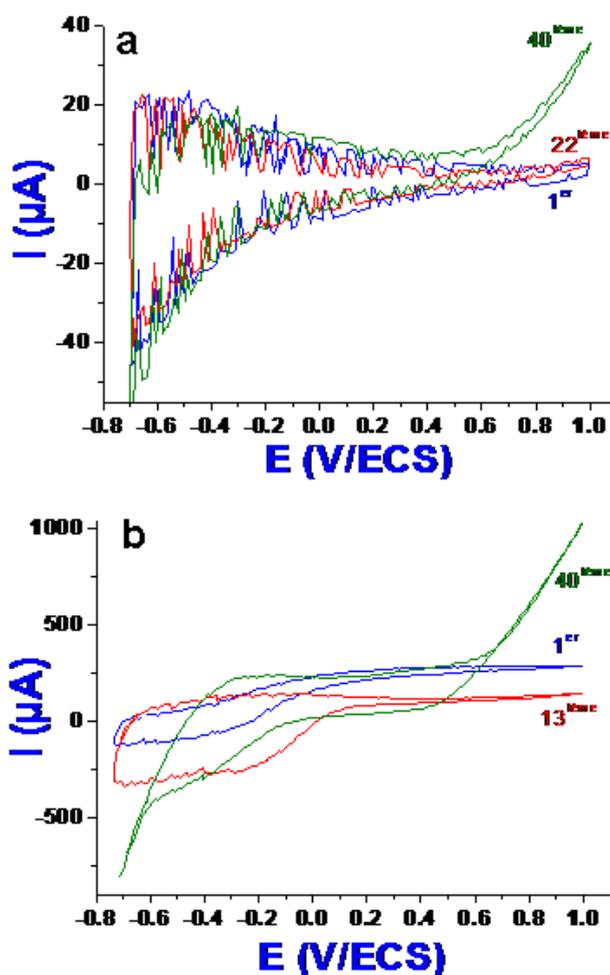


Figure 3.3 : Voltampérogrammes enregistrés durant l'électropolymérisation du pyrrole sur TiO_2 nanotubulaire dans une solution aqueuse électrolytique contenant du SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et du Py ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 100 mV/s entre $-0,7 \text{ V}$ et $1,0 \text{ V/ECS}$, (a) à l'obscurité et (b) sous éclairage UV. Surface géométrique = $0,78 \text{ cm}^2$.

Sous éclairage UV (Figure 3.3-b), le comportement est très différent. Durant les 12 premiers cycles, le courant anodique est supposé être la somme du photocourant lié aux nanotubes de TiO_2 , du dopage/dédopage du film polymérique naissant, et de l'oxydation du monomère de pyrrole. Toutefois, il est fort probable que le photocourant contribue majoritairement à la réponse anodique globale. Cette dernière décroît avec le temps dans la

gamme de potentiels allant de 0,0 V à 1,0 V/ECS, ce qui est en accord avec l'observation faite par Janaky *et al.*⁶¹. Cette décroissance du courant peut être attribuée à un masquage progressif de la surface du TiO₂ par la croissance du polymère.

A partir du 13^{ième} cycle, une augmentation du courant en fonction du potentiel appliqué est observée, et la forme du voltampérogramme commence à ressembler aux voltampérogrammes classiques observés sur substrat conducteur durant l'électropolymérisation du pyrrole^{122, 123}. On admet donc qu'à ce stade la contribution du photocourant à la réponse anodique globale devient négligeable et que l'oxydation du pyrrole et le dopage du polypyrrole deviennent les contributions principales aux réponses en courant obtenues respectivement entre 0,6 et 1,0 V/ECS et -0,4 et 0,6 V/ECS.

Au bout de 40 cycles, le courant anodique à 1,0 V/ECS atteint 1000 μ A, ce qui est à comparer aux 40 μ A obtenus dans les mêmes conditions à l'obscurité (Figure 3.3-a)

Caractérisation électrochimique du TiO₂-PPy(DBS)

La caractérisation de la structure hybride a été menée par voltampérométrie cyclique dans le même électrolyte support que celui utilisé durant la synthèse mais sans monomère de Py. L'emploi du même électrolyte permet de ne pas modifier la structure du film en le dopant avec un ion non présent durant la synthèse. Le but de ces caractérisations est dans un premier temps de montrer l'électroactivité présumée des films de polypyrrole déposés électrochimiquement au sein du réseau de TiO₂ nanotubulaire, et dans un second temps d'estimer le rapport entre les surfaces couverte et non couverte du TiO₂. Ceci est possible en supposant que le courant à l'obscurité est principalement dû à l'oxydation du PPy, tandis que le photocourant est directement lié à la surface de TiO₂ non couverte (ou très faiblement recouverte).

La caractérisation des films déposés à l'obscurité en présence de SDBS durant 40 cycles consécutifs est représentée par le voltampérogramme de la Figure 3.4-a. Le comportement est très similaire à celui d'une couche de TiO₂ nanotubulaire sans dépôt, avec un courant à l'obscurité proche de zéro et un photocourant mesuré sous UV d'une même intensité qu'en l'absence de PPy. Ce résultat confirme que le dépôt de PPy à l'obscurité est difficile à initier en présence de SDBS comme électrolyte support.

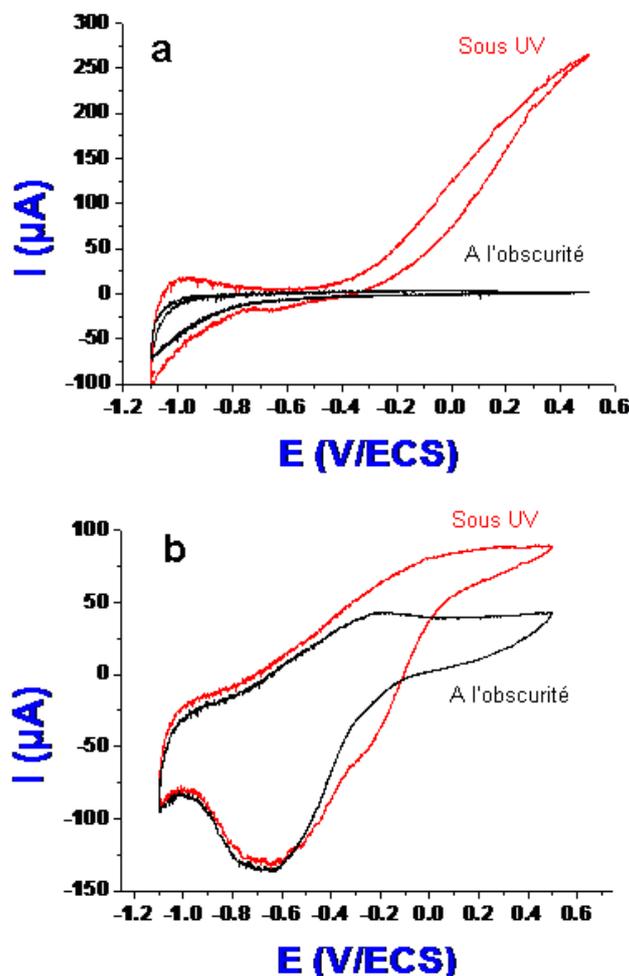


Figure 3.4 : Caractérisation par voltampérométrie cyclique de jonctions $\text{TiO}_2\text{-NTs/PPy(DBS)}$ dans une solution aqueuse électrolytique contenant du SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 10 mV/s à l'obscurité ou sous UV correspondant à l'électropolymérisation du pyrrole (a) à l'obscurité et (b) sous UV.

Les films de PPy synthétisés dans le même électrolyte mais sous éclairage UV ont également été caractérisés à l'obscurité (Figure 3.4-b). Durant le balayage vers les potentiels anodiques, un pic d'oxydation est observé autour de $-0,2 \text{ V}/\text{ECS}$ et peut être attribué à l'oxydation du PPy (dopage). Durant le balayage inverse, un large pic de réduction avec un maximum à $-0,7 \text{ V}/\text{ECS}$ peut être attribué à la réduction électrochimique du polymère dopé (dédopage). Durant le balayage vers les potentiels les plus négatifs, les cations de l'électrolyte, tels que Na^+ et/ou H^+ , sont insérés dans le film polymérique afin d'assurer son électroneutralité, ce qui résulte de la capture irréversible d'ions dodécylbenzènesulfonate pendant l'étape d'électrodépôt. L'attribution des pics est confirmée par les voltampérogrammes obtenus sur Pt (Figure 3.1-c et 2-c, courbes vertes) qui montrent les mêmes caractéristiques que ceux observés sur la Figure 3.4-b. Néanmoins, la différence de

potentiels entre les pics anodique et cathodique est plus grande que sur Pt, ce qui indique peut-être une vitesse des réactions redox plus faible.

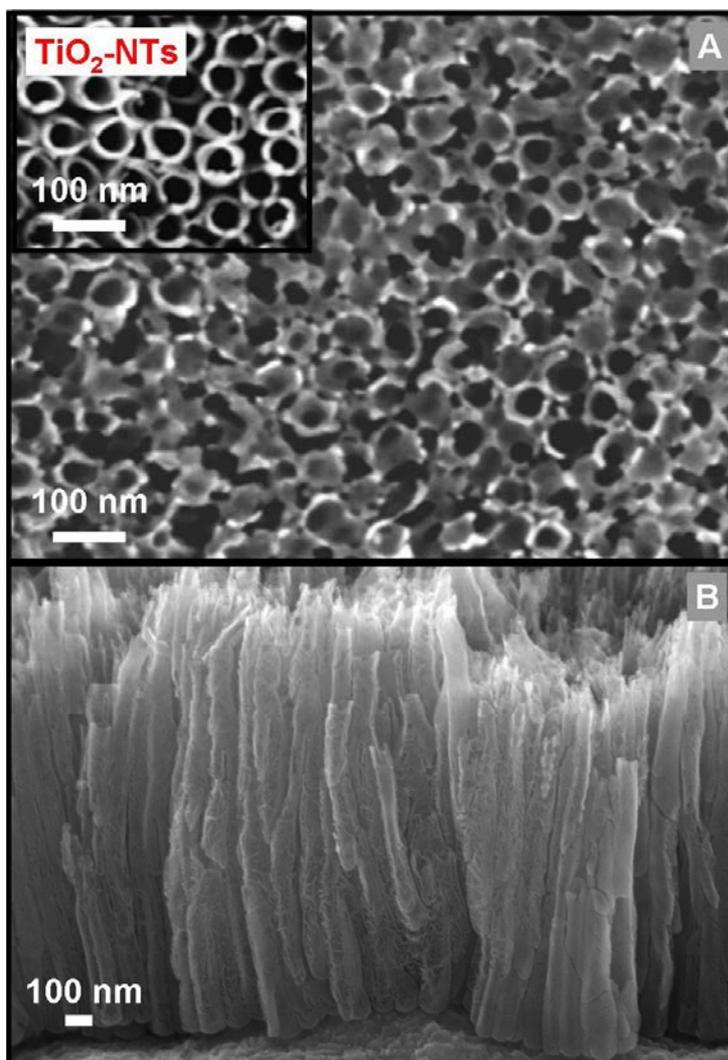


Figure 3.5 : Images MEB de jonctions TiO₂-NTs/PPy(DBS) obtenues sous UV par voltampérométrie cyclique entre -0,7 V et 1,0 V/ECS à 100 mV/s : (a) Vue de haut après 40 cycles, les nanotubes de TiO₂ sont partiellement remplis par le PPy (Inséré : Image MEB d'une couche de nanotubes de TiO₂ avant électropolymérisation) et (b) Vue transversale au niveau des craquelures après 20 cycles.

Lorsque les films de PPy synthétisés sous UV sont caractérisés sous UV, le courant augmente clairement (Figure 3.4-b), ce qui indique que le photocourant participe au courant global. Deux hypothèses peuvent alors être émises : soit l'épaisseur du film de PPy est inférieure à 50 nm, soit le dépôt de PPy est hétérogène et donc la surface de TiO₂ n'est que partiellement couverte de polymère. La Figure 3.5 est une image MEB représentant une structure TiO₂-PPy(DBS) synthétisée sous UV en présence de SDBS après 40 cycles. En la comparant avec celle d'un réseau de nanotubes avant dépôt de polymère (Inséré Figure 3.5-a), il peut être

observé une augmentation de l'épaisseur des parois et la disparition des espaces entre et au sein des tubes. Néanmoins, le dépôt n'est pas uniforme sur toute la surface et quelques tubes de TiO₂ sont encore non couverts ; ce qui renforce la seconde hypothèse émise plus haut. L'image de la Figure 3.5-b a été prise au niveau des craquelures du TiO₂, montrant ainsi que l'électropolymérisation a lieu aussi le long des tubes.

A l'obscurité comme sous UV, les courants cathodiques dus au dédopage du PPy sont les mêmes (Figure 3.4-b), étant donné que le polypyrrole ne génère aucun photocourant. De plus, aucune contribution induite par la lumière ne doit être attendue dans ce domaine de potentiel de la part du TiO₂ qui est un semiconducteur de type n.

Influence du nombre de cycles

L'influence du nombre de cycles imposés durant l'électropolymérisation du pyrrole en présence de SDBS a été analysée, en supposant un dépôt non uniforme tel qu'il a pu être observé sur les images MEB (Figure 3.5). Le courant anodique mesuré à l'obscurité mesuré entre -0,4 et 1,0 V/ECS pendant la caractérisation est alors principalement attribué à l'oxydation du PPy, tandis que le photocourant mesuré dans la même gamme de potentiels sous UV est uniquement dû à la surface de TiO₂ non couverte. Le rapport entre les surfaces couverte et non couverte de polypyrrole a été estimé pour différents dépôts résultant à chaque fois d'un nombre différent de cycles voltampérométriques successifs, en comparant les courant à l'obscurité (I_a^{obs}) et sous UV (I_a^{uv}) des structures hybrides au photocourant des nanotubes bruts avant polymérisation ($I_a^{uv}(TiO_2)$). Les mesures ont été réalisées pour des structures obtenues après respectivement 50, 70 et 100 cycles.

Le pourcentage de la surface des nanotubes non couverte, S%, est donné par l'équation suivante :

$$S\% = \frac{I_a^{uv} - I_a^{obs}}{I_a^{uv}(TiO_2)} * 100$$

A partir du Tableau 3.2, on peut voir que le pourcentage est presque toujours le même (~25%) quel que soit le nombre de cycles. Cela signifie que le recouvrement des nanotubes par le polypyrrole n'évolue plus au-delà du 50 cycles et ce, malgré une augmentation du courant relatif au dopage/dédopage du film polymérique.

Il semble donc qu'au-delà du 50^{ième} cycle, la croissance du polypyrrole consiste en un épaissement du film existant sans extension supplémentaire à la surface du substrat de TiO₂ nanotubulaire, la jonction TiO₂-PPy assurant un chemin préférentiel pour le transfert d'électrons.

Nombre de cycles d'électropolymérisation sous UV [1 cycle: de -0,7 V à 1,0V/ECS à 100 mV/s]	Caractérisation dans SDBS [de -1,09 à 0,5 V/ECS à 100 mV/s]		S%
	$I_a^{uv} - I_a^{obs}$ à 0,5 V/ECS (μA)	$I_a^{uv}(TiO_2)$ moyen à 0,5V/ECS (μA)	
50	66	260	25,4
70	65	260	25,0
100	67	260	25,8
Brut	260	260	100

Tableau 3.2 : Pourcentage de la surface des tubes non couverte (S%) par le PPy

III-3 Synthèse de PPy sur TiO₂ nanotubulaire : Influence du contre-ion dans l'électrolyte support

Dépôt électrochimique du PPy(ClO₄)

Afin d'étudier l'influence de l'anion de l'électrolyte durant l'électropolymérisation du pyrrole au sein de nanotubes de TiO₂, le polypyrrole a également été déposé électrochimiquement par voltampérométrie cyclique à l'obscurité et sous UV dans une solution aqueuse électrolytique contenant du LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹). La Figure 3.6-a montre le voltampérogramme obtenu durant la synthèse à l'obscurité pendant 40 cycles. Les courants anodiques mesurés respectivement à 1,0 et -0,2 V/ECS augmentent sans cesse en valeur absolue durant les cycles successifs. La Figure 3.6-b montre le voltampérogramme obtenu sous UV durant l'électropolymérisation en présence de LiClO₄. Le comportement est quasiment le même qu'à l'obscurité, avec une boucle de nucléation clairement visible au bout du deuxième cycle. Il est à noter que les courants obtenus sous UV (Figure 3.6-b) sont deux fois plus grands que ceux à l'obscurité (Figure 3.6-a), ce qui indique une plus grande vitesse de déposition sous éclairage UV. On remarque par ailleurs, qu'aucun plateau de photocourant n'est observé, ce qui laisse présumer que l'oxydation du pyrrole et le dopage/dédopage du polypyrrole sont les majeures contributions aux courants anodique et cathodique et ce, dès le premier cycle. Le premier constat à faire est que la vitesse de synthèse par voie potentiodynamique du PPy en présence de LiClO₄ est très supérieure à celle en présence de SDBS. Cela montre donc que

la vitesse d'électropolymérisation du pyrrole ne dépend pas uniquement de la quantité de trous photogénérés par le TiO₂ sous excitation UV, mais dépend aussi du sel de fond, et probablement de l'identité de l'anion et/ou du cation échangé(s) durant le processus de dopage/dédopage électrochimique. Cette différence de vitesse peut également provenir du transport des ions et des monomères vers les sites d'électropolymérisation sur et dans les nanotubes de TiO₂.

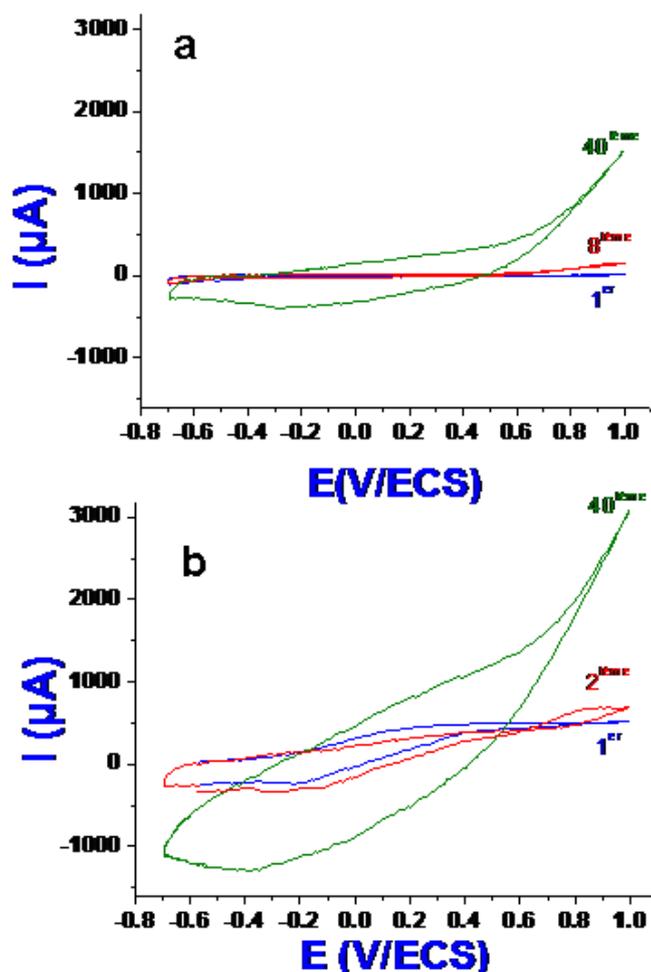


Figure 3.6 : Voltampérométries enregistrées durant l'électropolymérisation du pyrrole sur TiO₂ nanotubulaire dans une solution aqueuse électrolytique contenant du LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹) et du Py (0,1 mol.L⁻¹) à 100 mV/s entre -0,7 V et 1,0 V/ECS, (a) à l'obscurité et (b) sous éclairage UV. Surface géométrique = 0,78 cm².

Dans la gamme de potentiels cathodiques, la valeur absolue du courant mesurée à -0,2 V/ECS et due au dédopage du PPy croît continuellement au fil des cycles, atteignant des valeurs plus importantes en présence de LiClO₄ (~-1400 µA pour le 40^{ème} cycle sous UV, Figure 3.6-a) qu'en présence de SDBS (-300 µA pour le 40^{ème} cycle sous UV, Figure 3.4-a).

Dans les deux électrolytes, la disparition du photocourant après 40 cycles résulte de l'absorption de la lumière incidente par le film de polypyrrole. En prenant un coefficient d'absorption égale à $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (valeur déterminée par Heeger *et al.* ¹²⁴), on peut estimer qu'une fois que le film polymérique atteint une épaisseur de 50 nm, la lumière incidente est totalement absorbée.

Caractérisation électrochimique du $\text{TiO}_2\text{-PPy}(\text{ClO}_4)$

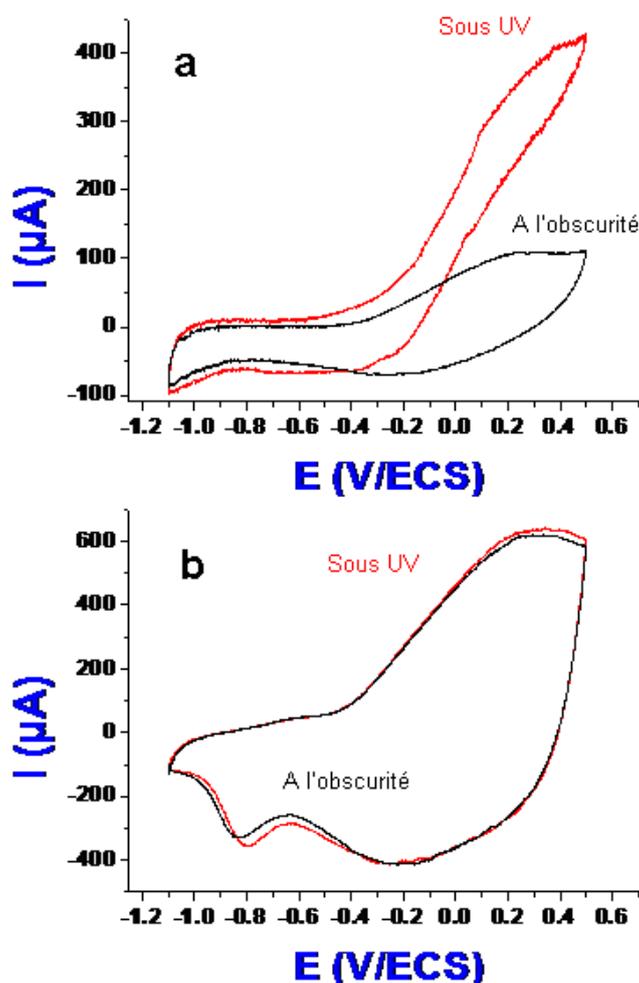


Figure 3.7 : Caractérisation par voltampérométrie cyclique de jonctions $\text{TiO}_2\text{-NTs/PPy}(\text{ClO}_4)$ dans une solution aqueuse électrolytique contenant du LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 10 mV/s à l'obscurité ou sous UV correspondant à l'électropolymérisation du pyrrole (a) à l'obscurité et (b) sous UV.

Après synthèse, les films de $\text{PPy}(\text{ClO}_4)$ ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique dans le même électrolyte aqueux contenant du LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) mais sans pyrrole, à l'obscurité ensuite sous UV. Quand le PPy est déposé à l'obscurité (Figure 3.6-a), les voltampérogrammes obtenus après transfert, respectivement à l'obscurité et sous UV,

différent considérablement (Figure 3.7-a). Il est intéressant de voir que le voltampérogramme à l'obscurité montre clairement l'électroactivité du PPy, avec un pic anodique à 0,20 V/ECS et un pic cathodique à -0,15 V/ECS. Ces deux pics correspondent respectivement au dopage et dédopage électrochimiques du PPy. On peut déjà conclure qu'en présence de LiClO₄, le dépôt électrochimique, dans nos conditions de travail, peut se faire à l'obscurité. L'inspection des courants dus à l'électroactivité du PPy(ClO₄) sous éclairage UV montre la contribution d'un photocourant à la réponse anodique globale (Figure 3.7-a). Ce résultat indique que soit la couche de PPy est très mince (<50 nm), soit le recouvrement de la surface des nanotubes de TiO₂ n'est pas homogène. En ce qui concerne les images MEB, elles montrent un mécanisme de dépôt similaire à celui dans le SDBS avec un élargissement des parois des tubes (Figure 3.8-a).

Quand le PPy est déposé sous UV en présence de LiClO₄ (Figure 3.6-b), le voltampérogramme correspondant est typique de ceux généralement observés lors du dopage/dédopage électrochimique du PPy (Figure 3.7-b). De plus, aucune différence n'est observée entre les voltampérogrammes obtenus à l'obscurité et sous UV. L'absence de photocourant indique que toute la surface des nanotubes de TiO₂ est couverte d'un film de PPy dont l'épaisseur est supérieure à 50 nm. L'image MEB correspondante est présentée sur la Figure 3.8-b et montre la morphologie bien connue de type chou-fleur à la surface des tubes. Pour de tels films, la photo-activité des nanotubes de TiO₂ est totalement masquée par l'électroactivité du dépôt de PPy, ce qui indique que l'éclairage UV est bénéfique durant l'étape d'électropolymérisation. Par ailleurs, il est à noter que le dépôt électrochimique du PPy semble avoir activé électriquement la surface des nanotubes de TiO₂, étant donné que la jonction TiO₂/PPy(ClO₄) se comporte comme un conducteur en l'absence de lumière, et ce malgré la présence d'une sous-couche de TiO₂, oxyde connu pour être isolant électrique dans la gamme de potentiels anodiques utilisée dans ce travail.

Lorsqu'on compare les voltampérogrammes correspondant aux structures TiO₂/PPy(ClO₄) réalisées à l'obscurité (Figure 3.7-a) et sous UV (Figure 3.7-b) à ceux obtenus lors de l'étude préliminaire sur Pt (Pt/PPy(ClO₄), Figures 3.1-c et 3.2-c, courbes bleues), on remarque que dans tous les cas, deux pics cathodiques apparaissent dans la même gamme de potentiels, à savoir autour de -0,85 V et de -0,15 V/ECS respectivement. Par contre, dans la région des potentiels anodiques, le pic d'oxydation du TiO₂/PPy(ClO₄) est légèrement plus positif que

celui observé pour la structure Pt/PPy(ClO_4) (autour de 0,2 V/ECS dans le premier cas et à 0,1 V/ECS dans le dernier cas). Cette légère différence peut être attribuée à la différence de conductivités entre les deux substrats, le TiO_2 étant plus résistif que le platine. Il est à noter que les courants anodiques obtenus sur les Figures 3.1-c et 3.7-b sont comparables, mais il faut garder à l'esprit que la surface spécifique des nanotubes de TiO_2 est proche de 50 cm^2 , tandis que celle du Pt est de $0,78 \text{ cm}^2$. La proximité des valeurs de courant dans les deux cas peut donc être due à un film de PPy d'épaisseur plus petite sur TiO_2 que sur Pt, ou au fait que la surface des tubes recouverte par le polymère est proche de la surface géométrique. Dans ce dernier cas, le dépôt n'aurait eu lieu qu'à la bouche des tubes.

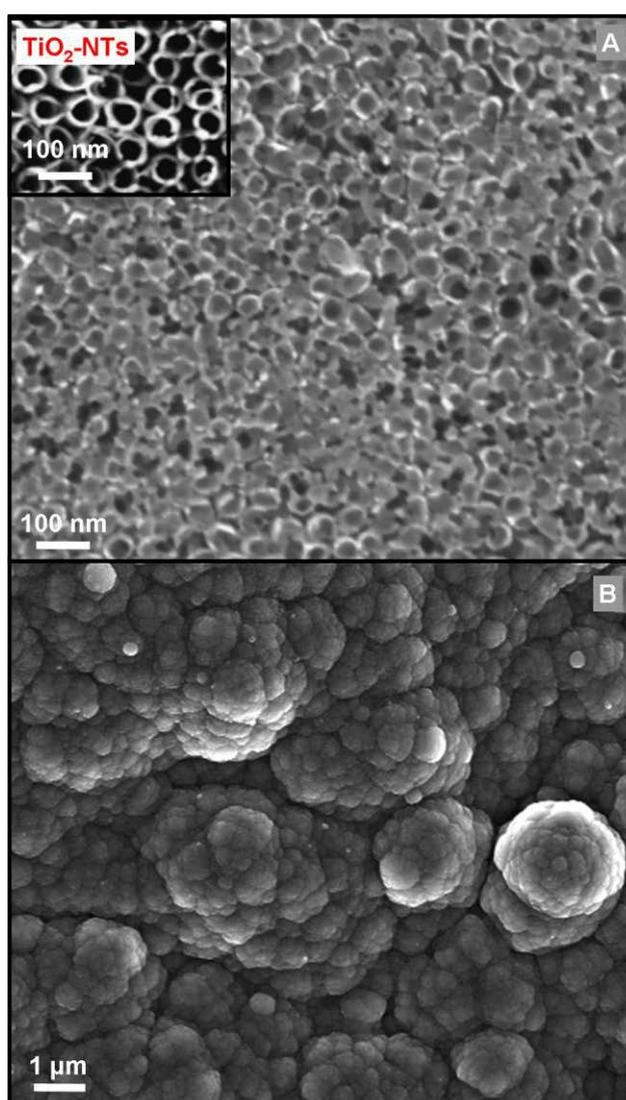


Figure 3.8 : Images MEB de jonctions TiO_2 -NTs/PPy(ClO_4) obtenues par voltampérométrie cyclique entre -0,7 V et 1,0 V/ECS à 100 mV/s après 40 cycles, (a) à l'obscurité, les nanotubes de TiO_2 sont partiellement recouverts par le PPy (Inséré : Image MEB d'une couche de nanotubes de TiO_2 avant électropolymérisation) et (b) sous UV, le polypyrrole recouvre totalement le substrat.

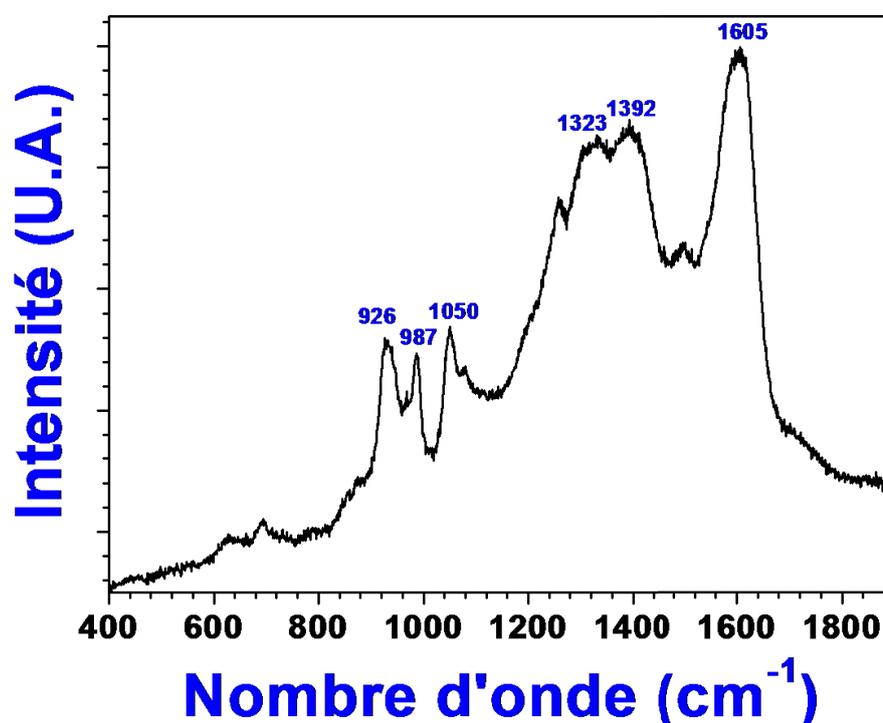


Figure 3.9 : Spectroscopie Raman d'une jonction TiO₂-NTs/PPy.

La caractérisation du film polymérique a été complétée par spectroscopie Raman (laser He-Ne, longueur d'onde de 632,8 nm). La Figure 3.9 montre le spectre enregistré à l'air pour une jonction TiO₂-NTs/PPy(DBS) obtenue sous UV pendant 40 cycles. Des spectres similaires ont été obtenus pour les jonctions réalisées en présence de LiClO₄. En se basant sur plusieurs interprétations bien détaillées de spectres Raman de films de polypyrrole¹²⁵⁻¹²⁷, la bande à 926 cm⁻¹ correspond à la déformation hors du plan de la liaison CH, la bande à 987 cm⁻¹ est attribuée à la déformation du noyau, la bande à 1050 cm⁻¹ reflète la déformation dans le plan de la liaison CH, les bandes à 1323 cm⁻¹ et 1329 cm⁻¹ sont liées à l'élongation de la liaison C-C et la bande à 1605 cm⁻¹ correspond à l'élongation du squelette C=C. De plus, le spectre ne présente pas de pic à 1680 cm⁻¹ habituellement attribué à la vibration d'élongation de C=O, et donc indicateur de la suroxydation du film de polypyrrole (schéma 3.2). Le rapport entre les intensités de pics à 926 cm⁻¹ et à 987 cm⁻¹ est également supérieur à l'unité. Ce résultat combiné à la présence d'un pic à 1605 cm⁻¹ confirme l'état oxydé du polymère¹²⁸.

III-4 Caractère ohmique de la jonction TiO_2/PPy

Voltampérométrie cyclique en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

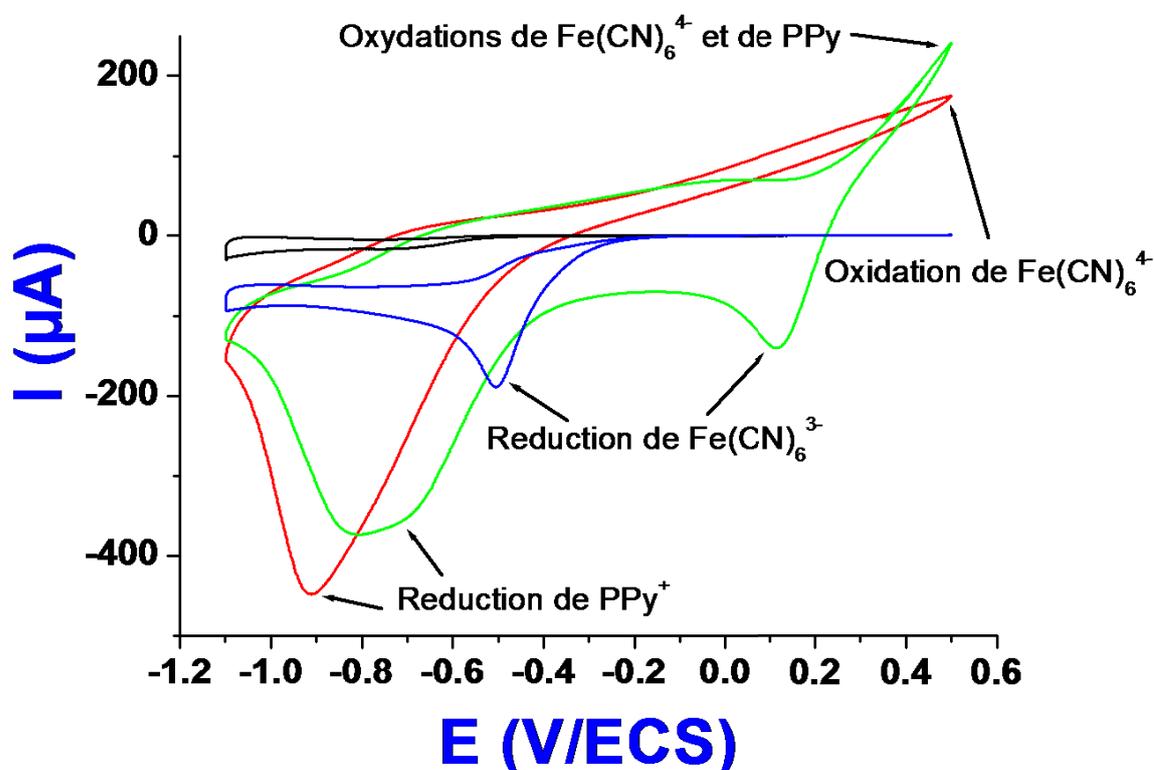


Figure 3.10 : Voltampérométrie cyclique à l'obscurité dans une solution aqueuse contenant K_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) en prenant comme électrode de travail :

- une couche de TiO_2 NT, sans et avec $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) (Courbes noire et bleue, respectivement)
- une jonction hybride TiO_2 NT/ $\text{PPy}(\text{ClO}_4)$, sans et avec $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) (Courbes rouge et verte, respectivement)

Afin de mettre en évidence le mode de conduction à l'interface TiO_2 NT/ PPy , des mesures par voltampérométrie cyclique en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) ont été réalisées à l'obscurité dans un électrolyte aqueux contenant K_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (Figure 3.10). Dans un premier temps, les mesures par CV ont été effectuées en prenant pour électrode de travail une couche de TiO_2 nanotubulaire afin d'identifier les pics d'oxydation/réduction du couple redox. Lorsqu'aucun couple redox n'est présent en solution (courbe noire), on note uniquement la présence d'un pic cathodique à $-0,75 \text{ V/ECS}$ dont la faible intensité ($\sim 16 \mu\text{A}$) suggère qu'il correspond à la réduction de l'oxygène dissous via les états de surface du TiO_2 . Une fois le couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ajouté en solution (courbe bleue), un pic cathodique intense apparaît à $-0,50 \text{ V/ECS}$ et est assigné à la réduction

de Fe(III). Notons que le voltampérogramme ainsi obtenu ne présente aucun pic d'oxydation, ce qui est un résultat attendu étant donné la nature isolante du TiO₂ à l'obscurité dans ce domaine de potentiels anodiques.

Les mesures réalisées sur une électrode hybride TiO₂ NT/PPy(ClO₄) montrent des résultats différents. La courbe rouge représente la réponse de la jonction en l'absence du couple redox. Elle présente un pic cathodique à -0,91 V/ECS qui correspond à la réduction du film polymérique, tandis que l'oxydation du PPy se traduit par une augmentation linéaire du courant en fonction du potentiel. Une fois le couple redox ajouté en solution (courbe verte), on remarque tout d'abord un déplacement du pic de réduction du PPy de 100 mV vers des potentiels plus positifs. Ce déplacement peut en partie être expliqué par une modification superficielle du film polymérique étant donné que le polypyrrole échange désormais des ions Fe(CN)₆³⁻ et Fe(CN)₆⁴⁻ avec le milieu électrolytique en plus des ions SO₄²⁻. Le pic de réduction de Fe(III) est lui aussi sujet à un déplacement inattendu de 620 mV vers les potentiels positifs et apparaît à 0,12 V/ECS. Il semble que la présence de PPy au sein de la matrice nanotubulaire de TiO₂ favorise la réduction de Fe(III). Un autre résultat intéressant est l'apparition d'un pic anodique à 0,50 V/ECS, lequel est assigné à l'oxydation du Fe(II). On trouve ainsi pour le couple Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ un potentiel E^{0'} (valeur moyenne des potentiels des pics anodique et cathodique) égal à 0,31 V/ECS sur TiO₂ NT/PPy. Une valeur de 0,23 V/ECS a été obtenue sur Pt dans les mêmes conditions. Ce résultat confirme bien que le dépôt de PPy à la surface de TiO₂ permet de passer d'un comportement semiconducteur à celui d'un métal.

Bien que les résultats montrés ici ont été obtenus pour des films de PPy dopés par des ions perchlorate, l'allure des voltampérogrammes est la même pour les autres structures hybrides. Seules les intensités des pics changent en fonction de la quantité de PPy déposée.

Structure de bandes

Les résultats obtenus par voltampérométrie suggèrent que la jonction TiO₂/PPy se comporte comme un conducteur à l'obscurité malgré la présence d'une sous-couche de nanotubes de TiO₂ isolante dans le domaine des potentiels anodiques. A partir des diagrammes des niveaux d'énergie établies par Miyauchi *et al.*¹²⁹, des travaux de Reiss *et al.*¹³⁰ et de l'estimation de

l'énergie de la bande de conduction du TiO₂ NT¹³¹, le procédé de transfert électronique entre PPy et TiO₂ NT est schématisé sur la Figure 3.11. Il apparaît que la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) du PPy est très proche en énergie de la bande de conduction du TiO₂ NT, ce qui permettrait un transfert de charge direct entre les deux matériaux. En effet, lors de l'oxydation du PPy, un électron issu de l'HOMO peut être transféré vers la bande de conduction du TiO₂ NT, pour être ensuite récupéré par le circuit.

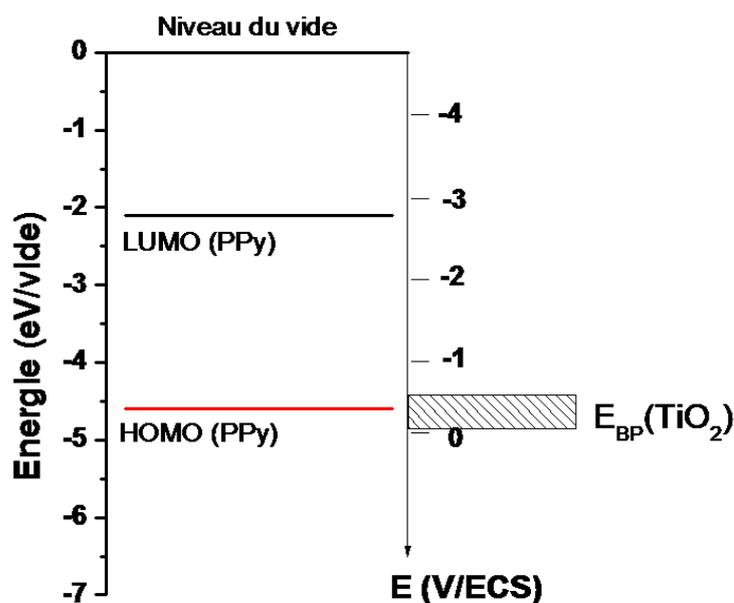


Figure 3.11 : Structure de bandes du PPy et du TiO₂ NT

Conclusion partielle

Une comparaison entre les voltampérogrammes de la structure TiO₂/PPy(DBS) (Figure 3.4) obtenus dans un électrolyte contenant du SDBS et ceux de la structure TiO₂/PPy(ClO₄) (Figure 3.7) obtenus en présence de LiClO₄ montre que la forme de ces derniers se rapprochent de ceux obtenus sur Pt dans la même solution (Figure 3.1-c et 3.2-c), tandis qu'une différence nette est observée pour la structure synthétisée en présence de SDBS (Figure 3.1-c et 3.2-c). Bien que la quantité de polymère déposée soit différente dans les deux cas, il semblerait que la structure TiO₂/PPy(ClO₄) soit plus électroactive que la structure TiO₂/PPy(DBS). Ce constat va à l'encontre de l'observation faite avec les dépôts de PPy sur platine dans les mêmes milieux.

La seconde conclusion à tirer de la comparaison entre la formation du PPy au sein d'une matrice de TiO₂ nanotubulaire dans les deux électrolytes est que la lumière est nécessaire pour initier le dépôt en présence de SDBS, tandis qu'en présence de LiClO₄, l'électropolymérisation peut avoir lieu à l'obscurité. On peut également conclure que dans ce dernier électrolyte, le dépôt électrochimique se fait plus rapidement que dans l'électrolyte micellaire.

Ces deux constats laissent penser que la position des bandes plates du TiO₂, selon que l'on soit en milieu aqueux LiClO₄ ou SDBS, observée dans le chapitre précédent pourrait être une des raisons à l'origine de cette différence de comportement. Néanmoins, une grande vitesse de dépôt ne signifie pas nécessairement que cela conduit à un meilleur revêtement de la surface des tubes, étant donnée la faible vitesse du transport de masse qui contrôle le processus d'électropolymérisation. De plus, une comparaison directe entre les deux milieux est très difficile, sachant qu'en solution aqueuse micellaire (i.e. SDBS décimolaire), les monomères de pyrrole sont probablement localisés et donc transportés au sein des micelles, ce qui n'est pas le cas dans LiClO₄. L'approvisionnement en monomère est par conséquent très différent dans les deux solutions.

Dans le but d'examiner plus en profondeur le comportement électrochimique des jonctions TiO₂ NT/PPy synthétisées dans les 2 milieux électrolytiques, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées. Les résultats obtenus seront présentés et feront l'objet d'une discussion dans le chapitre suivant.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *Electrochimica Acta*¹³¹.

Chapitre IV : Caractérisation par SIE des structures hybrides

Différents modèles de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été proposés afin de caractériser l'interface polymère conducteur électronique (PCE)/platine. Le modèle le plus complet a été proposé par Vorotyntsev *et al.*¹³² pour un système métal/PCE/électrolyte. Il tient compte des flux d'espèces ioniques et électroniques aux différentes interfaces et au sein du film polymérique. Deslouis *et al.*¹³³ ont également appliqué ce modèle sur des films de PCE pour différentes conditions limites (électrolyte/film/électrolyte, métal/film/métal, métal/film/électrolyte) et ont déterminé les paramètres de transports interfaciaux dans le cas d'un film de polypyrrole (PPy) sur une électrode plane de Pt dans différents électrolytes. La SIE apparaît donc comme une méthode pratique pour estimer les conductivités électroniques et ioniques des différentes structures.

L'objet de ce chapitre est d'étendre le modèle théorique proposé par Deslouis *et al.*¹³³ dans le cas d'un film de PPy au sein d'un réseau de nanotubes de TiO₂. En effet, le modèle proposé permet de tenir compte séparément de la contribution des phénomènes de diffusion-migration des porteurs de charges ioniques et électroniques dans le film, et des transferts de charge à travers l'interface substrat/polymère et polymère/électrolyte. Lors de cette étude, nous nous focaliserons principalement sur la modification des propriétés conductrices du TiO₂ en présence de polypyrrole.

IV-1 Présentation du modèle d'impédance

Selon Deslouis *et al.*¹³³, les expressions théoriques de l'impédance Z d'un film de PPy déposé sur un substrat métallique sont les suivantes :

$$Z = R_s + Z_{me} \quad (4.1)$$

$$\text{Avec } Z_{me} = \frac{Z_e}{1+j\omega C_e Z_e} + \frac{Z_i}{1+j\omega C_i Z_i} + Z_p \quad (4.2)$$

Où R_s est la résistance d'électrolyte, Z_e est l'impédance à l'interface substrat/polymère caractérisée par la résistance de transfert d'électron R_e et la capacité de double couche interfaciale C_e ; Z_i est l'impédance à l'interface polymère/électrolyte caractérisée par la résistance de transfert ionique R_i et la capacité de double couche interfaciale C_i et Z_p est l'impédance du film polymérique dont la résistance est désignée par R_p .

Une valeur typique¹³³ de coefficient de diffusion des électrons, D_e , dans un film de PPy est de l'ordre de $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, alors que le coefficient de diffusion des ions, D_i , est plutôt de l'ordre

de 10^{-6} à 10^{-9} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. On peut donc admettre que D_i est négligeable devant D_e dans le film polymérique et que les expressions de Z_e , Z_i et Z_p sont :

$$Z_e = R_e + \frac{R_p D_e}{8D_i} \left[\frac{\coth v}{v} - \frac{th v}{v} \right] \quad (4.3)$$

$$Z_i = R_i + \frac{R_p D_e}{8D_i} \left[\frac{\coth v}{v} + \frac{th v}{v} \right] \quad (4.4)$$

$$Z_p = R_p + \frac{R_p D_e}{4D_i} \left[\frac{th v}{v} \right] \quad (4.5)$$

Avec

$$v^2 = \frac{j\omega d^2}{8D_i} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{d^2}{8D_i} \quad (4.6)$$

d est l'épaisseur du film polymérique, ω est la fréquence angulaire, $j=\sqrt{-1}$, et τ est la constante de temps relative à la diffusion des ions dans le film.

Du fait de la présence d'un substrat semiconducteur, une impédance additionnelle Z_{sc} doit être considérée, avec :

$$Z_{sc} = \frac{R_{sc}}{1 + j\omega R_{sc} C_{sc}} \quad (4.7)$$

Où C_{sc} est la capacité de la zone de charge d'espace et R_{sc} est la résistance de transfert de charge dans le semiconducteur. Z_{sc} et Z_{me} sont en série quand le film recouvre entièrement le substrat de TiO_2 et ils sont en parallèle quand des zones non recouvertes de TiO_2 apparaissent simultanément avec des parties recouvertes.

Dans le travail de Deslouis *et al.*¹³³, une résistance R_{fuite} est ajoutée en parallèle avec Z_{me} afin de tenir compte d'un éventuel procédé faradique à l'interface film/électrolyte.

Les paramètres ajustables contenus dans les équations (4.1) à (4.7) sont :

τ , R_s , R_e , R_i , R_p , C_e , C_i , $(R_p D_e)$, R_{fuite} , D_i , R_{sc} , C_{sc} .

Le paramètre D_e ne peut pas être obtenu indépendamment et seul le produit $R_p D_e$ est accessible. La valeur de D_i a été fixée à des valeurs déterminées par différents auteurs¹³³.

D'après les équations (4.5) et (4.6), la capacité C_0 de la structure hybride peut ensuite être estimée grâce à la limite de la partie imaginaire de l'impédance du film Z_i+Z_e quand la fréquence tend vers 0 :

La limite de $(Z_e + Z_i = R_e + R_i + \frac{R_p D_e}{4D_i} \left[\frac{\coth v}{v} \right])$ quand $v \rightarrow 0$ est égale à $R_e + R_i + \frac{R_p D_e}{4D_i} \left[\frac{1}{v^2} \right]$ et la capacité C_0 est donnée par l'équation (4.8):

$$C_0 = \frac{4D_i \tau}{R_p D_e} \quad (4.8)$$

C_0 correspond ainsi à la branche verticale du diagramme de Nyquist, observable expérimentalement seulement si la résistance parallèle R_{fuite} n'est pas trop petite ($< 10 \text{ k}\Omega$ dans nos conditions expérimentales). Le diagramme d'impédance attendu prend la forme générale représentée à la Figure 4.1, avec les trois domaines caractéristiques suivants : (1) Une boucle hautes fréquences (HF), (2) un domaine de Warburg situé dans les fréquences intermédiaires et (3) une branche capacitive apparaissant aux basses fréquences (BF).

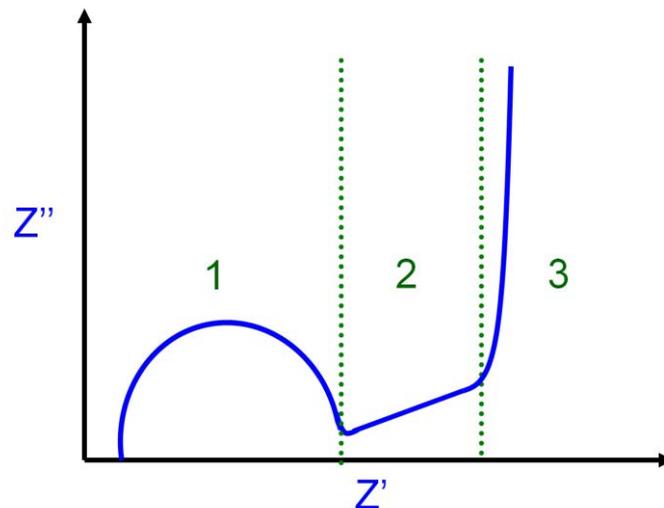


Figure 4.1 : Diagramme de Nyquist attendu pour un PCE déposé sur un métal

IV-2 Application du modèle à la jonction TiO_2 NT/PPy

Les structures hybrides étudiées dans cette partie correspondent à celles synthétisées par voltampérométrie cyclique dans le Chapitre III :

- En présence de SDBS et sous UV
- En présence de LiClO_4 à l'obscurité et sous UV

La structure obtenue en présence de SDBS à l'obscurité a montré un comportement identique à celui d'une couche de nanotubes de TiO_2 avant dépôt de polymère et ne sera donc pas présentée dans cette partie.

Toutes les mesures d'impédance (mode opératoire identique à celui décrit dans le chapitre II) ont été effectuées dans SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ou LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et à l'obscurité afin d'éliminer toute contribution du transfert de charge lié au photocourant. Les spectres SIE de ces jonctions sont ajustées en utilisant le modèle décrit ci-dessus ainsi que logiciel SIMAD mis au point au laboratoire LISE qui permet de partir directement des expressions analytiques des impédances. Les réponses des structures hybrides ont été systématiquement comparées à celles d'une couche de TiO_2 nanotubulaire sans PPy.

Etude de la jonction TiO_2 NT/PPy(DBS) produite sous UV

La Figure 4.2 compare à différents potentiels les résultats d'impédance de la structure hybride TiO_2 NT/PPy(DBS) obtenue sous UV en représentation de Nyquist avec celle du substrat de TiO_2 NT. Etant donné que les images MEB (Chapitre III, Figure 3.5-A) ont révélé certaines zones de TiO_2 non couvertes, les paramètres interfaciaux ont été déterminés en considérant Z_{me} et Z_{sc} en parallèle. Dans le cas particulier de cette structure, le modèle tel que présenté dans la section IV-1 n'a pas permis d'obtenir des valeurs de paramètres ayant un sens physique. Il a donc été nécessaire d'ajouter une résistance en série avec Z_{sc} (Schéma 4.1). Cette résistance additionnelle R_{ad} est attribuée à un film de PPy très peu conducteur déposé sur certaines zones du TiO_2 , sa faible épaisseur ne permettant pas sa mise en évidence par MEB. Z_{me} correspond donc à l'impédance des dépôts de PPy épais et est défini par l'équation 4.2.

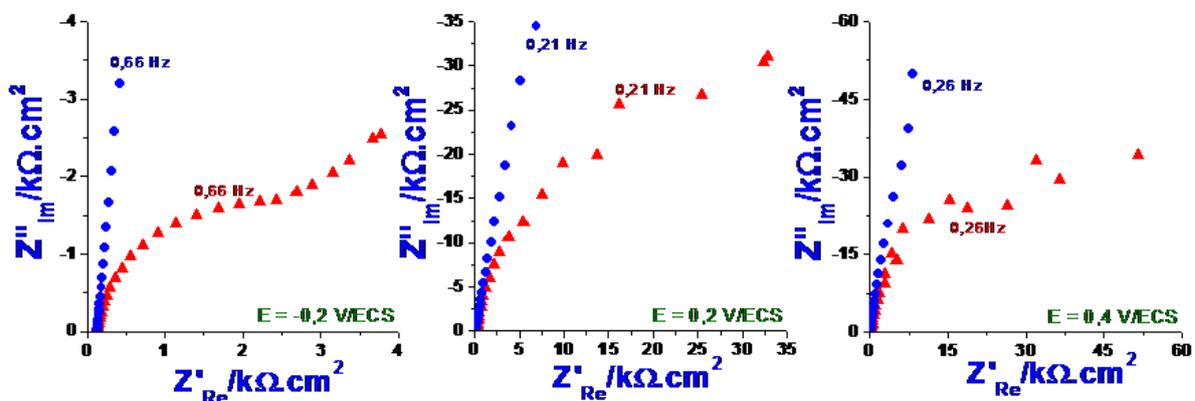


Figure 4.2: Diagramme SIE en représentation de Nyquist d'une structure hybride TiO_2 NT/PPy(DBS) synthétisée par voltampérométrie cyclique (40 cycles) sous UV (triangles rouges). Comparaison avec une couche de TiO_2 NT nue (disques bleus) en milieu SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

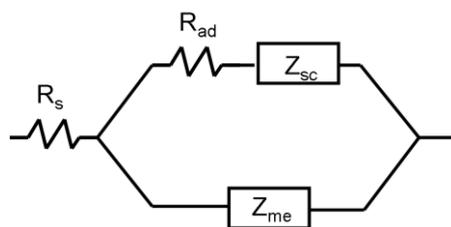


Schéma 4.1 : Représentation du circuit équivalent au système TiO₂ NT/PPy(DBS).

Des exemples de paramètres obtenus après ajustement sont regroupés dans le Tableau 4.1 pour différents potentiels.

Potentiel (V/ECS)	R _s (Ω)	τ (s)	R _i (Ω)	R _e (Ω)	C _i (μF)	C _e (μF)	R _p (Ω)	R _{sc} (Ω)	C _{sc} (μF)	R _{ad} (Ω)	R _p *d (Ωcm ² /s)
0,5	116	10 ⁻⁵	820	70	15	8,3	10 ⁻¹⁰	37404	3,0	22475	2 10 ⁻⁵
0,3	116	2 10 ⁻⁵	497	59	19	12,5	10 ⁻¹⁰	29596	5,3	13758	2 10 ⁻⁵
0,1	116	3 10 ⁻⁵	646	72	36	19	10 ⁻¹⁰	22361	13	15805	2 10 ⁻⁵
-0,1	116	7 10 ⁻⁵	371	45	66	27	10 ⁻¹⁰	4262	35	7443	2 10 ⁻⁵
-0,3	116	4 10 ⁻³	2086	114	103	246	10 ⁻⁸	4309	212	1607	7 10 ⁻⁵
-0,5	116	2,8 10 ⁻³	1156	235	186	207	10 ⁻⁸	4162	228	352	7 10 ⁻⁶

Tableau 4.1 : Paramètres ajustés à différents potentiels (en prenant $D_{i(Na^+)}=1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ selon la référence [133]) pour la structure hybride TiO₂ NT/PPy obtenue dans un électrolyte contenant SDBS sous UV.

La Figure 4.3 représente l'évolution de R_{sc} (résistance interne du semiconducteur) en fonction du potentiel appliqué. Dans le cas du substrat (disques bleus), l'augmentation de R_{sc} avec le potentiel appliqué correspond au comportement habituel d'un semiconducteur de type n et est liée à la déplétion progressive de charges à l'interface oxyde/solution. Pour la structure hybride (triangles rouges), la même tendance est observée, mais avec des valeurs de R_{sc} plus petites.

La capacité de la zone de charge d'espace C_{sc} a elle aussi été comparée et représentée sous la forme d'un diagramme de Mott Schottky ($1/C_{sc}^2=f(V)$). Les résultats montrent que le potentiel de bande plate est proche de 0,1 V/ECS aussi bien pour le substrat que pour la structure hybride (Figure 4.4).

Les valeurs de capacités apparaissent plus faibles en présence de PPy à la surface de TiO₂ du fait d'une plus petite surface d'oxyde non couverte en comparaison avec une couche de TiO₂ avant dépôt. Le Tableau 4.1 montre par ailleurs que les capacités de double couche C_i et C_e augmentent progressivement au fur à mesure que le potentiel devient plus cathodique,

simultanément avec la capacité de la zone de charge. L'impédance est alors dominée par la branche $R_{sc}C_{sc}$ du semiconducteur avec une diminution de la résistance de transfert.

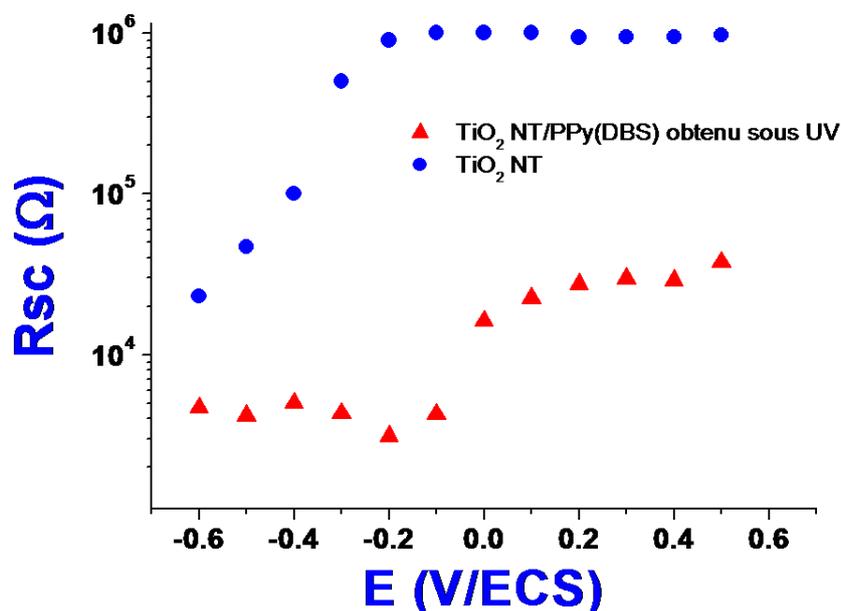


Figure 4.3: Variation de R_{sc} en fonction du potentiel appliqué pour une structure hybride TiO_2 NT/PPy(DBS) (triangles rouges) obtenue sous UV. Comparaison avec une couche de TiO_2 NT nue (disques bleus).

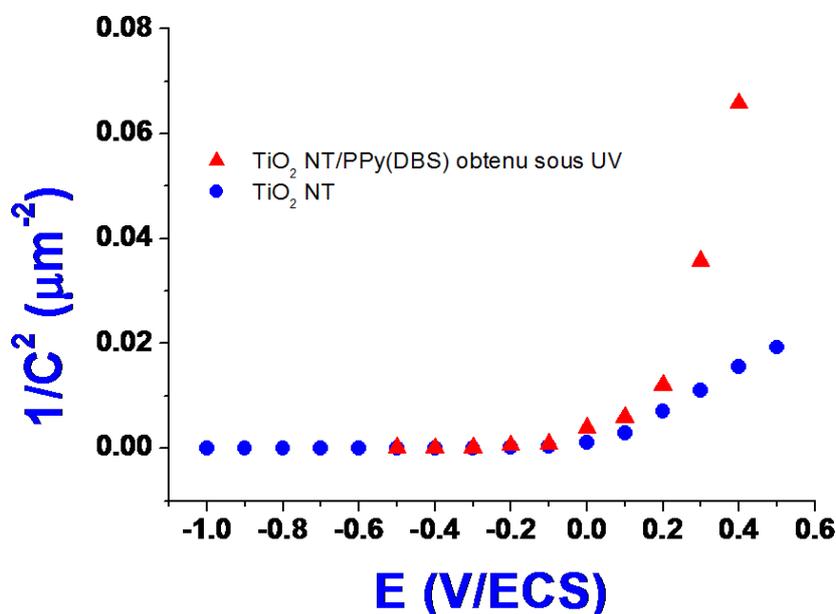


Figure 4.4: Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué pour une structure hybride TiO_2 NT/PPy(DBS) obtenue sous UV (triangles rouges). Comparaison avec une couche de TiO_2 NT nue (disques bleus).

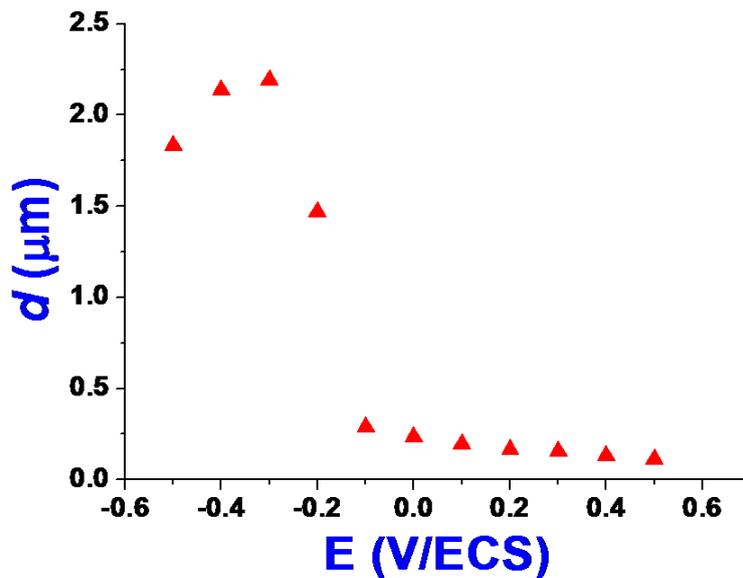


Figure 4.5: Variation de la longueur de diffusion en fonction du potentiel appliqué dans une structure hybride TiO₂ NT/PPy(DBS) obtenue sous UV.

Selon l'équation (4.6), la longueur de diffusion d peut être estimée à partir de la constante de temps en prenant $D_i=1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, cette dernière étant la valeur du coefficient de diffusion de Na^+ dans une couche de PPy¹³³. La Figure 4.5 montre que d varie entre 0,1 et 2 μm , la plus grande valeur étant obtenue dans la région cathodique des potentiels, à un potentiel proche de -0,4 V/ECS. Ce résultat est en accord avec le pic cathodique observé durant l'analyse par voltampérométrie cyclique résultant de la diffusion de Na^+ au sein du polymère (Chapitre III, Figure 4.4-b).

Etude de la jonction TiO₂ NT/PPy(ClO₄)

Dans cette partie, les mesures d'impédance ont été effectuées dans LiClO_4 (0,1 mol.L⁻¹) à l'obscurité. Le mode opératoire d'analyse reste inchangé.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour une jonction TiO₂-PPy(ClO₄) synthétisée à l'obscurité (Figure 4.6, carrés noirs) sont très similaires à ceux obtenus pour du TiO₂ nu (Figure 4.6, disques bleus) pour des potentiels cathodiques. Toutefois, ils montrent un comportement moins capacitif quand le potentiel est supérieur à -0,5 V/ECS, ce qui correspond au dopage croissant du PPy à mesure que le potentiel devient plus anodique.

Les jonctions TiO₂-PPy(ClO₄) synthétisées sous UV (Figure 4.6, triangles rouges) révèlent un comportement assez proche de celui du PPy déposé sur Pt^{134, 135} sur toute la gamme de potentiels étudiée.

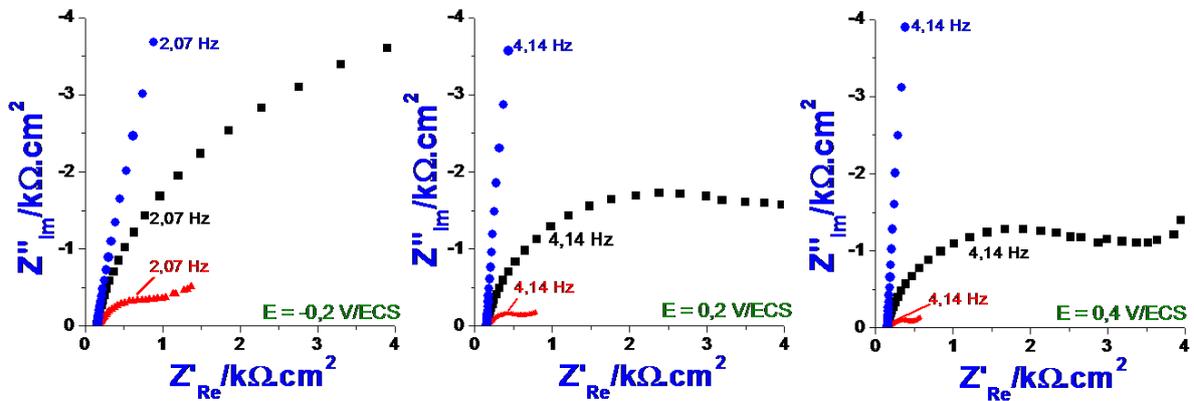


Figure 4.6 : Diagrammes SIE en représentation de Nyquist de structures hybrides TiO₂ NT/PPy(ClO₄) synthétisées par voltampérométrie cyclique (40 cycles) à l'obscurité (carrés noirs) ou sous UV (triangles rouges). Comparaison avec une couche de TiO₂ NT nue (disques bleus) en milieu LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹).

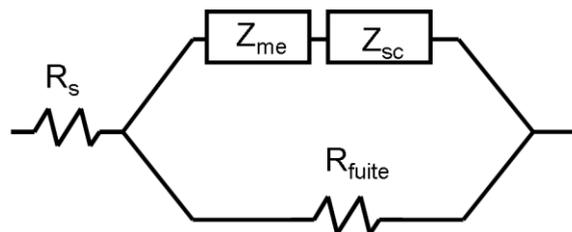


Schéma 4.2 : Représentation du circuit équivalent au système TiO₂ NT/PPy(ClO₄).

Potentiel (V/ECS)	R _s (Ω)	τ (s)	R _i (Ω)	R _e (Ω)	C _i (μF)	C _e (μF)	R _p (Ω)	R _{sc} (Ω)	C _{sc} (μF)	R _{fuite} (Ω)	R _p *d (Ωcm ² /s)
0,5	155	7 10 ⁻⁴	987	72	26	62	2 10 ⁻⁵	1690	28	1937	10 ⁻⁵
0,3	155	15 10 ⁻⁴	1173	98	32	46	7 10 ⁻⁵	2026	41	3615	2 10 ⁻⁵
0,1	150	21 10 ⁻⁴	610	62	53	65	4.0	2938	41	3157	6.10 ⁻⁶
-0,1	150	4 10 ⁻⁴	521	65	80	63	8.3	2659	55	5042	6 10 ⁻⁶
-0,3	152	1,5 10 ⁻⁴	517	73	123	89	3.0	1374	168	10823	4 10 ⁻⁶
-0,5	151	1,0 10 ⁻⁴	564	53	395	258	0,9	10800	2898	26000	4 10 ⁻⁶

Tableau 4.2 : Paramètre ajustés à différents potentiels (en prenant D_{i(ClO₄-)} = 4.0 10⁻⁷ cm².s⁻¹ selon la référence [133]) pour la structure hybride TiO₂ NT/PPy obtenue dans un électrolyte contenant LiClO₄ à l'obscurité.

Les simulations préliminaires de ces diagrammes ont montré que les meilleurs ajustements sont obtenus quand Z_{me} et Z_{sc} sont en série (Schéma 4.2), ce qui suppose que le PPy est déposé sur toute la surface des nanotubes de TiO₂. Les paramètres ajustés sont donnés pour

différents potentiels dans les Tableaux 4.2 et 4.3 pour des structures synthétisées à l'obscurité et sous UV, respectivement.

Potentiel (V/ECS)	R_s (Ω)	τ (s)	R_i (Ω)	R_e (Ω)	C_i (μF)	C_e (μF)	R_p (Ω)	R_{sc} (Ω)	C_{sc} (μF)	R_{fuite} (Ω)	$R_p * d$ ($\Omega cm^2/s$)
0,5	152	0,025	776	683	2468	168	$5 \cdot 10^{-9}$	36	14	318	$2 \cdot 10^{-4}$
0,3	152	0,028	718	640	680	148	$4 \cdot 10^{-7}$	34	19	490	$2 \cdot 10^{-4}$
0,1	152	0,011	975	241	146	117	$3 \cdot 10^{-5}$	36	17	747	$6 \cdot 10^{-5}$
-0,1	152	0,013	1255	322	171	129	$2 \cdot 10^{-9}$	33	25	1139	$7 \cdot 10^{-5}$
-0,3	152	0,003	1154	209	140	108	$1 \cdot 10^{-9}$	55	32	1528	$3 \cdot 10^{-5}$
-0,5	151	0,002	2903	118	68	38	$1 \cdot 10^{-7}$	482	42	4613	$4 \cdot 10^{-5}$

Tableau 4.3: Paramètre ajustés à différents potentiels (en prenant $D_{i(ClO_4)} = 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ selon la référence [133]) pour la structure hybride TiO_2 NT/PPy obtenue dans un électrolyte contenant LiClO_4 sous UV.

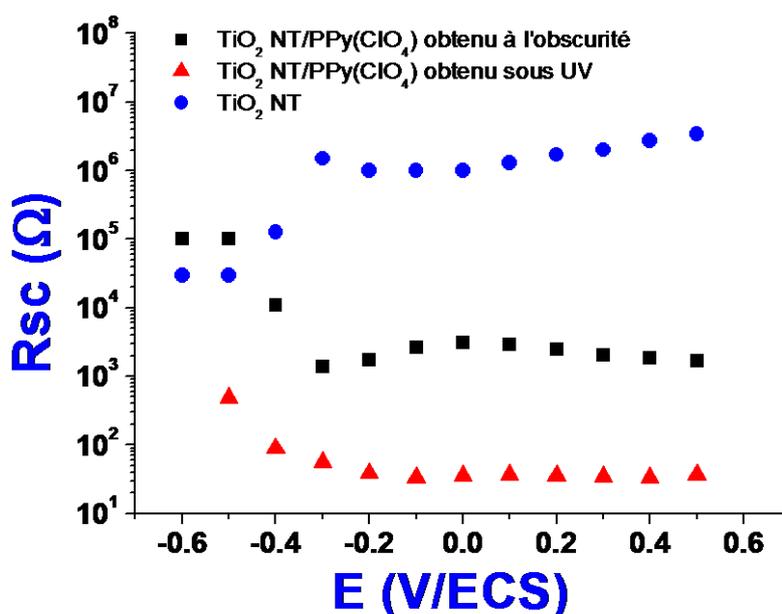


Figure 4.7 : Evolution de R_{sc} en fonction du potentiel appliqué de jonctions réalisées à l'obscurité (carrés noirs) et sous UV (triangles rouges). Comparaison avec une couche de TiO_2 nue (disques bleus)

Comme précédemment, l'accent a été mis sur la modification des valeurs de R_{sc} et C_{sc} en présence de PPy et sur la variation de la longueur de diffusion en fonction du potentiel appliqué. La Figure 4.7 compare l'évolution des valeurs de R_{sc} en fonction du potentiel dans les 3 cas : en présence de PPy à la surface des nanotubes, les valeurs de R_{sc} apparaissent plus faibles de quelques ordres de grandeur en comparaison avec le TiO_2 nu, pour des valeurs de potentiel supérieures à $-0,2 \text{ V/ECS}$, plage de potentiels où se produit le dopage du PPy.

La diminution est de trois ordres de grandeur quand le dépôt de film PPy(ClO₄) est réalisé à l'obscurité et va jusqu'à 5 ordres de grandeur quand l'électropolymérisation est préalablement faite sous UV. Dans la plage de potentiels inférieurs à -0,2 V/ECS, domaine dans lequel le PPy se dédope, les valeurs de R_{sc} sont similaires pour les trois structures. Lorsque le potentiel est balayé vers des potentiels positifs (supérieurs à -0,2 V/ECS), l'injection d'électrons issus de la bande HOMO du PPy dans la BC du TiO₂ (Chapitre III - Figure 3.11) permet d'abaisser les valeurs de R_{sc} . Il apparaît donc qu'une fois synthétisée en présence de LiClO₄, la structure hybride TiO₂-PPy(ClO₄) devient électroactive dans le domaine de potentiel où le polymère se dope (domaine anodique), ce qui est très différent du comportement de la structure synthétisée dans un électrolyte contenant SDBS.

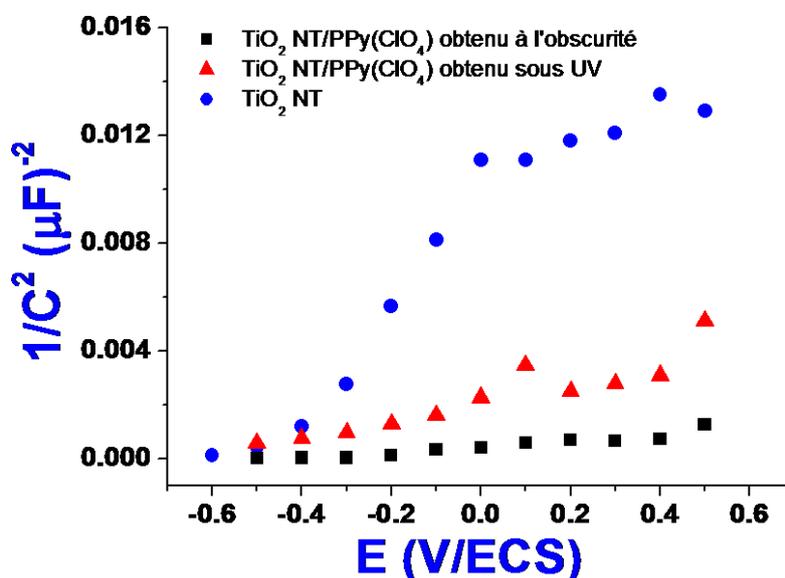


Figure 4.8 : Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué pour des structures hybrides TiO₂ NT/PPy(ClO₄) obtenue à l'obscurité (carrés noirs) ou sous UV (triangles rouges). Comparaison avec une couche de TiO₂ NT nue (disques bleus).

Les valeurs de capacités C_{sc} menant à la représentation de Mott Schottky (Figure 4.8) ont permis de déterminer un potentiel de bande plate proche de -0,45 V/ECS pour le substrat. Selon Pu *et al.*⁹¹, la partie linéaire de la courbe (entre -0,45 V et 0,0 V/ECS) décrit la variation de la courbure de bande qui est supportée par les parois des tubes sous polarisation. Tandis que le pseudo plateau, visible dans la partie plus anodique, correspond au domaine de déplétion totale des parois des tubes. Dans le cas présent, les parois des tubes ont une épaisseur de 10 nm, et par conséquent la largeur de la zone de charge d'espace maximale supportée par les parois serait de 5 nm. Quand le PPy est déposé sur le substrat, il est à noter

que les valeurs de capacités ne sont que très peu modifiées quand le potentiel varie. Dans les Tableaux 4.2 et 4.3, les valeurs de C_{sc} passent de ~ 3 mF à $28 \mu\text{F}$ pour la structure hybride obtenue à l'obscurité et de seulement 42 à $14 \mu\text{F}$ pour celle synthétisée sous UV, quand le potentiel varie de $-0,5$ V à $0,5$ V/ECS. Un tel comportement peut être attribué à la présence d'états de surface au niveau de l'interface semiconducteur/polymère, ce qui conduit à un ancrage du niveau de Fermi. Cette hypothèse est plus évidente dans le cas où la structure hybride est synthétisée sous UV et est en accord avec la jonction ohmique établie dans le chapitre précédent¹³¹.

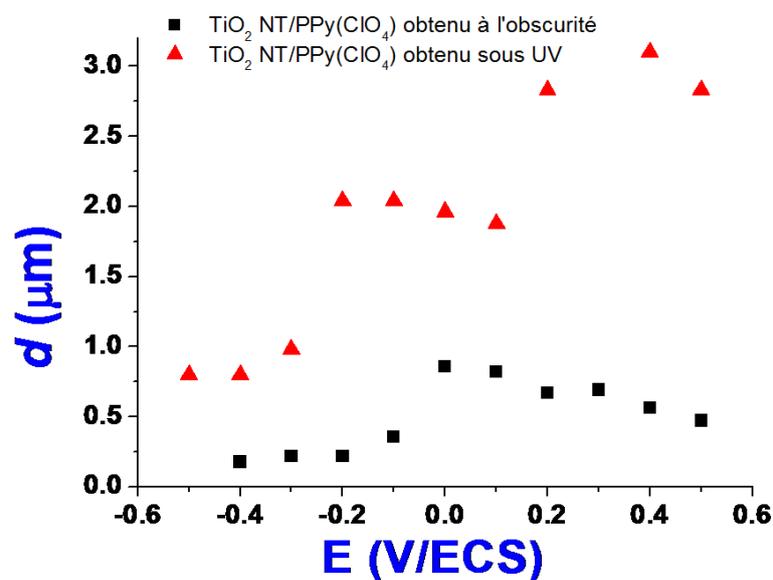


Figure 4.9: Variation de la longueur de diffusion en fonction du potentiel appliqué dans des structures hybrides TiO_2 NT/PPy(ClO_4) obtenues à l'obscurité (carrés noirs) ou sous UV (triangles rouges).

Il est à noter que les valeurs de R_{fuite} sont faibles, principalement dans le domaine anodique, ce qui indique que l'interface entre la structure hybride et l'électrolyte présente un comportement bloquant non idéal. Cela pourrait résulter de la distribution hétérogène d'îlots de PPy donnant naissance à des courants de fuite entre eux.

La longueur de diffusion d peut être déterminée à partir de la détermination de la constante de temps (τ), en prenant $D_i=4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur correspondant au coefficient de diffusion de ClO_4^- dans PPy donnée dans les travaux de Deslouis *et al*¹³³. La Figure 4.9 montre que dans LiClO_4 , d varie entre 0,3 et $3 \mu\text{m}$, avec des valeurs supérieures pour la structure hybride synthétisée sous UV. Etant donnée que l'épaisseur du film polymérique estimée par MEB est inférieure à $2 \mu\text{m}$, nous devons admettre que la valeur de $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pourrait avoir été

légèrement surestimée. Une autre hypothèse est que la diffusion radiale des anions entre les îlots de PPy a été prise en compte dans la détermination de τ . La longueur de diffusion atteint un maximum à 0,0 V/ECS quand le polymère est déposé à l'obscurité, et à 0,4 V/ECS quand celui-ci est déposé sous UV, ce qui est en accord avec les pics anodiques observés lors des analyses par voltampérométrie cyclique (Chapitre III, Figures 3.7 a et b) et attribués au dopage du polymère par les anions ClO_4^- .

Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons employé le modèle suggéré par Deslouis, Tribollet *et al.*¹³³ dans le cas d'un film de PPy déposé sur un métal afin de décrire le comportement de films de PPy électrodéposés, à l'obscurité comme sous UV, sur des couches de TiO_2 nanotubulaire. Dans le cas présent, les diagrammes de Nyquist n'ont pas systématiquement montré les trois principales caractéristiques habituellement observées pour des films de PCE déposés sur métal. Par ailleurs, ces mêmes diagrammes prennent une allure aplatie, ce qui correspond généralement à une distribution des propriétés due à des hétérogénéités à la surface de l'électrode. Nous suggérons aussi que la réponse en HF est, dans les cas présents, étalée sur une large gamme de fréquences, ce qui par conséquence dissimule le domaine de Warburg. L'utilisation du modèle a néanmoins permis de mettre en évidence l'évolution des propriétés R_{sc} et C_{sc} du substrat semiconducteur. La diminution significative de R_{sc} en présence de PPy confirme le caractère « métallique » de la structure hybride dans le domaine de potentiel où le polymère devient conducteur.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Electroanalytical Chemistry*¹³⁶.

Chapitre V : Synthèse de structures hybrides par méthodes potentiostatiques

L'objectif de ce chapitre est d'optimiser les procédures de dépôt de polypyrrole au sein d'un réseau de nanotubes de TiO_2 . Un des principaux obstacles à surmonter lors de l'électropolymérisation sur pareil substrat est la morphologie particulière des nanotubes. En effet, la diffusion des monomères au fond des tubes constitue une des étapes limitantes pour l'obtention d'un recouvrement total des parois des tubes. Il convient donc d'arriver à contrôler la vitesse d'électropolymérisation en la réduisant, afin d'aboutir à des jonctions TiO_2 NT/PPy dans lesquelles le polymère tapisserait parfaitement les parois du semiconducteur de façon homogène. Dans les chapitres précédents, le dépôt électrochimique a été synthétisé par voltampérométrie cyclique, à l'obscurité ou sous éclairage UV. Dans cette partie, les dépôts sont réalisés par des méthodes à potentiel imposé, à l'obscurité ou sous UV, et en appliquant soit un potentiel continu de 0,8 V/ECS, soit une série de pulses de potentiel. L'application simultanée de pulses de lumière et d'un potentiel constant est également étudiée.

V-1 Synthèse de jonctions TiO_2 NT/PPy(DBS)

Dépôt par méthode potentiostatique à l'obscurité

Les premières synthèses par méthode potentiostatique ont été effectuées dans un électrolyte contenant du SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité en imposant un potentiel de 0,8 V/ECS pendant 1800 s. Le chronoampérogramme-type enregistré durant ces synthèses (Figure 5.1-A et B) montre tout d'abord un transitoire de courant avec chute du courant au début de la procédure. Cette diminution du courant est notamment attribuée à la baisse de la concentration d'espèces oxydables présentes dans la double couche d'Helmholtz. Le courant atteint une valeur minimale au bout de 90 s et augmente par la suite. Lorsque le courant tend à être constant, la vitesse de dépôt du polymère peut être considérée elle aussi comme constante. Ce mécanisme en trois étapes est similaire à celui sur platine comme on peut le voir sur la Figure 5.2. Néanmoins, il est important de souligner que l'intensité du courant enregistré durant l'expérience reste inférieure à $3 \mu\text{A}$ après 1800 s sur substrat de TiO_2 NT contre $715 \mu\text{A}$ lorsque le PPy est déposé sur Pt.

La Figure 5.3 montre la courbe chronocoulométrique enregistrée durant le dépôt électrochimique sur substrat de TiO_2 NT et on peut constater que seulement 3,3 mC ont été consommés après 1800 s de polarisation.

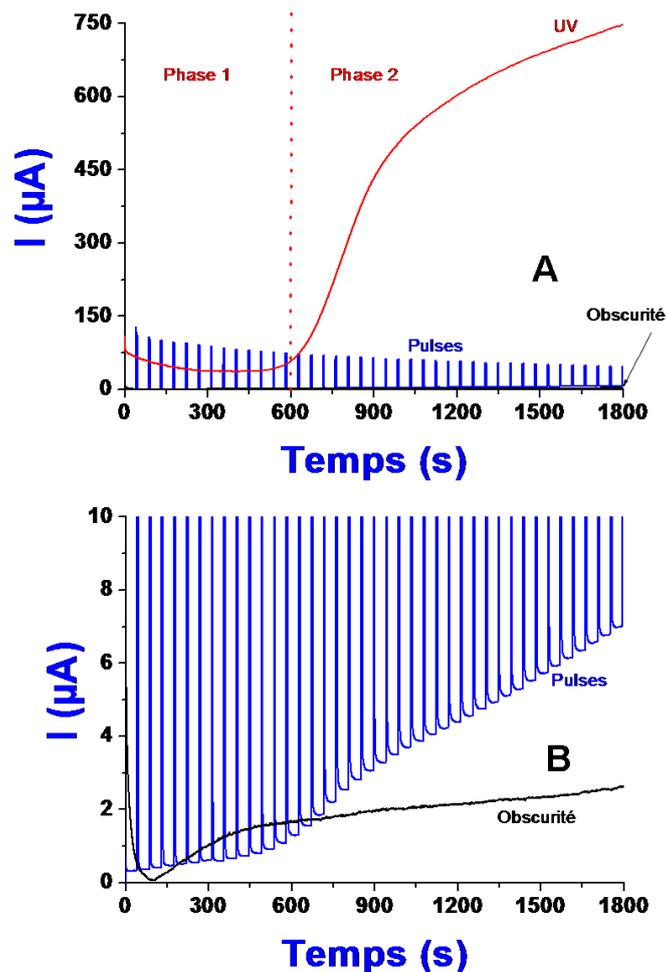


Figure 5.1 : (A) Chronoampérommes enregistrés durant l'électropolymérisation du Py sur TiO_2 NT à 0,8 V/ECS dans un électrolyte aqueux contenant SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et sous différentes conditions : à l'obscurité (courbe noire), sous UV (courbe rouge) et sous pulses de lumière UV (courbe bleue). (B) Agrandissement de la Figure 5.1-A.

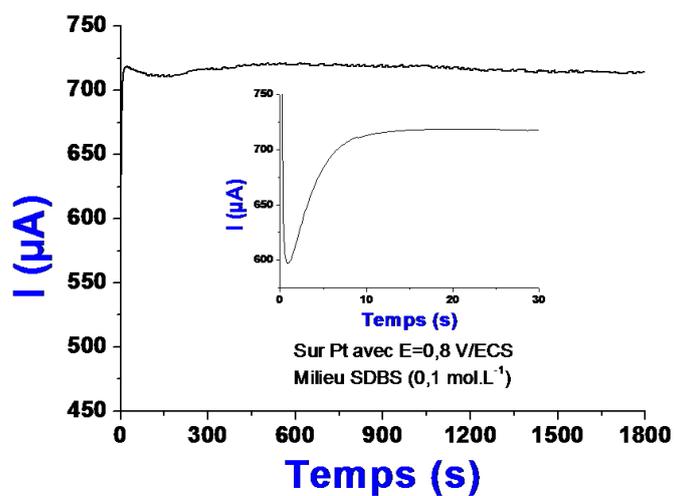


Figure 5.2: Chronoampérommes enregistrés durant l'électropolymérisation du Py sur platine à 0,8 V/ECS dans un électrolyte aqueux contenant SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Dépôt par méthode potentiostatique sous UV

Afin d'améliorer la vitesse d'électropolymérisation, la même expérience que précédemment a été effectuée sous lumière UV. En effet, dans ces dernières conditions, les trous photogénérés ont la possibilité d'oxyder les monomères de pyrrole en cations radicalaires capables d'initier l'électropolymérisation. C'est donc la contribution de la photo-électropolymérisation qui permet d'aboutir à une vitesse globale de dépôt plus importante^{61, 131}. Contrairement au chronoampérogramme obtenu à l'obscurité, celui obtenu sous UV montre une baisse de courant sur près de 600 s (phase I) (Figure 5.1-A). Cette diminution en intensité résulte de la baisse du photocourant généré par le substrat de TiO₂ NT. Comme il a déjà été décrit dans le chapitre III, le photocourant qui est proportionnel à la surface du semiconducteur exposée à la source lumineuse, diminue au fur et à mesure que le PPy se dépose à la surface des nanotubes de TiO₂, agissant comme un écran optique contre la photogénération d'excitons.

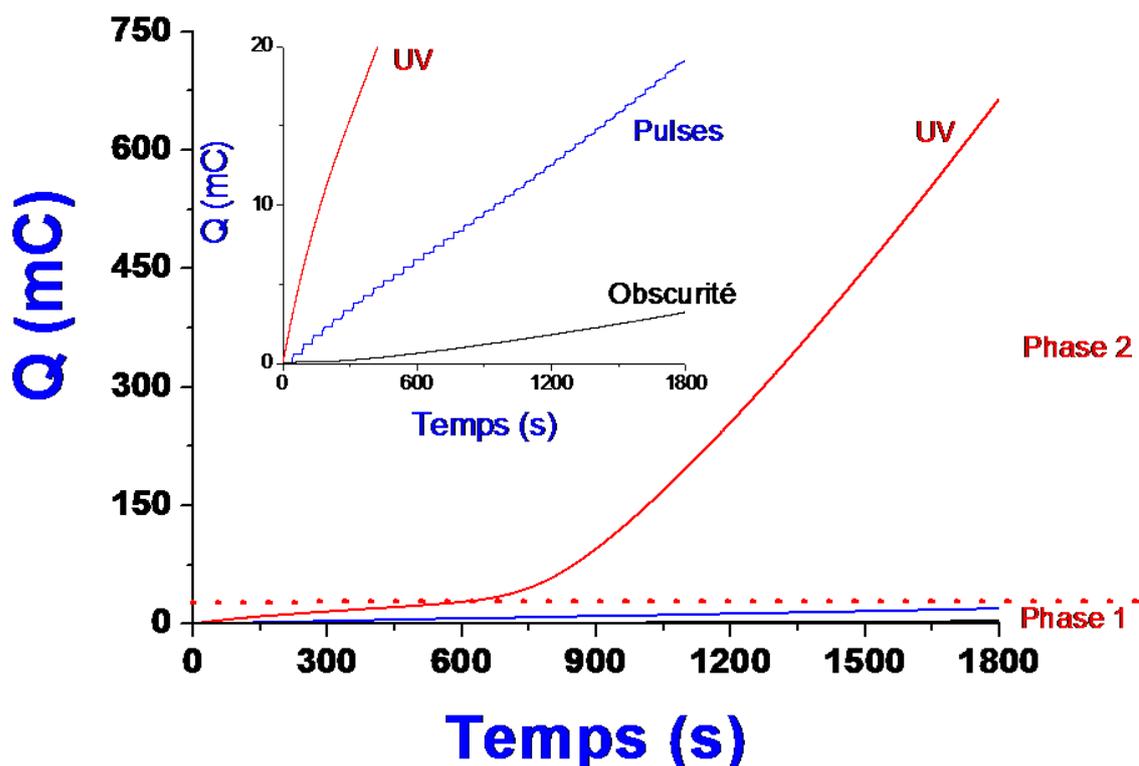


Figure 5.3: Courbes chronocoulométriques enregistrées durant l'électropolymérisation du Py (0,1 mol.L⁻¹) sur TiO₂ NT à 0,8 V/ECS dans un électrolyte aqueux contenant SDBS (0,1 mol.L⁻¹) et sous différentes conditions : à l'obscurité (courbe noire), sous UV (courbe rouge) et sous pulses de lumière UV (courbe bleue). La ligne pointillée rouge marque la limite entre le courant de photoélectropolymérisation et celui d'électropolymérisation sur la courbe rouge. Inséré : Agrandissement de la Figure 5.3.

Après 600 s, le courant augmente rapidement pour atteindre un plateau. Cette augmentation intervient quand la contribution du photocourant au courant global commence à être négligeable (phase II). Lorsqu'une quantité suffisante de PPy a été photo-électrodéposée, la polymérisation électrochimique prend seule le contrôle de l'expansion du film de polypyrrole.

De plus, quand la surface de TiO_2 est totalement recouverte par le polymère, une augmentation de pente peut être observée après 800 s sur la courbe chronocoulométrique correspondante (Figure 5.3-c, courbe rouge), ce qui correspond à une augmentation de la vitesse d'électropolymérisation. Ceci est en accord avec le fait qu'il ne subsiste plus de compétition entre la photo-électro-oxydation du monomère et celle de l'eau, étant donné que cette dernière n'a lieu qu'à la surface de l'oxyde. Une fois la surface du semiconducteur recouverte de polymère, l'augmentation de la vitesse de polymérisation montre une fois de plus le caractère conducteur de la structure hybride.

La charge globale consommée durant le dépôt par méthode photopotentiostatique a été suivie et est présentée sur la Figure 5.3 (courbe rouge). Elle atteint une valeur de ~ 665 mC, soit 200 fois celle consommée durant la synthèse à l'obscurité (courbe noire).

Dépôt par pulses de lumière

Comme il a déjà été soulevé, augmenter la vitesse de dépôt, notamment par l'emploi d'une source UV durant la synthèse ne garantit pas forcément un recouvrement homogène des parois au fond des tubes. Afin d'y arriver, il est nécessaire de s'assurer que la concentration en monomères au fond et le long des tubes reste constante pendant toute la durée de la synthèse. Pour ce faire, durant l'électropolymérisation à 0,8 V/ECS, des pulses de lumière UV de 5 secondes ont été utilisés, plutôt qu'une illumination constante. Après quelques essais préliminaires, le protocole suivant a été adopté :

Entre chaque pulse, la lumière est coupée pendant 40 secondes (toujours en maintenant le potentiel appliqué à 0,8 V/ECS) afin de ralentir le mécanisme de dépôt. Cette étape permet entre autres d'approvisionner le fond des tubes en monomères par diffusion. Cette procédure a été répétée 40 fois afin d'obtenir une quantité de polymère pouvant être mise en évidence par voltampérométrie cyclique.

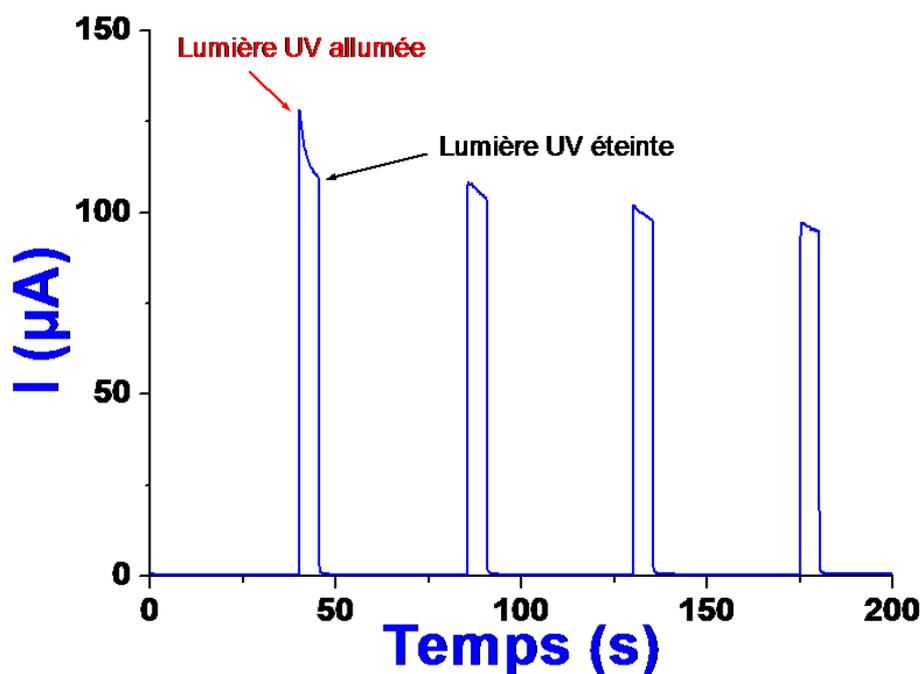


Figure 5.4: Chronoampéromètre enregistré durant l'électropolymérisation du Py sur TiO₂ NT à 0,8 V/ECS dans un électrolyte aqueux contenant SDBS (0,1 mol.L⁻¹) : Effet des pulses de lumière sur la réponse du courant.

La courbe bleue de la Figure 5.1 représente le chronoampéromètre complet obtenu durant toute la durée de la synthèse par pulses de lumière, tandis que sur la Figure 5.4, seuls les 4 premiers pulses de lumière sont représentés. Comme attendu d'après les résultats du chapitre III, durant les 40 secondes à l'obscurité, un courant très faible (~500 nA) est observé. L'oxydation du pyrrole, et donc l'électropolymérisation, se produisent très lentement. Lorsque la source UV est mise en route, on observe une augmentation brusque du courant. Ce saut d'intensité est principalement dû au photocourant du substrat de TiO₂ NT. On peut également remarquer que durant les 5 secondes du premier pulse de lumière, l'intensité du courant diminue légèrement de 128 µA à 109 µA. Cette baisse peut être liée à : i) la recombinaison, à la surface du semiconducteur, d'excitons photogénérés. Une fois éclairée, la couche de nanotubes de TiO₂ nécessite une courte période pour se stabiliser. En conséquence, le photocourant diminue pour atteindre une valeur constante. ii) L'écrantage (*optical shielding*) de la surface du substrat par le polypyrrole qui est déposé durant le pulse et qui absorbe une partie des photons. iii) La baisse de la concentration dans la double couche d'Helmholtz.

Lorsque la source lumineuse est éteinte, l'intensité du courant chute brutalement pour atteindre des valeurs inférieures au microampère. Le pulse consécutif génère un courant de 108 μA , une valeur proche de celle obtenue à la fin du pulse précédent. Cela confirme que la quantité de PPy éventuellement déposée à l'obscurité est négligeable. On peut ici distinguer deux phases:

- i) La première, sous UV, met en jeu à la fois la photoélectropolymérisation et la polymérisation électrochimique des monomères de pyrrole.
- ii) La seconde, à l'obscurité, correspond à l'électropolymérisation ayant lieu à la surface des germes de PPy déposés sous UV.

On peut également voir sur la Figure 5.1-B (courbe bleue) que la ligne de base de la courbe, i.e. le courant obtenu à l'obscurité augmente au fil du temps. De plus, la contribution du photocourant est de moins en moins prononcée, tel qu'il peut être déduit de la baisse en intensité des courants provoqués par les pulses de lumière (Figure 5.1-A, courbe bleue). Ces deux observations confirment bien que du PPy se dépose à la surface du substrat. Néanmoins, la ligne de base n'atteint que 7 μA au bout de 1800 s. Si on considère désormais la courbe chronocoulométrique correspondante (Figure 5.3, courbe bleue), il apparaît que le procédé est toujours de nature photoélectrochimique (phase I) au bout de 40 pulses (1800 s).

Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Les différentes jonctions ainsi obtenues ont été transférées après synthèse dans une solution de SDBS dépourvue de monomère pour y être caractérisées par voltampérométrie cyclique.

Dans le cas du dépôt réalisé à l'obscurité sous potentiel continu, le voltampérogramme obtenu après transfert dans une solution aqueuse de SDBS (Figure 5.5, inséré, courbe noire) ne permet pas d'identifier les pics d'oxydoréduction du PPy (dopage/dédopage), ce qui confirme qu'une très faible quantité de polymère a été déposée. Dans le cas de la jonction obtenue sous UV et sous potentiel continu, on voit très clairement la présence de pics à 0,05 V et -0,90 V/ECS sur le voltampérogramme (courbe rouge) qui sont attribués respectivement à l'oxydation et à la réduction du PPy. Une fois de plus, l'effet photo-induit de la lumière UV sur la polymérisation électrochimique a été mis en avant.

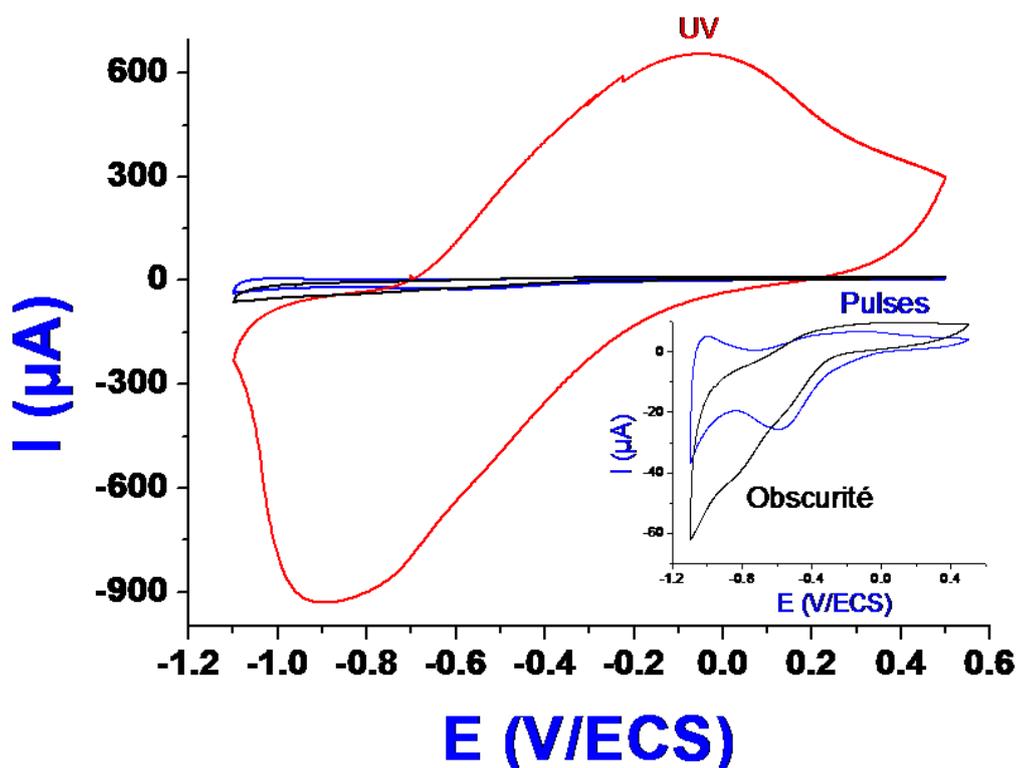


Figure 5.5 : Caractérisation à l'obscurité par voltampérométrie cyclique à 10 mV/S dans un électrolyte aqueux contenant SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) des jonctions TiO_2 NT/PPy(DBS) correspondant aux dépôts électrochimiques de PPy sous différentes conditions: à l'obscurité (courbe bleue), sous UV (courbe rouge) et sous pulses de lumière UV (courbe bleue). Inséré : Agrandissement centré sur les voltampérogrammes des jonctions obtenues à l'obscurité (courbe noire) et sous pulses de lumière UV (courbe bleue).

Dans le cas du dépôt obtenu en mode potentiostatique sous lumière pulsée, le voltampérogramme de la Figure 5.5 confirme que la quantité de PPy déposée est très faible. Toutefois, comparé à celui de la jonction obtenue en mode potentiostatique continu à l'obscurité (courbe noire), le voltampérogramme présente des pics d'oxydation/réduction respectivement à $-0,1 \text{ V}$ et $-0,6 \text{ V/ECS}$, correspondant au mécanisme de dopage/dédopage du PPy (Figure 5.5, inséré, courbe bleue).

Influence du nombre de pulses

Différentes jonctions ont été synthétisées en faisant varier le nombre de pulses (allant de 1 à 40). Les structures hybrides ainsi obtenues ont été transférées dans une nouvelle solution pour être caractérisées par voltampérométrie cyclique à l'obscurité puis sous UV. Comme dans le

Chapitre III, le pourcentage de la surface des nanotubes non couverte, S%, est approché à l'aide de l'équation suivante :

$$S\% = \frac{I_a^{uv} - I_a^{obs}}{I_a^{uv}(TiO_2)} * 100$$

Équation 5.1 : Equation donnant le pourcentage de la surface des nanotubes non couvertes

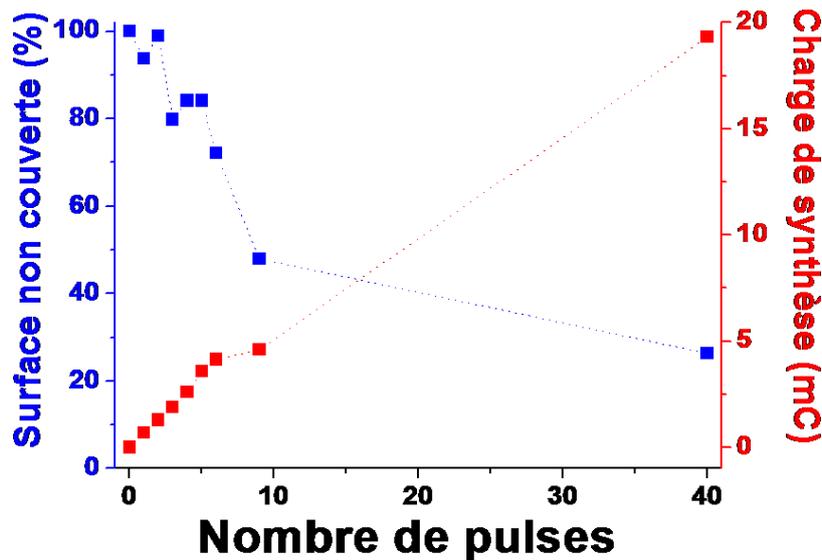


Figure 5.6: Influence du nombre de pulses sur la surface non recouverte

Les résultats obtenus sont rapportés sur la Figure 5.6 et montrent bien qu'au fil de l'application des pulses, au fur et à mesure qu'augmente la charge de synthèse, le PPy recouvre de plus en plus la surface des nanotubes de TiO₂. On constate aussi que le pourcentage de surface non recouverte tend vers 27%, une valeur proche des 25% obtenus lors des dépôts par voltampérométrie cyclique sous UV dans le Chapitre III. Il apparaît donc qu'à partir d'une quantité donnée de PPy déposé, la croissance du film consiste en son épaissement sans qu'il n'y ait d'avantage de surface de TiO₂ recouverte. Cela confirme ainsi que la jonction TiO₂/PPy garantit un meilleur transfert électronique que le substrat de TiO₂ nu.

Analyses MEB des jonctions

La structure obtenue à l'obscurité possède une morphologie identique à celle d'une couche de nanotubes avant électropolymérisation et n'est donc pas présentée dans cette section.

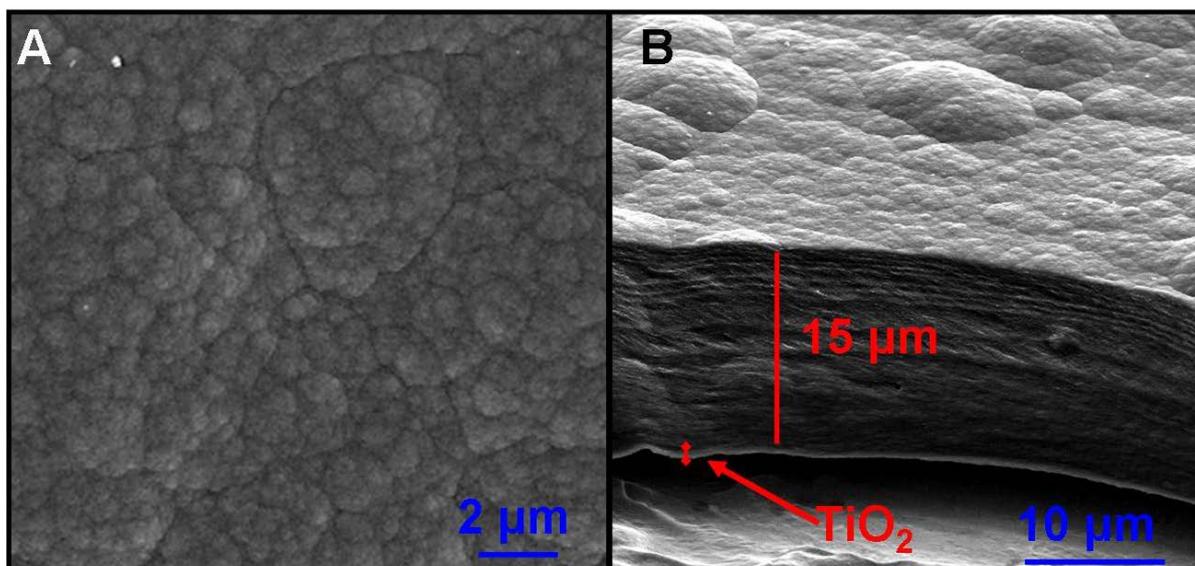


Figure 5.7: Images MEB d'une jonction TiO_2 NT/PPy(DBS) obtenue par chronoampérométrie à $E=0,8$ V/ECS pendant 1800 s et sous lumière UV constante: (A) vue de dessus et (B) coupe transversale.

Comparons maintenant la morphologie des autres jonctions hybrides. La Figure 5.7-A, qui est une vue de dessus de la structure synthétisée sous lumière UV constante, laisse percevoir une morphologie de type chou-fleur qui est caractéristique des couches épaisses de polypyrrole. La vue transversale de la Figure 5.7-B permet d'estimer l'épaisseur du dépôt de PPy à $15 \mu\text{m}$ et montre la structure nanotubulaire de TiO_2 sous jacente.

Il semble donc que la vitesse de dépôt de PPy sous lumière continue soit trop élevée pour permettre un recouvrement des parois à l'intérieur des tubes. En effet, la vitesse rapide de dépôt de PPy à la bouche des tubes entraîne probablement une obturation rapide des tubes.

En ce qui concerne la jonction obtenue par pulses de lumière, la Figure 5.8 rassemble plusieurs clichés pris à différents stades de la synthèse. Ce n'est qu'à partir de 6 pulses que les images MEB permettent de constater un élargissement des parois des tubes, suggérant ainsi que l'électropolymérisation se produit bien dans l'espace entre ou dans les tubes. Au bout de 40 pulses, on remarque aussi que la forme des tubes reste discernable. Cela montre bien que le polypyrrole a tendance à épouser la forme du réseau de nanotubes, répondant ainsi à un des objectifs de ce travail et de ce chapitre.

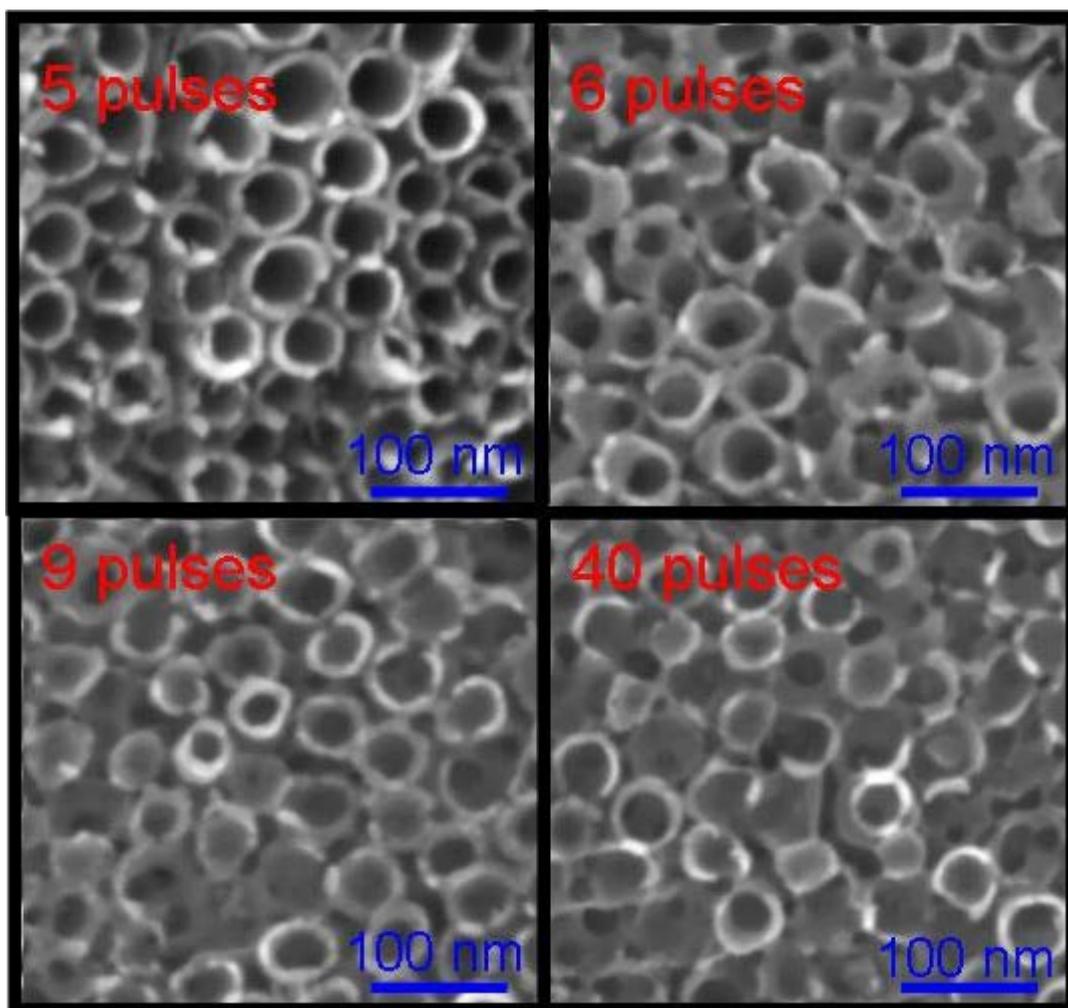


Figure 5.8 : Images MEB de jonctions TiO₂ NT/PPy(DBS) obtenues par chronoampérométrie à E=0,8 V/ECS pendant 1800 s et sous pulses de lumière UV : Impact du nombre de pulses sur la morphologie.

Vieillessement de la jonction TiO₂ NT/PPy(DBS) obtenue en mode potentiostatique à 0,8 V/ECS, sous éclairage permanent.

Le vieillissement de la jonction TiO₂-PPy synthétisée en milieu SDBS a été suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces mesures ont été réalisées, à différents potentiels, après la synthèse des structures et tous les jours pendant deux semaines, en maintenant l'échantillon immergé dans un électrolyte aqueux contenant SDBS et l'absence de pyrrole. La Figure 5.9 présente les résultats obtenus à -0,3 V/ECS. Cette valeur conduit à la valeur maximale de la longueur de diffusion des ions Na⁺ dans le film polymérique tel qu'on a pu le déterminer dans le chapitre précédent par SIE.

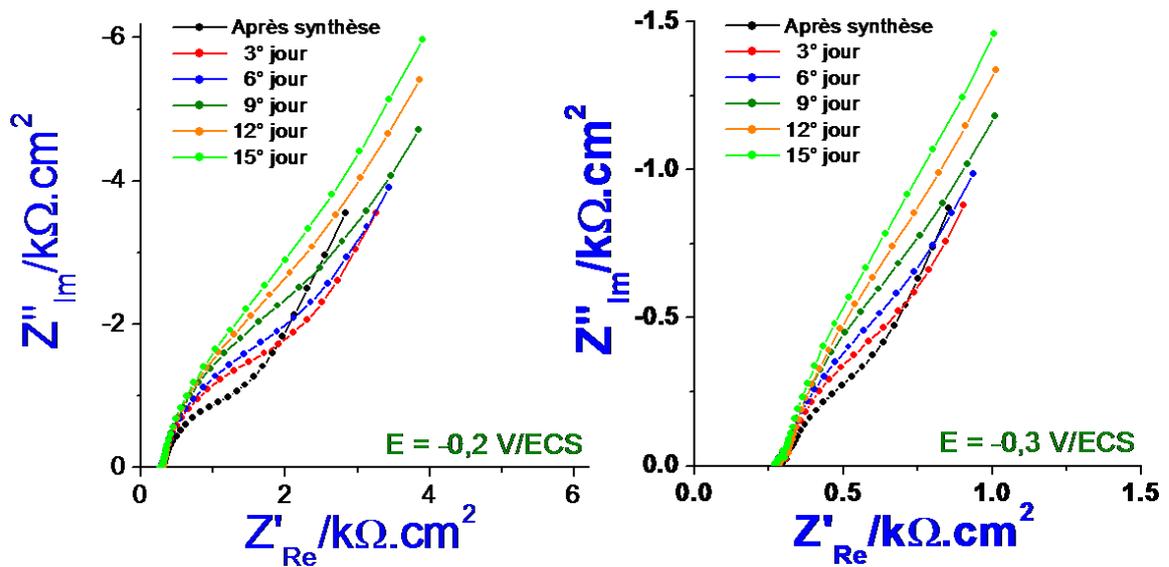


Figure 5.9 : Vieillissement de la jonction TiO_2 NT/PPy(DBS) obtenue en mode potentiostatique sous éclairage permanent. Suivi par SIE. (Fréquences : 65,5 kHz - 0,16 Hz)

Comme cela a été décrit dans le chapitre IV, juste après la synthèse, la réponse se compose d'un demi cercle à hautes fréquences (HF) et d'une droite liée à la diffusion dans le film polymérique à basses fréquences (BF). En première approximation, le diamètre de la boucle HF est déterminé par la résistance R_{sc} du semiconducteur. Au fil des jours, la séparation entre les deux composantes HF et BF se fait de plus en plus difficilement et le comportement de la jonction devient de plus en plus capacitif. La réponse au 15^{ème} jour se rapproche de celle obtenue sur le substrat avant électropolymérisation (voir Figure 4.2 (disques bleus), chapitre IV). On suppose par conséquent que le film polymérique se détache progressivement des nanotubes de TiO_2 , permettant ainsi un contact direct entre l'électrolyte et le semiconducteur.

V-2 Comparaison des différentes méthodes en milieu LiClO_4

Synthèse en mode potentiostatique et caractérisation des jonctions TiO_2 NT/PPy(ClO_4)

Synthèse

Les mêmes variantes dans la méthode de synthèse ont été appliquées pour le milieu LiClO_4 , à savoir mode potentiostatique continu, à l'obscurité, sous éclairage UV continu ou sous éclairage pulsé.

Nous avons vu au Chapitre III, dans des conditions de dépôt potentiodynamique, qu'en milieu perchlorate de lithium, le mécanisme d'électropolymérisation du Py était globalement le

même que dans un électrolyte contenant le SDBS, mais avec une vitesse de dépôt plus grande. Le même constat peut se faire pour les dépôts en mode potentiostatique. En effet, la synthèse à l'obscurité permet d'atteindre ici 116 μA après 1800 s (Figure 5.10-A, courbe noire). Ceci confirme que, contrairement à ce que l'on observe en milieu SDBS, dans un électrolyte contenant LiClO_4 , il est possible de déposer de façon significative du PPy sur TiO_2 NT à l'obscurité en imposant un potentiel de 0,8 V/ECS.

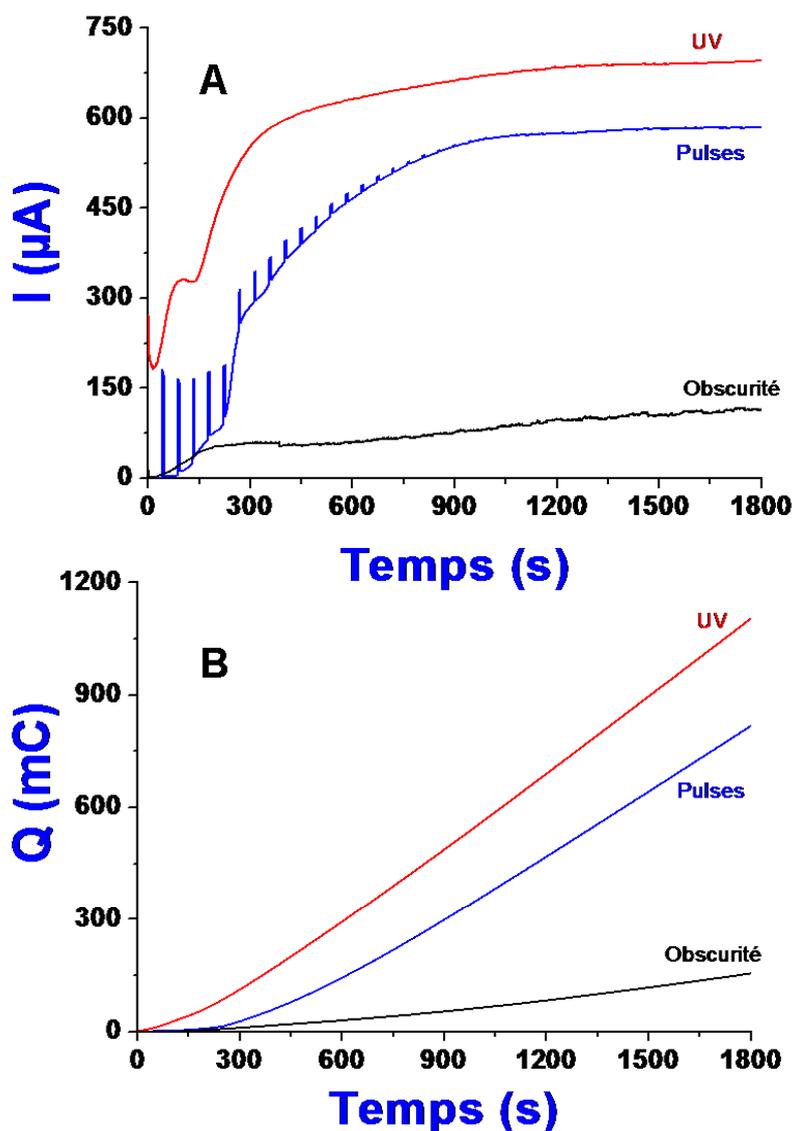


Figure 5.10 : (A) Chronoampérogrammes enregistrés durant l'électropolymérisation du Py sur TiO_2 NT à 0,8 V/ECS dans un électrolyte aqueux contenant $\text{LiClO}_4(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ et sous différentes conditions : à l'obscurité (courbe noire), sous UV (courbe rouge) et sous pulses de lumière UV (courbe bleue). (B) Courbes chronocoulométriques enregistrées durant les électropolymérisations correspondantes.

Toujours sur la même figure, lors de la synthèse en mode potentiostatique sous UV, le courant baisse en début de synthèse mais augmente rapidement pour atteindre un plateau d'une intensité égale à $\sim 695 \mu\text{A}$. En ce qui concerne les charges de synthèse, les courbes de chronocoulométrie enregistrées durant l'électropolymérisation (Figure 5.10-B) montrent que les charges mises en jeu sous UV sont 7 fois plus élevées qu'à l'obscurité, i.e. 1105 mC vs. 157 mC.

Comme précédemment en milieu SDBS, le pyrrole a également été électropolymérisé par pulses de lumière UV dans un électrolyte aqueux contenant LiClO_4 . Dans le cas présent, la ligne de base du courant à l'obscurité augmente de façon plus importante (Figure 5.10-A, courbe bleue) qu'en présence de SDBS (Figure 5.1), du fait de la poursuite de l'électropolymérisation pendant les phases de coupure de la lumière. Par ailleurs, on remarque que le photocourant décroît rapidement, ce qui est en accord avec la croissance de PPy à la surface de l'oxyde de titane. Aucun effet du courant n'est observé au-delà de 900 s du fait de l'absorption de la lumière par la couche de PPy électrodéposée. A ce stade, en considérant un coefficient d'absorption du PPy de l'ordre de 2.10^5 cm^{-1} ⁽¹²⁴⁾, on peut considérer qu'une épaisseur minimale de 50 nm a été déposée à la surface des tubes. Le courant finit par atteindre un palier d'une valeur de $585 \mu\text{A}$, indiquant que la vitesse de dépôt tend à être constante.

Caractérisation

Les structures obtenues lors de ces trois procédures de synthèse ont été transférées dans une solution de caractérisation et les résultats de voltampérométrie cyclique sont regroupés sur la Figure 5.11. Comme attendu, la jonction obtenue sous UV produit des courants anodique et cathodique plus élevés que ceux de la jonction obtenue à l'obscurité¹³¹. Par contre, on constate que la jonction obtenue par pulses de lumière génère des courants 100 fois plus élevés que ceux des deux autres jonctions. Ce résultat est inattendu si on compare les valeurs des charges consommées durant les synthèses respectives (Figure 5.10-B). Il est à noter qu'aucun pic d'oxydation n'est correctement défini. Il apparaît donc que les films déposés sont d'une épaisseur telle que les potentiels d'oxydations des chaînes du PPy soient distribués sur une très large fenêtre.

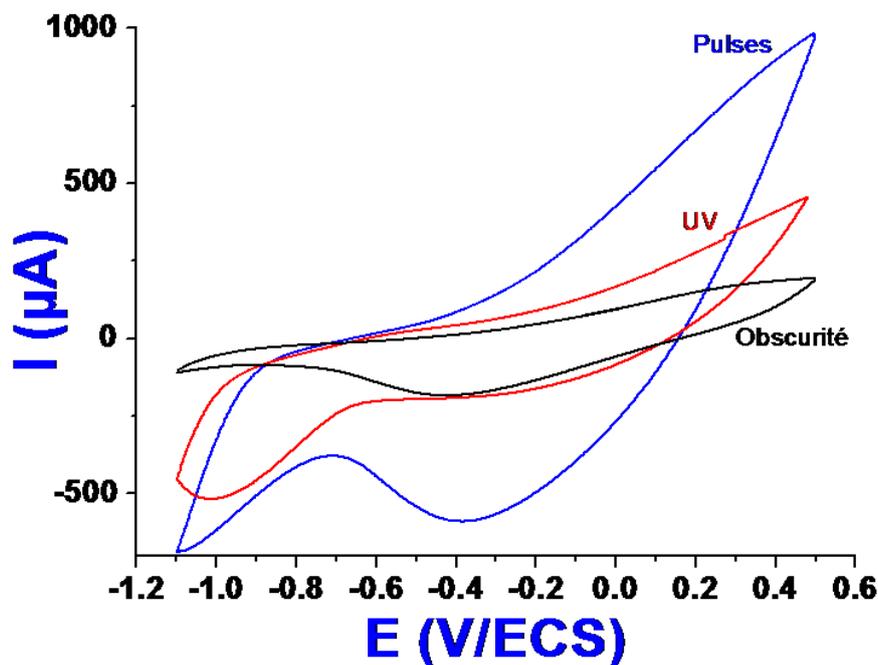


Figure 5.11 : Caractérisation par voltampérométrie cyclique des jonctions TiO_2 NT/PPy(ClO_4) réalisées dans un électrolyte aqueux contenant LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 10 mV/S à l'obscurité correspondant aux dépôts électrochimiques de PPy sous différentes conditions: à l'obscurité (courbe noire), sous UV (courbe rouge) et sous pulses de lumière UV (courbe bleue).

Calcul des rendements de synthèse

Afin de pouvoir comparer ces trois méthodes de synthèse de façon quantitative, les rendements d'électropolymérisation ont été calculés pour chaque procédure à partir des courbes chronocoulométriques enregistrées durant la synthèse (Figure 5.10-B) et des voltampérogrammes obtenus durant la caractérisation (Figure 5.11). Le rendement (Rdt) d'électropolymérisation obtenu par CV est donné par l'équation suivante :

$$Rdt(\%) = \frac{Q_{cv} / \gamma}{Q_{synth} / (2 + \gamma)} \times 100$$

Équation 5.2: Rendement d'électropolymérisation par voltampérométrie cyclique

Où Q_{cv} est la charge moyenne obtenue par voltampérométrie cyclique ($(Q_{ox} + |Q_{red}|)/2$) et Q_{synth} est la charge de synthèse. Dans ce calcul, on considère que l'oxydation du PPy met en jeu γ e⁻ par monomère (taux de dopage) et que 2 électrons par monomère sont nécessaires pour l'électropolymérisation¹⁰⁶.

Méthode de synthèse en mode potentiostatique à 0,8 V/ECS	Q_{CV} (mC)	Q_{synth} (mC)	Rdt (%) Avec $\gamma = 0,33$	Rdt (%) Avec $\gamma = 0,25$
à l'obscurité	14,2	157	63	81
sous éclairage continu	32,0	1105	20	26
Sous pulses de lumière	63,4	819	55	70

Tableau 5.1: Rendement des réactions d'électropolymérisation de Py dans un électrolyte aqueux contenant $LiClO_4$ (0,1 mol.L⁻¹). La durée des synthèses est de 1800 s.

Il peut être vu dans le tableau 5.1 que la méthode de synthèse en mode potentiostatique employant des pulses de lumière est plus efficace que celle sous éclairage continu, en milieu $LiClO_4$ (55 % vs. 20% pour $\gamma=0,33$ ou 70 % vs. 26%, pour $\gamma=0,25$, respectivement). En fait, lorsqu'on applique un potentiel de 0,8 V/ECS sous éclairage UV, les oxydations de l'eau et du monomère de pyrrole ont lieu simultanément, ce qui limite le rendement d'électropolymérisation. Cette compétition n'a pas lieu durant la synthèse à l'obscurité, ce qui explique que cette dernière procédure ait un meilleur rendement (63% pour $\gamma=0,33$ ou 81% pour $\gamma=0,25$). Dans les trois cas, les rendements n'atteignent pas 100 % pour diverses raisons telles que : l'isolation électronique de certaines chaînes polymériques dans le polymère, la suroxydation locale, le *crosslinking* α - β ou encore la dissolution d'oligomères durant la synthèse¹³⁷.

Afin d'évaluer l'intérêt des pulses de lumière, un simple calcul a été effectué de la façon suivante : dans un premier temps, on suppose une vitesse de dépôt globalement constante lors des synthèses en mode potentiostatique, à l'obscurité comme sous UV. On estime que durant la synthèse par pulses, l'électrode a été exposée aux UV pendant 40 fois 5 s, soit 200 s. Le reste du temps, soit pendant 1600 s, l'électrode a été maintenue à l'obscurité. En partant donc de la première hypothèse et en tenant compte des charges de synthèses consommées (Figure 5.10-B), on peut considérer que la synthèse sous pulses de lumière aurait dû consommer 122,8 mC plus 139,6 mC, soit 262,4 mC. Par contre, le Tableau 5.1 indique une valeur expérimentale de 821 mC pour toute la durée de l'électropolymérisation. L'alternance de phases de dépôt rapides et d'autres plus lentes permet donc un meilleur approvisionnement en monomères par diffusion, et donc l'électrodépôt d'une plus grande quantité de polymère.

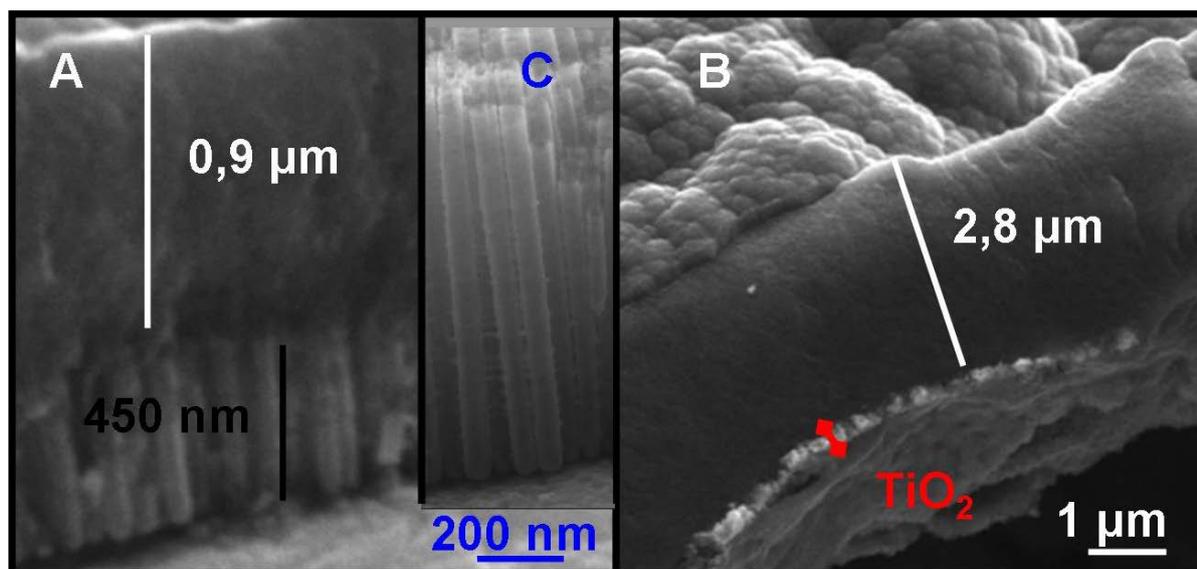


Figure 5.12 : Images MEB de jonctions TiO₂ NT/PPy(ClO₄) obtenues par chronoampérométrie à 0,8 V/ECS : (A) sous UV et (B) sous pulses de lumière UV. (C) Images d'une couche de TiO₂ NT avant électropolymérisation.

La morphologie des jonctions obtenues (Figure 5.12-A, B) a été comparée à celle d'une couche de nanotubes de TiO₂ avant électropolymérisation (Figure 5.12-C). Dans le cas des jonctions hybrides obtenues en mode potentiostatique sous éclairage continu, seule une épaisseur de 450 nm de nanotubes de TiO₂ est encore visible sur les images transversales (Figure 5.12-A). Sachant que dans nos conditions d'anodisation les tubes ont une longueur moyenne de 960 nm, on peut supposer que le dépôt de polypyrrole se fait au sein du réseau de nanotubes sur une hauteur d'environ 500 nm.

La procédure potentiostatique durant la même durée mais sous lumière pulsée permet d'obtenir des épaisseurs totales de PPy de 2,8 μm (Figure 5.12-B), valeur nettement plus élevée que sous éclairage continu, confirmant les résultats des caractérisations électrochimiques (Figure 5.11). A ce stade de l'expérience il est difficile de dire par simple observation MEB dans quel cas le réseau de TiO₂ NT est le mieux interpénétré par le polymère

Vieillessement de la jonction TiO_2 NT/PPy(ClO_4) obtenue en mode potentiostatique à 0,8 V/ECS sous éclairage continu.

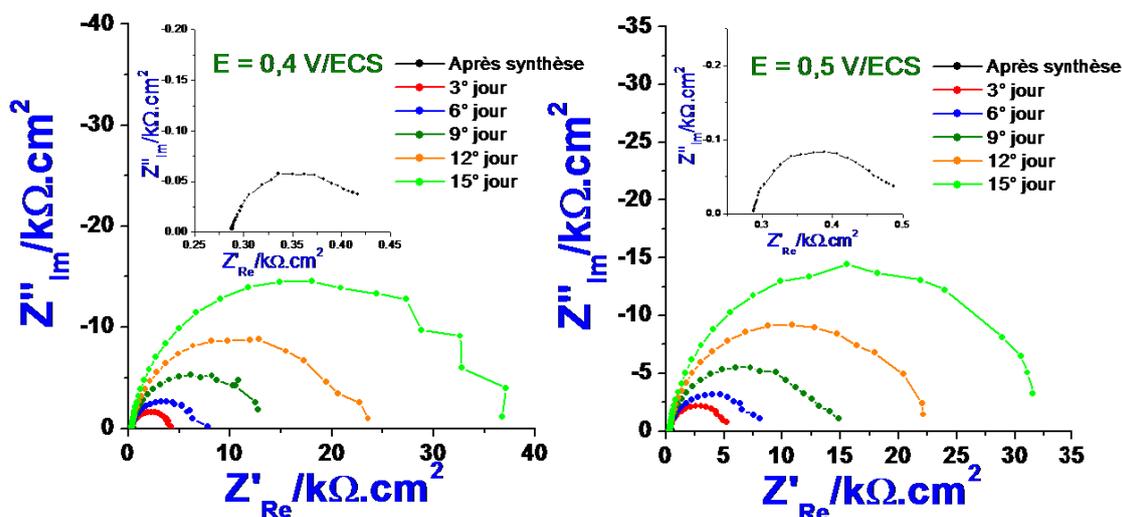


Figure 5.13: Vieillessement de la jonction TiO_2 NT/PPy(ClO_4) suivi par SIE. (Fréquences : 65,5 kHz - 0,16 Hz)

Le comportement de la jonction TiO_2 -PPy a également été suivi en milieu LiClO_4 pendant 2 semaines en suivant le même protocole que dans le milieu SDBS. Les potentiels choisis dans cette section permettent d'accéder à la valeur maximale de la longueur de diffusion des ions ClO_4^- dans le film polymérique (Chapitre IV). Les résultats sont donnés en représentation de Nyquist (Figure 5.13). En admettant que la somme des résistances en série dans la jonction évolue comme le diamètre du demi cercle obtenu, le premier constat à faire est sa nette augmentation au fil des jours, qui traduit une perte de conductivité de la structure. Les résultats sont portés sur les graphes de la Figure 5.14. Ils montrent que la valeur de la résistance de la structure augmente de façon exponentielle et se retrouve multipliée par 225 au bout de 15 jours, lorsqu'on applique un potentiel de 0,4 V/ECS. Cela est probablement dû à une diminution progressive du contact entre le film polymérique et le réseau nanotubulaire. Contrairement à ce que l'on observe pour la jonction obtenue en présence de SDBS, dans le cas présent, la réponse du film polymérique prévaut sur celle du substrat semiconducteur. Cette différence de comportement émane peut-être du fait qu'en milieu perchlorate de lithium, la quantité de PPy déposée est plus importante que dans l'électrolyte micellaire.

Il a été souligné au chapitre IV que la réponse en capacité HF est dominée par celle de la zone de charge d'espace du semiconducteur. Sans refaire toute la modélisation présentée au

Chapitre IV, nous avons extrait cette capacité de manière approchée par la relation $RC=1/2\pi f$, avec f la fréquence correspondante au sommet de la boucle. Les résultats reportés sur les graphes de la Figure 5.14 montrent que la capacité, chute brusquement 24 heures après la synthèse puis continue de baisser de façon plutôt linéaire jusqu'à $\sim 5 \mu\text{F}$ au bout de 15 jours. Cette valeur est caractéristique des capacités de zone de charge d'espace déterminées sur le substrat nu dans ce domaine de potentiel (Chapitre II, Figure 2.11-a).

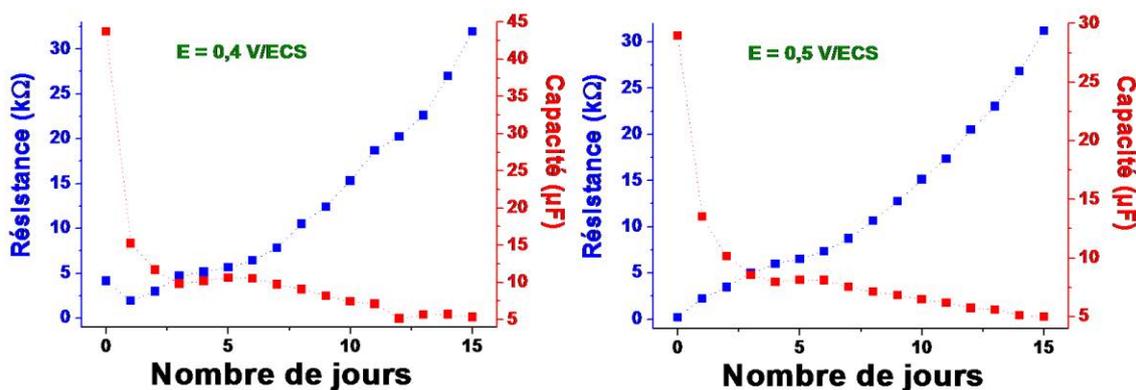


Figure 5.14: Evolution de la résistance et de la capacité globales de la jonction pendant 2 semaines.

V-3 Synthèse par pulses de potentiel

Toujours dans le but de contrôler la vitesse de dépôt du polypyrrole ainsi que sa localisation au sein du réseau nanotubulaire, une procédure mettant en jeu des pulses électriques a été mise en place. L'électropolymérisation a donc été réalisée en alternant des pulses de potentiels anodiques (0,8 V/ECS) et cathodiques (-0,2 V/ECS) de courte durée (0,5 s) dans les deux électrolytes support, i.e. SDBS et LiClO_4 .

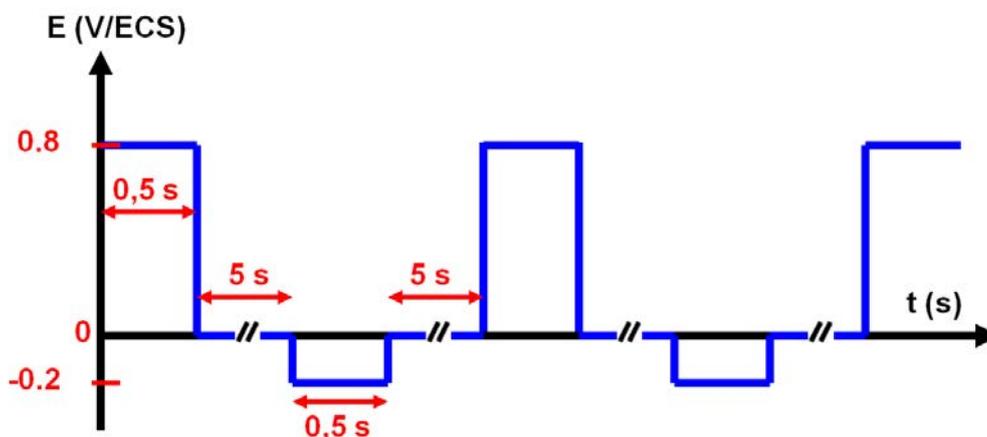


Schéma 1 : Procédure d'électropolymérisation par pulses de potentiel

Contrairement au travail de Kowalski *et al.*¹¹² dans lequel ils utilisent des pulses de courant, l'emploi de pulses de potentiel permet d'éviter toute suroxydation du film polymérique. Des temps de repos de 5 s après chaque pulse (anodique ou cathodique) permettent de maintenir la concentration en monomères constante le long des tubes par diffusion (Schéma 1).

En milieu SDBS

A l'obscurité

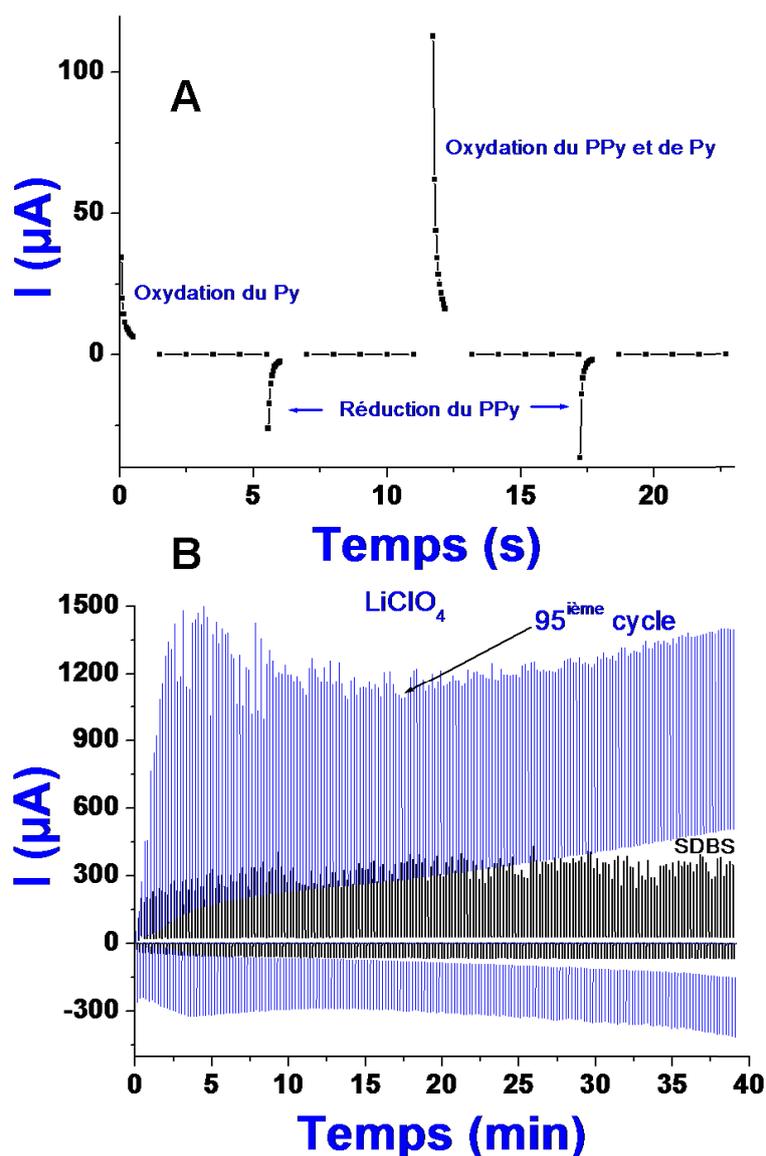


Figure 5.15 : (A) Chronoampéromètre enregistré durant l'électropolymérisation du Py sur TiO_2 NT à l'obscurité dans un électrolyte aqueux contenant SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) : Effet des pulses de potentiel ($0,8 \text{ V/ECS}$) sur la réponse du courant. (B) Chronoampéromètres enregistrés durant l'électropolymérisation du Py sur TiO_2 NT à l'obscurité, avec des pulses de $0,8 \text{ V/ECS}$ dans un électrolyte aqueux contenant SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ou LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Lorsque l'électropolymérisation est réalisée en milieu micellaire, le premier pulse de potentiel engendre un courant de 35 μA (Figure 5.15-A). La baisse en concentration des monomères dans la couche de diffusion conduit à une décroissance du courant jusqu'à 6,3 μA . L'application d'un pulse cathodique suivant le pulse anodique permet la décharge de produits secondaires de l'interface polymère/électrolyte afin d'obtenir un dépôt homogène¹¹². Dans le cas présent, le pulse cathodique suivant le 1^{er} pulse anodique engendre un courant de -26 μA . Ce pulse cathodique permet également de suivre la croissance du film polymérique étant donné qu'à ce potentiel la réduction du PPy dopé au DBS⁻ est appréciable (voir Figure 3.4 chapitre III). Le pulse anodique suivant engendre un courant de 113 μA , valeur supérieure à celle obtenue lors du premier pulse.

Ce courant est dû à la fois à l'oxydation du PPy (chaînes de PPy réduites lors du pulse cathodique précédent) et à celle de monomères de pyrrole. Le courant diminue à nouveau durant le pulse de 0,5 s pour atteindre une valeur de 16,6 μA . Cette dernière valeur est à comparer à celle obtenue à la fin du premier pulse (6,3 μA). Cette légère augmentation en intensité peut être due à l'augmentation de la surface poreuse de l'électrode au fur et à mesure que le polymère se dépose. Ce résultat est confirmé par le pulse cathodique suivant qui engendre de même un courant, en valeur absolue, plus intense que le pulse cathodique précédent (-37 μA vs. -26 μA).

L'allure générale du chronoampérogramme enregistré durant toute la synthèse est présentée sur la Figure 5.15-B. Une légère augmentation progressive des courants anodique et cathodique est observée pendant les 5 premières minutes, puis les courants anodique et cathodique n'évoluent plus. La moyenne des intensités de courant anodique est de 315 μA et la ligne de base du courant, correspondant à l'intensité de courant à la fin de chaque pulse, n'atteint que 27 μA après 200 cycles. Ces résultats convergent vers la même conclusion, à savoir qu'il reste très difficile de déposer du PPy en milieu SDBS à l'obscurité à 0,8 V/ECS.

Sous éclairement continu

Pour augmenter la vitesse de dépôt en milieu SDBS des pulses de potentiels de 0,8 V/ECS ont été appliqués pendant la même durée mais sous éclairement continu. Tel qu'on peut le voir sur la Figure 5.16, lors des pulses successifs l'intensité du courant anodique diminue

progressivement aussi bien quand le potentiel appliqué est de 0,8 V/ECS que lorsque ce dernier est de -0,2 V/ECS. Sous UV, le courant généré par des pulses de potentiels anodiques est la somme du photocourant dû à l'activité du TiO₂ et des courants dûs à l'électropolymérisation du pyrrole et à l'électroactivité du polypyrrole déjà formé. La baisse progressive observée résulte donc de la diminution de la surface de TiO₂ exposée au rayonnement UV du fait d'un écrantage continu de la surface de l'oxyde par le polypyrrole.

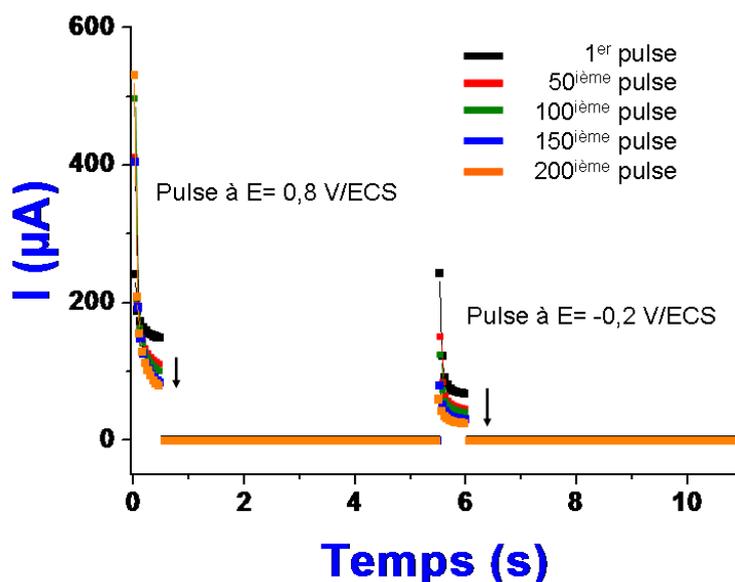


Figure 5.16: Chronoampéromètre enregistré durant l'électropolymérisation du Py sur TiO₂ NT sous UV dans un électrolyte aqueux contenant SDBS (0,1 mol.L⁻¹) : Effet des pulses de potentiel (0,8 V/ECS) sur la réponse du courant

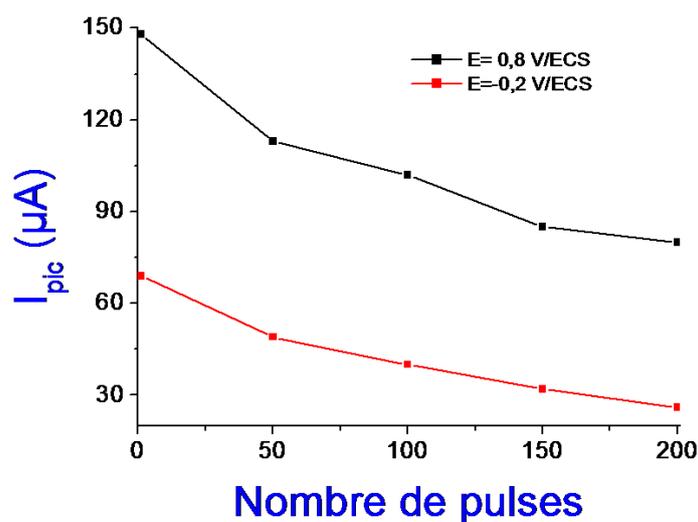


Figure 5.17: Evolution des pics de courant anodique au cours de l'électropolymérisation par pulses de potentiel sous éclairage UV continu

Le courant enregistré à 0,8 V/ECS passe de 148 μA lors du premier pulse à 80 μA lors du 200^{ième} pulse, tandis que celui enregistré à -0,2 V/ECS passe de 69 à 26 μA . Comme il peut également être constaté sur la Figure 5.17, l'intensité de ces deux pics anodiques, et plus particulièrement celui enregistré à 0,8 V/ECS, diminue progressivement. On en conclut donc que durant toute la durée de l'expérience, le photocourant du TiO_2 est la principale contribution aux courants anodiques observés. Pour un nombre de pulses supérieur, une augmentation du courant anodique serait attendue une fois la majeure partie de l'oxyde recouverte par le polymère.

En milieu LiClO_4 à l'obscurité

Dans ce milieu, la méthode pulsée n'a été appliquée qu'à l'obscurité, puisque l'éclairement n'est pas nécessaire pour initier la polymérisation. Des pulses de potentiels identiques à ceux appliqués en milieu SDBS ont été appliqués en milieu LiClO_4 (Figure 5.15-B, courbe bleue) et comme on pouvait s'y attendre les résultats se trouvent être très différents. En effet, le courant anodique induit par les pulses de potentiel augmente au fil des cycles jusqu'à atteindre 1500 μA après 24 cycles. Ce courant anodique décroît ensuite avant d'augmenter à nouveau après 95 cycles. En ce qui concerne le courant enregistré durant les pulses cathodiques, son évolution en valeur absolue suit exactement celle de la partie anodique. On suppose ainsi que la chute du courant observée autour du 95^{ième} cycle est due à la dissolution d'oligomères. Si on regarde maintenant l'allure globale du chronoampérogramme dans sa partie anodique, il est intéressant de voir que la ligne de base (correspondant au courant mesuré après coupure du potentiel) présente la même allure qu'au cours de l'électropolymérisation en mode potentiostatique à l'obscurité (Figure 5.10-A). On en conclut donc que le mécanisme d'électropolymérisation n'est pas affecté par cette méthode pulsée mais que seule la vitesse de dépôt est affectée.

Caractérisation des jonctions obtenues par pulses de potentiel

Voltampérométrie cyclique

Le voltampérogramme de la jonction TiO_2 NT/PPy(DBS) confirme qu'il est bien difficile de déposer du PPy à l'obscurité (Figure 5.18, courbe noire). Aucun pic caractéristique du dopage/dédopage du PPy n'y figure. La courbe en rouge correspond au dépôt obtenu en présence de SDBS et sous UV. Comparée à la précédente, on détecte légèrement les pics

relatifs à l'électroactivité de la jonction, notamment dans la partie anodique, se manifestant par l'augmentation du pic d'oxydation à -0,4 V/ECS. La courbe en bleu représente la jonction TiO₂ NT/PPy(ClO₄) et contrairement aux 2 premières, cette dernière possède un pic anodique bien défini à 0,27 V/ECS et deux pics cathodiques à -0,20 V et -0,65 V/ECS, tous les deux associés à l'électroactivité du polypyrrole.

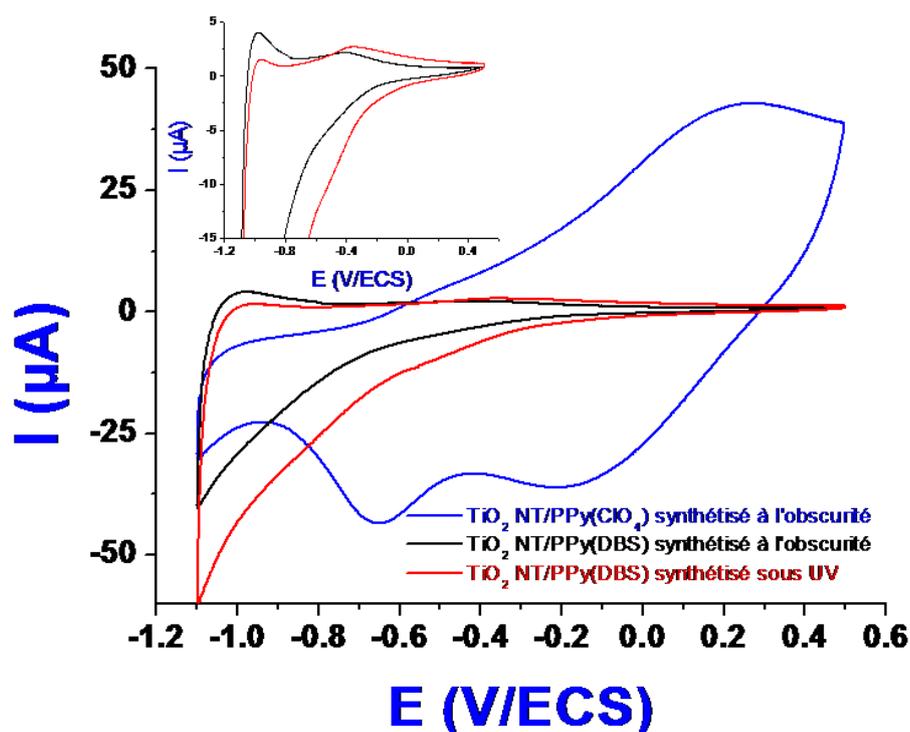


Figure 5.18 : Caractérisations par voltampérométrie cyclique à 10 mV/s et à l'obscurité des jonctions TiO₂ NT/PPy(DBS) et TiO₂ NT/PPy(ClO₄) dans un électrolyte aqueux contenant SDBS (0,1 mol.L⁻¹) ou LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹), respectivement et correspondant aux dépôts électrochimiques de PPy sur TiO₂ NT par pulses de potentiel. Inséré : Zoom sur les voltampérogrammes correspondant aux jonctions TiO₂ NT/PPy(DBS) obtenues à l'obscurité (courbe noire) ou sous UV (courbe rouge).

MEB

Les analyses MEB de la structure synthétisée à l'obscurité en présence de SDBS après 200 pulses de potentiel révèlent la présence de PPy au sein de la matrice nanotubulaire (Figure 5.19-A). La quantité déposée semble être trop faible ou ne bénéficie pas d'une assez bonne percolation électronique pour être détectée par voltampérométrie cyclique (Figure 5.18). D'autres analyses réalisées à divers endroits de l'échantillon ont montré qu'à l'issue de l'électropolymérisation, la surface des nanotubes n'était pas recouverte de PPy dans sa presque totalité. Par contre, lorsque la synthèse est réalisée sous UV continue les analyses par

microscopie révèlent la présence de PPy sur plusieurs sites du réseau nanotubulaire tel que le montre la Figure 5.19-B. Cette image montre en effet un élargissement des parois de certains tubes bien que d'autres, adjacents, soit complètement bouchés ou pas du tout couverts de PPy.

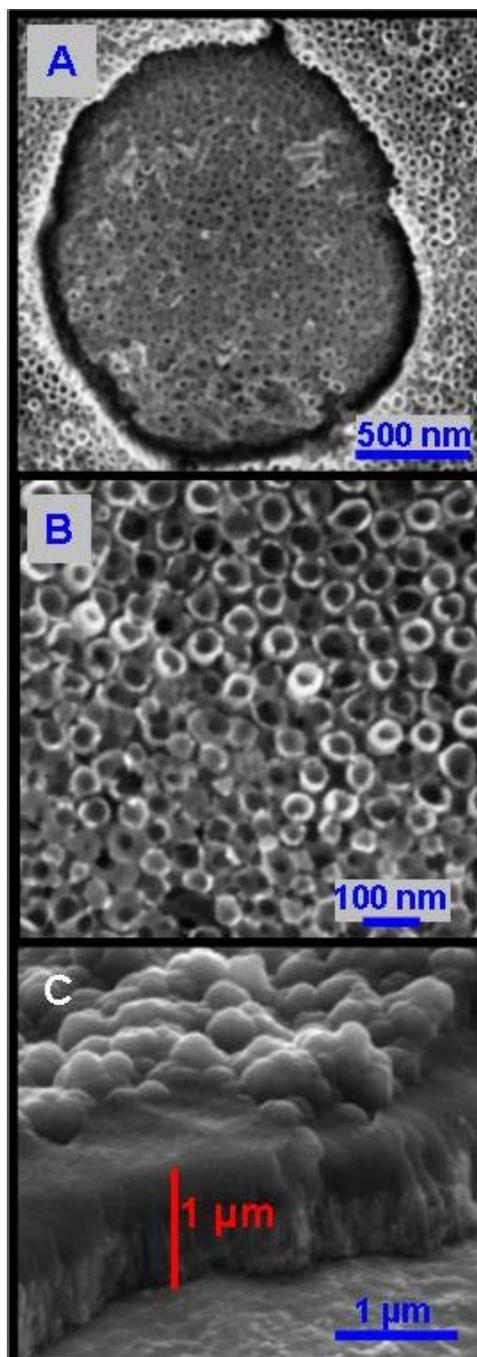


Figure 5.19 : Images MEB de jonctions hybrides obtenues après 200 pulses de potentiel ($t=0,5$ s, $E=0,8$ V/ECS) dans un électrolyte aqueux contenant SDBS ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (A) à l'obscurité ou (B) sous UV et (C) dans un électrolyte contenant LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité.

En ce qui concerne la jonction réalisée en milieu perchlorate (Figure 5.19-C), sachant que le réseau de nanotubes a une épaisseur moyenne de 960 nm, la microscopie permet de voir que

le PPy ne se dépose pas seulement au sommet des tubes mais également au sein de la structure, et que sa croissance affecte les tubes au moins jusqu'à mi-hauteur.

Dans le milieu LiClO_4 la méthode potentiostatique par potentiel pulsé sous éclairage continu, aurait eu pour conséquence une augmentation de la vitesse de dépôt, par rapport à l'obscurité et un risque plus élevé d'obturation des tubes au niveau des bouches. La procédure n'a donc pas été appliquée dans ce travail.

Les résultats obtenus à l'obscurité indiquent que la méthode potentiostatique par pulses de potentiel pourrait constituer une piste intéressante pour l'obtention de dépôts de polymère sur l'ensemble des parois internes des nanotubes. Ce procédé doit certes être optimisé en essayant de réduire encore la vitesse de polymérisation, par exemple en diminuant la durée de pulse anodique.

Conclusion partielle

Les résultats obtenus, notamment en milieu perchlorate de lithium, soulignent l'intérêt d'employer des pulses de lumière durant l'électropolymérisation. Leurs avantages sont de :

- Rendre l'oxyde de titane conducteur sur toute sa surface par intermittence ;
- Limiter, par leur faible durée, la compétition entre les oxydations de l'eau et du monomère ;
- Permettre, lors des phases à l'obscurité, l'approvisionnement en monomères à l'interface oxyde/solution ou polymère/solution par diffusion.

En terme de contrôle de la diffusion des monomères le long des tubes, la procédure mettant en jeu des pulses de potentiel a également montré son côté bénéfique dans les deux électrolytes support. On a pu observer notamment dans le milieu SDBS un début de dépôt au sein de la structure nanotubulaire. Bien que la Figure 5.19-A ne représente qu'une infime partie de l'échantillon, comme d'autres clichés pris à différents endroits ont pu le confirmer, elle a été présentée ici pour montrer la faisabilité et l'intérêt de la procédure employant des pulses de potentiel. En jouant sur des paramètres tels que la durée et le nombre de pulses, ou encore le temps de relaxation entre les pulses, on devrait accéder à une structure hybride TiO_2 NT/PPy plus satisfaisante tant du point de vue de l'interpénétration des deux composantes que du point de vue de son électroactivité.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans The Journal of Physical Chemistry C (2014)

Chapitre VI : Electropolymérisation de l'EDOT

Les chapitres III, IV et V ont abordé la synthèse de polypyrrole par le biais de différentes techniques électrochimiques et ont mis en évidence le caractère ohmique de la jonction. Cette sixième et dernière partie, est consacrée à la synthèse par voltampérométrie cyclique de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) sur TiO₂-NT, et à la caractérisation de la jonction obtenue. La structure moléculaire du PEDOT est représentée sur la Figure 6.1.

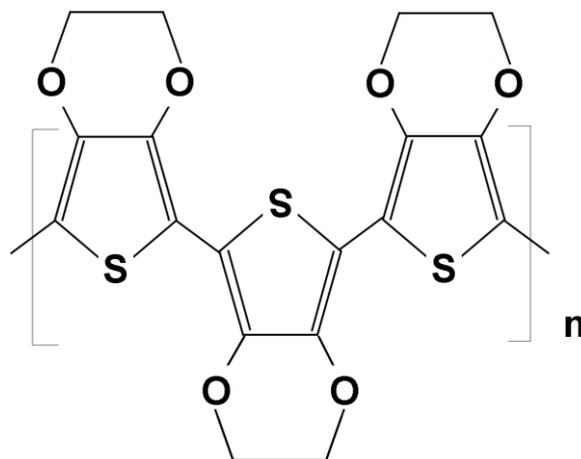


Figure 6.1: Structure moléculaire du PEDOT

Des études préalables ont montré que le polythiophène possède une bonne stabilité^{138, 139}. Elle peut toutefois être améliorée par l'abaissement de son potentiel d'oxydation par l'introduction d'un groupement alcoyle, donneur d'électrons. En effet, la présence d'atomes d'oxygène dans la structure du monomère permet de stabiliser la charge positive délocalisée sur l'unité monomérique dans son état oxydé et sur la chaîne macromoléculaire durant la polymérisation par effet de résonance (+M)¹⁴⁰.

Parmi les dérivés du polythiophène, le PEDOT, polymère conducteur π -conjugué, est employé pour diverses applications telles que les batteries^{141, 142}, les capteurs¹⁴³, les dispositifs électrochromiques^{144, 145}, les cellules photovoltaïques^{140, 146} ou encore les supercapacités¹⁴⁷. Le PEDOT est généralement obtenu par oxydation électrochimique de son monomère, i.e. le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT), et forme un film mince à la surface de l'anode. Les propriétés physico-électrochimiques du polymère ainsi obtenu dépendent étroitement des propriétés du substrat¹⁴⁸.

Comparé au polypyrrole, le PEDOT bénéficie d'une meilleure stabilité¹⁴⁹⁻¹⁵¹. Il offre également la possibilité d'être intégré dans des systèmes photovoltaïques du fait notamment du niveau approprié de ses orbitales moléculaires¹⁴⁶ et de son faible gap d'énergie compris entre 1,5 et 1,6 eV¹⁴⁴ qui permet l'absorption de la lumière visible. Toutefois, l'EDOT a une

faible solubilité dans l'eau et nécessite l'emploi de tensioactifs pour pouvoir être électropolymérisé en milieu aqueux^{99, 152-157}. Comme nous l'avons vu avec le PPy, la présence de tensioactifs dans le milieu de synthèse provoque un déplacement du potentiel de bande plate du TiO₂ vers des valeurs plus positives, rendant ainsi l'électropolymérisation plus difficile. De plus, le potentiel d'oxydation de l'EDOT est proche de celui de l'eau (~1,25 V/ESH)^{140, 158}, ce qui entraîne l'oxydation simultanée de l'eau et de l'EDOT au cours de la polymérisation. Nous avons donc choisi de réaliser les expériences dans des solutions d'acétonitrile, dans une cellule classique à trois électrodes en prenant un fil d'argent préalablement poli comme électrode de référence ($E^{\circ}_{Ag/Ag^+} = 0,31$ V/ECS d'après [¹⁵⁹]). Afin de bien comprendre le comportement de la structure TiO₂ NT-PEDOT, la jonction fera l'objet d'une étude par SIE en milieu LiClO₄ afin de vérifier si le modèle présenté dans le chapitre IV, et suggéré par Deslouis *et al.*¹³³, est applicable aux films de PEDOT déposés électrochimiquement dans une solution organique. Pour terminer, des analyses en voie sèche seront conduites afin d'évaluer qualitativement la nature de la jonction entre l'oxyde de titane et le PEDOT.

VI-1 Electroynthèse de TiO₂ NT/PEDOT

Synthèse par voltampérométrie cyclique

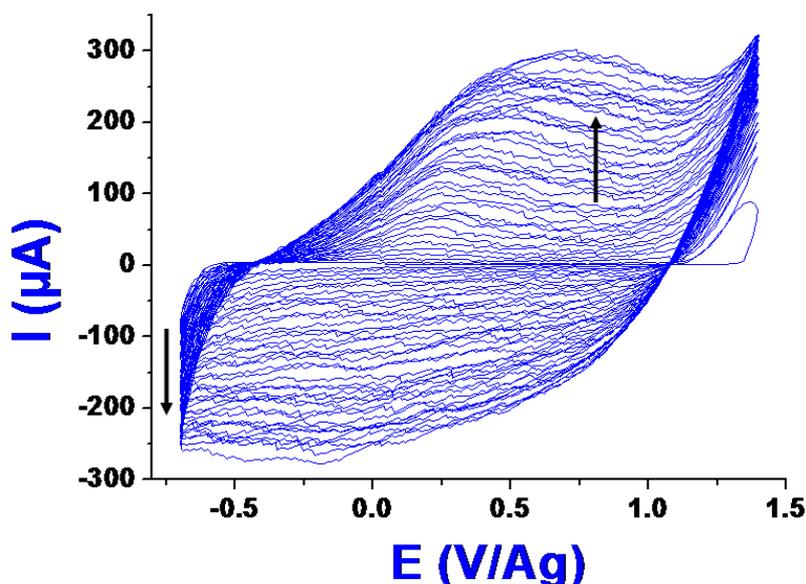


Figure 6.2: Voltampérogramme enregistré durant l'électropolymérisation de l'EDOT (40 cycles) sur TiO₂ nanotubulaire dans une solution d'acétonitrile contenant du LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹) et de l'EDOT (0,05 mol.L⁻¹) à 100 mV/s entre -0,7 et 1,4 V/Ag(fil) à l'obscurité.

Dans nos conditions d'expériences, les films de PEDOT ont été obtenus à partir d'une solution organique d'acétonitrile contenant du LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et de l'EDOT ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). Après des essais préliminaires réalisés à différents potentiels, il s'est avéré que l'application d'un potentiel inférieur à $1,3 \text{ V/Ag}$ ne permettait pas de déposer le polymère sur des substrats de TiO_2 NT employés comme électrode de travail. Les expériences d'électropolymérisation ont donc été réalisées par voltampérométrie cyclique entre $-0,7$ et $1,4 \text{ V}$ par rapport à un fil d'argent, à une vitesse de 100 mV/s et à température ambiante (21°C).

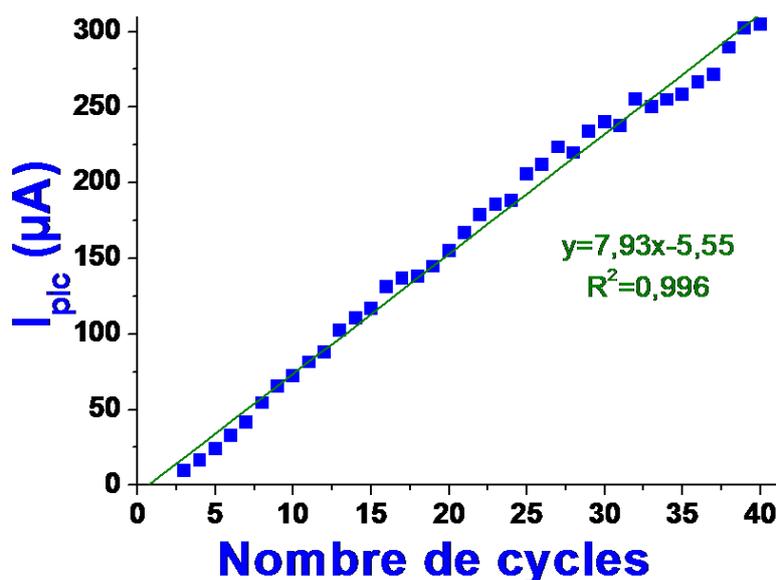


Figure 6.3: Intensité du pic d'oxydation correspondant au dopage du PEDOT lors de son électropolymérisation par voltampérométrie cyclique. Surface géométrique = $0,28 \text{ cm}^2$.

La Figure 6.2 illustre le voltampérogramme obtenu pendant l'enregistrement et représente 40 balayages de potentiel successifs à l'obscurité. On y voit le courant augmenter à partir de $1,35 \text{ V/Ag}$ lors du premier cycle, marquant ainsi le début de l'électropolymérisation. A partir du troisième cycle, un pic anodique d'une intensité de $9,4 \mu\text{A}$ apparaît à $-0,11 \text{ V/Ag}$ et correspond au dopage du PEDOT. Au cours des cycles successifs, ce pic gagne en intensité jusqu'à atteindre $305 \mu\text{A}$ au cours du 40^{ième} cycle, ce qui traduit un accroissement de la masse de polymère déposé à la surface des nanotubes de TiO_2 .

Comme on peut le voir sur la Figure 6.3, la courbe représentant l'intensité de ce pic d'oxydation en fonction du nombre de cycles est une droite, ce qui signifie que le film croît de façon linéaire. Le potentiel du pic devient de plus en plus positif quand le nombre de cycles augmente, passant de $0,11$ à $0,68 \text{ V/Ag}$. Ce déplacement vers des potentiels plus anodiques

indique que la diffusion des ions dopants dans le polymère devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que l'épaisseur du film croît.

De façon générale, la forme du voltampérogramme est similaire à celle obtenue sur des substrats conducteurs^{140, 144, 160}, toutefois avec des densités de courant plus faibles dans le cas du TiO₂.

Analyse par voltampérométrie cyclique

La caractérisation de la structure hybride ainsi obtenue est représentée par le voltampérogramme de la Figure 6.4-A et confirme les propriétés conductrices du film de PEDOT électrochimiquement déposé par voltampérométrie cyclique. La forme est identique à celle obtenue sur Pt (Figure 6.4-C) dans les mêmes conditions expérimentales. La différence observée entre les intensités de courant émane de la différence de conductivités entre l'oxyde de titane et le platine. Entre 0,0 V et 0,8 V/Ag, le voltampérogramme obtenu sur TiO₂ NT décrit un rectangle, ce qui confirme le bon comportement capacitif du matériau. Toujours dans cette fenêtre de potentiels, la capacité globale de la structure peut être estimée par la relation $C = (I^+ - I^-)/v$ avec I^+ et I^- les courants positif et négatif moyens, respectivement égaux à 25,5 μ A et -19,5 μ A, et v la vitesse de balayage égale, ici, à 10 mV/s. On trouve ainsi une capacité moyenne de l'ordre de 4,5 mF.

La structure a également été caractérisée sous UV par voltampérométrie cyclique (Figure 6.4-B, courbe rouge). La présence d'un photocourant indique que soit toute la surface des tubes n'est pas recouverte par le polymère, soit le dépôt de PEDOT n'est pas suffisamment épais pour absorber toute la lumière UV.

Des expériences visant à électropolymériser l'EDOT sous UV ont également été réalisées. Les résultats électrochimiques ne sont pas présentés ici car les voltampérogrammes enregistrés au cours de la synthèse photoassistée présentent la même allure qu'à l'obscurité, avec cependant des courants de plus fortes intensités sous excitation lumineuse, comme on a pu l'observer dans le cas de l'électropolymérisation du pyrrole.

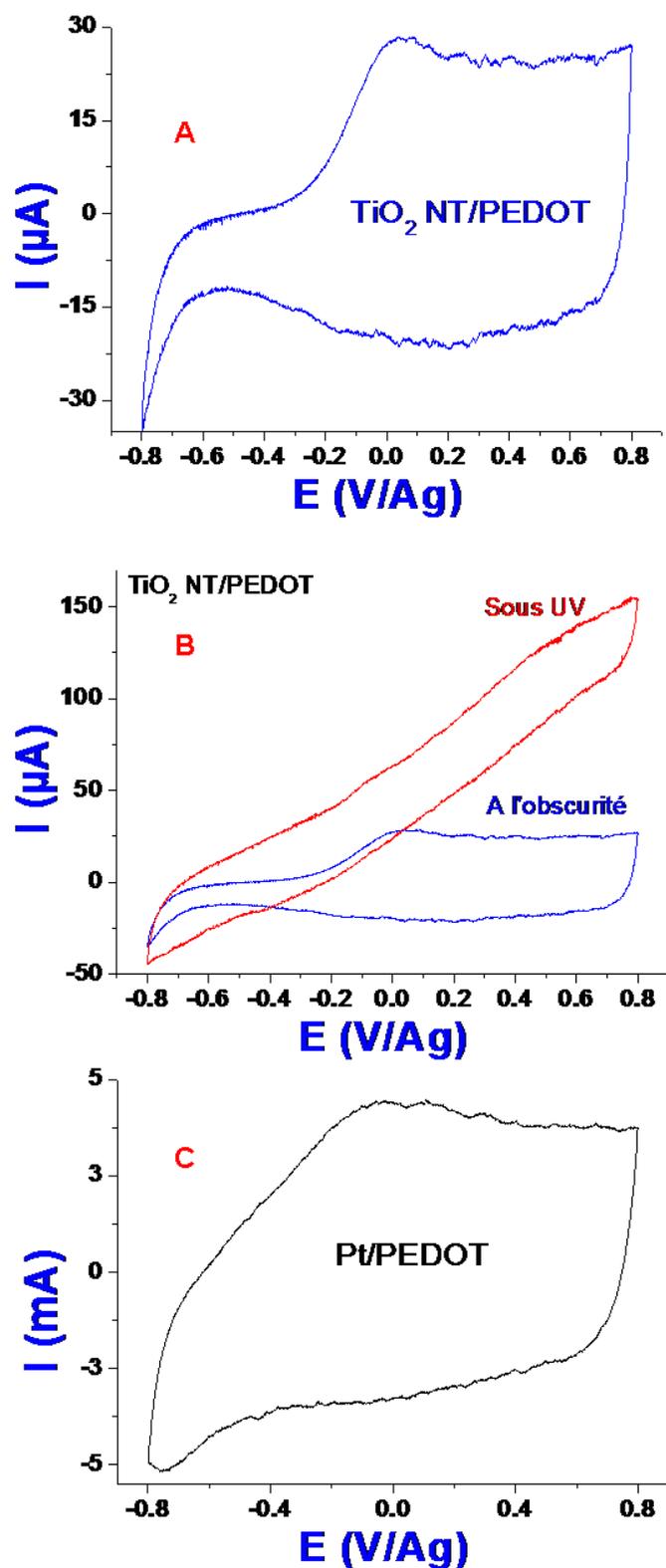


Figure 6.4: Caractérisation par voltampérométrie cyclique de la jonction TiO_2 NT/PEDOT obtenue à l'obscurité dans une solution de CH_3CN contenant LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 10 mV/s (A) à l'obscurité et (B) sous UV. (C) Caractérisation du PEDOT obtenu sur Pt. Surface géométrique = $0,28 \text{ cm}^2$.

VI-2 Etude de la structure TiO₂ NT/PEDOT par SIE

Résultats expérimentaux

Bien que plusieurs modèles utilisant des circuits électriques équivalents empiriques peuvent être trouvés dans la littérature^{122, 150, 161, 162}, le modèle analytique suggéré par Deslouis *et al*¹³³ pour des films de PPy a également été utilisé dans le cas présent afin d'interpréter les diagrammes expérimentaux de SIE obtenus à différents potentiels. Les diagrammes de Nyquist dans la gamme de potentiels allant de 0,0 V à 0,8 V/Ag (Figure 6.5) montrent les trois caractéristiques habituellement décrites dans la littérature : une boucle HF, un domaine de Warburg dans la gamme de fréquences intermédiaires, et une droite capacitive aux BF. Selon Vorotyntsev *et al.*¹³², la largeur du domaine de Warburg dépend du rapport entre les coefficients de diffusion ionique et électronique, D_i et D_e , le premier étant généralement plus petit que le second. Lorsque D_e/D_i augmente, la droite verticale est déplacée vers les basses fréquences et le domaine de Warburg s'élargit. Il semblerait donc que le rapport D_e/D_i soit plus élevé à 0 V qu'à 0,4 ou 0,8 V.

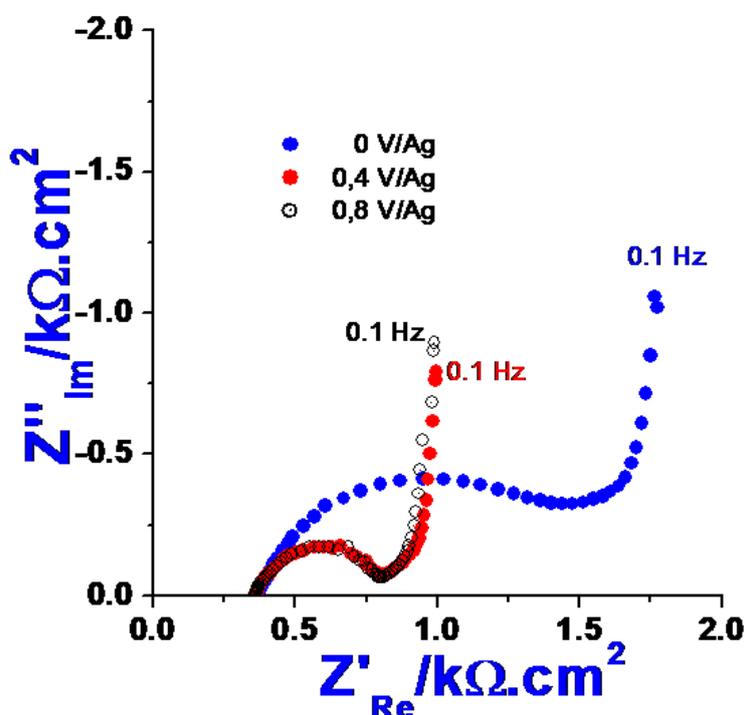


Figure 6.5: Diagrammes SIE en représentation de Nyquist (entre 0,1 Hz et 65,5 kHz pour différents potentiels) d'une structure hybride TiO₂ NT/PEDOT(ClO₄) synthétisée par voltampérométrie cyclique (40 cycles) à l'obscurité en milieu CH₃CN contenant LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹).

Dans la littérature, la valeur du coefficient de diffusion des ions ClO_4^- dans le PEDOT varie de 10^{-5} à $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur la plus élevée, similaire à celle mesurée en milieu aqueux, est obtenue pour des films très poreux¹³⁴, tandis que la valeur la plus faible correspond à des films très compacts^{150, 163}. Il a été montré par ailleurs que les valeurs du coefficient de diffusion augmentent avec l'épaisseur du film. A titre d'exemple, dans le travail de Bobacka *et al.*¹⁵⁰, le coefficient de Cl^- dans le PEDOT varie de 10^{-8} à $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque l'épaisseur augmente de 0,1 à 1,5 μm . Dans ce travail, pour l'application du modèle de Deslouis, nous avons fixé la valeur de D_i à $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur suggérée dans la référence [163].

Les paramètres ajustés sont reportés dans le tableau 6.1. L'ajustement ne donne pas accès à la valeur absolue de e , mais uniquement au produit ($R_p \times D_e$). A partir des valeurs de R_p estimées dans le tableau 6.1, on peut remonter à la valeur de D_e , qui varie entre $1,8 \times 10^{-6}$ et $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ lorsque le potentiel appliqué passe de 0,8 V à 0 V/Ag, soit une variation très faible qui peut difficilement justifier le changement d'allure du diagramme d'impédance de la Figure 6.5. En outre une valeur de diffusion électronique de $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ est beaucoup plus faible que les valeurs généralement rencontrées¹³³, qui sont plutôt de $1000 \text{ cm}^2 / \text{s}$. Néanmoins les paramètres ajustés doivent être considérés avec prudence, car il s'avère que le choix de D_i a une grande influence sur les valeurs des paramètres de caractérisation des interfaces semiconducteur/polymère et polymère/électrolyte.

Potentiel (V/ECS)	R_s (Ω)	Tau (s)	R_i (Ω)	R_e (Ω)	C_i (μF)	C_e (μF)	R_p (Ω)	R_{sc} (Ω)	C_{sc} (μF)	R_{fuite} (Ω)	$R_p * D_e$ ($\Omega \text{cm}^2 / \text{s}$)	C_o (mF)
0,8	360	0,21	280	83	3,0	4	2,8	39	1,6	10097	$5,10^{-6}$	1,7
0,6	360	0,25	275	84	3,5	3,7	3,0	35	1,6	13841	$6 \cdot 10^{-6}$	1,7
0,4	360	0,29	271	99	4,3	3,9	3,4	36	1,8	14370	$6 \cdot 10^{-6}$	1,9
0,2	360	0,34	271	151	7,1	4,5	4,5	39	2,0	14511	$8 \cdot 10^{-6}$	1,7
0	362	0,56	392	484	8,4	30	4,4	41	4,6	54072	$1 \cdot 10^{-5}$	2,2

Tableau 6.1: Paramètres ajustés à différents potentiels (en prenant $D_{i(\text{ClO}_4^-)} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ selon la référence [163]) pour la structure hybride TiO_2 NT/PEDOT(ClO_4) obtenue dans une solution de CH_3CN contenant LiClO_4 à l'obscurité.

Evolution de R_{sc}

Dans ce modèle, les valeurs absolues de R_{sc} et C_{sc} semblent relativement peu affectées par le choix de D_i , et dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons essentiellement aux évolutions de la résistance et de la capacité du semiconducteur (R_{sc} et C_{sc}) reportées sur les

Figures 6.6 et 6.7. L'analyse de l'évolution de R_{sc} révèle que pour $E > 0$ V/Ag, R_{sc} prend des valeurs à peu près constantes et proches de 40Ω (Figure 6.6). Lorsque le potentiel diminue, une augmentation de ces valeurs est observée. Les faibles valeurs de R_{sc} sont donc obtenues lorsque le PEDOT est dans son état dopé, ce qui est très similaire aux observations faites pour le polypyrrole dans le Chapitre IV. On constate également que la présence de PEDOT dopé à la surface de l'oxyde permet d'abaisser les valeurs de résistance dans la zone de charge d'espace de 5 ordres de grandeur.

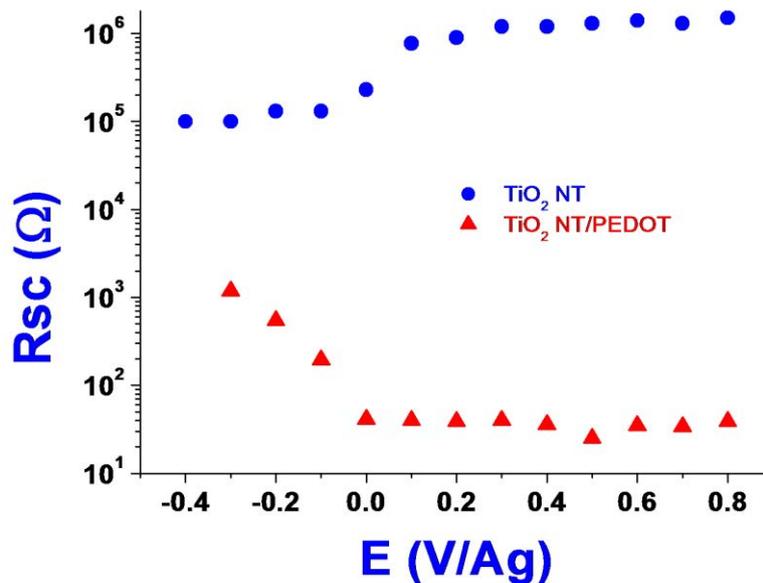


Figure 6.6 : Evolution de R_{sc} en fonction potentiel appliqué de jonctions réalisées à l'obscurité (triangles rouges). Comparaison avec une couche de TiO_2 nue (disques bleus)

Evolution de C_{sc}

La variation de la capacité du semiconducteur en représentation Mott-Schottky est présentée sur la Figure 6.7. Son évolution est suivie avant (substrat) et après (jonction) dépôt de PEDOT. Le substrat est caractérisé par un potentiel de bande plate proche de $-0,25$ V/Ag (ou $0,06$ V/ECS), un potentiel plus positif qu'en milieu aqueux où le potentiel de bande plate était de $-0,43$ V/ECS (voir Chapitre II, Figure 2.30).

La variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel a également été reportée à la Figure 6.7 pour une structure hybride PEDOT/ TiO_2 -NT. Un potentiel de bande plate de $-0,4$ V/Ag (soit $-0,09$ V/ECS) peut être déterminé après extrapolation des valeurs de capacité mesurées entre $0,2$ et $0,6$ V/Ag. Il est à noter que l'allure générale de la courbe Mott-Schottky en présence de PEDOT (triangles rouges) est très différente de celle obtenue avant dépôt (disques bleus). En

effet, un saut des valeurs de $1/C^2$ est observé entre 0,0 et 0,2 V/Ag dans le premier cas. Ce comportement peut être attribué à la capture d'électrons par les états de surface du semiconducteur quand le potentiel est supérieur à 0,0 V/Ag. Etant donné que la gamme de potentiels correspond au domaine de dopage du PEDOT (état oxydé), nous suggérons que ces électrons capturés résultent de l'oxydation du polymère. Contrairement à ce qu'on observe en présence de PPy (Chapitre IV), la présence de PEDOT permet d'observer une courbure de bandes dans la ZCE de l'oxyde lorsque le potentiel varie.

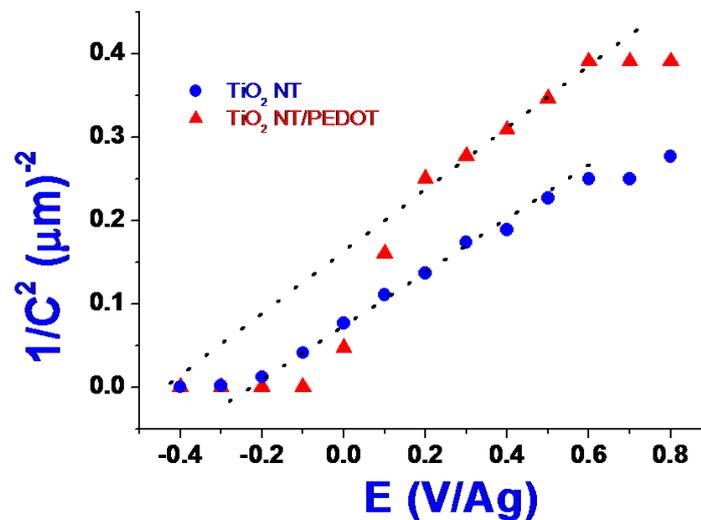


Figure 6.7: Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué pour des structures hybrides TiO_2 NT/PEDOT(ClO_4) (triangles rouges). Comparaison avec une couche de TiO_2 NT nue (disques bleus) dans le même électrolyte (acétonitrile + LiClO_4)

Evolution de la longueur de diffusion

Le Tableau 6.1 permet de déterminer des constantes de temps diffusionnelles qui sont comprises entre 0,2 et 0,6 s. L'évolution de la longueur de diffusion en fonction du potentiel appliqué a été tracée sur la Figure 6.8. Comme mentionné précédemment dans le Chapitre IV, la longueur de diffusion d est limitée par l'épaisseur du film polymérique et est liée au coefficient de diffusion des ions ClO_4^- et à la constante de temps par la relation (que l'on rappelle ci-dessous :

$$\nu^2 = \frac{j\omega d^2}{8D_i} \text{ et } \tau = \frac{d^2}{8D_i} \quad (\text{Relation (4.6), Chapitre IV})$$

Les valeurs de d obtenues varient entre 2,1 et 1,2 μm si on considère un coefficient de diffusion de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Mais comme cela a déjà été discuté précédemment, le manque de

connaissance de la valeur exacte de D_i doit nous inciter à considérer ces valeurs absolues avec prudence. Néanmoins quelle que soit la valeur de D_i prise en compte, le résultat exploitable est le sens de variation de d avec le potentiel appliqué. La Figure 6.8 montre une brusque augmentation de d quand le potentiel atteint 0,0 V/Ag, suivie d'une légère diminution dans la gamme des potentiels positifs, quand le potentiel varie de 0,0 à 0,8 V/Ag. Les valeurs les plus élevées de d coïncident bien avec le domaine de dopage du PEDOT.

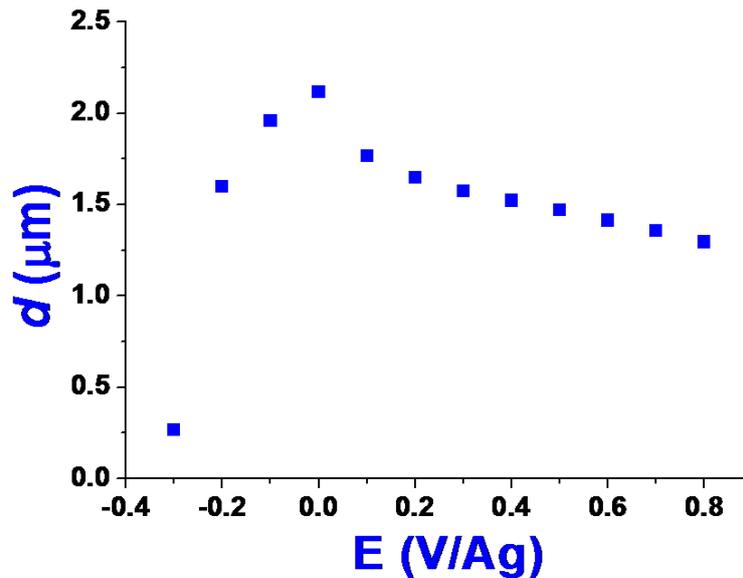


Figure 6.8: Variation de la longueur de diffusion en fonction du potentiel appliqué dans la structure hybride TiO₂ NT/PEDOT(ClO₄) obtenue à l'obscurité en milieu organique LiClO₄.

Détermination de la capacité de stockage

Dans le chapitre IV, il a été montré que la capacité C_0 de la structure hybride peut être estimée par la limite de la partie imaginaire de l'impédance du film Z_i+Z_e quand la fréquence tend vers 0 et qu'elle correspond à la branche verticale du diagramme de Nyquist. Elle est reliée aux paramètres du film de polymère par la relation :

$$C_0 = \frac{4D_i\tau}{R_p D_e} \quad (\text{Relation (4.8), Chapitre IV})$$

Les valeurs de C_0 , capacité de la structure hybride, calculées à partir des paramètres ajustés du Tableau 6.1 sont reportées dans la dernière colonne du tableau. Une valeur moyenne de 1,9 mF est obtenue et est proche de la valeur extraite du voltampérogramme de la Figure 6.4-A (4,5 mF). Cette concordance permet de valider le modèle pour la description du comportement de la structure TiO₂ NT/PEDOT. Il apparaît que même si la valeur exacte de

D_i n'est pas connue avec précision, le rapport D_i/D_e déterminé par le modèle ait bien une signification physique.

VI-3 Analyse MEB de la jonction TiO₂ NT/PEDOT

Des analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des jonctions obtenues après 40 cycles de balayage du potentiel à l'obscurité (Figure 6.9-a) et sous UV (Figure 6.9-b). La première image confirme bien l'origine du photocourant observé lors de la caractérisation par voltampérométrie cyclique. En effet, bien que l'on remarque clairement la présence de PEDOT à la surface des nanotubes, et notamment l'élargissement des parois de ces derniers, on constate que la morphologie des tubes est encore discernable, ce qui laisse penser que l'épaisseur du film polymérique n'est pas suffisamment grande pour absorber toute la lumière UV.

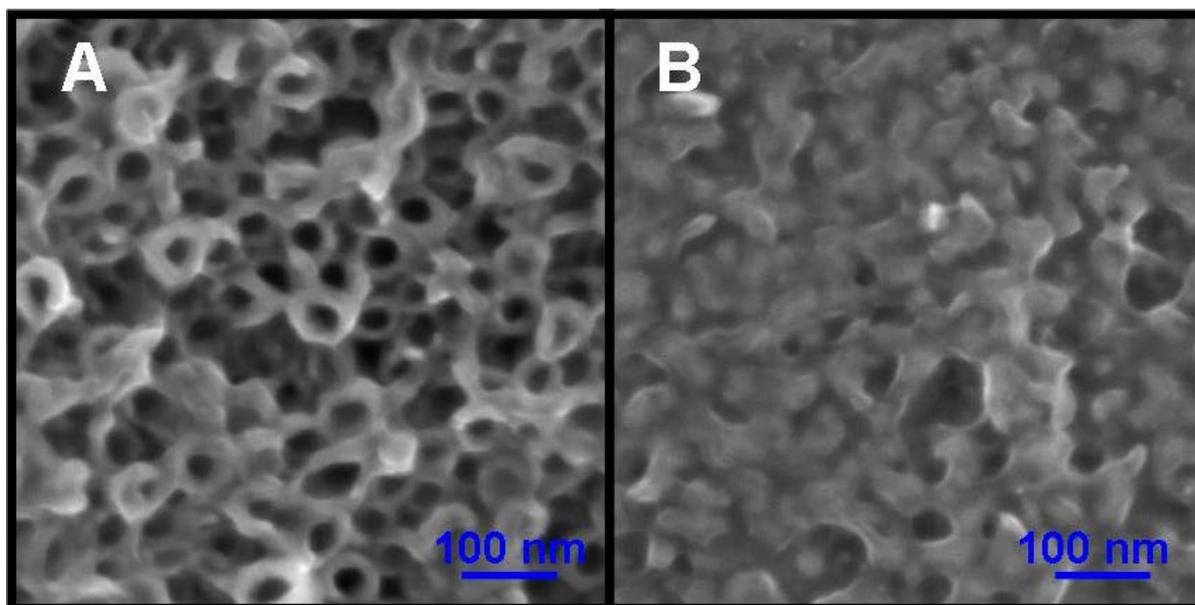


Figure 6.9: Images MEB de jonctions TiO₂ NT/PEDOT(CLO₄) obtenues par voltampérométrie cyclique après 40 balayages de potentiel successifs (A) à l'obscurité et (B) sous UV.

Dans le cas de la jonction synthétisée sous UV, une différence nette peut être observée. Le film de PEDOT à la surface des nanotubes est plus homogène et plus dense, sans que ces derniers ne puissent être facilement discernés. L'image transversale de la Figure 6.10 montre aussi que le PEDOT s'infiltré bien dans le réseau nanotubulaire. L'éclaircissement UV durant la synthèse permet entre autres d'activer toute la surface des tubes et facilite ainsi le dépôt dans tout le volume de l'électrode, le rendant donc plus homogène.

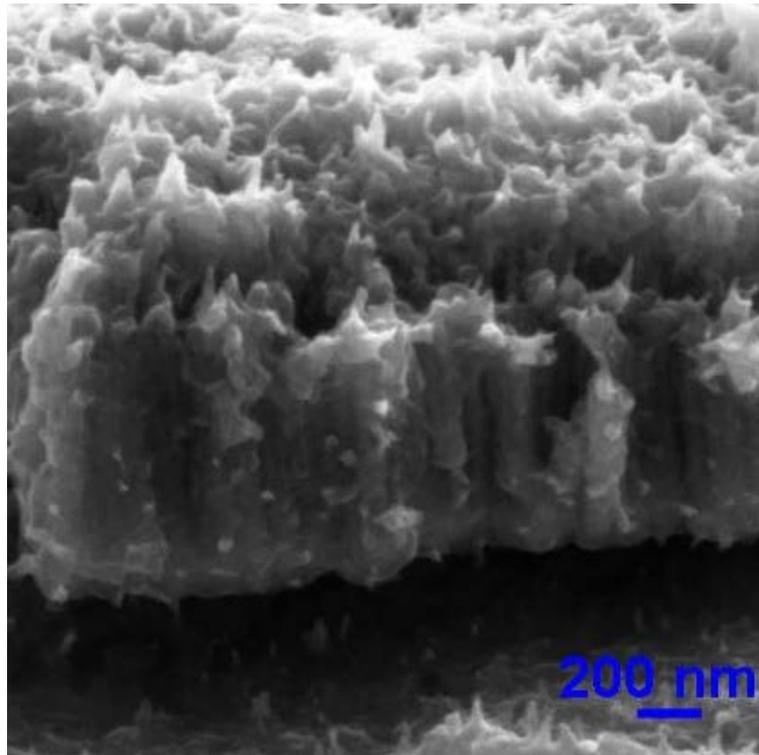


Figure 6.10: Image MEB en coupe transversale d'une jonction TiO_2 NT/PEDOT(ClO_4) obtenue par voltampérométrie cyclique sous UV après 40 balayages de potentiel successifs.

VI-4 Mise en évidence d'une jonction p-n

Montage

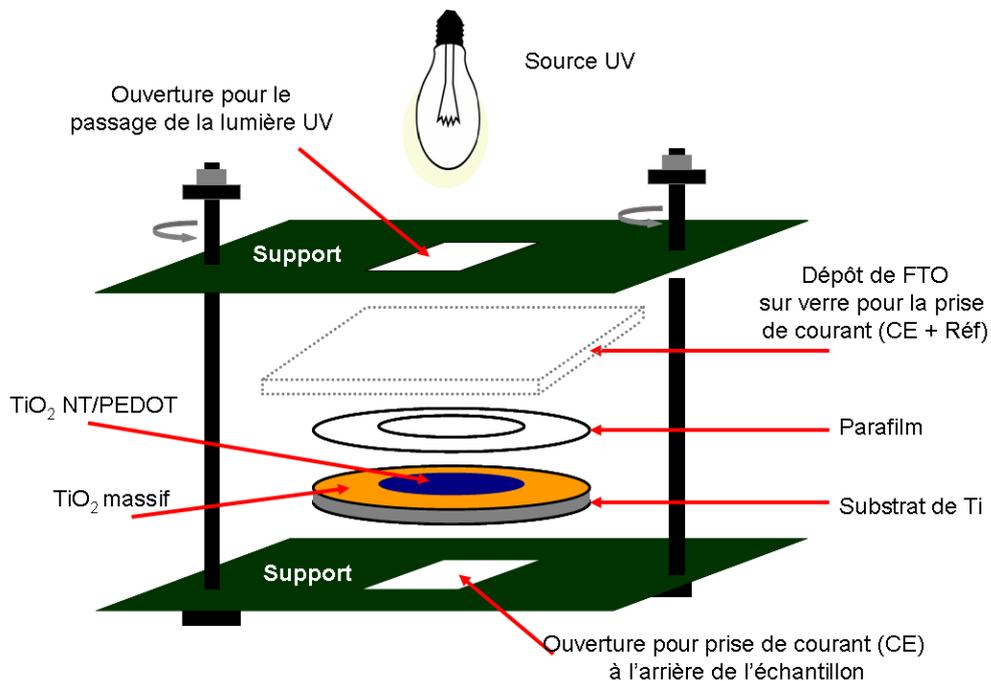


Figure 6.11: Montage pour les mesures électrochimiques en milieu sec

Afin de mettre en évidence une jonction de type p-n entre le réseau nanotubulaire de TiO_2 et le film de PEDOT(ClO_4) déposé électrochimiquement, des mesures électrochimiques ont été réalisées en milieu sec à l'aide du montage illustré sur la Figure 6.11. La partie de l'échantillon non recouverte de PEDOT est isolée électriquement à l'aide de parafilm. L'électrode est ensuite mise en contact avec une couche mince de FTO déposée sur verre. Pour assurer un contact intime entre les divers éléments, ces derniers sont placés entre deux supports en plastique et une pression est appliquée en resserrant les vis du support. Dans cette configuration, l'échantillon de TiO_2 NT/PEDOT(ClO_4) joue le rôle d'électrode de travail tandis que le FTO joue à la fois le rôle de la contre-électrode et l'électrode de référence.

Résultats expérimentaux

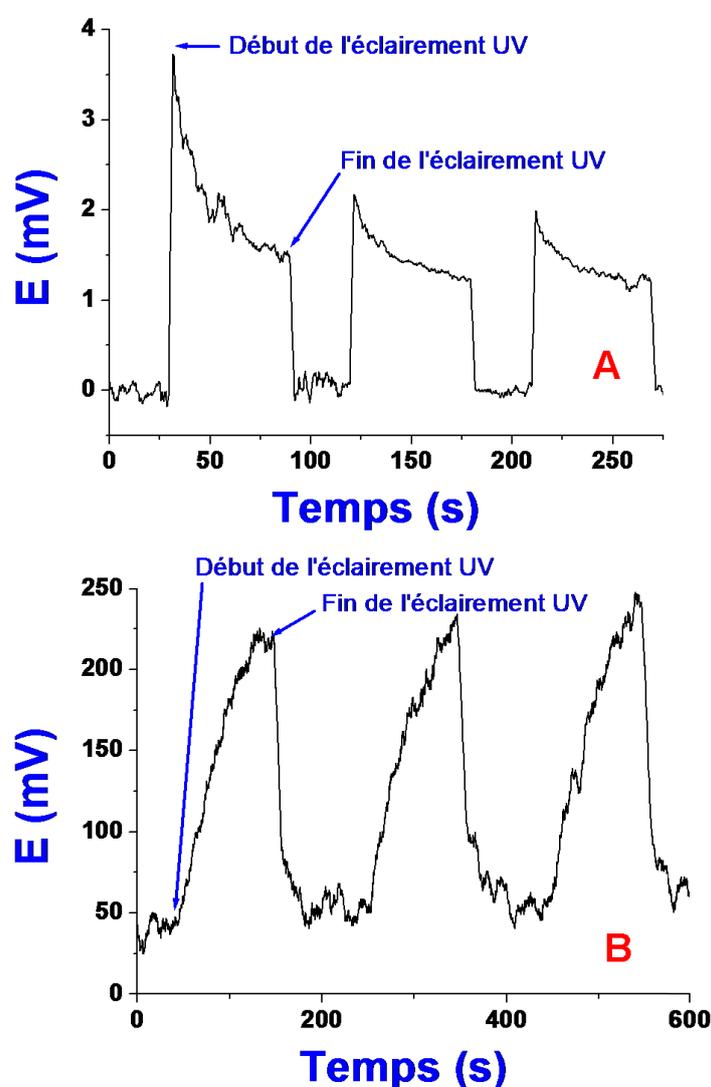


Figure 6.12: Mesure du photopotential généré par des jonctions TiO_2 NT/PEDOT obtenues après (A) 50 et (B) 100 cycles de voltampérométrie cyclique.

La synthèse des films de PEDOT a été interrompue au potentiel anodique d'inversion de 1,4 V/Ag afin d'obtenir un polymère dans son état oxydé et donc transparent dans le domaine UV-visible¹⁴⁰.

Des essais préliminaires avec des jonctions synthétisées à l'obscurité n'ont pas permis d'obtenir de photopotential lors des analyses électrochimiques. Il est fort probable que l'inhomogénéité des dépôts de PEDOT dans ces conditions n'empêche pas un contact direct entre les nanotubes de TiO₂ et le collecteur de courant en FTO. En effet, lorsque les jonctions sont obtenues sous UV, l'épaisseur adéquate et la meilleure homogénéité des films polymériques permettent d'éviter tout court-circuit. Dans pareil cas, nous obtenons les courbes de la Figure 6.12, où l'on constate que l'intensité du photopotential dépend de la quantité de PEDOT déposée durant la synthèse. Lorsque l'électropolymérisation est réalisée par voltampérométrie cyclique pendant 50 cycles, il n'est compris qu'entre 1 et 4 mV. Par contre, pour des dépôts obtenus après 100 cycles, on arrive à générer un photopotential de 225 mV.

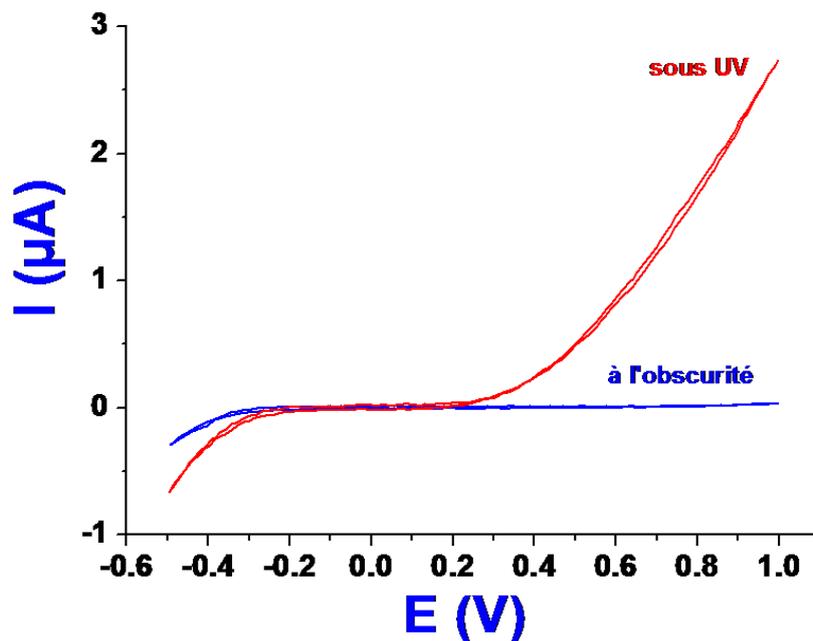


Figure 6.13: Mesure du photocourant généré par une jonction TiO₂ NT/PEDOT obtenue après 100 cycles de voltampérométrie sous UV.

L'analyse de la jonction par voltampérométrie cyclique est représentée sur la Figure 6.13. A l'obscurité, le courant anodique est quasi nul. En effet, étant donné la nature semiconductrice

de type n du TiO_2 , le potentiel appliqué est insuffisant pour rendre le matériau conducteur. Sous lumière UV, un photocourant de ~ 25 nA est observé au potentiel à circuit ouvert, confirmant la nature photoactive de la jonction. Lorsque le potentiel est balayé vers des valeurs positives, on observe une augmentation de ce photocourant qui atteint $2,7 \mu\text{A}$ lorsque le potentiel appliqué est de $1,0$ V/CE. Le mécanisme de conduction peut être illustré par le schéma de la Figure 6.14. Lors de la synthèse de PEDOT au sein du réseau nanotubulaire de TiO_2 , le contact intime entre les deux matériaux, de type p et n respectivement, crée une zone de charge d'espace, i.e. une jonction p-n, générant ainsi un champ électrique dans la structure à l'équilibre permettant une séparation des charges (Figure 6.14-a).

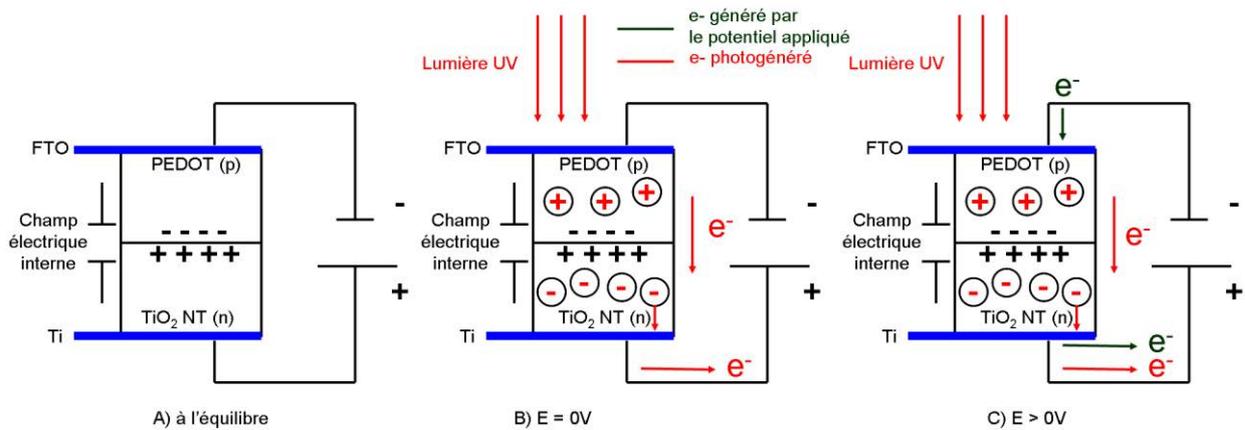


Figure 6.14: Mécanisme de transport électronique dans une jonction p-n sous UV¹⁶⁴

L'éclairement UV de la jonction ainsi formée conduit à la génération de paires électrons/trous dans le TiO_2 et dans le PEDOT (Figure 6.14-b). Les électrons se dirigent vers le côté positif du champ électrique interne et sont ensuite rapidement conduits dans le circuit externe par le biais du titane. En effet, les électrons photogénérés dans le PEDOT sont promus dans sa bande LUMO et peuvent ensuite glisser dans la bande de conduction du TiO_2 . De même dans le TiO_2 , des électrons peuvent passer de la BV à la BC sous UV. Ils sont ensuite récupérés par le circuit externe tel qu'illustré sur la Figure 6.15. Au niveau expérimental, l'éclairement UV provoque un saut de potentiel à circuit ouvert de 50 mV à 225 mV (Figure 6.12-b). Lorsqu'un potentiel supérieur à 0 V est appliqué sous UV (Figure 6.14-c), le photocourant et le courant issu de la polarisation vont dans le même sens. On constate ainsi une augmentation du photocourant au fur et à mesure que le potentiel anodique croît tel qu'illustré sur la Figure 6.13.

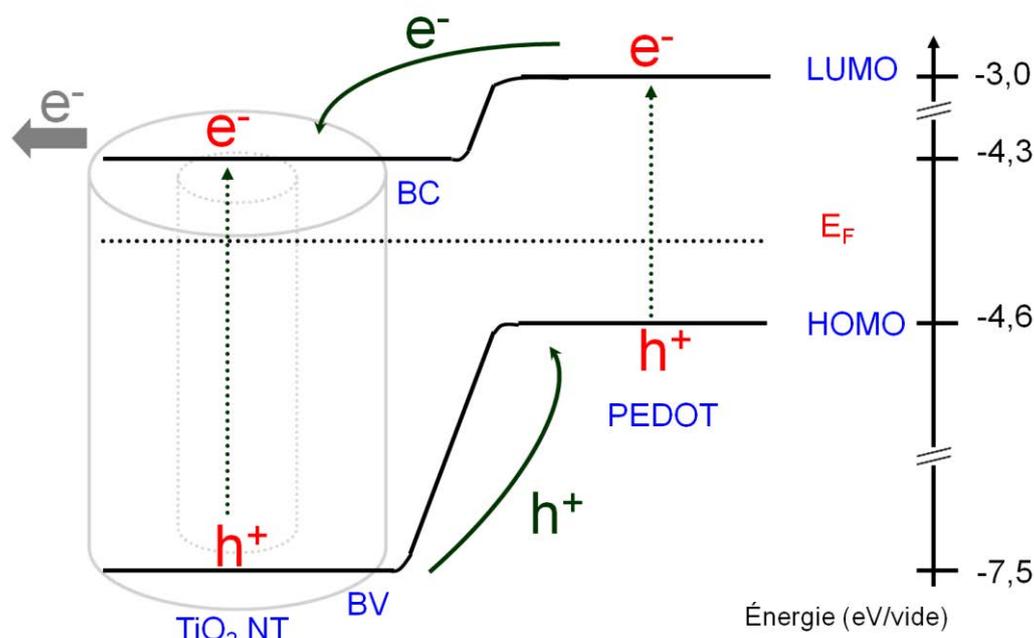


Figure 6.15 : Procédé de transfert de charge sous UV dans une jonction p-n TiO_2 NT/PEDOT (Valeurs des niveaux d'énergie obtenues issues de la littérature^{1,165})

Conclusion partielle

La structure TiO_2 NT/PEDOT(ClO_4) a pu être obtenue par polymérisation électrochimique de l'EDOT au sein d'une matrice de TiO_2 nanotubulaire à l'obscurité. L'éclairement UV durant la synthèse a eu une influence positive sur la vitesse de dépôt. La jonction obtenue montre une bonne électroactivité grâce au dopage/dédopage réversible du polymère et possède un comportement capacitif dans le domaine des potentiels anodiques tel que démontré par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans les Chapitres III et IV, il a été établi que le contact entre le TiO_2 et le polypyrrole est de nature ohmique. Leurs niveaux de bandes d'énergie sont localisés de telle façon que des électrons peuvent circuler à travers l'interface sans nécessité de franchir une grande barrière d'énergie. De plus, connaissant la capacité du PPy à insérer/désinsérer de façon réversible des ions Li^+ , une architecture TiO_2 NT/PPy semble adéquate afin de profiter de la grande surface de dépôt proposée par la nanostructuration, tout en contournant le principal désavantage du TiO_2 , qui est sa forte résistivité.

Par contre, dans ce sixième chapitre, il a été mis en évidence que le système TiO_2 NT/PEDOT(ClO_4) forme une jonction de type p-n. Le PEDOT offre en effet la possibilité d'extraire les trous photogénérés par les nanotubes de TiO_2 sous excitation UV et peut également injecter ses propres électrons photogénérés dans la bande de conduction de

l'oxyde, notamment grâce au champ électrique créé à l'interface de ces deux matériaux. Ce type de jonction trouve donc son application dans le domaine du photovoltaïque. Par ailleurs, l'intérêt d'éclairer le dispositif du côté du PEDOT est que ce dernier absorbe la lumière visible. Il est ainsi donc possible de créer une jonction sensible à la lumière visible.

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont porté sur la synthèse par voie électrochimique de jonctions TiO₂ nanotubulaire/Polymère conducteur. La réalisation et la caractérisation de ces structures hybrides trouvent des applications dans des domaines variés tels que le stockage et la conversion d'énergie. La grande surface développée offerte par le réseau de nanotubes alignés et verticalement orientés ouvre la possibilité d'obtenir de larges interfaces de transfert de charges entre l'oxyde et le polymère. Le défi principal consiste à revêtir de polymère conducteur les parois des tubes de façon homogène.

Les articles portant sur ce sujet ont vu leur nombre s'accroître considérablement ces dernières années. Néanmoins, on constate un manque d'informations sur les mécanismes mis en jeu lors de l'électropolymérisation et l'impact des paramètres opératoires sur la morphologie et l'électroactivité des structures hybrides. On remarque également des résultats parfois contradictoires quant à la nature de la jonction formée.

Afin de répondre aux interrogations soulevées durant l'étude bibliographique, nous avons tout d'abord orienté ce travail vers l'optimisation des paramètres de synthèse des nanotubes de TiO₂. Notre objectif était d'obtenir le réseau le plus homogène possible et des parois de tubes lisses afin de limiter la présence de sites de recombinaison. Par ailleurs, il était important d'obtenir une épaisseur de couche qui permette de générer un photocourant considérable sans que les tubes ne soient trop longs et donc ne bloquent l'absorption des UV par le fond des tubes. Une épaisseur de $\sim 1 \mu\text{m}$ s'est avéré être un bon compromis. Une fois la morphologie des tubes optimisée, ces derniers ont été caractérisés par des méthodes électrochimiques afin d'étudier leur comportement en milieu aqueux. Il a été constaté que la distribution des états de surface et donc la réactivité de l'oxyde dépend fortement du sel de fond présent en solution.

Ces résultats nous ont conduits à étudier l'influence de l'électrolyte lors de l'électropolymérisation du pyrrole par voltampérométrie cyclique. Il a été observé qu'en milieu SDBS aqueux l'initiation du dépôt nécessitait une excitation lumineuse, tandis que dans un électrolyte aqueux contenant du LiClO₄, l'électropolymérisation pouvait se faire à l'obscurité. La présence de tensioactifs ou de micelles à la surface des nanotubes dans le

premier cas modifie la nature de l'interface semiconducteur/électrolyte et donc la distribution des états d'énergie, ce qui semble être à l'origine des différences observées entre les deux milieux. L'influence de l'éclairement UV durant la synthèse a également été mise en évidence dans le milieu perchlorate. En résumé, l'éclairement permet d'une part d'augmenter la vitesse de dépôts du PPy et d'autre part d'obtenir des jonctions présentant une plus faible résistance que les structures hybrides réalisées à l'obscurité, et ce, quel que soit le milieu.

Dans le quatrième chapitre, les résultats obtenus par spectroscopie impédance électrochimiques ont permis d'apprécier les modifications de la conductivité de l'oxyde nanostructuré suite au dépôt de polymère. Les structures hybrides étudiées dans ce chapitre n'ont pas été optimisées afin d'atteindre les meilleurs rendements de stockage de charges, mais ont été sélectionnées afin de montrer que les conditions d'électropolymérisation (e.g. vitesse d'électrodépôt ou nature de l'électrolyte) induisent des comportements différents au sein de l'oxyde semiconducteur qui peuvent être mis en évidence par SIE.

Au cours de ce travail, nous avons également discuté de l'intérêt d'une grande vitesse d'électropolymérisation, comme observée en présence de LiClO_4 en comparaison avec le milieu SDBS, car elle ne garantit pas forcément un meilleur revêtement des parois des tubes. Afin d'avoir un meilleur contrôle du transport de matière dans le réseau nanotubulaire, il a été proposé dans le cinquième chapitre de nouvelles techniques de dépôt par application de pulses de lumière ou de potentiel. Les temps de repos entre chaque pulse sont destinés à laisser le temps aux monomères pour diffuser tout au fond des tubes et ainsi de maintenir leur concentration constante dans tout le volume de la structure de TiO_2 au cours de l'électropolymérisation. Ces méthodes ont abouti à des jonctions au sein desquelles la présence de polypyrrole infiltré dans le réseau des nanotubes a été mise en évidence.

A titre de comparaison, la synthèse de PEDOT au sein d'une structure TiO_2 nanotubulaire a été réalisée en milieu organique. La spectroscopie d'impédance électrochimique s'est avérée être un bon outil pour la caractérisation de ces structures. Il a également été démontré que la jonction entre ces deux matériaux est bien de type p-n. Les résultats obtenus sont encourageants quant aux applications qui peuvent en dériver. Ne s'agissant ici que de tests électrochimiques préliminaires, une optimisation des paramètres de synthèses est

indispensable en vue de l'utilisation potentielle d'une structure hybride TiO_2 -NT /PEDOT au sein d'une cellule photovoltaïque.

Les résultats prometteurs de cette thèse ouvrent de nouvelles perspectives de recherche qu'il nous semble important de citer :

- ❖ Concernant la synthèse des nanotubes, il pourrait être utile d'arriver à diminuer leur longueur tout en gardant une structure bien organisée afin de rendre plus facile la diffusion des monomères ;
- ❖ L'emploi de pulses de lumière et de potentiels s'est avéré être bénéfique et nécessiterait une meilleure optimisation des durées des pulses et de repos ;
- ❖ Il serait intéressant d'étendre la synthèse de jonctions à d'autres polymères tels que le Poly-(3-héxylthiophène) toujours dans le but d'applications photovoltaïques.

Bien que quelques questions restent ouvertes :

- ❖ La liaison formée entre l'oxyde de titane et le polymère est-elle exclusivement mécanique ?
- ❖ Quelle est la nature des sites préférentiels à la surface du TiO_2 qui permettent l'initialisation de l'électropolymérisation à l'obscurité dans le milieu aqueux ?
- ❖ La faible vitesse de dépôt observée en présence de SDBS comparée à celle en présence de LiClO_4 est-elle uniquement due à l'interaction entre les tensioactifs ou les micelles et la surface du TiO_2 , ou l'encombrement stérique généré par la taille des ions dodécylbenzènesulfonate est-il à prendre en compte ?

Références

1. Krishnan, R., Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007.
2. Sato, N., Chapter 5 - Electric double layer at electrode interfaces. In *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier Science: Amsterdam, 1998; pp 119-199.
3. Pu, P. Etude électrochimique et photo-électrochimique des modes de conduction dans les films de TiO₂ nanostructurés. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2012.
4. Nozik, A. J.; Memming, R., Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100, 13061-13078.
5. Ghicov, A.; Schmuki, P., Self-Ordering Electrochemistry: A Review on Growth and Functionality of TiO₂ Nanotubes and Other Self-Aligned MOx Structures. *ChemInform* 2009, 40.
6. Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P., TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2007, 11, 3-18.
7. Lee, B.-G.; Choi, J.-W.; Lee, S.-E.; Jeong, Y.-S.; Oh, H.-J.; Chi, C.-S., Formation behavior of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride containing electrolytes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2009, 19, 842-845.
8. Parkhutik, V. P.; Shershulsky, V. I., Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1992, 25, 1258.
9. Jessensky, O.; Muller, F.; Gosele, U., Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters* 1998, 72, 1173-1175.
10. Ono, S.; Saito, M.; Asoh, H., Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Induced by Local Current Concentration: Burning. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004, 7, B21-B24.
11. Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W.; Singh, R. S.; Chen, Z.; Dickey, E. C., Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research* 2001, 16, 3331-3334.
12. Ghicov, A.; Schmuki, P., Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MOx structures. *Chemical Communications* 2009, 2791-2808.

13. Cattarin, S.; Frateur, I.; Musiani, M.; Tribollet, B., Electrodeposition of p-Si in Acidic Fluoride Media Modeling of the Steady State. *Journal of The Electrochemical Society* 2000, 147, 3277-3282.
14. Cattarin, S.; Musiani, M.; Tribollet, B., Nb Electrodeposition in Acid Fluoride Medium: Steady-State and Impedance Investigations. *Journal of The Electrochemical Society* 2002, 149, B457-B464.
15. Swami, N.; Cui, Z.; Nair, L. S., Titania Nanotubes, Novel nanostructures for improved osseointegration. *Journal of Heat Transfer* 2011, 133, 125.
16. Saponjic, Z. V.; Dimitrijevic, N. M.; Tiede, D. M.; Goshe, A. J.; Zuo, X.; Chen, L. X.; Barnard, A. S.; Zapol, P.; Curtiss, L.; Rajh, T., Shaping Nanometer-Scale Architecture Through Surface Chemistry. *Advanced Materials* 2005, 17, 965-971.
17. Ma, Y.; Lin, Y.; Xiao, X.; Zhou, X.; Li, X., Sonication-hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors. *Materials Research Bulletin* 2006, 41, 237-243.
18. Viriya-empikul, N.; Charinpanitkul, T.; Sano, N.; Soottitantawat, A.; Kikuchi, T.; Faungnawakij, K.; Tanthapanichakoon, W., Effect of preparation variables on morphology and anatase-brookite phase transition in sonication assisted hydrothermal reaction for synthesis of titanate nanostructures. *Materials Chemistry and Physics* 2009, 118, 254-258.
19. Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L., Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 241, 173-183.
20. Papa, A.-L.; Millot, N.; Saviot, L.; Chassagnon, R. m.; Heintz, O., Effect of Reaction Parameters on Composition and Morphology of Titanate Nanomaterials. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 12682-12689.
21. Srimala, S.; Lai Chin, W., Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *J Alloys Compd* 2010, 490, 436-442.
22. Lan, Y.; Gao, X. P.; Zhu, H. Y.; Zheng, Z. F.; Yan, T. Y.; Wu, F.; Ringer, S. P.; Song, D. Y., Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder. *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 1310-1318.
23. Tsai, C.-C.; Teng, H., Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. *Chemistry of Materials* 2004, 16, 4352-4358.
24. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K., Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 1998, 14, 3160-3163.
25. Yuan, Z.-Y.; Zhou, W.; Su, B.-L., Hierarchical interlinked structure of titanium oxide nanofibers. *Chemical Communications* 2002, 1202-1203.

26. Hoyer, P., Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. *Langmuir* 1996, 12, 1411-1413.
27. O'Regan, B.; Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991, 353, 737-740.
28. Gratzel, M., Photoelectrochemical cells. *Nature* 2001, 414, 338-344.
29. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y., Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 2001, 293, 269-271.
30. Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972, 238, 37-38.
31. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 1995, 95, 735-758.
32. Mills, A.; Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 108, 1-35.
33. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 1995, 95, 69-96.
34. Kiriakidou, F.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today* 1999, 54, 119-130.
35. Zhang, F.; Zhao, J.; Shen, T.; Hidaka, H.; Pelizzetti, E.; Serpone, N., TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998, 15, 147-156.
36. Krýsa, J.; Keppert, M.; Waldner, G.; Jirkovský, J., Immobilized particulate TiO₂ photocatalysts for degradation of organic pollutants: Effect of layer thickness. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 5255-5260.
37. Ollis, D. F.; Al-Ekabi, H., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier: Amsterdam, 1993.
38. Skubal, L. R.; Meshkov, N. K.; Vogt, M. C., Detection and identification of gaseous organics using a TiO₂ sensor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002, 148, 103-108.
39. Edelman, F.; Hahn, H.; Seifried, S.; Alof, C.; Hoche, H.; Balogh, A.; Werner, P.; Zakrzewska, K.; Radecka, M.; Pasierb, P.; Chack, A.; Mikhelashvili, V.; Eisenstein, G., Structural evolution of SnO₂/TiO₂ nanocrystalline films for gas sensors. *Materials Science and Engineering: B* 2000, 69-70, 386-391.

40. Fang, F.; Futter, J.; Markwitz, A.; Kennedy, J., UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method. *Nanotechnology* 2009, 20.
41. Tian, Y.; Hu, C.; He, X.; Cao, C.; Huang, G.; Zhang, K., Titania nanotube arrays for light sensor and UV photometer. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2010, 144, 203-207.
42. Kavan, L.; Grätzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. J., Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *Journal of the American Chemical Society* 1996, 118, 6716-6723.
43. Phillips, I. I.; Poole, P.; Shreir, L. L., Hydride formation during cathodic polarization of Ti—I. Effect of current density on kinetics of growth and composition of hydride. *Corrosion Science* 1972, 12, 855-866.
44. Foroulis, Z. A., The Influence of Promoter Elements in Acidic Sulfate Solutions on Hydrogen Absorption in Titanium. *Journal of The Electrochemical Society* 1981, 128, 219-221.
45. Blackwood, D. J.; Peter, L. M.; Bishop, H. E.; Chalker, P. R.; Williams, D. E., A sims investigation of hydrogen penetration of titanium electrodes. *Electrochimica Acta* 1989, 34, 1401-1403.
46. Pralong, V., Lithium intercalation into transition metal oxides: A route to generate new ordered rock salt type structure. *Progress in Solid State Chemistry* 2009, 37, 262-277.
47. Ohzuku, T.; Takehara, Z.; Yoshizawa, S., Nonaqueous lithium/titanium dioxide cell. *Electrochimica Acta* 1979, 24, 219-222.
48. Cronemeyer, D. C., Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO₂ Single Crystals. *Physical Review* 1959, 113, 1222-1226.
49. Ottaviani, M.; Panero, S.; Morzilli, S.; Scrosati, B.; Lazzari, M., The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes. *Solid State Ionics* 1986, 20, 197-202.
50. Ghicov, A.; Schmuki, P., ChemInform Abstract: Self-Ordering Electrochemistry: A Review on Growth and Functionality of TiO₂ Nanotubes and Other Self-Aligned MO_x Structures. *ChemInform* 2009, 40, no-no.
51. Macák, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Schmuki, P., Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochemistry Communications* 2005, 7, 1133-1137.
52. Bequerel, E., Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques. *C.R. Acad. Sci.* 1839, 9, 145-149.
53. Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P., Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics* 1999, 61, 173-191.

54. Krebs, F. C., Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009, 93, 394-412.
55. Diaz, A. Z.; Bargon, J. F., *Handbook of conducting polymers*. New York, 1986.
56. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K., Extended Linear Chain Compounds. J.S. Miller ed.; New York, 1982; Vol. 3, p 417.
57. Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y., Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2010, 94, 114-127.
58. Zhang, Z.; Yuan, Y.; Liang, L.; Cheng, Y.; Xu, H.; Shi, G.; Jin, L., Preparation and photoelectrochemical properties of a hybrid electrode composed of polypyrrole encapsulated in highly ordered titanium dioxide nanotube array. *Thin Solid Films* 2008, 516, 8663-8667.
59. Janáky, C.; de Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Rajeshwar, K., Bringing Conjugated Polymers and Oxide Nanoarchitectures into Intimate Contact: Light-Induced Electrodeposition of Polypyrrole and Polyaniline on Nanoporous WO₃ or TiO₂ Nanotube Array. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 19145-19155.
60. Ouyang, M.; Bai, R.; Xu, Y.; Zhang, C.; Ma, C.-a.; Wang, M.; Chen, H.-z., Fabrication of polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via electrochemical process and its photoconductivity. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2009, 19, 1572-1577.
61. Janáky, C.; Chanmanee, W.; Rajeshwar, K., Mechanistic Aspects of Photoelectrochemical Polymerization of Polypyrrole on a TiO₂ Nanotube Array. *Electrochimica Acta* 2014, 122, 303-309.
62. Kowalski, D.; Tighineanu, A.; Schmuki, P., Polymer nanowires or nanopores? Site selective filling of titania nanotubes with polypyrrole. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21, 17909-17915.
63. Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A., A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006, 90, 2011-2075.
64. Prakasam, H. E.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A., A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 7235-7241.
65. Varghese Ok Fau - Paulose, M.; Paulose M Fau - Latempa, T. J.; Latempa Tj Fau - Grimes, C. A.; Grimes, C. A., High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels.
66. Ruan, C.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Grimes, C. A., Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 15754-15759.

67. Schultze, J. W.; Lohrengel, M. M., Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta* 2000, 45, 2499-2513.
68. Shin, Y.; Lee, S., Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO₂ Nanotubes. *Nano Letters* 2008, 8, 3171-3173.
69. Piotrowski, O., Polissage électrochimique du titane (Thèse). *Ecole Polytechnique de Lausanne* 1999.
70. Stephen F, R., Pickling and acid dipping. *Metal Finishing* 2002, 100, Supplement 1, 173-179.
71. Hoar, T. P.; Rothwell, G. P., The influence of solution flow on anodic polishing. Copper in aqueous o-phosphoric acid. *Electrochimica Acta* 1964, 9, 135-150.
72. Sutter, E. M. M.; Goetz-Grandmont, G. J., The behaviour of titanium in nitric-hydrofluoric acid solutions. *Corrosion Science* 1990, 30, 461-476.
73. Conforto, E.; Caillard, D.; Aronsson, B.-O.; Descouts, P., Electron microscopy on titanium implants for bone replacement after "SLA" surface treatment. *European Cells and Materials* 2002, Volume 3 - Supplement 1, 9-10.
74. Fang, D.; Luo, Z.; Huang, K.; Lagoudas, D. C., Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Applied Surface Science* 2011, 257, 6451-6461.
75. Yang, B.; Ng, C. K.; Fung, M. K.; Ling, C. C.; Djurišić, A. B.; Fung, S., Annealing study of titanium oxide nanotube arrays. *Materials Chemistry and Physics* 2011, 130, 1227-1231.
76. Marchenoir, J., Étude des couches poreuses formées par oxydation anodique du titane sous fortes tensions. *Thin Solid Films* 1980, 66, 357-369.
77. Bauer, S.; Pittrof, A.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P., Size-effects in TiO₂ nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization. *Electrochemistry Communications* 2011, 13, 538-541.
78. Mazzarolo, A.; Curioni, M.; Vicenzo, A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E., Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. *Electrochimica Acta* 2012, 75, 288-295.
79. Habazaki, H.; Uozumi, M.; Konno, H.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E., Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corrosion Science* 2003, 45, 2063-2073.
80. Jaroenworarluck, A.; Regonini, D.; Bowen, C. R.; Stevens, R.; Allsopp, D., Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte. *Journal of Materials Science* 2007, 42, 6729-6734.

81. Omidvar, H.; Goodarzi, S.; Seif, A.; Azadmehr, A. R., Influence of anodization parameters on the morphology of TiO₂ nanotube arrays. *Superlattices and Microstructures* 2011, 50, 26-39.
82. Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Schmuki, P., Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochemistry Communications* 2005, 7, 505-509.
83. Regonini, D.; Satka, A.; Jaroenworarluck, A.; Allsopp, D. W. E.; Bowen, C. R.; Stevens, R., Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. *Electrochimica Acta* 2012, 74, 244-253.
84. Wang, J.; Lin, Z., Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 4026-4030.
85. Paisley, M. J.; Davis, R. F., Photo-induced phase inhibition during growth of boron nitride thin films. *Materials Science and Engineering: B* 1993, 18, 275-280.
86. Liu, N.; Albu, S. P.; Lee, K.; So, S.; Schmuki, P., Water annealing and other low temperature treatments of anodic TiO₂ nanotubes: A comparison of properties and efficiencies in dye sensitized solar cells and for water splitting. *Electrochimica Acta* 2012, 82, 98-102.
87. Yasuda, K.; Macak, J. M. a. d.; Berger, S.; Ghicov, A.; Schmuki, P., *Mechanistic aspects of the self-organization process for oxide nanotube formation on valve metals*. 2007.
88. Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W.; Frevel, L. K., Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 1938, 10, 457-512.
89. Pu, P.; Cachet, H.; Ngaboyamahina, E.; Sutter, E. M. M., Relation between morphology and conductivity in TiO₂ nanotube arrays: an electrochemical impedance spectrometric investigation. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2013, 17, 817-828.
90. Kontos Ag Fau - Kontos, A. I.; Kontos Ai Fau - Tsoukleris, D. S.; Tsoukleris Ds Fau - Likodimos, V.; Likodimos V Fau - Kunze, J.; Kunze J Fau - Schmuki, P.; Schmuki P Fau - Falaras, P.; Falaras, P., Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology.
91. Pu, P.; Cachet, H.; Sutter, E. M. M., Electrochemical impedance spectroscopy to study photo - induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays. *Electrochimica Acta* 2010, 55, 5938-5946.
92. Paulose, M.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Hardin, B.; Grimes, C. A., Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes. *Nanotechnology* 2006, 17, 1446-1448.
93. Henderson, M. A., A surface science perspective on photocatalysis. *Surface Science Reports* 2011, 66, 185-297.

94. Bisquert, J., Beyond the quasistatic approximation: Impedance and capacitance of an exponential distribution of traps. *Physical Review B* 2008, 77, 235203.
95. Brug, G. J.; van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1984, 176, 275-295.
96. De Paoli, M. A.; Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B., Study of the electrochromism of polypyrrole/dodecylsulfate in aqueous solutions. *Electrochimica Acta* 1990, 35, 1145-1148.
97. Naoi, K.; Oura, Y.; Maeda, M.; Nakamura, S., Electrochemistry of surfactant-doped polypyrrole film(I): Formation of columnar structure by electropolymerization. *Journal of The Electrochemical Society* 1995, 142, 417-422.
98. Boschloo, G.; Fitzmaurice, D., Electron Accumulation in Nanostructured TiO₂ (Anatase) Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 7860-7868.
99. Sakmeche, N.; Aeiyaeh, S.; Aaron, J.-J.; Jouini, M.; Lacroix, J. C.; Lacaze, P.-C., Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium. *Langmuir* 1999, 15, 2566-2574.
100. Peres, R. C. D.; Juliano, V. F.; De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Scrosati, B., Electrochromic properties of dodecylbenzenesulfonate doped poly(pyrrole). *Electrochimica Acta* 1993, 38, 869-876.
101. Hidaka, H.; Zhao, J., Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO₂ semiconductor. *Colloids and Surfaces* 1992, 67, 165-182.
102. Hidaka, H.; Nohara, K.; Ooishi, K.; Zhao, J.; Serpone, N.; Pelizzetti, E., Photodegradation of surfactants. XV: Formation of SO₄²⁻ ions in the photooxidation of sulfur-containing surfactants. *Chemosphere* 1994, 29, 2619-2624.
103. Hidaka, H.; Zhao, J.; Pelizzetti, E.; Serpone, N., Photodegradation of surfactants. 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic DBS and cationic BDDAC on the titania surface. *The Journal of Physical Chemistry* 1992, 96, 2226-2230.
104. Peighambardoust, N.-S.; Nasirpouri, F., Manipulating morphology, pore geometry and ordering degree of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation. *Surface and Coatings Technology*.
105. Li, Y.; Yu, H.; Zhang, C.; Song, W.; Li, G.; Shao, Z.; Yi, B., Effect of water and annealing temperature of anodized TiO₂ nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell. *Electrochimica Acta* 2013, 107, 313-319.
106. Heinze, J. r.; Frontana-Urbe, B. A.; Ludwigs, S., Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts †. *Chemical Reviews* 2010, 110, 4724-4771.

107. Rodriguez, J.; Grande, H.-J.; Otero, T. F., Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. 1997, 2.
108. Arca, M.; Mirkin, M. V.; Bard, A. J., Polymer Films on Electrodes. 26. Study of Ion Transport and Electron Transfer at Polypyrrole Films by Scanning Electrochemical Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 1995, 99, 5040-5050.
109. Kim, L. T. T.; Gabrielli, C.; Pailleret, A.; Perrot, H., Correlation between ion-exchange properties and swelling/shrinking processes in hexasulfonated calix[6]arene doped polypyrrole films: ac-electrogravimetry and electrochemical atomic force microscopy investigations. *Electrochimica Acta* 2011, 56, 3516-3525.
110. Kim, L. T. T.; Gabrielli, C.; Pailleret, A.; Perrot, H., Ions/Solvent Exchanges and Electromechanical Processes in Hexasulfonated Calix[6]Arene Doped Polypyrrole Films: Towards a Relaxation Mechanism. *Electrochemical And Solid State Letters* 2011, 14, F9-F11.
111. Satoh, M.; Kaneto, K.; Yoshino, K., Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films on conditions of electrochemical polymerization in an aqueous medium. *Synthetic Metals* 1986, 14, 289-296.
112. Kowalski, D.; Schmuki, P., Polypyrrole self-organized nanopore arrays formed by controlled electropolymerization in TiO₂ nanotube template. *Chemical Communications* 2010, 46, 8585-8587.
113. Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G., The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews* 2000, 29, 283-293.
114. Schlenoff, J. B.; Xu, H., Evolution of Physical and Electrochemical Properties of Polypyrrole during Extended Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society* 1992, 139, 2397-2401.
115. Beck, F.; Braun, P.; Oberst, M., Organic Electrochemistry in the Solid State-Overoxidation of Polypyrrole. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1987, 91, 967-974.
116. Otero, T. F.; Santamaria, C.; Angulo, E.; Rodriguez, J., Solid state transitions during oxidation/reduction processes in conducting polymers. Electrochemical detection and study. *Synthetic Metals* 1991, 43, 2947-2952.
117. Otero, T. F.; Angulo, E.; Santamaria, C.; Rodriguez, J., Stability of thick polypyrrole films electrogenerated on stainless steel. *Synthetic Metals* 1993, 54, 217-222.
118. Pud, A. A., Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems. *Synthetic Metals* 1994, 66, 1-18.
119. Osaka, T.; Naoi, K.; Ogano, S.; Nakamura, S., Dependence of Film Thickness on Electrochemical Kinetics of Polypyrrole and on Properties of Lithium/Polypyrrole Battery. *Journal of The Electrochemical Society* 1987, 134, 2096-2102.

120. Wernet, W.; Monkenbusch, M.; Wegner, G., On Structure and Properties of Polypyrrole Alkyl-Sulf(on)ates. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1985, 118, 193-197.
121. Warren, L. F.; Anderson, D. P., Polypyrrole Films from Aqueous Electrolytes: The Effect of Anions upon Order. *Journal of The Electrochemical Society* 1987, 134, 101-105.
122. Marchesi, L. F. Q. P.; Simões, F. R.; Pocrifka, L. A.; Pereira, E. C., Investigation of Polypyrrole Degradation Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 2011, 115, 9570-9575.
123. Dione, G.; Dieng, M. M.; Aaron, J. J.; Cachet, H.; Cachet, C., New composite electrodes made of polypyrrole and graphite: Construction, optimization and characterization. *Journal of Power Sources* 2007, 170, 441-449.
124. Heeger, A. J.; Wudl, F.; Barbara, S., Optical properties of conducting polymers. *Chemical Reviews* 1988, 88, 183-200.
125. Furukawa, Y.; Tazawa, S.; Fujii, Y.; Harada, I., Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-¹³C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states. *Synthetic Metals* 1988, 24, 329-341.
126. Crowley, K.; Cassidy, J., In situ resonance Raman spectroelectrochemistry of polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2003, 547, 75-82.
127. Benhaddad, L.; Bernard, M. C.; Deslouis, C.; Makhloufi, L.; Messaoudi, B.; Pailleret, A.; Takenouti, H., Chemical synthesis of hollow sea urchin like nanostructured polypyrrole particles through a core-shell redox mechanism using a MnO₂ powder as oxidizing agent and sacrificial nanostructured template. *Synthetic Metals* 2013, 175, 192-199.
128. Nguyen Thi Le, H.; Bernard, M. C.; Garcia-Renaud, B.; Deslouis, C., Raman spectroscopy analysis of polypyrrole films as protective coatings on iron. *Synthetic Metals* 2004, 140, 287-293.
129. Miyauchi, S.; Goto, Y.; Tsubata, I.; Sorimachi, Y., Heterojunction devices consisting of conducting polymers. *Synthetic Metals* 1991, 41, 1051-1056.
130. Reiss, H.; Heller, A., The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate. *The Journal of Physical Chemistry* 1985, 89, 4207-4213.
131. Ngaboyamahina, E.; Cachet, H.; Pailleret, A.; Sutter, E. M. M., Photo-assisted electrodeposition of an electrochemically active polypyrrole layer on anatase type titanium dioxide nanotube arrays. *Electrochimica Acta* 2014, 129, 211-221.
132. Vorotyntsev, M. A.; Daikhin, L. I.; Levi, M. D., Modelling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1994, 364, 37-49.

133. Deslouis, C.; El Moustafid, T.; Musiani, M. M.; Tribollet, B., Mixed ionic-electronic conduction of a conducting polymer film. Ac impedance study of polypyrrole. *Electrochimica Acta* 1996, 41, 1343-1349.
134. Dziewoński, P. M.; Grzeszczuk, M., Towards TiO₂-conducting polymer hybrid materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 2010, 55, 3336-3347.
135. Mondal, S.; Sangaranarayanan, M. V., A novel non-enzymatic sensor for urea using a polypyrrole-coated platinum electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2013, 177, 478-486.
136. Ngaboyamahina, E.; Cachet, H.; Pailleret, A.; Sutter, E. M. M., Electrochemical impedance spectroscopy characterization of conducting polymer/TiO₂ nanotube array hybrid structures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.
137. Villarreal, I.; Morales, E.; Otero, T. F.; Acosta, J. L., Electropolymerization kinetics of pyrrole in aqueous solution on graphite felt electrodes. *Synthetic Metals* 2001, 123, 487-492.
138. Mohammad, F.; Calvert, P. D.; Billingham, N. C., Thermal stability of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole. *Bulletin of Materials Science* 1995, 18, 255-261.
139. Liu, L.; Tian, F.; Wang, X.; Yang, Z.; Zhou, M.; Wang, X., Porous polythiophene as a cathode material for lithium batteries with high capacity and good cycling stability. *Reactive and Functional Polymers* 2012, 72, 45-49.
140. Nasybulin, E.; Wei, S.; Cox, M.; Kymissis, I.; Levon, K., Morphological and Spectroscopic Studies of Electrochemically Deposited Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Hole Extraction Layer for Organic Photovoltaic Device (OPVd) Fabrication. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 4307-4314.
141. Her, L.-J.; Hong, J.-L.; Chang, C.-C., Preparation and electrochemical characterizations of poly(3,4-dioxyethylenethiophene)/LiCoO₂ composite cathode in lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* 2006, 157, 457-463.
142. Murugan, A. V., Electrochemical properties of microwave irradiated synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/V₂O₅ nanocomposites as cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 4627-4636.
143. Yoon, H.; Chang, M.; Jang, J., Formation of 1D Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanomaterials in Reverse Microemulsions and Their Application to Chemical Sensors. *Advanced Functional Materials* 2007, 17, 431-436.
144. Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganas, O., Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer* 1994, 35, 1347-1351.
145. Reynolds, J. R.; Kumar, A.; Reddinger, J. L.; Sankaran, B.; Sapp, S. A.; Sotzing, G. A., Unique variable-gap polyheterocycles for high-contrast dual polymer electrochromic devices. *Synthetic Metals* 1997, 85, 1295-1298.

146. Dehaudt, J.; Beouch, L.; Peralta, S.; Plesse, C.; Aubert, P. H.; Chevrot, C.; Goubard, F., Facile route to prepare film of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-TiO₂ nanohybrid for solar cell application. *Thin Solid Films* 2011, 519, 1876-1881.
147. Patra, S.; Munichandraiah, N., Supercapacitor studies of electrochemically deposited PEDOT on stainless steel substrate. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 106, 1160-1171.
148. Patra, S.; Barai, K.; Munichandraiah, N., Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. *Synthetic Metals* 2008, 158, 430-435.
149. Janáky, C.; Bencsik, G. b.; Rácz, A. r. d.; Visy, C.; de Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Rajeshwar, K., Electrochemical Grafting of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) into a Titanium Dioxide Nanotube Host Network. *Langmuir* 2010, 26, 13697-13702.
150. Bobacka, J.; Lewenstam, A.; Ivaska, A., Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2000, 489, 17-27.
151. Pandey, G. P.; Rastogi, A. C.; Westgate, C. R., All-solid-state supercapacitors with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated carbon fiber paper electrodes and ionic liquid gel polymer electrolyte. *Journal of Power Sources* 2014, 245, 857-865.
152. Sakmeche, N.; Bazaaroui, E. A.; Fall, M.; Aeiyaich, S.; Jouini, M.; Lacroix, J. C.; Aaron, J. J.; Lacaze, P. C., Application of sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solution as an organized medium for electropolymerization of thiophene derivatives in water. *Synthetic Metals* 1997, 84, 191-192.
153. Sakmeche, N.; Aaron, J.-J.; Aeiyaich, S.; Lacaze, P.-C., Usefulness of aqueous anionic micellar media for electrodeposition of poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) films on iron, mild steel and aluminium. *Electrochimica Acta* 2000, 45, 1921-1931.
154. Garreau, S.; Duvail, J. L.; Louarn, G., Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium. *Synthetic Metals* 2001, 125, 325-329.
155. Yamato, H.; Ohwa, M.; Wernet, W., Stability of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for biosensor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995, 397, 163-170.
156. Choi, J. W.; Han, M. G.; Kim, S. Y.; Oh, S. G.; Im, S. S., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions. *Synthetic Metals* 2004, 141, 293-299.
157. Vasantha, V. S.; Phani, K. L. N., Effect of hydroxypropyl- β -cyclodextrin on the electrochemical oxidation and polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2002, 520, 79-88.
158. Xia, C.; Advincula, R. C.; Baba, A.; Knoll, W., In Situ Investigations of the Electrodeposition and Electrochromic Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

Ultrathin Films by Electrochemical–Surface Plasmon Spectroscopy. *Langmuir* 2002, 18, 3555-3560.

159. Ba, B.; Fotouhi, B.; Gabouze, N.; Gorochoy, O.; Cachet, H., Dependence of the flat-band potential of n-type GaAs on the redox potential in methanol and acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1992, 334, 263-277.

160. Gao, L.; Mao, X.; zhu, H.; Xiao, W.; Gan, F.; Wang, D., Electropolymerization of PEDOT on CNTs conductive network assembled at water/oil interface. *Electrochimica Acta* 2014, 136, 97-104.

161. Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J., Impedance analysis of galvanostatically synthesized polypyrrole films. Correlation of ionic diffusion and capacitance parameters with the electrode morphology. *Electrochimica Acta* 2002, 47, 4263-4272.

162. Hernández-Labrado, G. R.; Contreras-Donayre, R. E.; Collazos-Castro, J. E.; Polo, J. L., Subdiffusion behavior in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) evidenced by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2011, 659, 201-204.

163. Cui, X.; Martin, D. C., Electrochemical deposition and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003, 89, 92-102.

164. Chen, C.-J.; Liao, C.-H.; Hsu, K.-C.; Wu, Y.-T.; Wu, J. C. S., P–N junction mechanism on improved NiO/TiO₂ photocatalyst. *Catalysis Communications* 2011, 12, 1307-1310.

165. Xing, K. Z.; Fahlman, M.; Chen, X. W.; Inganäs, O.; Salaneck, W. R., The electronic structure of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): studied by XPS and UPS. *Synthetic Metals* 1997, 89, 161-165.

Résumé / Abstract

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration de matériaux hybrides 3D nanotubes de TiO_2 / polymère conducteur. Il est établi dans cette thèse que la nature du sel de fond de la solution de synthèse joue un rôle déterminant lors du dépôt de polymère par polarisation anodique au sein de ces nanotubes. En effet, les résultats montrent que la nature de l'électrolyte support a un impact sur la position du potentiel de bande plate du TiO_2 et sur la présence ou non d'états de surface, qui tous les deux influencent la vitesse du transfert de charge. La nature de la jonction réalisée entre deux matériaux dépendant fortement de la position respective de leurs bandes énergétiques. Ainsi il est démontré que la synthèse de polypyrrole à la surface de nanotubes de TiO_2 conduit à la formation d'une jonction ohmique, ce qui permet aux électrons issus de l'oxydation du polymère d'être transférés directement dans la bande de conduction du TiO_2 . Au contraire, la jonction formée par l'oxyde de titane et le PEDOT est de type p-n, ce qui laisse envisager que ce type de structure hybride peut trouver son application dans le domaine de l'énergie photovoltaïque.

Mots-clés: nanotubes de TiO_2 , polypyrrole, PEDOT, électrochimie, spectroscopie d'impédance électrochimique, états de surface, jonctions p-n.

This research work considers the realization of 3D hybrid materials TiO_2 nanotubes/conducting polymer. In this thesis, it is proven that the background salt from the synthesis solution plays a decisive role during the polymer deposition through anodic polarization within TiO_2 nanotube arrays. In fact, results show that the nature of the supporting electrolyte has an influence on the position of the flat band potential of the semiconductor, and on the presence of surface states, which both affect the rate of charge transfer. It is demonstrated that the nature of the junction obtained between the semiconductor and the polymer depends greatly on the respective position of their energy bands. Accordingly a TiO_2 nanotubes/polypyrrole junction is shown to be of ohmic nature, allowing electrons from the polymer oxidation to be directly transferred to the conduction band of TiO_2 . On the contrary, the junction created between titanium dioxide and PEDOT is of p-n type, leading to potential applications in the field of photovoltaics.

Key words: TiO_2 nanotubes, polypyrrole, PEDOT, electrochemistry, electrochemical impedance spectroscopy, surface states, p-n junctions.