



HAL
open science

Nouvelle approche dans l'élaboration de cellules photovoltaïques : réseaux interpénétrés hybrides oxyde-polymère pour hétérojonctions p,n en volume

Niki Halttunen

► **To cite this version:**

Niki Halttunen. Nouvelle approche dans l'élaboration de cellules photovoltaïques : réseaux interpénétrés hybrides oxyde-polymère pour hétérojonctions p,n en volume. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066416 . tel-01613693

HAL Id: tel-01613693

<https://theses.hal.science/tel-01613693v1>

Submitted on 10 Oct 2017

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 397 : Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) / Equipe matériaux
hybrides et nanomatériaux*

*Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) / Equipe matériaux : structure et
fonctionnalités*

Nouvelle approche dans l'élaboration de cellules photovoltaïques : réseaux interpénétrés hybrides oxyde- polymère pour hétérojonctions p,n en volume

Par Niki Halttunen

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Co-dirigée par Laurence Rozes et Alain Pailleret

Soutenance prévue le 8 octobre 2015

Devant un jury composé de :

TOUPANCE	Thierry	Professeur	Rapporteur
DAGRON-LARTIGAU	Christine	Maître de Conférences	Rapporteur
GOUBARD	Fabrice	Professeur	Examineur
SANCHEZ	Clément	Professeur	Examineur
CASSAIGNON	Sophie	Maître de Conférences	Invité
ROZES	Laurence	Professeur	Directeur de Thèse
PAILLERET	Alain	Maître de Conférences	Co-directeur de Thèse



Table des Matières

Introduction.....	3
Chapitre I.....	15
Chapitre II.....	53
Chapitre III.....	83
Chapitre IV.....	117
Conclusion.....	149
Annexe I.....	159
Annexe II.....	163
Annexe III.....	169
Annexe IV.....	173
Annexe V.....	183

Introduction

Edmond Becquerel définit pour la première fois en 1839¹ l'effet photoélectrique comme la capacité d'un rayonnement électromagnétique à transmettre son énergie à un électron périphérique d'un atome et à l'éjecter. Ce phénomène a été observé à l'échelle macroscopique par une augmentation de la conductivité d'un matériau exposé à la lumière. Il a fallu attendre près de 50 ans, en 1887 avant que Rudolf Hertz² ne fournisse une première compréhension de ce phénomène. L'explication définitive viendra en 1905, soit un peu moins de 20 ans plus tard, quand Albert Einstein utilisera le concept de quantum d'énergie permettant ainsi l'explication de l'effet photoélectrique et du rayonnement du corps noir³ qui lui vaudra le prix Nobel de physique en 1921 et ouvrira la voie à la mécanique quantique.

Cependant, bien que l'effet photoélectrique soit le phénomène physique fondamental du fonctionnement du panneau photovoltaïque, sa seule compréhension ne permet pas de concevoir ni de fabriquer un panneau solaire. Observé pour la première fois en 1833 par Michael Faraday⁴, l'activité des semi-conducteurs, la notion de structure en bandes ainsi que l'importance des impuretés présentes ne furent expliquées que dans les années 1930 par respectivement Alan Wilson⁵ et B. Gudden⁶. L'effet photovoltaïque fut observé dans plusieurs matériaux semi-conducteurs comme le Cu_2O par Schottky⁷, mais la plus grande découverte fut celle de la jonction p-n dans le silicium par Russel Ohl en 1939 ; ce dernier développera également la première cellule photovoltaïque au silicium en 1941⁷. Après le développement des procédés industriels permettant d'obtenir des semi-conducteurs avec une pureté suffisante et un taux de dopage contrôlé, les premières applications virent le jour notamment sous la forme du transistor de John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain qui leur valut le prix Nobel en 1956. Notons également la cellule solaire de Gerald Pearson, Calvin Fuller et Daryl Chapin développée en 1954 qui fut la première cellule photovoltaïque à produire des quantités non négligeables d'électricité⁷ ouvrant ainsi la voie à l'industrie du photovoltaïque.

Les premières cellules photovoltaïques étaient constituées d'une jonction p-n entre deux semi-conducteurs, initialement du silicium monocristallin ou de l'arséniure de galium. Cependant, cette technologie était excessivement chère à ses débuts tout en possédant des rendements faibles. L'un des premiers domaines d'applications fut donc celui des satellites, les cellules photovoltaïques ayant la capacité de fournir de l'énergie pendant de longues périodes en autonomie complète. Cette situation a néanmoins évolué depuis et les panneaux solaires ont quitté leur niche de système autonome de faible puissance de génération d'électricité pour s'attaquer à des applications comme les sources d'énergie pour des véhicules mais surtout comme moyen de produire massivement de l'électricité pour l'industrie et les foyers. L'intérêt de la production d'électricité par conversion photovoltaïque s'est accru grandement pendant ces dernières années à cause de la prise de

conscience du phénomène de réchauffement climatique qui a entraîné une mise en avant des sources d'énergie renouvelable et la recherche de faibles émissions de gaz à effet de serre.

Cette transition a nécessité plusieurs avancées aussi bien scientifiques qu'industrielles en particulier sur deux axes : l'augmentation des rendements et la diminution des coûts. Tout d'abord, les rendements ont été augmentés par une optimisation des cellules existantes comme le silicium monocristallin, mais aussi par le développement de nouvelles technologies de cellules : les multi-jonctions fournissant aujourd'hui les rendements les plus élevés pouvant aller jusqu'à près de 50%, mais aussi les cellules à concentrateurs permettant de gagner en rendement tout en économisant en surface de jonction p-n. Dans le cas des multi-jonctions, cette augmentation de rendement s'accompagne d'un prix plus élevé, ce qui diminue leur attractivité dans le domaine de la production de masse mais l'augmente pour des applications nécessitant des rendements élevés, comme par exemple les panneaux solaires de la sonde américaine Dawn qui sont composés d'une triple jonction.

A l'opposé de ces augmentations de rendement, de nouvelles technologies ont été développées afin de diminuer les coûts de fabrication des cellules et d'en démocratiser l'utilisation. Ces innovations sont principalement passées par l'amélioration des procédés, la production de masse et le développement de nouvelles technologies. Par exemple, le silicium autrefois uniquement monocristallin a cédé un peu de place à des cellules en silicium monocristallin et amorphe nécessitant moins d'énergie et d'équipement pour être produites. La diminution des coûts a été telle qu'aujourd'hui le photovoltaïque est un mode de production d'énergie rentable, en particulier dans des pays avec une bonne exposition au soleil.

En parallèle de ces innovations en somme très proches du concept initial (seul le semi-conducteur a été changé, et le nombre de jonctions augmenté), des technologies complètement nouvelles voient le jour. L'une des plus célèbres est sans doute la cellule à colorant, popularisée par Grätzel⁸ et qui est qualifiée de cellule bio-inspirée, ce nom lui étant donné par un fonctionnement similaire à la photosynthèse utilisée par les plantes. En effet, dans une cellule à colorant, une molécule est adsorbée sur un semi-conducteur, en général du dioxyde de titane, dans un électrolyte. Le colorant passe dans un état excité par absorption d'un photon et se désexcite ensuite en relâchant un électron dans le TiO₂. Ce type de cellule présente l'intérêt d'avoir un mode de fonctionnement très différent d'une cellule « classique ». Cependant, les rendements obtenus restent de l'ordre de 10% et les colorants utilisés sont des molécules organiques ou des complexes de métaux de transition qui ont tendance à se dégrader. Enfin, la présence d'un électrolyte liquide à l'intérieur de la cellule crée des contraintes d'étanchéité.

Une autre innovation récente qui a ouvert la voie à des innovations aussi bien dans le photovoltaïque que dans l'électronique est la découverte des polymères conducteurs, et en particulier de l'effet d'un dopage, sur les propriétés de conduction du polyacétylène par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa qui leur valut le prix Nobel de chimie en l'an 2000. Depuis, de nombreux autres polymères conducteurs ont été découverts⁹ et plusieurs méthodes de synthèse ont été développées¹⁰⁻¹³.

La découverte de polymères ayant des propriétés de conduction et de semi-conduction a ouvert la voie à l'électronique organique, la première application actuellement commercialisée étant la diode électroluminescente organique (OLED), mais les possibilités de cette technologie sont nombreuses. Dans le domaine du photovoltaïque, l'atout principal de l'organique est d'obtenir des cellules solaires souples, ce qui est un avantage par rapport à la rigidité des cellules au silicium entre autres. Les cellules photovoltaïques organiques présentent néanmoins quelques défauts : leurs rendements restent bas et elles sont également sujettes à une dégradation plus rapide de leurs constituants par leur nature. De plus, les polymères utilisés contiennent souvent des entités chimiques complexes en leur sein, comme des fullerènes dans le cas du polymère dopé n¹⁴. Le développement de ces cellules a également introduit le concept d'hétérojonction en volume (bulk heterojunction) qui reflète l'importance de la structure fine du matériau sur ses performances. Deux paramètres essentiels entrent en compte : d'une part l'interface entre les deux semi-conducteurs, et d'autre part, la continuité des domaines dans l'évacuation des charges formées. Un des plus grands défis de la fabrication de telles cellules est justement d'obtenir un matériau combinant ces deux propriétés.

Un concept qui tend à se développer consiste à combiner les approches des cellules à colorant et celles des cellules organiques. En effet, les exigences de chacune en matière d'architecture sont les mêmes : une cellule à colorant cherchera à avoir la surface spécifique la plus importante possible sur l'électrode poreuse de TiO₂ afin d'adsorber un maximum de colorant. De plus, l'électrode doit permettre une évacuation des électrons qui lui sont transmis ainsi qu'une bonne diffusion de l'électrolyte. Des remplacements de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide sont présents dans la littérature¹⁵. L'idée de créer une jonction entre un TiO₂ semi-conducteur de type n et un polymère conducteur dopé p permet d'atteindre plusieurs objectifs : elle combine des aspects positifs des deux types de cellules tout en s'affranchissant d'éléments pouvant gêner une production industrielle de ces dernières comme la présence d'un électrolyte corrosif¹⁵, de colorants contenant des métaux rares comme le ruthénium⁸, ou encore de molécules organiques complexes comme les polymères modifiés par des molécules de fullerènes¹⁴.

Des approches consistant à élaborer un matériau hybride à partir de particules ou de nanoparticules de dioxyde de titane et de polymères existent. Le principal inconvénient de celles-ci réside dans la nécessité de faire percoler les particules de TiO_2 présentes dans le polymère. Dans la littérature, ces problèmes peuvent être résolus par l'utilisation de nano-bâtonnets de dioxyde de titane¹⁶. Néanmoins, cette voie de synthèse nécessite une étape d'élimination du tensioactif ayant servi à rendre le mélange TiO_2 -polythiophène homogène. De plus, ces cellules présentent toujours le risque d'une faible percolation entre les grains et donc de pertes de rendements qui en résultent. Une autre solution proposée est de former dans un premier temps un réseau de TiO_2 continu poreux avec une grande surface spécifique puis d'incorporer dans un deuxième temps le polymère conducteur.

En général, l'incorporation du polymère dans le TiO_2 plutôt que l'inverse provient de la méthode de synthèse du dioxyde de titane, la structure cristalline recherchée étant la structure anatase : c'est celle qui permet d'obtenir les propriétés de séparation de charges¹⁷ et qui est également utilisée dans le domaine de la photo-catalyse¹⁸. Or la synthèse du TiO_2 anatase se fait par cristallisation à 350°C qui est une température suffisante pour dégrader la grande majorité des polymères existant, comme les polymères conducteurs. La préparation d'un TiO_2 cristallisé poreux suivi d'une incorporation du polymère semble être une approche plus judicieuse à première vue.

La principale problématique de cette dernière approche se situe au niveau des étapes de synthèse et plus particulièrement dans l'incorporation du polymère conducteur dans une couche mince de TiO_2 poreux. La méthode la plus simple semble bien entendu de faire diffuser le polymère dans la porosité. Malheureusement, les polythiophènes possèdent une température de fusion élevée et il est nécessaire de passer par un polymère en solution. La propriété de solubilité diminue donc la quantité de polymères disponibles ; les polythiophènes non substitués étant peu solubles dans la majorité des solvants¹⁹. De plus, les polymères étant des molécules de taille importante, la diffusion de ces derniers dans la porosité est difficile. La combinaison de ces difficultés fait que les quantités incorporées par ces méthodes d'imprégnation restent faibles et le remplissage de la porosité n'est pas total²⁰. De meilleurs taux de remplissage ont été atteints par un chauffage du polymère déposé afin de favoriser la diffusion²¹, mais même avec une telle approche, 66% de la porosité reste vide et n'est donc pas active dans la séparation de charges.

Un des principaux problèmes étant la diffusion des molécules de polymère dans la porosité, une solution consiste à synthétiser le polymère *in-situ* afin de résoudre le problème de la diffusion en remplaçant l'imposant polymère par le monomère bien moins volumineux. Des exemples de diffusion de molécules dans la mésoporosité d'un film de TiO_2 étant déjà connus dans la

littérature^{22,23}. L'obstacle majeur passe donc de la diffusion des monomères dans la porosité à la faisabilité d'une polymérisation *in-situ*. Les premières méthodes de synthèse des polythiophènes reposant sur des couplages entre monomères bromés par un organomagnésien et catalysées par des complexes de métaux de transition, ou encore des polymérisations oxydantes avec l'utilisation de 4 équivalents de FeCl₃, s'avèrent peu pratiques à mettre en œuvre dans des pores allant de 2 à 50 nm même si des tentatives existent dans la littérature²⁴. Cependant, d'autres méthodes de synthèse des polythiophènes sont bien documentées dans la littérature : l'électropolymérisation²⁵⁻²⁸ et la photopolymérisation²⁸⁻³⁰.

Ces deux méthodes paraissent particulièrement intéressantes: la photo-polymérisation nécessite un photo-activateur comme le dichromate de potassium²⁹, hors le TiO₂ est capable de jouer ce rôle³¹. De son côté, l'électropolymérisation doit se faire sur un substrat conducteur qui est déjà présent sous la forme d'une des électrodes de collecte (couche mince d'ITO ou de TiO₂ dense). Quelques cas de photo-polymérisation d'un thiophène dans une porosité sont documentés dans la littérature mais les rendements des cellules obtenus restent faibles (0,16%)³². L'électropolymérisation est en revanche peu documentée à l'intérieur de films mésostructurés, des exemples existent néanmoins dans le cas de porosités semblables comme des réseaux de nanotubes de TiO₂ produits par anodisation d'une plaque de titane³³. Un film de silice mésoporeux a déjà été utilisé comme «template» pour faire pousser des nano-fils de polythiophène obtenus après dissolution de la matrice inorganique³⁴. Enfin, l'électropolymérisation du pyrrole et du 3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT) dans une matrice de TiO₂ électro-déposée a été documentée³⁵. L'application recherchée étant celle de matériaux de membrane pour batterie lithium-ion.

Une seconde possibilité envisageable est d'utiliser le polythiophène directement comme «template» ou co-« template» (polythiophène associé à des tensio-actifs) et de former un réseau continu de TiO₂ autour de ce dernier via la synthèse sol-gel. Cette approche nécessite cependant la possibilité d'obtenir un auto-assemblage de la part du polymère, que ce soit par l'addition d'un tensioactif ou la modification des propriétés intrinsèques de celui-ci et de pouvoir cristalliser la composante inorganique dans des conditions douces en température. Des exemples de cette approche existent dans la littérature par synthèse d'un réseau inorganique autour d'un «template» composé d'un mélange de polymère et de tensioactif³⁶⁻³⁸. Dans ces études, les quantités de polymère incorporées sont néanmoins très faibles allant de moins de 1%³⁷ à 2,7%³⁹ en masse, des quantités faibles sont liées à la recherche d'une parfaite organisation de la porosité : en l'occurrence une mésostructure cubique. Cependant, la synthèse d'un matériau très organisé crée des contraintes supplémentaires par rapport à des mésostructures présentant moins de régularité, l'avantage de la mésostructuration est dans ce cas perdue par la quantité insuffisante de polymère présente dans le

film : ce phénomène est notamment visible dans les rendements présentés allant jusqu'à 0,022%³⁹ et 0,082%³⁷ alors que des rendements de cellules constituée de deux couches denses peuvent aller jusqu'à 0,056%⁴⁰. Cette comparaison doit néanmoins être contrastée par les structures différentes des cellules : la cristallinité du TiO₂ n'étant pas la même, tout comme la nature du polymère. Néanmoins, les techniques d'imprégnation du polymère dans une matrice poreuse peuvent conduire à des rendements de 0.45%⁴¹ ce qui correspond à une augmentation de près d'un facteur 10 par rapport à une couche dense.

Le but de ce travail a été d'élaborer des couches hybrides photosensibles composées d'une hétérojonction p-n en volume entre le polythiophène ou un de ses dérivés et un oxopolymère de titane. Ces deux composantes joueront respectivement les rôles de semi-conducteurs dopés p et n. Pour favoriser la formation de réseaux interpénétrés (oxyde de titane-polymères conducteurs) en s'affranchissant des phénomènes de ségrégation de phase (à l'échelle macroscopique) attendus entre les deux composantes connues pour être peu miscibles, une attention toute particulière a été portée sur la nature de l'interface hybride. En effet, la fonctionnalisation et la création d'interactions privilégiées à l'interface sont des étapes essentielles à l'élaboration de tels systèmes : elles doivent favoriser la compatibilité entre les deux composantes et induire la percolation des domaines sans être une barrière isolante. L'utilisation conjointe de micelles de tensioactifs, agents texturants mais avant tout réservoir de matière pour les monomères organiques et/ou les polymères conducteurs, devrait permettre également de favoriser la compatibilité entre les deux composantes et de favoriser la structuration des couches à l'échelle nanométrique. Ce travail s'est donc focalisé sur la synthèse de matériaux sur mesure avec un contrôle strict de la nature de l'interface hybride dans l'optique de générer des couches nanostructurées. Ce contrôle nécessite à la fois une mise en place d'interactions privilégiées entre le polymère et l'oxopolymère de titane en passant par l'utilisation de fonctions chimiques comme les acides carboxyliques ou les alcools, et en impliquent également l'utilisation de tensioactifs et d'agents texturants en vue de rendre compatibles les deux composantes afin de conduire à une nano-ségrégation au détriment d'une macro-ségrégation de phases des deux composantes organique et inorganique. L'objectif de ce contrôle est d'augmenter la quantité de photons absorbés et donc d'excitons formés, tout en facilitant la séparation des paires électron-trou formées et diminuant leur recombinaison.

Cet objectif est abordé par deux approches de synthèse différentes : d'une part la synthèse d'un réseau d'oxyde continu en présence d'un polythiophène substitué et préformé, et d'autre part la préparation *in-situ* du polymère conducteur directement dans une matrice continue méso-organisée de TiO₂ par électropolymérisation. Ces deux approches différentes possèdent néanmoins une étape commune qui est la méthode de synthèse de la phase inorganique par le procédé sol-gel.

Le choix de ce dernier est motivé par le fait qu'il s'agit d'une méthode de synthèse de chimie douce compatible avec la présence de molécules organiques (monomères, tensioactifs ou polythiophènes). Le procédé sol-gel permet également l'élaboration de phases inorganiques méso-organisées mises en œuvre sous forme de films et donne, accès à un large choix d'interfaces de nature chimique différente entre la phase organique et la phase inorganique dans le cas de la préparation de matériaux hybrides. Il est important de préciser que la phase oxyde générée dans les conditions de polymérisation inorganique suivies peut être décrite comme une phase continue d'oxyde (ou oxopolymère), formée de nano-objets de quelques nanomètres liés les uns aux autres conduisant à une phase conductrice continue (percolante) cristallisable dans des conditions douces en température, permettant l'obtention *in fine* de réseaux hybrides.

Les voies de préparation des hétérojonctions hybrides étudiées présentent quelques différences notables par rapports aux études similaires présentes dans la littérature. La phase oxyde se distingue clairement des particules ou des nanoparticules isolées de TiO_2 habituellement utilisées dans l'élaboration de dispositifs inorganiques ou hybrides pour le stockage ou la conversion de l'énergie qui conduisent généralement à des systèmes 2D. A l'instar des cellules photovoltaïques purement organiques, les approches suivies résident dans la possibilité de générer une hétérojonction en volume et donc des réseaux 3D hybrides oxyde/polymère. Pour la synthèse *in-situ* du polymère dans la matrice d'oxyde, l'électropolymérisation est une technique plus versatile que la photopolymérisation car moins dépendante du photosensibilisateur utilisé. A notre connaissance, cette technique n'a d'ailleurs pas été utilisée pour produire des cellules photovoltaïques hybrides. Dans le cas de la préparation de matériaux hybrides à partir de polymères préformés, l'accent a été mis sur un type de mésostructure particulier : la structure vermiculaire. Comme il a été mentionné précédemment, les quantités de polymère qui peuvent être incorporées tout en conservant un réseau inorganique parfaitement ordonné sont très faibles. L'utilisation d'une mésostructure peu organisée doit permettre de lever ce seuil et d'augmenter les performances du matériau. Une autre différence se situe au niveau des chaînes latérales portées par les polythiophènes étudiés, des fonctions alcool et acides carboxyliques à chaîne courtes seront préférées à des chaînes de type poly(éthylène glycol) afin de diminuer la distance entre la chaîne de polythiophène et les cristallites de TiO_2 , l'effet attendu étant un meilleur transfert de charges entre le polymère et le dioxyde de titane.

Ce manuscrit décrit en quatre chapitres les deux approches suivies au cours de cette étude. Ces approches, à la frontière des stratégies décrites lors de l'élaboration de cellules purement organiques 3D, c'est à dire basée sur l'interpénétration de deux composantes donneur et accepteur d'électrons, et des systèmes 2D hybrides à base de TiO_2 . Les deux composantes doivent former des

réseaux fortement interpénétrés où les deux domaines organique et inorganique tendent à percoler, pour envisager générer des hétérojonctions p-n en volume, une des stratégies classiquement suivie et admise pour la production de photocourant^{42,43}

Les deux approches de synthèses, (i) la polymérisation inorganique de la phase oxyde en présence de polymères organiques préformés, (ii) la polymérisation d'un monomère organique en présence d'une matrice continue méso-organisée, ont menées à des caractérisations des matériaux préparés, aussi bien du point de vue structural que du point de vue de leurs propriétés en tant que constituant de cellule photovoltaïque. Un autre objectif de cette thèse a consisté à établir une corrélation entre les structures à l'échelle nanométrique des matériaux préparés et leurs propriétés macroscopiques, en particulier dans la conversion de l'énergie lumineuse en électricité.

Le premier chapitre de ce manuscrit se concentre sur le point commun des deux approches : la polymérisation inorganique de la composante oxyde et l'obtention de réseaux mésostructurés vermiculaires. Ensuite, la préparation de matériaux hybrides à partir de polymères préformés et par électropolymérisation sont respectivement abordées dans les chapitres II et III. Enfin, le montage de cellules photovoltaïques, ainsi que leur caractérisation et la comparaison de leurs performances sont traités dans le chapitre IV.

Références :

- (1) Becquerel, E. C. *R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1839**, 9, 561.
- (2) Hertz, H. *Ann. der Phys. und Chemie* **1887**, 267, 983–1000.
- (3) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, 322, 132–148.
- (4) Faraday, M. *Experimental researches in electricity*; 1839.
- (5) Wilson, A. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1931**, 133, 458–491.
- (6) Gudden, B.; Schottky, W. *Phys. Zeitschrift* **1935**, 36, 712–721.
- (7) Cleveland, C. J.; Morris, C. G. *Handbook of Energy: Chronologies, Top Ten Lists, and Word Clouds*; 2014.
- (8) Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1788–1798.
- (9) Attias, J. *Polymères Conjug. polymères Conduct. électroniques* **2000**, 1–20.
- (10) Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, 37, 1943–1948.
- (11) McCullough, R. D.; Williams, S. P.; Tristram-Nagle, S.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; Miller, L. *Synth. Met.* **1995**, 69, 279–282.
- (12) Chen, T.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233–244.
- (13) Alves, M. R. A.; Calado, H. D. R.; Donnici, C. L.; Matencio, T. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 248–256.
- (14) Heiser, T.; Leveque, P. *NM* 5, 1–14.
- (15) Lancelle-beltran, E.; Prene, P.; Boscher, C.; Belleville, P.; Buvat, P.; Grosso, D.; Umr, C.; Curie, M.; Cedex, P. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6152–6156.
- (16) Chang, C.-H.; Huang, T.-K.; Lin, Y.-T.; Lin, Y.-Y.; Chen, C.-W.; Chu, T.-H.; Su, W.-F. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2201.
- (17) Magne, C.; Dufour, F.; Labat, F.; Lancel, G.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Pauporté, T. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, 232, 22–31.
- (18) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Prog. Solid St Chem.* **2004**, 32, 33–177.
- (19) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synth. Met.* **1986**, 15, 169–174.
- (20) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4533–4542.

- (21) Coakley, K. M.; Liu, Y.; McGehee, M. D.; Frindell, K. L.; Stucky, G. D. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 301–306.
- (22) Lebold, T.; Mühlstein, L. a; Blechinger, J.; Riederer, M.; Amenitsch, H.; Köhn, R.; Peneva, K.; Müllen, K.; Michaelis, J.; Bräuchle, C.; Bein, T. *Chemistry* **2009**, *15*, 1661–1672.
- (23) Cohen, B.; Álvarez, C. M.; Carmona, N. A.; Organero, J. A.; Douhal, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1819–1826.
- (24) Lu, S.; Sun, S.-S.; Jiang, X.; Mao, J.; Li, T.; Wan, K. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2009**, *21*, 682–686.
- (25) Albery, W. J.; Li, F.; Mount, A. R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *310*, 239–253.
- (26) Li, F.; Albery, W. J. *Langmuir* **1992**, *13*, 1645–1653.
- (27) Alves, M. R. A.; Calado, H. D. R.; Donnici, C. L.; Matencio, T. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 22–27.
- (28) Tóth, P. S.; Janáky, C.; Hiezl, Z.; Visy, C. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3447–3453.
- (29) Gomes, A. L.; Pinto Zakia, M. B.; Filho, J. G.; Armelin, E.; Alemán, C.; Sinezio de Carvalho Campos, J. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1334.
- (30) Dehaut, J.; Beouch, L.; Peralta, S.; Plesse, C.; Aubert, P.-H.; Chevrot, C.; Goubard, F. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 1876–1881.
- (31) Xu, S.; Jiang, L.; Yang, H.; Song, Y.; Dan, Y. *Chinese J. Catal.* **2011**, *32*, 536–545.
- (32) Otsuka, Y.; Okamoto, Y.; Akiyama, H. Y.; Umekita, K.; Tachibana, Y.; Kuwabata, S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4767–4775.
- (33) Ngaboyamahina, E.; Cachet, H.; Pailleret, A.; Sutter, E. M. M. *Electrochim. Acta* **2014**, *129*, 211–221.
- (34) Del Valle, M. A.; Gacitúa, M.; Díaz, F. R.; Armijo, F.; Río, R. Del. *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 2117–2120.
- (35) Dziewoński, P. M.; Grzeszczuk, M. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3336–3347.
- (36) Neyshtadt, S.; Kalina, M.; Frey, G. L. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2541–2546.
- (37) Neyshtadt, S.; Jahnke, J. P.; Messinger, R. J.; Rawal, a; Segal Peretz, T.; Huppert, D.; Chmelka, B. F.; Frey, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10119–10133.
- (38) Kirmayer, S.; Neyshtadt, S.; Keller, A.; Okopnik, D.; Frey, G. L. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4387–4396.
- (39) Segal-peretz, T.; Leman, O.; Nardes, A. M.; Frey, G. L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2024–2032.
- (40) Her, H.-J.; Baek, W.-H.; Lee, H. H.; Kang, C. J.; Kim, Y.-S. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *100*, 082020.

- (41) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3380.
- (42) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariftci, N. S. *Chem. Rev.* **2004**, *107*, 1324–1338.
- (43) Gledhill, S. E.; Scott, B. S. C.; Gregg, B. A. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924–1945.

Chapitre I : Etude de la composante inorganique

Table des matières

I. Introduction.....	17
II. Le procédé sol-gel, matériaux hybrides et mésostructuration	18
1. Le procédé sol-gel.....	18
a- Aspects généraux.....	18
b- Les réactions d'hydrolyse-condensation	19
2. Cas des oxydes de métaux de transition	21
a- Différences par rapport à la silice.....	21
b- Stabilisation des précurseurs de TiO ₂	22
c- Mise en forme	24
3. Matériaux hybrides	25
a- Différents types d'hybrides	25
b- Stratégies de synthèse des matériaux hybrides.....	26
4. Evaporation Induced Self-Assembly (EISA).....	27
a- Principe.....	27
b- Paramètres critiques et mésophases	29
c- Traitements thermiques et devenir de la composante organique	29
5. Techniques d'analyses utilisées.....	30
a- Diffraction des rayons X.....	30
b- Diffusion des rayons X aux bas angles.....	31
c- Microscopies électroniques.....	31
d- Microscopie à force atomique (AFM).....	32
III. Obtention des diagrammes de phases.....	33
IV. Diagramme de phase avec des monomères incorporés	38
1. Objectif	38
2. Thiophène 3-acide acétique (TAA).....	40
3. Thiophène 3-éthanol (TE).....	41
4. Bithiophène (BT).....	42
5. 3-hexyl-thiophène (3HT).....	43
6. Thiophène.....	43
V. Cristallisation à basse température du TiO ₂	44
VI. Conclusion	50
VII. Références.....	51

I. Introduction

Comme souligné dans l'introduction, cette thèse s'articulera principalement autour de deux approches de synthèse des matériaux hybrides TiO_2 mésostructurés / polymère conducteur : d'une part par électropolymérisation in-situ dans la mésostructure et d'autre part en utilisant le polymère comme « template » en vue de former l'hybride en une seule étape de synthèse. Ces deux méthodes diffèrent du point de vue de la voie de synthèse choisie pour la préparation du polymère, mais elles possèdent en commun la synthèse de la phase de dioxyde de titane qui sera dans les deux cas préparées en utilisant le procédé sol-gel.

Ce chapitre présentera les différentes études réalisées sur l'aspect sol-gel des différentes synthèses. Bien que le procédé en lui-même soit connu depuis plusieurs décennies, il nécessite de contrôler des paramètres précis (composition du sol, humidité relative, conditions de post traitement...) en vue d'arriver à obtenir des matériaux ayant les propriétés attendues. Après une étude bibliographique décrivant le procédé sol-gel et ses aspects spécifiques à la synthèse d'oxydes de titane, ainsi que les procédures de préparation de films mésostructurés, les différentes problématiques seront abordées.

La première étape sera la synthèse d'une phase oxyde avec une structure répondant aux contraintes posées par l'application recherchée : elle doit permettre une interface continue entre les deux composantes pour favoriser l'évacuation des excitons formés. Il convient donc de déterminer quelles mésostructures parmi celles qui peuvent être préparées par sol-gel (cubique, hexagonal, lamellaire et vermiculaire) possèdent les propriétés optimales pour composer une cellule photovoltaïque.

Ensuite les résultats obtenus sur les études menées sur la synthèse de mésophases contenant des monomères de thiophène piégés dans des micelles pendant la préparation de la couche mince par sol-gel seront présentés. Le but est alors d'obtenir des matériaux dans lesquels le monomère pourrait directement être polymérisé sans avoir besoin d'une étape de diffusion de ce dernier dans la porosité.

Enfin, l'étude d'une méthode de cristallisation à basse température des couches minces déposées par sol-gel sera abordée afin de résoudre le problème posé par le procédé sol-gel : ce dernier produit des oxo-polymères amorphes. Hors, pour des applications photovoltaïques, c'est la forme anatase du TiO_2 qui est utilisée à cause des meilleures propriétés de conduction et de séparation de charges qu'elle présente.

II. Le procédé sol-gel, matériaux hybrides et mésostructuration

1. Le procédé sol-gel

a- Aspects généraux

Le procédé sol-gel est une voie de préparation d'oxydes comme des verres, ou des céramiques à partir de précurseurs en solution (Figure 1)^{1,2} par opposition à des techniques classiques partant de précurseurs solides comme le kaolin par exemple. Le procédé sol-gel en lui-même se déroule à des températures modérées (en général entre 0 et 100°C) le rendant compatible avec la présence de groupements organiques qui peuvent être greffés sur les oxydes ou simplement incorporés au mélange. Historiquement, le premier oxyde produit par le procédé sol-gel a été la silice, dont la fabrication dans des conditions douces² a été une innovation aux applications intéressantes, notamment grâce à la possibilité de s'affranchir de la température de fusion élevée de la silice pure, ainsi que pour la possibilité qu'elle offre d'incorporer des organosilanes dans le matériau lui conférant des propriétés différentes de la silice seule^{3,4}.

Le procédé sol-gel utilise des précurseurs de réseau inorganique présents en solution, cependant la nature de ces précurseurs est multiple. Ils sont souvent regroupés en deux catégories : les précurseurs inorganiques et les précurseurs métallo-organiques.

Les précurseurs inorganiques sont des sels métalliques correspondant au réseau préparé (chlorures, nitrates, acétates...) ou, dans le cas de la silice, des silicates comme par exemple le silicate de sodium⁵. Les synthèses sol-gel inorganiques sont réalisées dans la majorité des cas en solution aqueuse^{6,7} et les matériaux finaux obtenus sont majoritairement sous la forme de particules de tailles micrométriques ou nanométriques, même si la synthèse de gels de silice à partir de silicates existe dans la littérature⁵.

L'utilisation de précurseurs métallo-organiques utilise des alcoxydes de silicium⁸ ou de métaux de transition comme le titane⁹. Ces précurseurs peuvent porter quatre fonctions alcoxydes ou une ou plusieurs chaînes carbonées portant éventuellement des fonctions spécifiques. Les alcoxydes métalliques ayant pour la plupart une réactivité importante avec l'eau, les synthèses sont



Figure 1 : Principe simplifié du procédé sol-gel

réalisées en milieu organique, le contrôle de la quantité d'eau présente étant importante vis-à-vis de la forme du matériau obtenu. La voie organométallique présente l'avantage de permettre un meilleur contrôle sur la réactivité des précurseurs et donc facilite l'obtention de gels ou de sols stables ou encore de clusters, c'est-à-dire des groupements de quelques atomes de structure et de taille bien définie¹⁰.

b- Les réactions d'hydrolyse-condensation

Le principe de la synthèse d'un matériau par le procédé sol-gel est la réaction des précurseurs entre eux afin de former des polymères inorganiques réticulés qui donneront naissance à un réseau d'oxyde. Cette réaction se fait en deux étapes : tout d'abord, le précurseur s'hydrolyse, que ce soit par dissociation d'un sel dans l'eau ou par substitution d'un alcoxyde par un hydroxyde. Le précurseur gagne ainsi en réactivité et réagit avec un autre précurseur engendrant ainsi la croissance de particules d'oxydes. Dans le cas où la réaction d'hydrolyse est présente, le procédé est qualifié de sol-gel hydrolytique, par opposition à une variante du procédé sol-gel dit non-hydrolytique qui se fait en l'absence d'eau et qui ne fait donc pas appel à une activation du précurseur par hydrolyse. Dans le cadre de ces travaux, le procédé de synthèse étudiée sera exclusivement de type sol-gel hydrolytique car il présente moins de contraintes et est particulièrement adapté à la synthèse de films mésostructurés.

Durant la synthèse d'un oxyde par sol-gel hydrolytique, c'est l'hydrolyse de l'alcoxyde qui augmente sa réactivité et permet les réactions de condensation. L'hydrolyse se résume au remplacement d'un des groupements alcoxydes par un groupement hydroxyde par substitution nucléophile de type SN2 (Figure 2).

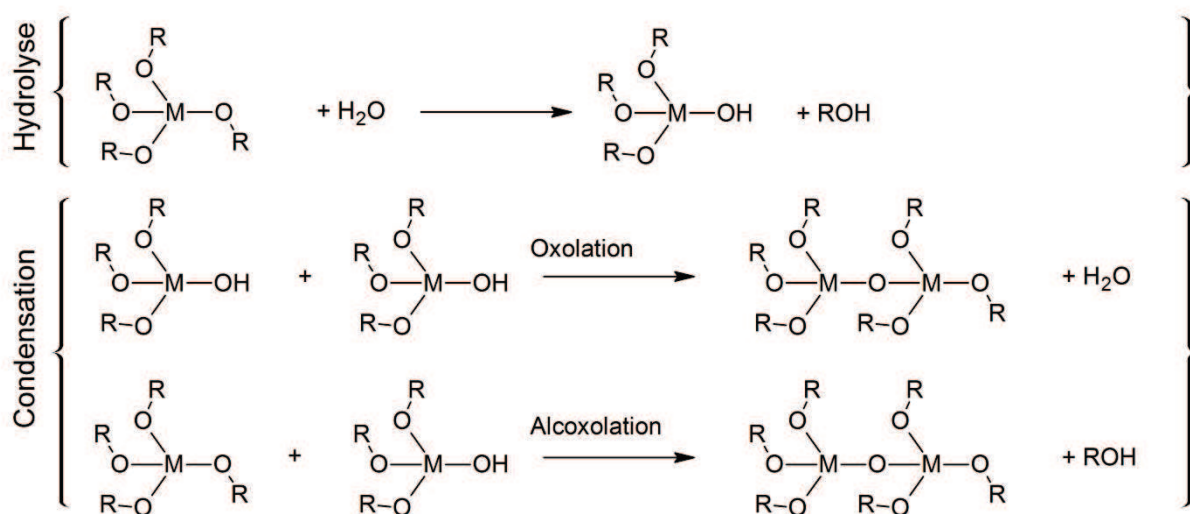


Figure 2 : réactions d'hydrolyse-condensation

La réaction d'hydrolyse a pour but de permettre la réaction de condensation en augmentant la nucléophilie des précurseurs qui vont alors réagir entre eux selon plusieurs réactions pour former des liaisons métal-oxygène-métal (M-O-M). Ces liaisons se forment par deux réactions distinctes : l'oxolation qui consiste en la réaction de deux groupements hydroxydes et le départ d'eau ; l'autre réaction étant l'alcoxolation qui elle entraîne l'élimination d'alcool suite à la réaction d'un hydroxyde avec un alcoxyde (Figure 2). Ces réactions se font simultanément et le nombre d'oxolation par rapport à la quantité d'alcoxolation dépend du taux d'hydrolyse du précurseur.

Dans le cas d'alcoxydes de silicium, la cinétique des réactions d'hydrolyse est très lente, comme par exemple pour le tétraéthoxysilane (TEOS)² ; cette faible réactivité est causée à la fois par une coordinance satisfaite de l'atome de silicium ainsi que par son faible caractère électrophile. La présence d'un catalyseur est donc nécessaire pour réduire les temps de réaction à des durées acceptables (inférieures à plusieurs jours) ; il existe plusieurs voies de catalyse possible dans le cas du silicium : les acides, les bases et les fluorures. Le type de catalyseur utilisé ayant une influence sur la morphologie du réseau inorganique final.

Une catalyse acide vise à rendre l'alcoxyde un meilleur groupe partant favorisant ainsi les réactions d'hydrolyse ; à l'inverse une catalyse basique va exacerber la nucléophilie des hydroxydes métalliques formés et va donc favoriser les réactions de condensation. La morphologie des gels obtenus varie grandement en fonction du type de catalyse utilisé. Une catalyse acide formera majoritairement des chaînes longues et réticulées issues d'une croissance lente de ces dernières qui donneront des gels transparents. Tandis qu'une catalyse basique favorisera la nucléation et donc la croissance de particules d'oxydes qui donneront des gels diffusants. Dans le cas du procédé sol-gel avec des précurseurs de silice, le pH du sol aura donc un impact important sur la morphologie du gel obtenu.

Les mécanismes de ces réactions demeurent les mêmes quels que soient les alcoxydes utilisés. Cependant, le silicium a une réactivité particulière par rapport aux métaux de transition, ce qui explique que la silice soit le premier matériau dont la synthèse sol-gel fut bien maîtrisée. Or, les configurations électroniques des métaux de transition donnent aux matériaux produits des propriétés bien plus intéressantes et font miroiter des applications plus variées que celles de la silice.

2. Cas des oxydes de métaux de transition

a- Différences par rapport à la silice

Le passage de la silice à des oxydes de métaux de transition pose néanmoins plusieurs problèmes vis-à-vis de la réactivité de ces derniers et nécessite de modifier les conditions de préparation des sols. Les métaux de transition sont en effet beaucoup plus réactifs vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et de condensation que le silicium. Ce comportement découle de deux aspects différents. Tout d'abord, les métaux de transitions utilisés pour le sol-gel (Ti, Zr, Zn, Al...) sont plus électropositifs que le silicium et donc bien plus sensibles aux attaques de nucléophiles comme l'eau ou un hydroxyde métallique. De plus, ces métaux ont des nuages électroniques plus étendus et peuvent donc étendre leur sphère de coordination à plus de 4 ligands en formant par exemple des pontages entre eux par des réactions d'addition nucléophile. Ce dernier phénomène modifie donc grandement les réactions d'hydrolyse et de condensation par rapport à la polymérisation inorganique des précurseurs de silice. (Voir Figure 3).

Cette augmentation de réactivité est telle que certains alcoxydes métalliques, laissés à l'air libre vont condenser sous l'influence de la seule humidité ambiante. Leur utilisation en tant que précurseurs sol-gel est donc particulièrement difficile, étant donné que la moindre trace d'eau peut entraîner une précipitation incontrôlée.

Ce comportement est commun à tous les alcoxydes de métaux de transition. Néanmoins, dans la suite, les méthodes de résolution de ce problème seront abordées dans le seul cas des alcoxydes de titane, les autres éléments de transition n'étant pas abordés dans le cadre de ce travail.

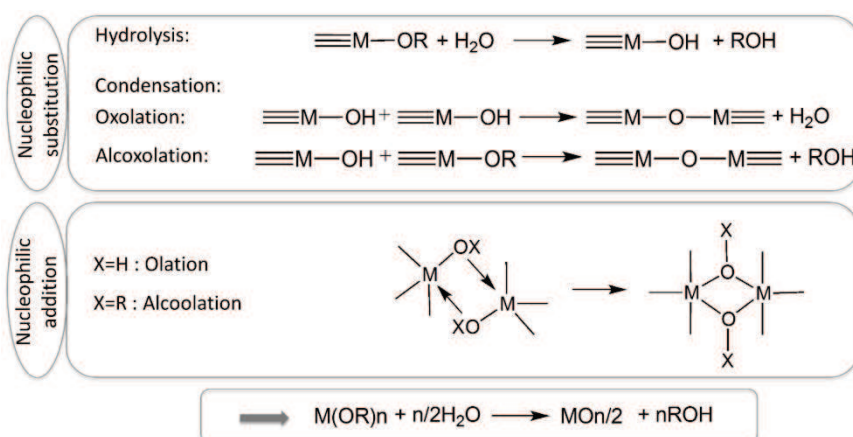


Figure 3 : Réactions d'hydrolyse et de condensation pour un métal de transition

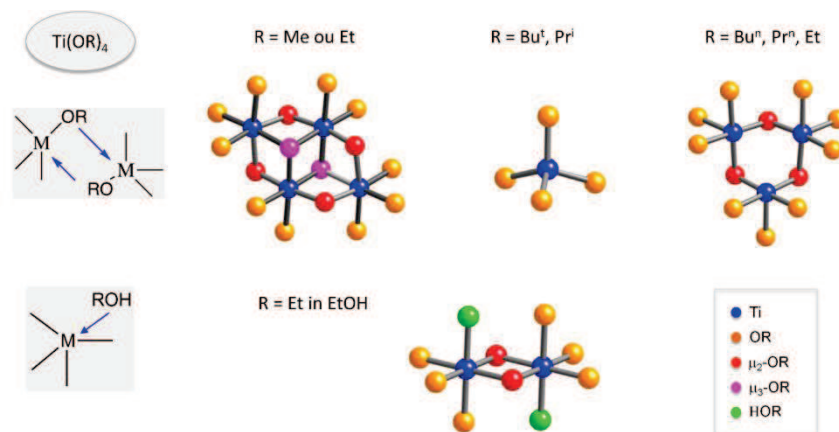


Figure 4 : Différents oligomères formés par les alcoxydes de titane

b- Stabilisation des précurseurs de TiO_2

Comme mentionné précédemment, la réactivité des alcoxydes de titane avec les réactifs nucléophiles est extrêmement importante. Il est impossible d'obtenir des sols stables tant que de l'eau subsiste dans le milieu réactionnel, même en quantités faibles. En effet, le phénomène de coordinence insatisfaite abordé dans la partie précédente exacerbe la réactivité des alcoxydes de titane. Les alcoxydes de titane forment même entre eux des oligomères dont la taille dépend de l'encombrement stérique du groupement l'alcoxyde présent (Figure 4). L'isopropoxyde ou le tertbutoxyde de titane sont par exemple sous forme de monomères alors que le n-butoxyde de titane formera des trimères et que les formes méthoxy ou éthoxy existeront sous forme de tétramères. Enfin, les différences de comportement de l'éthoxyde en fonction du solvant sont notables. Ceci met en évidence l'importance du rôle de la présence de molécules possédant des groupements polaires même si ces dernières ne participent pas aux réactions sol-gel.

C'est effectivement l'utilisation de molécules tierces qui a permis de résoudre les problèmes posés par la réactivité des précurseurs de TiO_2 : certaines possèdent en effet la capacité de stabiliser les alcoxydes de titane en réduisant leur réactivité avec l'eau. La première d'entre elles est l'acétylacétone (Acac)¹¹ qui substitue un des ligands alcoxydes monodentates présents sur le titane et complexe le centre métallique à l'aide d'un des doublets non liants de l'oxygène de façon bidentate. Le métal est donc doublement stabilisé, d'une part par la perte d'une fonction réactive et d'autre part par une augmentation de la coordinance du titane (de 4 à 5) plus stable (Figure 5) ; d'autres β -dicétones que l'Acac peuvent être utilisées mais ce dernier demeure le plus courant.

La stabilisation d'un alcoxyde de titane ne passe cependant pas forcément par l'utilisation d'une β -dicétone. La stabilisation peut en effet être atteinte en utilisant un acide carboxylique comme l'acide acétique⁹ (Figure 5). Le mécanisme de la stabilisation passe ici également par une augmentation de la

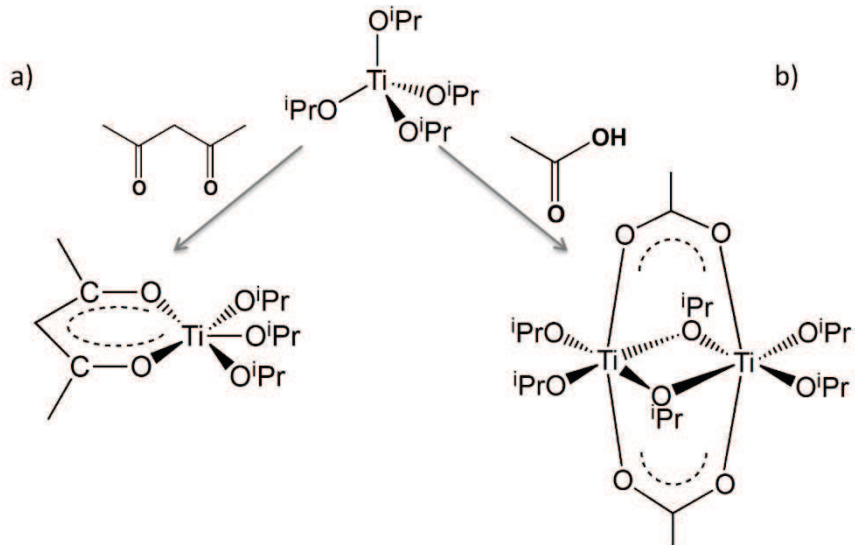


Figure 5 : stabilisation d'un alcoxyde de titane par de l'Acac (a) ou de l'acide acétique (b)

coordinance du titane, passant de 4 à 6, par la substitution des ligands alcoxydes par des groupements carboxylates pontants conduisant à la formation de dimères et diminuant la réactivité du métal. Le stabilisant le plus utilisé reste l'acide acétique mais l'utilisation d'autres molécules reste possible comme l'acide trifluoroacétique.

Une autre forme de stabilisation existe : il s'agit de l'utilisation d'un milieu très acide en présence d'alcool¹². La formulation proposée est noté Ti5E, et est obtenue à partir d'un mélange d'un équivalent de TiCl₄ dans 5 équivalents d'éthanol (Equation 1)¹³.



Il se forme alors un chloro-alcoxyde accompagné de la libération de deux molécules d'acide chlorhydrique. La charge partielle du titane se trouve alors fortement modifiée, la coordiance du

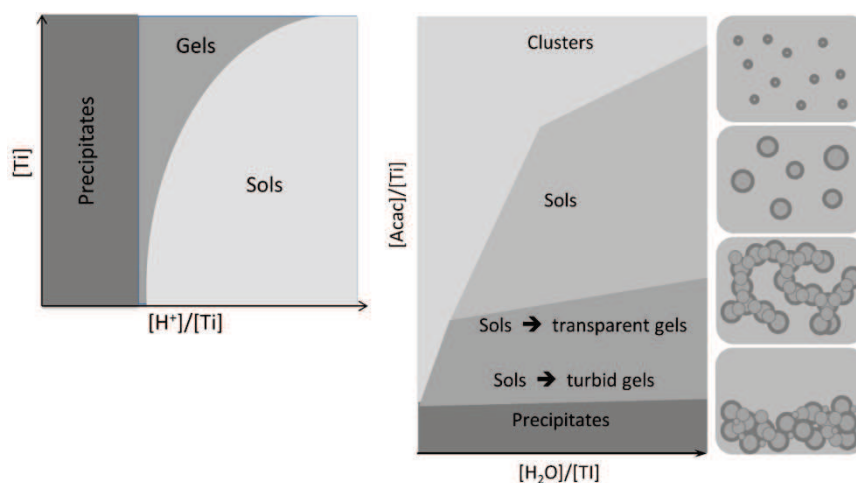


Figure 6 : Domaines de stabilité des gels de TiO₂

métal augmentée par la formation d'espèces oligomérisées, et d'autre part, le milieu extrêmement acide inhibe fortement la formation des ponts oxo. Les solutions sont stables plusieurs mois à température ambiante.

L'utilisation de stabilisants, qu'il s'agisse de molécules organiques ou d'un pH spécifique, permet d'obtenir des sols stables et des gels de dioxyde de titane (Figure 6). Un paramètre important reste tout de même le taux d'hydrolyse, rapport $[H_2O]/[Ti]$, qui conjointement aux taux d'inhibiteurs régit également la stabilité de la solution. Des sols stables de précurseurs de TiO_2 peuvent donc être obtenus, l'étape suivante étant d'étudier les différentes possibilités de mise en forme afin d'obtenir la meilleure structure possible par le couplage chimie-procédé.

c- Mise en forme

Le procédé sol-gel part d'une solution de précurseurs qui vont condenser entre eux pour produire dans un premier temps une solution colloïdale. Ce sol après un temps dépendant de la quantité de stabilisants présents, va évoluer vers un gel ou une suspension de particules en l'absence d'intervention extérieure. Obtenir un gel monolithique peut être un objectif recherché, auquel cas sa morphologie sera contrôlée précisément en jouant sur les conditions de la réaction. Il peut en être de même pour une poudre.

Les gels monolithiques peuvent se présenter sous plusieurs formes : quand ils contiennent un solvant, ils sont appelés hydrogels, puis une fois séchés, ils prennent le nom de xérogels. L'obtention d'un xérogel est délicate. En effet, l'évaporation du solvant depuis la surface entraîne une diminution du volume du gel et les contraintes mécaniques créées ont tendance à fissurer ce dernier, rendant l'obtention de pièces monolithiques difficile. Une solution est de sécher le gel en conditions super-critiques afin que les contraintes capillaires n'apparaissent pas : le phénomène de tension de surface

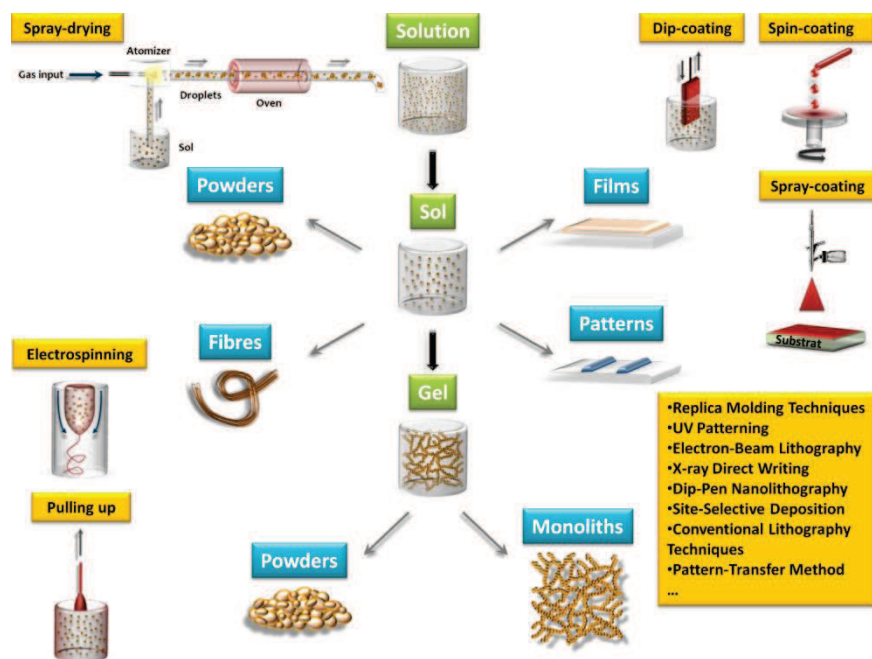


Figure 7 : Méthodes de mise en forme de sols

n'existant plus passé le point critique, les matériaux obtenus appelés aérogels sont très peu denses et possèdent de très bonnes propriétés d'isolation thermique par exemple².

Les gels monolithiques ne représentent cependant pas l'ensemble des applications du procédé sol-gel. La préparation de sols stables à des échelles de temps longues a donné naissance à plusieurs procédés de mise en forme de sols ayant chacun leurs particularités (Figure 7). Les matériaux préparés par sol-gel peuvent être mis en forme sous forme de poudre ou de fibres par des techniques de spray-drying ou d'électrospinning, mais la mise en forme principalement étudiée dans le cadre de ce travail est la couche mince. Tous ces procédés de mise en forme visent à s'affranchir des contraintes mécaniques. Les tailles des objets obtenus sont suffisamment faibles pour qu'un gradient de densité important ne se forme pas et le gel obtenu ne se fissure pas.

Des films d'oxydes, qu'il s'agisse de silice ou d'oxydes de métaux de transition, peuvent être utilisés pour des applications diverses comme les couches antireflets, la super-hydrophobie, l'anticorrosion¹⁴, la photocatalyse¹⁵, ou encore le water-splitting¹⁶. De plus, le passage à des films hybrides par un ajout d'une composante organique permet d'améliorer les propriétés des systèmes précédents en plus de créer de nouveaux champs d'application comme la détection de substances¹⁷, ou encore le photovoltaïque¹⁸⁻²⁰.

Plusieurs techniques de dépôts de couches minces existent : le drop casting, le dip-coating, le spin-coating et le spray-coating. Dans le cadre de ce travail, la technique utilisée a été le dip-coating. En effet, elle présente plusieurs avantages par rapport aux autres. D'une part, elle confère un bien meilleur contrôle de l'épaisseur que le drop casting, mais elle consomme également des quantités moindres de solutions lors des dépôts que le spin- ou le spray-coating tout en permettant d'obtenir des films de qualité optique.

3. Matériaux hybrides

a- Différents types d'hybrides

Le principal avantage du procédé sol-gel est qu'il s'agit d'un procédé de chimie douce. Il est même le seul procédé de chimie douce permettant la synthèse de réseaux d'oxydes à partir de précurseurs moléculaires. Les conditions de chimie douce sont synonymes de travail à des températures proches de la température ambiante. Cette opportunité a donc été immédiatement exploitée afin de produire des matériaux hybrides, c'est-à-dire possédant une composante organique et une composante inorganique à l'échelle nanométrique. Sous cette définition large se cache en réalité une multitude de matériaux aux propriétés et applications diverses. Le travail en conditions douces donnant la possibilité d'obtenir des mélanges de nombreuses phases oxydes (SiO_2 , TiO_2 ,

Al₂O₃, WO₃, ZnO, SnO₂, ZrO₂...) avec un nombre incalculable de molécules organiques (polymères, colorants, principes actifs, enzymes...). Certaines études sont allés jusqu'à incorporer des organismes vivants comme des cellules ou des bactéries dans des matrices sol-gel²¹. Le nombre de combinaisons possibles est donc presque infini. En effet, la structure du matériau et la manière avec laquelle les différentes composantes sont imbriquées ont également une influence sur les propriétés, ce qui a conduit à une élaboration de matériaux spécifiques avec la recherche d'une propriété particulière comme objectif. Enfin, les matériaux peuvent subir les mêmes mises en forme que les sols allant du monolithe à la fibre en passant par les particules et les couches minces, chacune ayant ses propres intérêts pour une application donnée.

La définition d'un matériau hybride décrit un très grand nombre de matériaux indépendamment de leur nature tant qu'une composante organique et une composante inorganique sont présentes à l'échelle nanométrique. Les hybrides ont donc été classés en deux catégories, le critère de classement étant le type d'interaction entre les deux composantes²². Dans les matériaux de classe I, elles sont liées par des liaisons faibles (Van der Waals ou hydrogène) alors que dans des matériaux de classe II, il s'agit de liaisons fortes (covalentes, ioniques ou iono-covalentes). La préparation d'hybrides de classe I est plus simple principalement parce qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de précurseurs inorganiques portant des groupements greffés, de simples alcoxydes étant en général suffisants ; la composante inorganique étant simplement ajoutée à la solution initiale. Les hybrides de classe II en revanche ont besoin de précurseurs organométalliques hétérofonctionnels pour être préparés. Dans le cas du silicium, de très nombreux organosilanes sont commerciaux. Néanmoins, dans le cas des métaux de transition, la liaison carbone-métal est trop facilement hydrolysable et ne peut être utilisée, ceci nécessite de recourir à des groupements complexant multidentates comme des carboxylates ou des β-dicétones qui formeront des liaisons non hydrolysables avec la composante inorganique.

b- Stratégies de synthèse des matériaux hybrides

Plusieurs stratégies de synthèse existent dans la préparation des matériaux hybrides (Figure 8), ces dernières peuvent être regroupées en quatre grandes catégories. La première intitulée voie A dans le schéma utilise des précurseurs moléculaires portant éventuellement des groupements fonctionnels non hydrolysables. Cette voie de synthèse regroupe des voies de sol-gel hydrolytique (A1 et A2)²³ ainsi que du non hydrolytique (A3) et permet d'obtenir des matériaux nanoségrégés (A1) ou homogènes à l'échelle moléculaire (A2). La seconde voie (voie B) utilise des objets inorganiques de taille nanométrique préformés (des oxo-clusters, des nanoparticules ou des nano-argiles)²³ qui peuvent ensuite être fonctionnalisés par l'addition de molécules organiques. La voie D cherche à

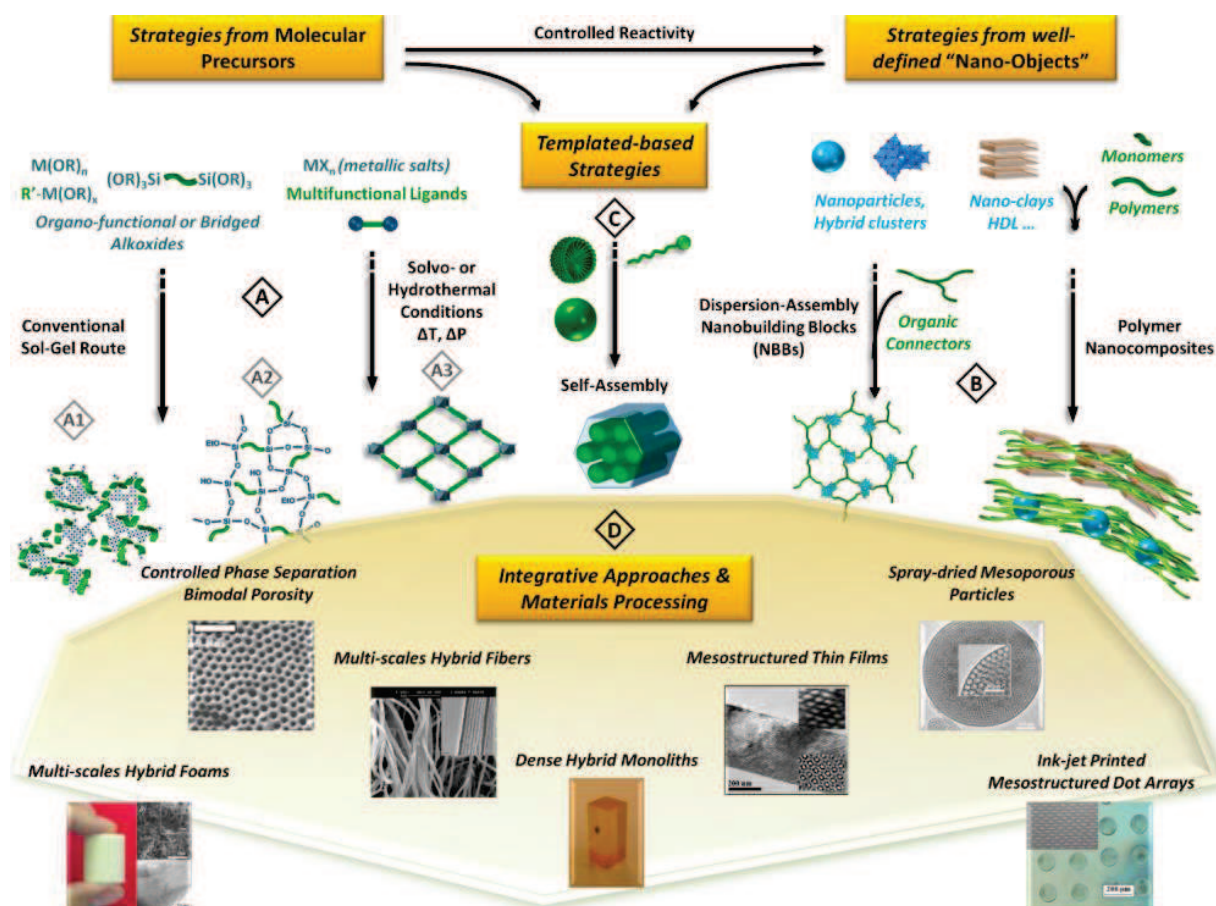


Figure 8 : Méthodes de préparation des matériaux hybrides²³.

obtenir des architectures à plus grande échelle par opposition aux structures nanométriques issues des autres voies de synthèse. Ceci est réalisé par des procédés de mise en forme et permet entre autre d'obtenir des matériaux multi-échelles.

Enfin, la voie C, qui sera celle suivie dans ce travail, permet d'obtenir des matériaux présentant une ségrégation de phase à l'échelle nanométrique appelée également mésostructuration. Cette voie de synthèse exploite les propriétés d'auto-assemblage de molécules tensioactives, les précurseurs d'oxydes utilisés étant des précurseurs moléculaires.

4. Evaporation Induced Self-Assembly (EISA)

a- Principe

Sur une stratégie de synthèse C (Figure 8), une voie de synthèse se démarque : il s'agit de l'auto-assemblage induit par évaporation (Evaporation Induced Self Assembly ou EISA)¹². Cette technique exploite une solution sous-micellaire d'alcoxydes et de tensioactifs où l'auto-assemblage se produit seulement après que le tensioactif dépasse sa concentration micellaire critique par évaporation des espèces volatiles (solvant, produits d'élimination)²⁴. Cette dernière s'accompagne

d'une réaction de l'eau du milieu extérieur avec les précurseurs inorganiques. L'EISA dépend donc de l'humidité relative du milieu et il s'agit là d'un aspect crucial dans cette technique. Le grand avantage de l'EISA est qu'elle peut être utilisée pour de nombreuses techniques de mise en forme, en particulier toutes les techniques de dépôt de couches minces par sol-gel, mais aussi pour la production de particules par aérosol.

L'EISA se déroule en trois étapes qui sont présentées ci-dessous (Figure 9)¹² :

La première est la préparation d'un sol homogène contenant le précurseur inorganique, le tensioactif, des inhibiteurs si le précurseur contient un métal de transition, un solvant volatil et enfin de l'eau.

Cette solution sera mise en forme. Dans l'exemple ci-contre, il s'agit de la réalisation d'un film par dip-coating. Durant cette phase, une mince couche se dépose à la surface du film et une partie du solvant et d'autres espèces volatiles s'évaporent. La concentration du tensioactif dans le film augmente donc et dépasse la concentration micellaire critique, ce qui provoque la formation de micelles, le réseau inorganique commence à condenser autour de ces dernières. Le milieu réactionnel à ce moment porte le nom de phase de cristal-liquide. Ces micelles peuvent s'organiser en fonction des conditions du milieu ambiant et aboutir à une structure organisée appelée mésostructure.

Durant l'étape précédente, le réseau inorganique n'est pas figé et ne supporte aucune sollicitation mécanique. Le matériau nécessite donc d'être renforcé. Ceci se fait par un traitement thermique à humidité contrôlée¹³ afin de contrôler la condensation des précurseurs de la phase inorganique. En plus de renforcer mécaniquement le film, cette étape est nécessaire pour figer la structuration du matériau hybride.

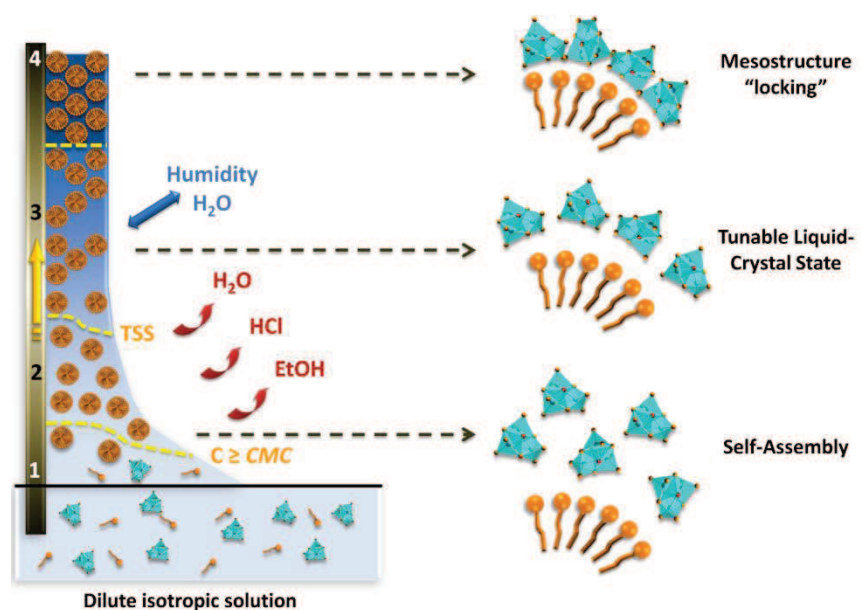


Figure 9 : Principe de l'EISA

b- Paramètres critiques et mésophases

L'EISA est un phénomène gouverné par plusieurs paramètres^{12,13,25}, ces derniers peuvent être regroupés en deux catégories principales : les paramètres chimiques et les paramètres thermodynamiques. Les paramètres chimiques regroupent les éléments relevant de la composition de la solution : nature et rapports molaires entre le précurseur inorganique et le tensioactif, dilution, et quantité d'eau présente. De l'autre côté, les paramètres thermodynamiques correspondent aux conditions dans lesquelles la mise en forme est réalisée incluant la température, l'humidité relative, une éventuelle présence de solvant en phase gaz dans l'enceinte de dépôt. Toutes ces conditions ont une influence sur l'organisation finale du matériau, celle-ci ne pouvant se produire que si la formation et l'auto-assemblage des micelles est plus rapide que la condensation du réseau inorganique. La forme des micelles obtenues joue aussi sur leur organisation, cette forme est le fruit d'une combinaison du paramètre d'empilement de la molécule de tensioactif qui lui est inhérente et qui définit la forme des micelles obtenues, mais également du rapport molaire du tensioactif et du précurseur utilisé.

A l'issue de la phase de cristal liquide, un film présentant une organisation sera dit mésostructuré, cependant ces structures sont multiples. Il s'agit des structures cubique, hexagonale, lamellaire et vermiculaire. Ces structures correspondent à une organisation des micelles formées par le tensioactif. Elles sont identifiées par diffusion des rayons X aux bas angles, chacune ayant une figure de diffusion lui correspondant (Figure 10).

c- Traitements thermiques et devenir de la composante organique

La nécessité d'une étape de post-traitement a été mentionnée dans la description de l'EISA, cette étape étant nécessaire afin de compléter l'organisation de la mésostructure et de renforcer le matériau qui avant cette étape n'a aucune tenue mécanique. Cependant, après ce premier post-

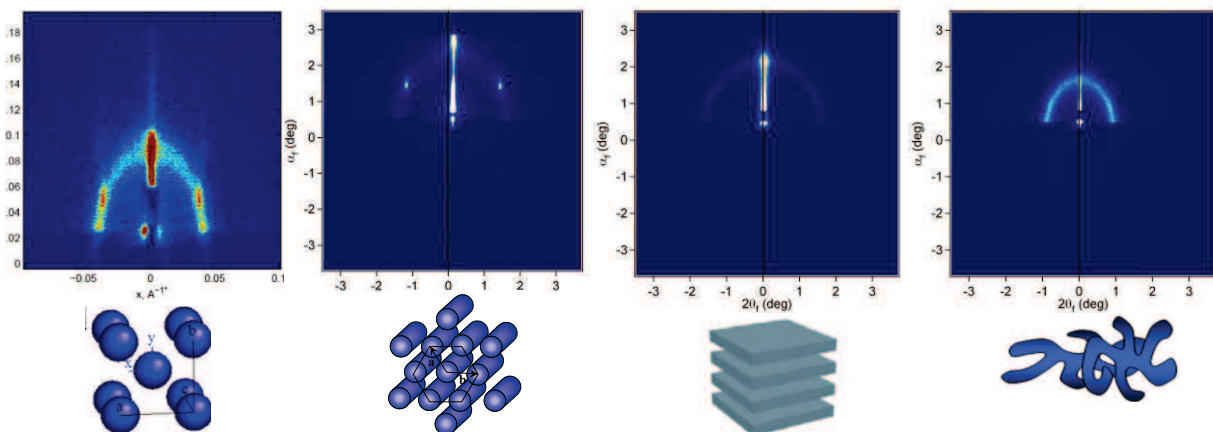


Figure 10 : Clichés GISAXS correspondant aux différentes mésophases, de gauche à droite : Cubique, Hexagonal, Lamellaire, Vermiculaire

traitement¹³, un matériau mésostructuré peut subir des traitements additionnels : en général, il subit un second traitement à température modérée en vue d'augmenter le taux de condensation du réseau inorganique et donc de solidifier le matériau. Cette phase de retraitement est réalisée à une température de 130°C dans le cadre de ce travail, une température supérieure serait réductrice à la stabilité thermique des polymères conducteurs lors de la préparation des matériaux hybrides (cf. Chapitre II).

A l'issue de ces traitements thermiques, le matériau demeure un matériau hybride : il est constitué d'une composante d'oxyde inorganique et d'un tensioactif. Cependant, une étape supplémentaire peut être ajoutée en vue d'éliminer ce dernier et de laisser place à une porosité à la place de la composante organique. Ainsi, un traitement thermique supplémentaire réalisé entre 250 et 300°C entraîne une décomposition du tensioactif^{13,26}. Le matériau obtenu est dit mésoporeux par opposition au matériau mésostructuré qui contient encore le tensioactif, les matériaux mésoporeux ne sont pas des matériaux hybrides si toute la composante organique, c'est-à-dire le tensioactif et les éventuelles molécules greffées, a été éliminée.

Enfin, les oxydes issus du procédé sol-gel sont majoritairement amorphes en particulier la silice et le dioxyde de titane. Hors, certaines applications nécessitent d'avoir ces oxydes sous leur forme cristalline, comme par exemple la photocatalyse²⁷. Des matériaux mésostructurés ayant besoin d'être cristallins ont donc besoin d'un traitement thermique à la température de cristallisation de l'oxyde. Si cette température est supérieure à 250°C, cette étape peut être réalisée sans une élimination préalable du tensioactif, étant donné qu'il sera dégradé. La cristallisation se faisant par un phénomène de nucléation-croissance, l'augmentation de taille des cristallites finira par modifier la structure du film qui se traduit par une « ouverture » de la porosité, c'est-à-dire par une augmentation du diamètre intérieur des pores.

5. Techniques d'analyses utilisées

a- Diffraction des rayons X

Lorsqu'ils sont soumis à une exposition aux rayons X, les atomes d'un matériau réémettent une partie sous forme de rayonnement cohérent par diffusion Rayleigh. Les interférences de ce rayonnement donnent une information sur les distances entre atomes de l'échantillon. Plus la distance entre les plans atomiques est faible et plus l'angle à laquelle une interférence constructive sera observée est important. Dans le cas d'un film mésostructuré, l'observation se fait à des angles très faibles (inférieurs à 3° en 2θ) et permet d'observer des motifs de répétition ayant des tailles entre 2 et 10 nm, ce qui correspond à la taille des micelles de tensioactifs présents dans un film

mésostructuré. Cependant le balayage dans un appareil de DRX ne se faisant qu'en une dimension, aucune information n'est obtenue quant à une structure plus précise de la porosité. La DRX donnera donc une information sur la présence d'une organisation mais elle sera limitée par la taille de la structuration et ne permettra pas d'identifier la phase présente.

b- Diffusion des rayons X aux bas angles

La diffusion des rayons X aux bas angles (GISAXS) se base sur les mêmes phénomènes physiques que la DRX mais la mise en place de la technique est différente : le faisceau incident est en incidence rasante par rapport au film et il est immobile. La détection se fait en utilisant un détecteur bidimensionnel qui en plus de donner les tailles des motifs de répétition, fournit également leurs orientations et permet ainsi d'identifier la mésophase présente (Figure 10).

Le GISAXS présente également l'avantage de donner des données globales pour le film. Dans le cas où plusieurs mésophases différentes seraient présentes, elles peuvent toutes être identifiées contrairement à des techniques locales comme la microscopie qui présente le risque de passer à côté d'une mésophase.

c- Microscopies électroniques

Deux méthodes de caractérisation classiques pour des échantillons sont les microscopies électroniques à balayage et en transmission. Ces deux techniques exploitent l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon mais de manière différente.

La microscopie électronique à balayage (MEB) observe les électrons réémis par l'échantillon après un balayage par un faisceau d'électrons : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. La résolution spatiale d'un MEB est cependant trop faible pour observer des structures de quelques nanomètres. L'appareil utilisé est donc un SEM-FEG dont la principale différence avec un MEB classique réside dans l'utilisation d'une pointe (par opposition à un filament) pour générer un faisceau d'électrons plus focalisé permettant d'accéder à des résolutions plus importantes. Cette technique donne donc des images suffisamment résolues, le principal inconvénient de cette technique est qu'elle se limite à une caractérisation de la surface de l'échantillon.

La microscopie électronique à transmission (MET) quant à elle observe un faisceau d'électrons après son passage à travers un échantillon. Les résolutions atteintes sont supérieures à celles pouvant être vues par un SEM-FEG, en contrepartie les échantillons doivent être d'épaisseur faible (<20 nm) afin de ne pas entièrement occulter le faisceau d'électrons. La faible épaisseur est atteinte en grattant puis en broyant le film avant de le déposer sur des grilles avec une fine couche

de carbone, cette méthode de préparation fait du TEM une technique destructive pour les échantillons étudiés.

Enfin, ces deux techniques permettent d'avoir accès à une analyse élémentaire des échantillons par spectroscopie des photo-électrons X (EDX).

d- Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique de caractérisation de surface basée sur les forces répulsives entre les nuages électroniques des atomes de surface et ceux des atomes d'une pointe placée sur un cantilever. Cette technique permet d'obtenir une topographie de la surface d'un échantillon à travers deux modes d'acquisition : le mode tapping dans lequel la détection se fait par modification de l'amplitude d'oscillations de la pointe, et le mode contact qui utilise la déflexion du cantilever.

Une technique de caractérisation supplémentaire pouvant être réalisée est le CS-AFM qui, par l'intermédiaire d'une pointe AFM conductrice, donne accès à une cartographie de la conductivité de surface de l'échantillon étudié, en plus de sa topographie.

III. Obtention des diagrammes de phases

Comme il a été souligné dans la partie précédente, il existe plusieurs types de mésophases différentes qui peuvent être formées en contrôlant les paramètres de dépôt de la couche mince. Une application

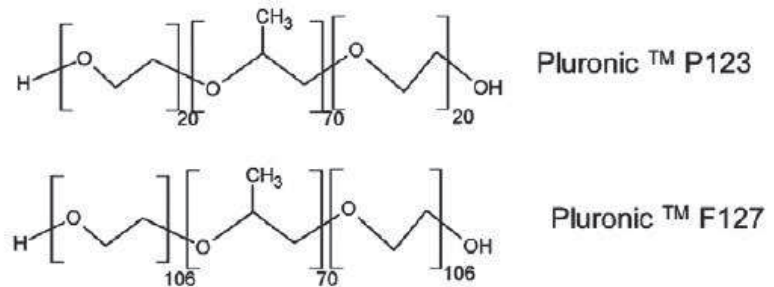


Figure 11 : Schéma des surfactants Pluronic

dans des cellules photovoltaïques impose certaines contraintes sur la nature de la mésophase pouvant être utilisée. Le « cahier des charges » définissant les propriétés de la mésophase découle des phénomènes physiques permettant d'obtenir un photocourant. La zone de charge d'espace étant localisée à l'interface entre les semi-conducteurs p et n, une surface de contact plus importante entrainera une meilleure génération de charges ainsi qu'une limitation de la recombinaison de ces dernières. Cette quantité d'interface importante explique l'intérêt d'un film mésostructuré par rapport à une jonction entre deux phases denses (Figure 12a). Cependant cette augmentation de la surface de TiO₂ disponible est présente dans toutes les structures, qu'il s'agisse d'une mésophase ou d'un empilement de particules et ne permet pas de les discriminer pour leur efficacité dans une application photovoltaïque.

L'obtention d'un photocourant se fait par séparation des excitons formés dans la zone de charge d'espace. Chacun des éléments de la jonction p-n doit donc permettre la séparation des charges vers les électrodes de collecte en évitant les recombinaisons, les différents domaines doivent donc être continus²⁸ (Figure 12b). La continuité permet d'éliminer la structure lamellaire ainsi que la structure cubique. Dans les deux cas une des deux phases est présente sous forme d'inclusions. Le choix se porte donc entre des mésophases hexagonales, cubiques bicontinues et vermiculaires.

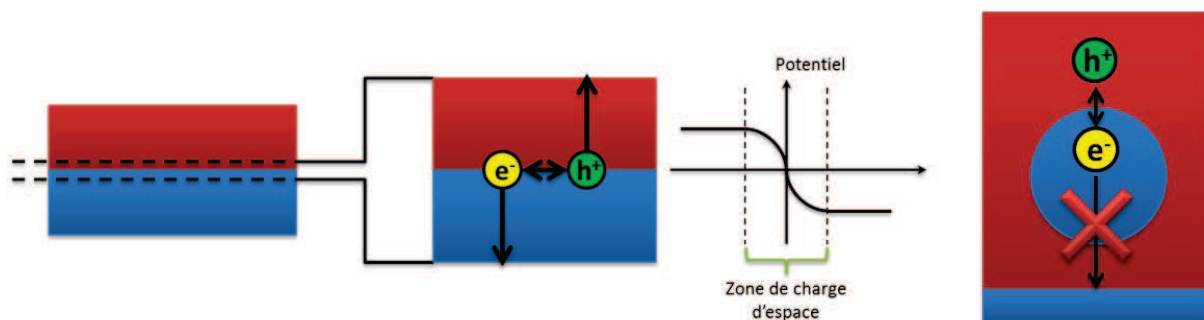


Figure 12 : (a) Principe de la séparation de charge en photovoltaïque ; (b) Evacuation des excitons dans le cas d'une dispersion de nanoparticules

Chacune de ces dernières peut convenir. Cependant, une des approches du problème consiste à former la mésophase en présence d'un polymère conducteur. Or, une modification du rapport tensioactif/alcoxyde entraîne une modification de la mésostructure, pouvant donc donner une mésophase différente de celle attendue. Pour cela, le choix se porte vers la phase la moins organisée : la structure vermiculaire. Elle présente l'avantage d'être continue tout en étant formée dans un grand domaine de rapports tensioactif/alcoxyde et en étant donc moins susceptible à des modifications causées par l'ajout d'un polythiophène au sol qui change en particulier le rapport matière organique non volatile sur alcoxyde.

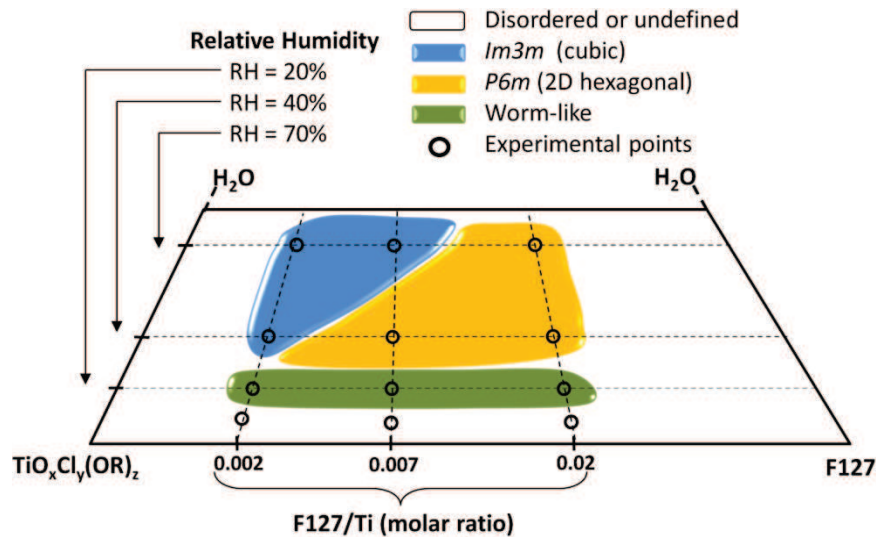
Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique, la formation d'une mésophase est influencée par de nombreux paramètres comme les quantités de tensioactif, de précurseur de TiO_2 , le temps et l'humidité du post-traitement... Il est donc nécessaire d'établir un diagramme de mésophase afin de déterminer la zone de travail optimale. Le paramètre le plus important étant évidemment le type de tensioactif utilisé, qui influencera la forme et la taille des micelles formées pendant l'EISA, quatre surfactants différents ont donc été choisis, les autres paramètres étudiés étant l'humidité relative durant le post-traitement ainsi que le rapport tensioactif/titane.

Ti5E	1
THF	15
H ₂ O	4
Tensioactif	0.007

Figure 13 : Composition typique des sols étudiés en rapports molaires par rapport au titane

Les tensioactifs choisis sont deux copolymères à blocs Pluronic : le P123 et F127 (Figure 11); ainsi que deux tensioactifs ioniques : le CTAB et le SDS. Un tel diagramme a déjà été établi pour le F127¹² (Figure 14). Cependant les domaines de concentration étudiés ont été centrés sur des phases plus organisées (cubiques ou hexagonales) et ne décrivent pas les domaines vermiculaires du diagramme, motivant donc cette étude. Enfin, les diagrammes de la littérature sont tracés en utilisant l'éthanol comme solvant, dans le cas de ces travaux c'est le THF qui sera utilisé entraînant potentiellement des modifications du diagramme de phase¹⁰. Les paramètres fixés sont donc : la nature du précurseur inorganique (Ti5E), le solvant (THF) et les rapports des réactifs autres que le tensioactif par rapport au titane (Figure 13).

Pour chaque surfactant, plusieurs sols ont été préparés avec différents rapports tensio-actif/alcoxyde et ont été déposés par dip-coating sur des wafers de silicium. Les films obtenus ont subi un vieillissement de 24h à deux taux d'humidités différentes : 20% et 80%.



L'environnement à humidité contrôlée étant obtenu dans un dessiccateur contenant une solution saturée d'acétate de sodium (20%) ou de chlorure de sodium (80%). Les films sont ensuite analysés par DRX afin de confirmer la présence d'un motif de répétition puis par TEM et GISAXS pour déterminer précisément la mésostructure formée (Figure 15).

Le SDS a été rapidement écarté à cause d'une précipitation du tensioactif au moment de l'ajout du Ti5E utilisé comme précurseur de TiO_2 , rendant le tensioactif incompatible avec les méthodes de synthèse étudiées. De plus, la taille de pores créés par le SDS est extrêmement faible (environ 2nm) rendant une incorporation de polythiophènes ou de monomères difficile. Le CTAB a également été mis de côté, conduisant également à des faibles tailles de pores et aucune mésostructure n'a pu être obtenue dans les conditions étudiées.

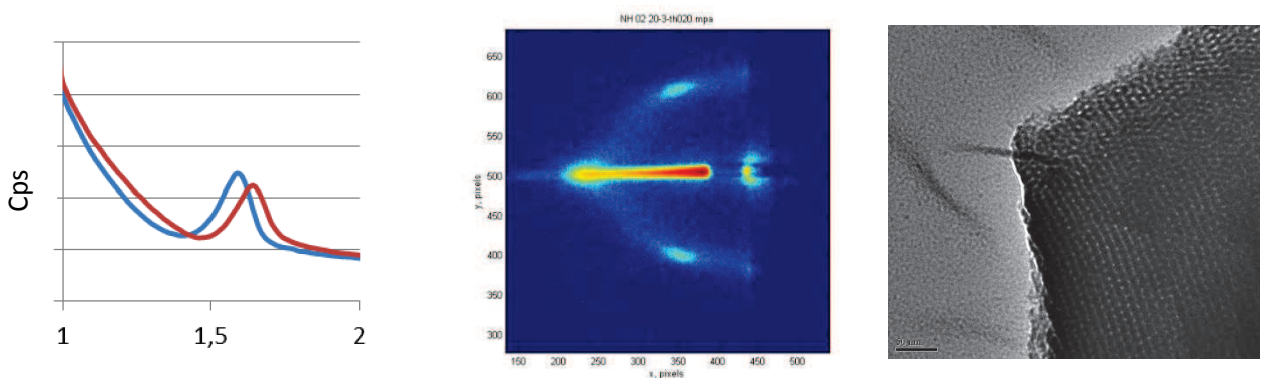


Diagramme de Phase TiO_2 + F127

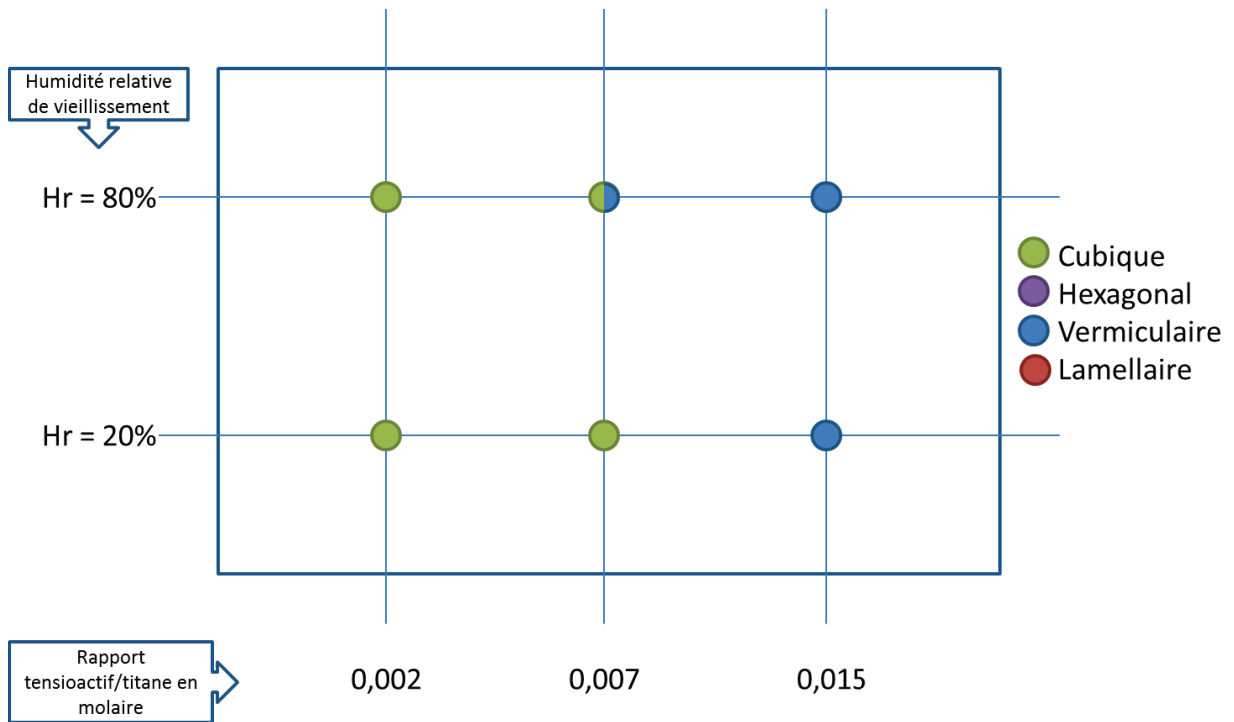


Figure 17 : Diagramme de phase expérimental obtenu à partir du F127

Diagramme de Phase TiO_2 + P123

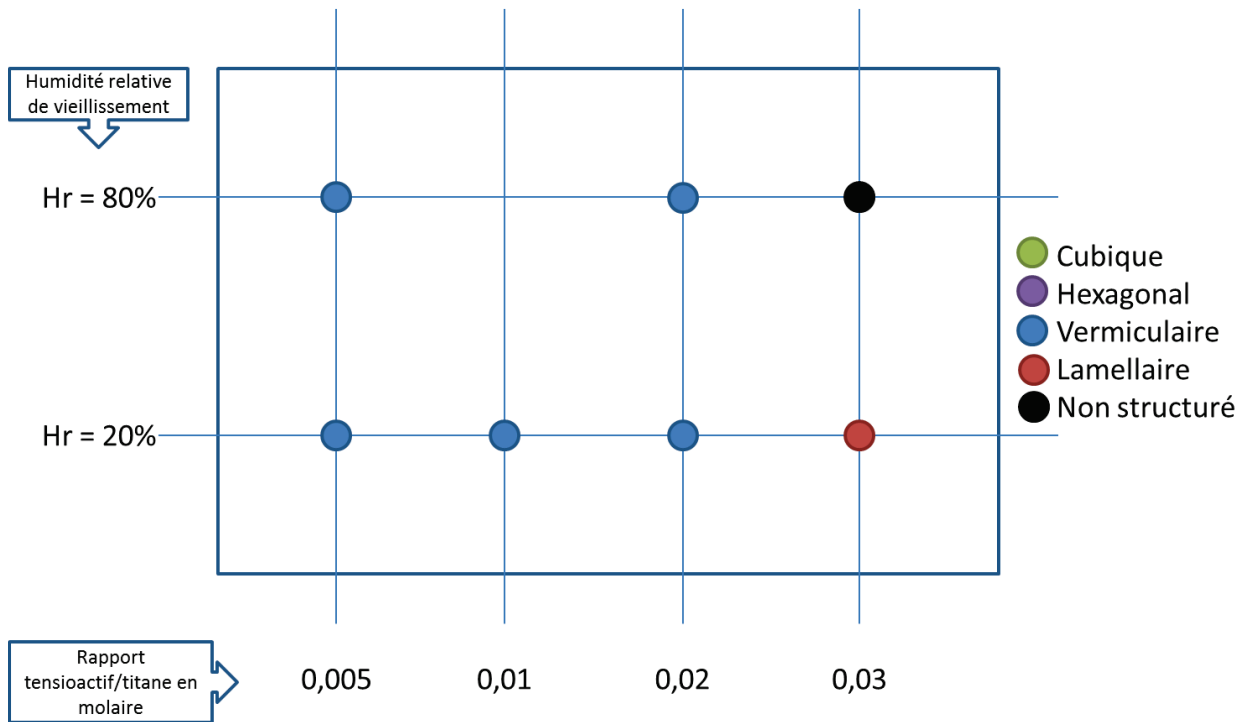


Figure 16 : Diagramme de phase expérimental obtenu à partir du P123

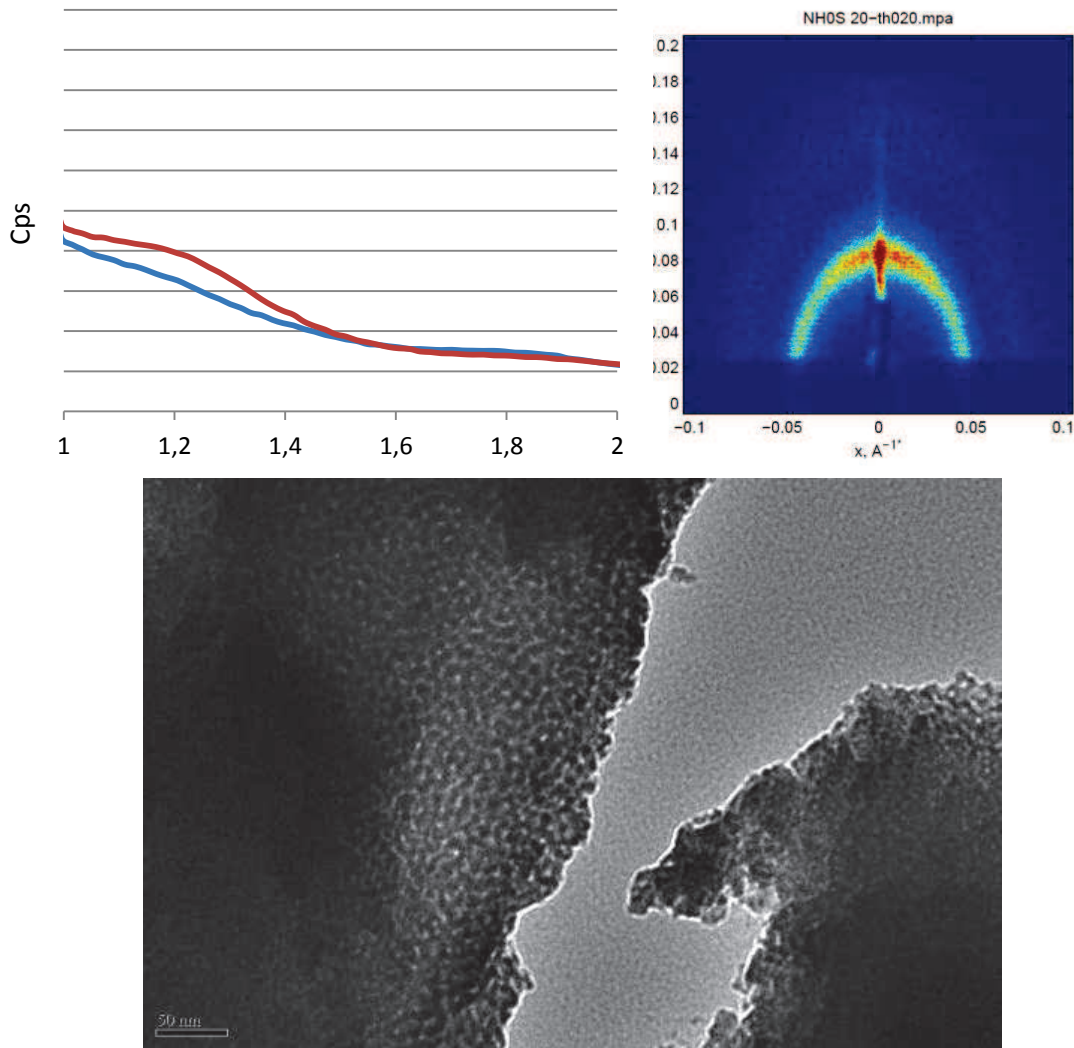


Figure 18 : Exemple de résultats obtenus pour un film vermiculaire contenant 0.02 eq de P123 et vieilli à 20% HR. DRX de deux échantillons identiques, GISAXS et TEM

Deux diagrammes de phases ont donc été élaborés pour les copolymères à blocs F127 (Figure 16) et P213 (Figure 17). Dans les deux diagrammes, la mésophase dominante est la phase vermiculaire. Dans le diagramme du P123, la phase vermiculaire est remplacée par une phase lamellaire à 0,03 équivalents molaires de tensioactif par titane à 20% d'humidité, si les films ayant cette composition sont traités à 80% d'humidité aucune structuration n'est observée. Pour le F127 la phase cubique est présente dans les mêmes proportions que la phase vermiculaire, les résultats du diagramme de mésophase expérimental ne sont que peu en accord avec celui présent dans la littérature¹². En effet le domaine qui dans la littérature est décrit comme possédant une structure hexagonale est ici observé avec une structure vermiculaire. Les détails des analyses ayant permis de construire ces diagrammes de mésophases sont disponibles en annexe I.

La procédure utilisée pour identifier la mésophase se fait par observations des différentes caractérisations réalisées (Figure 15 et Figure 18). Dans les deux cas le diffractogramme RX du film

mésosstructuré présente un pic fournissant la preuve de la présence d'un motif de répétition. Le cliché GISAXS fournit ensuite une information quant à l'organisation de cette mésophase. Dans le cas d'une structure vermiculaire, il n'y a pas d'organisation distincte mais une distance moyenne de contraste électronique (micelles - phase inorganique) sans orientation préférentielle par rapport au substrat ce qui se traduit par un anneau de diffusion (Figure 18). Une structure cubique présente quant à elle 5 taches de diffraction (Figure 15). Les autres mésosstructures pouvant être observées sont les suivantes : pour une phase lamellaire orientée parallèlement au substrat, seule une tâche sera obtenue, correspondant à la direction perpendiculaire par rapport aux couches. Alors que dans le cas d'une phase 2D-hexagonale, résultat de l'empilement de micelles cylindriques, trois tâches sont attendues. Une tâche à 90° qui correspond à l'empilement des plans parallèlement au substrat et deux tâches correspondant aux plans à 45°

Les images TEM permettent de confirmer les résultats du GISAXS, ils montrent ici une porosité présentant une grande régularité (Figure 15), ou une absence d'organisation (Figure 18). Ici toutes les analyses sont réalisées sur des films non calcinés et ne possédant pas de porosité mais une phase contenant un tensioactif. Si les films étaient caractérisés après un recuit la porosité observée serait de taille plus faible.

Le tensioactif choisi pour la suite de ces travaux est le P123. La raison est la présence d'un très large domaine de rapports molaires tensioactif/titane pour lesquels la structure est vermiculaire. Ce grand domaine de prédominance de la phase vermiculaire est intéressant pour l'étape suivante qui consiste à fabriquer des couches minces contenant à la fois un tensioactif et un monomère de thiophène. En effet, le P123 a donc moins de risques de voir la mésophase modifiée par la présence de monomères ou de polymères.

IV. Diagramme de phase avec des monomères incorporés

1. Objectif

Les capacités du thiophène et de ses dérivés à diffuser dans une mésosstructure ou une mésoporosité sont peu connues. Une absence de diffusion du monomère à travers le film vers l'interface électrode/TiO₂ mésoporeux dans le cas d'une polymérisation chimique ou électrochimique serait rédhibitoire. Une solution à ce problème serait d'incorporer directement le monomère dans la mésosstructure. Les thiophènes substitués étudiés ne possédant a priori pas de propriétés tensioactives, il est nécessaire d'utiliser un tensioactif combiné avec les monomères afin de créer la

mésostructure. Le rôle des micelles de tensioactifs emprisonnées dans la phase inorganique sera donc de servir de nano-réacteurs pour l'électropolymérisation.

Des diagrammes de phases ont été établis pour le F127 et le P123, mais ces derniers ne prennent pas en compte la présence de thiophènes dans le

mélange. Il est donc indispensable de vérifier les changements de mésophases éventuels lors de la substitution d'une partie du tensioactif par un dérivé de thiophène. Le choix de la mésophase vermiculaire ayant été privilégiée, son manque relatif d'organisation doit être moins sensible à une modification de structure éventuelle par ajout de molécules organiques, contrairement à une phase hexagonale ou cubique.

Plusieurs dérivés de thiophène ont été étudiés : le bithiophène, le thiophène 3-éthanol (TE), le thiophène 3-acide acétique (TAA), le thiophène et le 3-hexylthiophène (3HT) (Figure 19). Dans chaque cas, une fraction en masse du tensioactif a été remplacée par le monomère sélectionné et après traitement thermique à humidité contrôlée la mésostructure finale a été observée par TEM et par GISAXS. Les monomères ont été étudiés dans des fractions de 10, 20 et 30 et 60% du tensioactif, Dans le dernier cas, les couches minces ont été uniquement caractérisées par GISAXS. Quelques résultats seront présentés ici mais l'ensemble des caractérisations est disponible en annexe II.

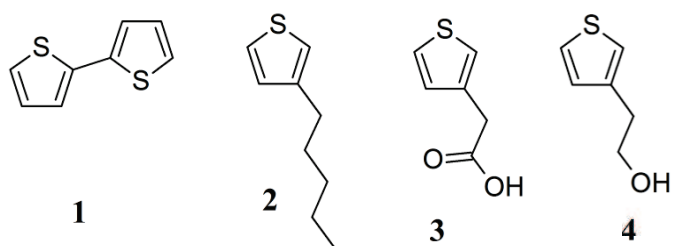


Figure 19 : Dérivés thiophènes insérés dans les films mésostructurés (1) bithiophène, (2) 3-hexylthiophène, (3) thiophène 3-acide acétique, (4) thiophène 3-éthanol

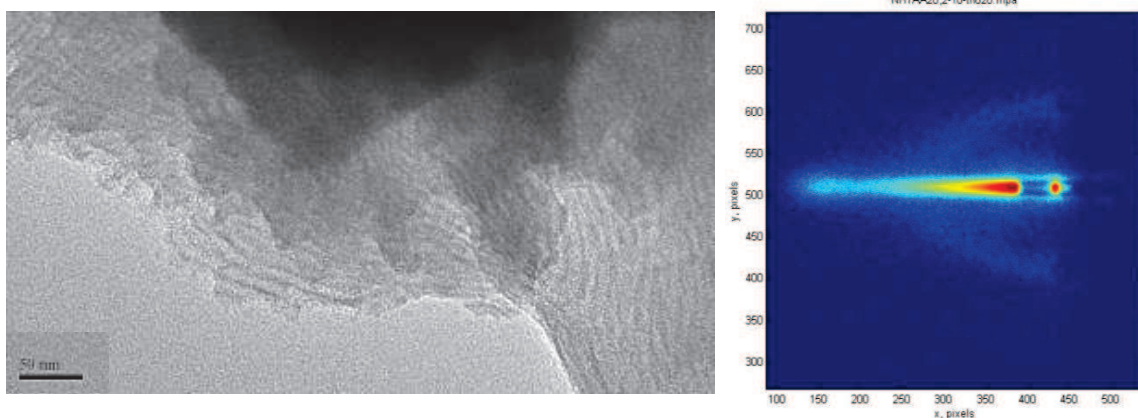


Figure 20 : image TEM et cliché GISAXS d'un film avec 30% du tensioactif substitué par TAA

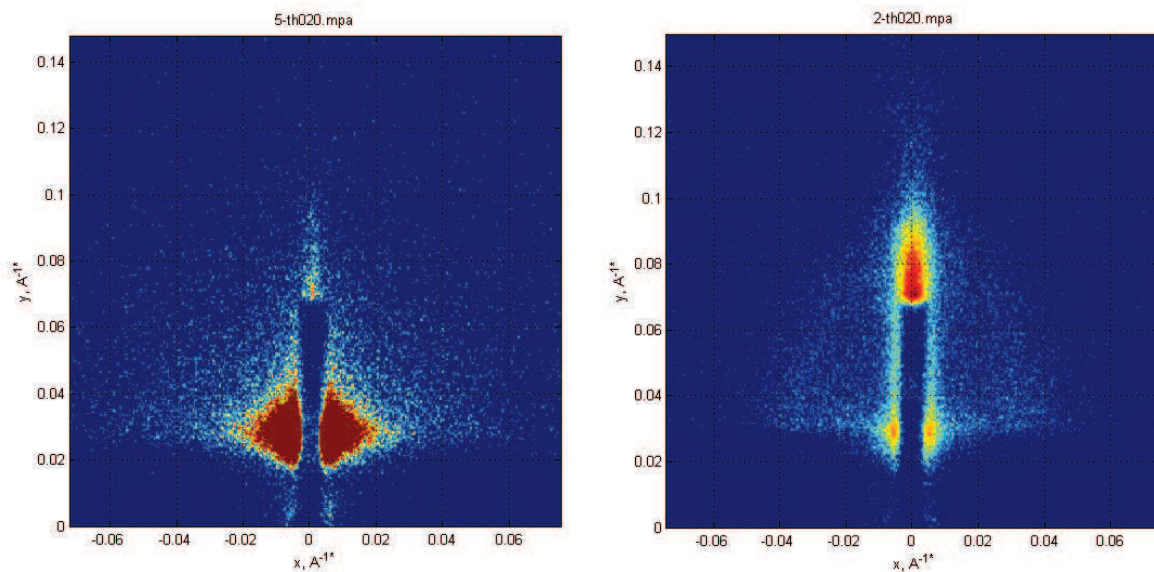


Figure 21 : clichés GISAXS d'un film avec 60% de tensioactif substitué par du TAA ; (gauche) 80% HR ; (droite) 20% HR.

2. Thiophène 3-acide acétique (TAA)

Une substitution du tensioactif par du TAA à hauteur de 10, 20 et 30% entraîne une modification de la mésosstructure : le réseau vermiculaire se forme conjointement à une seconde structure de type lamellaire (Figure 20). Une analyse GISAXS permet de vérifier qu'il s'agit bien d'une organisation lamellaire par la présence d'une seule tache de diffraction. Néanmoins, la présence également d'un léger halo diffus met en évidence un mélange de phases et la présence de domaines vermiculaires. De plus le cliché MET montre la présence de ce qui semble être une phase

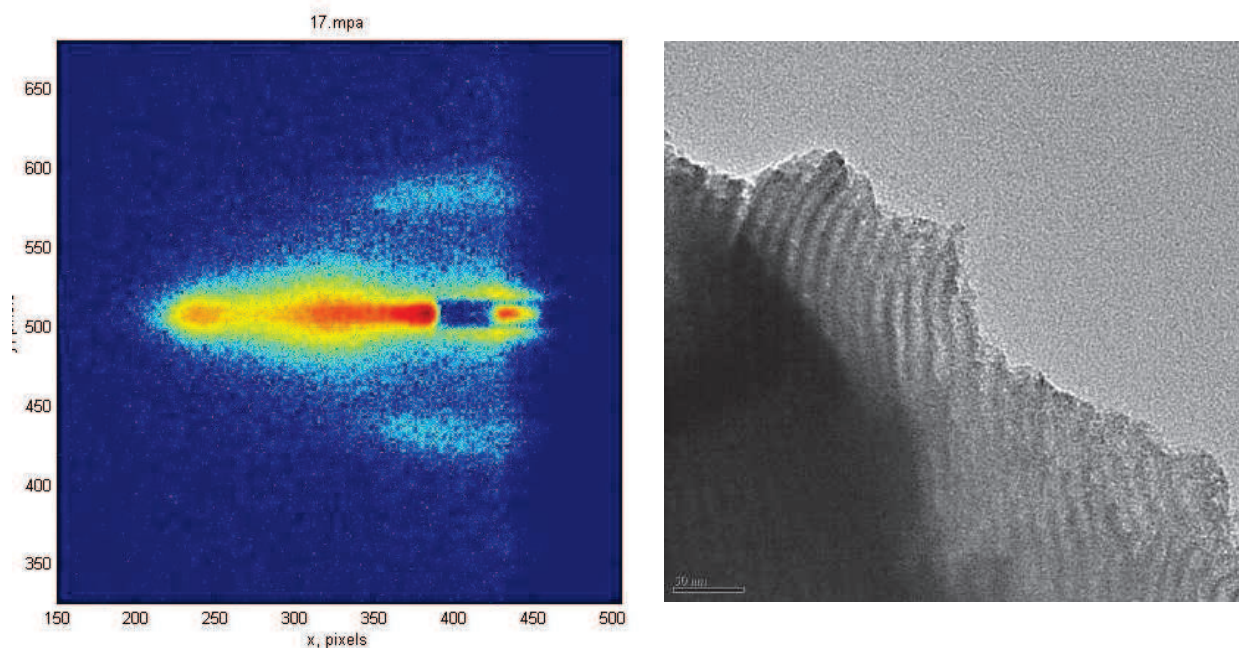


Figure 22 : cliché GISAXS et image TEM d'un film avec 30% du tensioactif substitué par TE

lamellaire, l'observation d'une seule phase est attendue étant donné qu'il s'agit d'une technique étudiant des zones ponctuelles du film.

Par contre, si la quantité de tensioactif substituée est de 60%, la mésostructure disparaît totalement ce qui se manifeste par l'absence de pic de diffraction et de diffusion en DRX et GISAXS (Figure 21).

Ce phénomène de démixtion peut être expliqué par la bonne affinité des acides carboxyliques avec les précurseurs d'oxyde de titane. Ainsi le TAA viendrait se lier préférentiellement avec la phase inorganique sous sa forme carboxylate au lieu de se placer au cœur des micelles, modifiant ainsi l'interface tensioactif-titane ce qui conduit à faible taux de substitution de tensioactifs par le TAA à la formation de domaines vermiculaires probablement essentiellement composé de P123, et conjointement à la formation de domaines lamellaires. La faible distance de répétition observée dans le cas de l'organisation lamellaire permet d'émettre l'hypothèse que le TAA se localise essentiellement dans ces phases lamellaires, l'organisation pouvant être favorisée par π stacking. Au-delà d'une certaine concentration en TAA, le faible caractère tensioactif du TAA ne permet pas l'obtention d'une méso-organisation du matériau hybride.

3. Thiophène 3-éthanol (TE)

L'incorporation de thiophène 3-éthanol par substitution d'une partie du tensioactif provoque de la même manière un changement de mésostructure avec la présence d'une mésophase lamellaire (Figure 22). Comme dans le cas du TAA, les fonctions alcool du TE peuvent également interagir avec le titane par substitution nucléophile des groupements éthyloxy ou chlorures. La présence de thiophène éthyloxy non hydrolysé dans la sphère de coordination du titane peut également expliquer ce mélange de phases. Cependant cette structuration n'est pas homogène dans tout le film : les diffractogrammes RX aux bas angles indiquent bien la présence d'un motif de répétition mais, sur certains échantillons, aucune preuve de cette structure ne peut être observée par TEM. Cependant, la microscopie est une caractérisation locale et n'est donc pas représentative de l'ensemble du film comme le GISAXS.

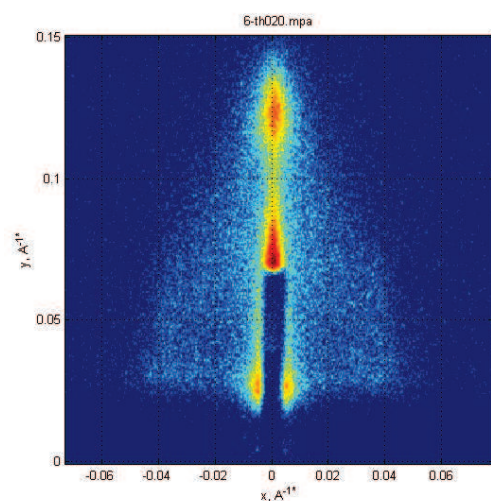


Figure 23: cliché GISAXS d'un film avec 60% du tensioactif substitué par TE

Cette structure lamellaire peut également être retrouvée à 60% de substitution si le film choisi a été vieilli à 80% d'humidité relative après dépôt (Figure 23). Dans le cas d'un film traité à 20%, aucune structuration n'est

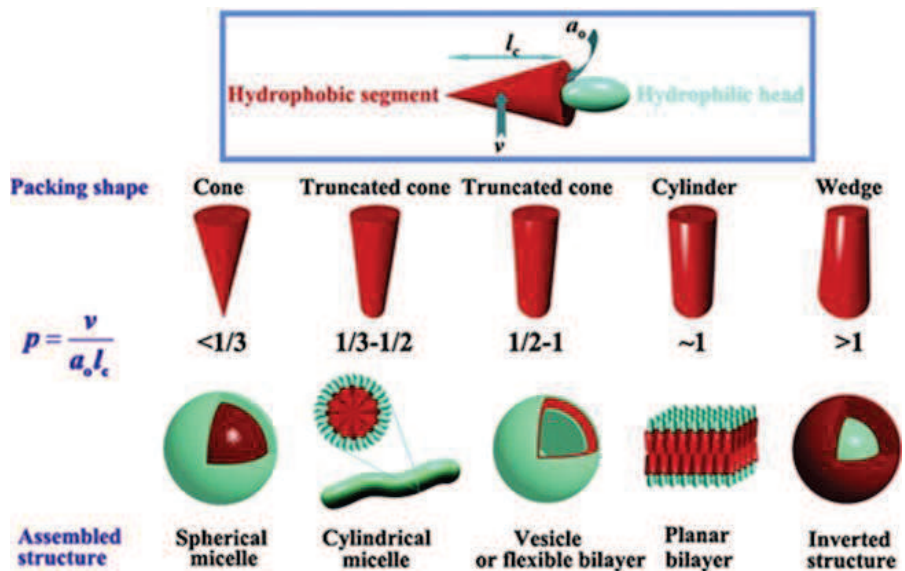


Figure 24 : Schéma de l'influence du paramètre g sur la forme des micelles

observée. Un post-traitement à fort taux d'humidité entraîne généralement la présence d'eau à l'interface tensio-actif/charpente inorganique¹³, ce qui conduit à une diminution de la courbure des micelles et favorise donc la formation de mésophases lamellaires.

4. Bithiophène (BT)

Le bithiophène ne portant pas de groupements fonctionnels, son affinité avec le TiO₂ est bien plus faible que celle d'un thiophène portant un groupement acide carboxylique ou alcool. La localisation du bithiophène hydrophobe est attendue au cœur des micelles de P123. Pour des taux de substitution de 10 à 30%, un mélange des phases vermiculaires et lamellaires est obtenu (Figure 25). Dans ce cas, en prenant en compte le paramètre d'empilement g qui dépend des caractéristiques géométriques de la molécule de tensioactif (Figure 24), la contribution de la partie hydrophobe du mélange tensioactif P123-bithiophène va également dans le sens d'une augmentation du rayon de courbure des micelles en accord avec la formation de mésophases lamellaires.

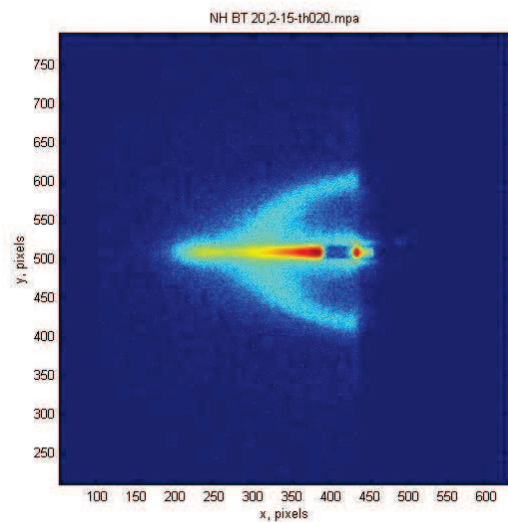


Figure 25 : cliché GISAXS d'un film avec 30% du tensioactif substitué par du BT

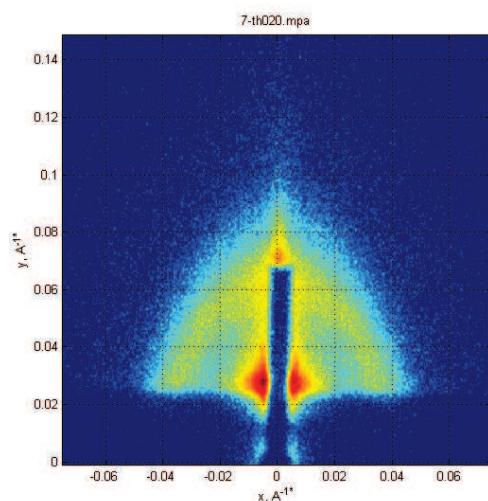


Figure 26: cliché GISAXS d'un film avec 60% du tensioactif substitué par du BT

Néanmoins, pour des taux de substitution du tensioactif de 60%, la mésophase reste exclusivement de type vermiculaire (Figure 26).

5. 3-hexyl-thiophène (3HT)

Après incorporation de 3-hexylthiophène, les films obtenus diffèrent beaucoup des autres par leur aspect : la surface du dépôt est huileuse. L'hypothèse formulée est qu'une partie du 3HT ne soit pas incorporée dans les micelles comme attendu du fait de son caractère hydrophobe et migre en surface de la couche mince à cause de la très faible affinité du

3HT avec le TiO_2 . Les mésophases observées sont vermiculaires que ce soit pour des taux de substitution dans la solution initiale de 10, 20, 30 ou même 60% (Figure 27). Une migration du P3HT vers la surface du film laissera place à un système P123/ TiO_2 qui devrait former une structure conforme au diagramme de phase établi précédemment.

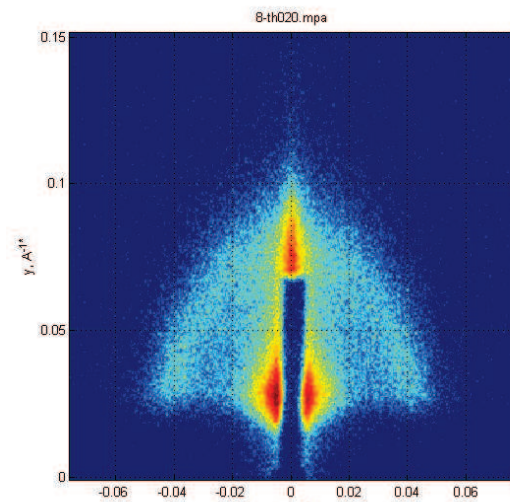


Figure 27: cliché GISAXS d'un film avec 60% du tensioactif substitué par du 3HT

6. Thiophène

Le thiophène non substitué a été quant à lui incorporé uniquement en substituant 60% en masse du tensioactif. Les résultats attendus sont proches de ceux d'un bithiophène. Cette attente est en partie confirmée par l'obtention d'une mésophase vermiculaire dans le cas d'un traitement à une humidité relative de 80%. En revanche, un résultat plus surprenant a été l'apparition d'une mésophase cubique (Figure 28) quand le traitement a été réalisé à 20% d'humidité relative.

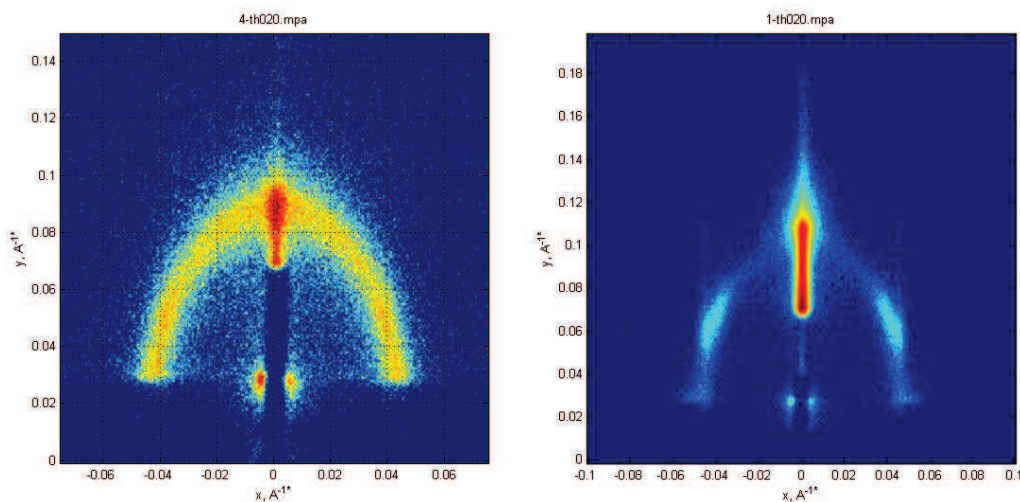


Figure 28 : clichés GISAXS de films avec 60% du tensioactif substitué par du thiophène

V. Cristallisation à basse température du TiO₂

Dans le cadre d'une application en tant que semi-conducteur de type n, le TiO₂ possède de meilleures propriétés quand il est cristallisé dans sa forme anatase²⁷. Or le TiO₂ obtenu par procédé sol-gel est amorphe dans les conditions de traitement thermiques que nous avons suivi. Le passage d'un dioxyde de titane amorphe vers la forme cristalline anatase se fait d'ordinaire par un recuit du film obtenu à 350°C. La mésostructure reste stable jusqu'à 600°C, cependant au-dessus de cette température le réseau mésoporeux est progressivement détruit par la croissance des cristallites de TiO₂¹³. De plus, le substrat possède une influence non négligeable sur le phénomène de cristallisation et la température nécessaire pour obtenir de l'anatase peut être bien plus élevée sur des substrats comme l'ITO pour lesquels un chauffage à plus de 400°C est nécessaire pour observer l'apparition d'anatase²⁹.

Cette méthode ne peut cependant pas être utilisée pour des matériaux hybrides : le traitement thermique aura pour effet de calciner les composés organiques présents, dans le cadre de ce travail, un éventuel tensioactif, un polymère conducteur ou un monomère incorporé dans la mésostructure. La calcination ne peut donc être utilisée que dans le cas d'une méthode d'élaboration impliquant une synthèse ultérieure de la composante polymère *in-situ* dans la mésoporosité du TiO₂.

Enfin, la présence d'une phase tensioactive à l'intérieur de la couche mince peut également jouer un rôle important du point de vue de la diffusion de composés organiques possédant peu d'affinité chimique avec le TiO₂^{30,31}, comme par exemple le 3-hexyl-thiophène ou le bithiophène. Il devient donc nécessaire de trouver une méthode permettant d'obtenir des films de TiO₂ anatase à une température à laquelle la dégradation de la composante organique est limitée. Des analyses ATG sous air (le traitement thermique ne se faisant pas en atmosphère inerte) du P3HT et du PTAA ayant montré une perte de masse importante à partir d'environ 160°C (Annexe III), une température de 130°C serait intéressante pour la cristallisation. Il s'agit également de la température à laquelle la couche mince est généralement consolidée après le dépôt et le premier traitement à humidité contrôlée.

Des travaux sur des nanoparticules de TiO₂ préparées par sol-gel présents dans la littérature montrent qu'il est possible de préparer des particules d'anatase en conditions douces, la synthèse étant réalisée avec une quantité importante d'eau et à l'aide de microondes³². De même, plusieurs études réalisées sur des particules de TiO₂ amorphe utilisent un traitement dans l'eau en autoclave pour la cristallisation^{29,33-35}. La voie hydrothermale semble donc indiquée pour cristalliser le TiO₂ dans sa forme anatase dans des conditions douces en température.

Ces méthodes présentent cependant quelques inconvénients et nécessitent d'être adaptées à cette étude : les films étant déposés sur des substrats conducteurs, l'utilisation de microondes est peu judicieuse et dans la littérature les études sont menées sur des particules à des températures proches de 200°C dans les autoclaves. Ici, l'intérêt porté à une synthèse en atmosphère saturée en eau vise à éviter une éventuelle dissolution des films déposés dans l'eau, ainsi qu'à minimiser une potentielle hydrolyse d'un polythiophène présent dans le matériau.

Les conditions expérimentales sélectionnées sont donc une température de 130°C en atmosphère saturée en eau mais sans contact entre le film et le liquide. Le montage utilisé consiste en un récipient résistant à la pression, en l'occurrence un flacon en borosilicate et un bouchon en polymère résistant à la température, au fond duquel est placé un garnissage (Figure 29). Ce dernier est imprégné d'eau et l'échantillon à traiter est déposé dessus. Le récipient est ensuite fermé et traité à une température de 130°C pendant des temps allant de 24h à plusieurs mois. La formation d'anatase est ensuite déterminée par DRX en observant la présence du premier pic de diffraction de l'anatase à 25,5° en 2θ .

Plusieurs paramètres sont ici importants et nécessitent d'être étudiés : l'influence du substrat, des précurseurs de TiO_2 utilisés, la présence de composante organique, le temps de vieillissement et les conditions de préparation des échantillons. Les premiers échantillons caractérisés ont été des films déposés sur wafer de silicium en utilisant un précurseur butoxide de titane dans l'éthanol stabilisé par 1 équivalent d'acide acétique.

Les premiers paramètres étudiés ont été les traitements en température et en humidité sur les films avant la mise en place de la cristallisation en conditions hydrothermales. En utilisant un wafer de silicium comme substrat, une cristallisation sous forme d'anatase est obtenue uniquement sur des films ayant subi un traitement thermique préalable à 130°C en atmosphère sèche. L'influence d'un premier traitement à humidité contrôlée n'a pas été étudiée étant donné que cette étape est indispensable pour l'organisation de la mésophase. Une consolidation à 130°C s'avère donc indispensable pour une cristallisation en conditions hydrothermales. Toutes les couches minces étudiées subissent donc les traitements suivants :

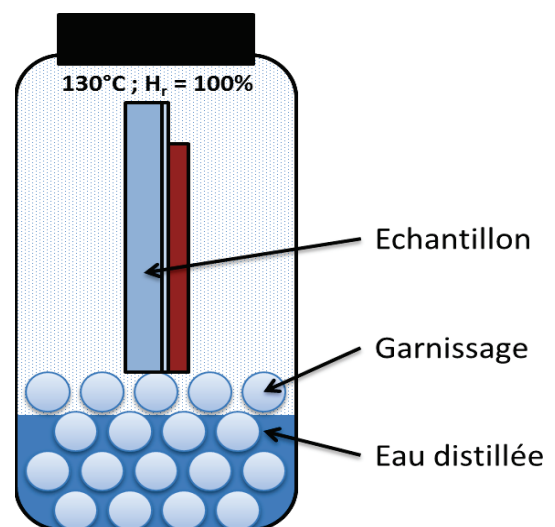


Figure 29 : Schéma du dispositif utilisé pour le traitement hydrothermal

- Vieillissement en atmosphère à humidité contrôlée à 35°C
- Consolidation à 130°C
- Traitement hydrothermal à 130°C

Pour des applications photovoltaïques, le silicium monocristallin ne peut pas être utilisé comme substrat, les couches hybrides devront être déposées sur des substrats transparents conducteurs (ITO, FTO...). Une étude a donc visé à comparer des dépôts réalisés sur wafer de silicium, sur verre et sur verre recouvert de couches minces d'ITO et de FTO. Cette étude a en même temps porté sur la durée du traitement thermique nécessaire à la cristallisation du TiO₂, un contrôle du paramètre temps permettant d'optimiser les deux phénomènes en compétition, la cristallisation du TiO₂ et une éventuelle dégradation du polymère. Dans l'éventualité d'un polythiophène qui se dégraderait dans les conditions utilisées, il convient de minimiser cet aspect par un bon contrôle du temps de traitement hydrothermal. Les échantillons ont donc été préparés sur des substrats de silicium, de verre et de verre avec des dépôts d'ITO et de FTO. Les couches minces ont toutes reçu les mêmes traitements en prévision du vieillissement en conditions hydrothermales. Après traitement, la présence d'anatase a été étudiée par DRX en observant la région autour de $2\theta = 25.5^\circ$ sur le diffractogramme.

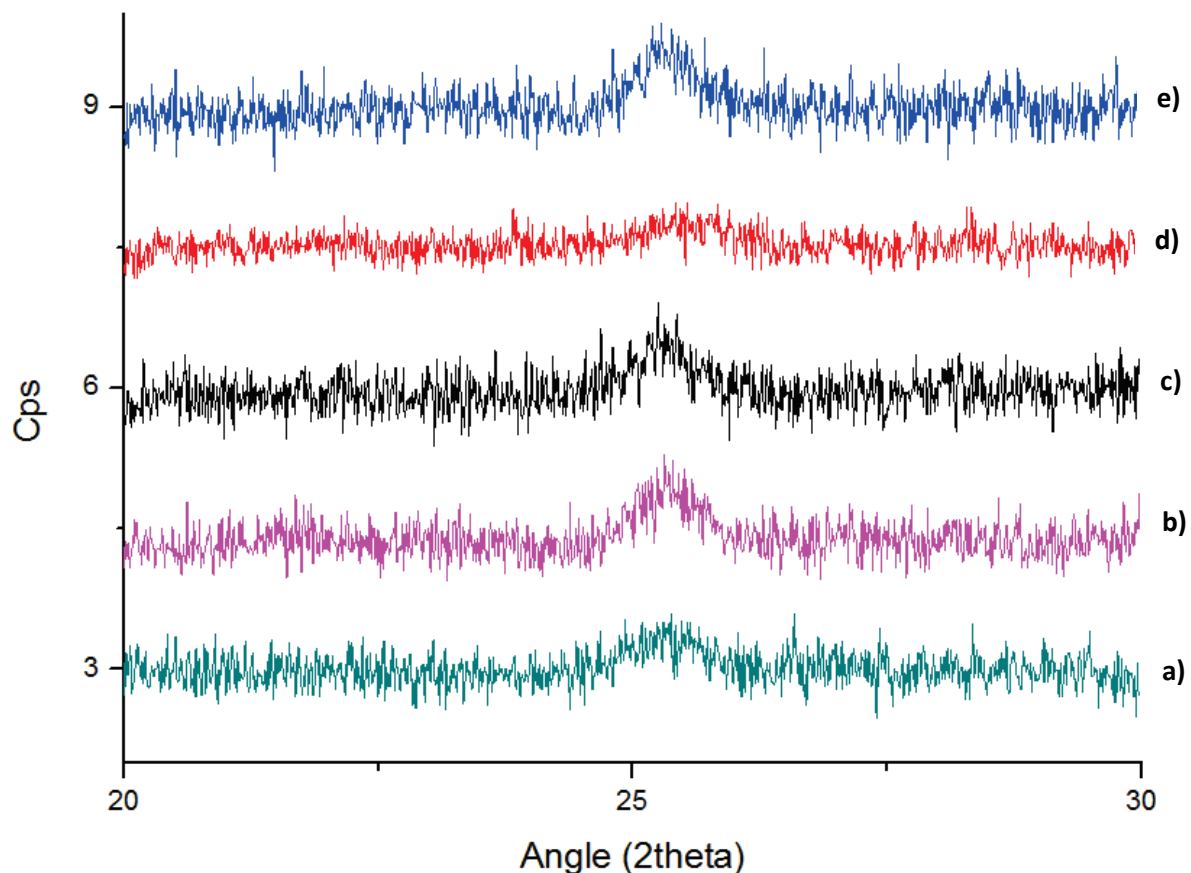


Figure 30 : Cristallisation de TiO₂ sur Si ; (a) 24 heures,(b) 72 heures,(c) 1 semaine,(d) 15 jours,(e) 21jours

Si le substrat est un wafer de silicium, un pic apparait sur le diffractogramme dès 24h de traitement hydrothermal. Après trois jours en autoclave, le pic de l'anatase s'affine légèrement (Figure 30). Cependant, pour des temps de vieillissement plus longs, l'allure du pic ne change pas. Il est donc possible de conclure qu'une cristallisation à basse température sur un wafer de silicium est un processus relativement rapide et que des temps de traitement thermique longs ne sont pas nécessaires.

Le second substrat étudié a été une lame de verre simple. Contrairement au wafer de silicium, aucun pic caractéristique de l'anatase n'est observé même pour des temps de séjours allant jusqu'à une semaine. Des durées de traitement plus importantes n'ont pas été étudiées à cause d'un phénomène de dégradation du substrat par la vapeur d'eau. Cette absence de cristallisation souligne donc l'importance du substrat utilisé. Une étude de la cristallisation en conditions douces sur des oxydes transparents conducteurs est donc indispensable. La cause de ce comportement n'a pas été étudiée avec précision. Deux hypothèses principales ont néanmoins été émises pour l'expliquer : un substrat cristallin peut favoriser la croissance en créant des foyers de nucléation, mais il peut aussi y avoir une inhibition de la cristallisation par diffusion d'ions sodium du substrat en verre vers le film de TiO_2 .

Sur des substrats d'ITO, un pic non présent sur le diagramme RX de départ apparait après 24h de vieillissement. Ce résultat est cohérent avec les observations réalisées sur wafer de silicium, avec une cristallisation basse température du TiO_2 dans des temps équivalents. La taille des

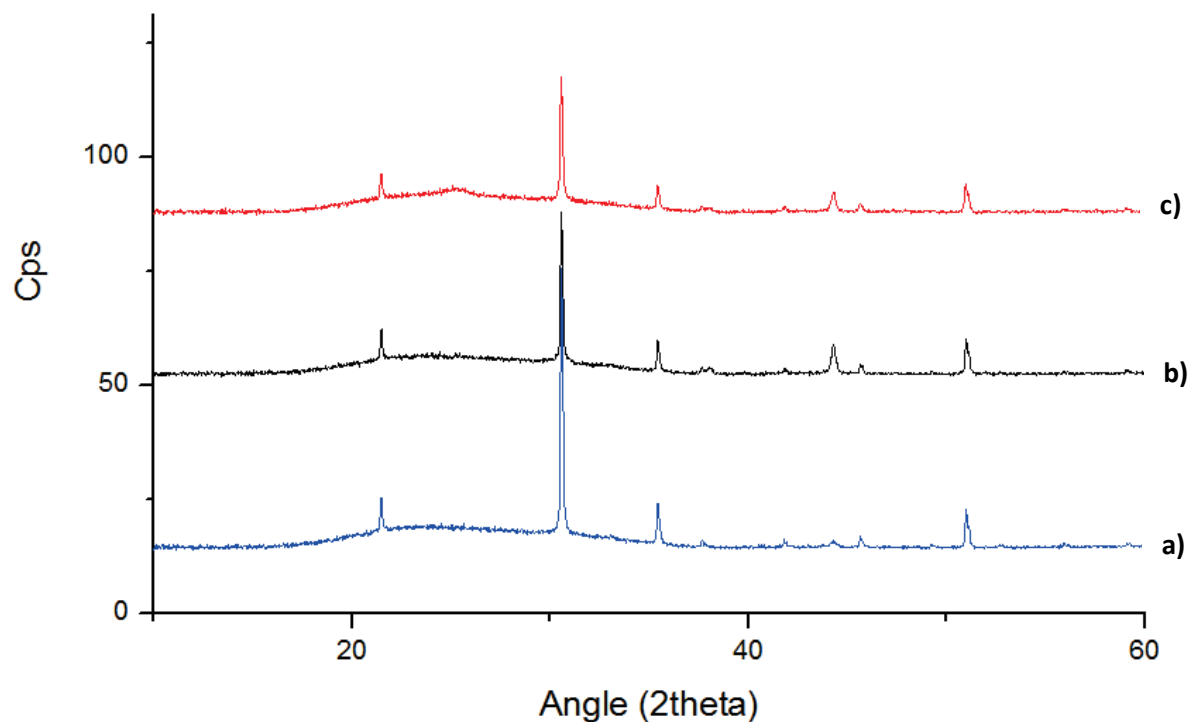


Figure 32 : Diffractogramme de la cristallisation de TiO_2 sur ITO ; (a) ITO nu, (b) TiO_2 amorphe, (c) TiO_2 hydrothermal

domaines cristallins est estimée par la méthode de Sherrer à environ 7 nm, et ne semble pas varier avec l'augmentation du temps de traitement du film. L'ITO permet donc, contrairement au verre, de cristalliser le TiO_2 à basse température dans des conditions hydrothermales. Cependant, ces résultats ne permettent pas de discriminer une des deux hypothèses expliquant l'inhibition de la cristallisation sur verre, le substrat étant cristallin tout en formant une couche barrière contre une éventuelle diffusion du sodium contenu dans la lame de verre.

Dans le cas du FTO en revanche, le pic de l'anatase est difficile à observer, étant trop proche d'un pic de diffraction du FTO situé à 26° (Figure 33).

Cette étude permet donc de conclure que le phénomène de cristallisation du TiO_2 en anatase sous atmosphère de vapeur d'eau est possible sur des substrats transparents conducteurs, ce qui le rend intéressant pour des applications dans le domaine des matériaux hybrides pour le photovoltaïque. La taille de cristallites obtenues reste néanmoins faible et la méthode n'est pas compatible pour tous types de substrats.

Enfin, l'influence de la préparation a été étudiée : les films initiaux étant préparés à partir de butoxyde de titane stabilisé à l'acide acétique et sans présence de tensioactifs, il est nécessaire

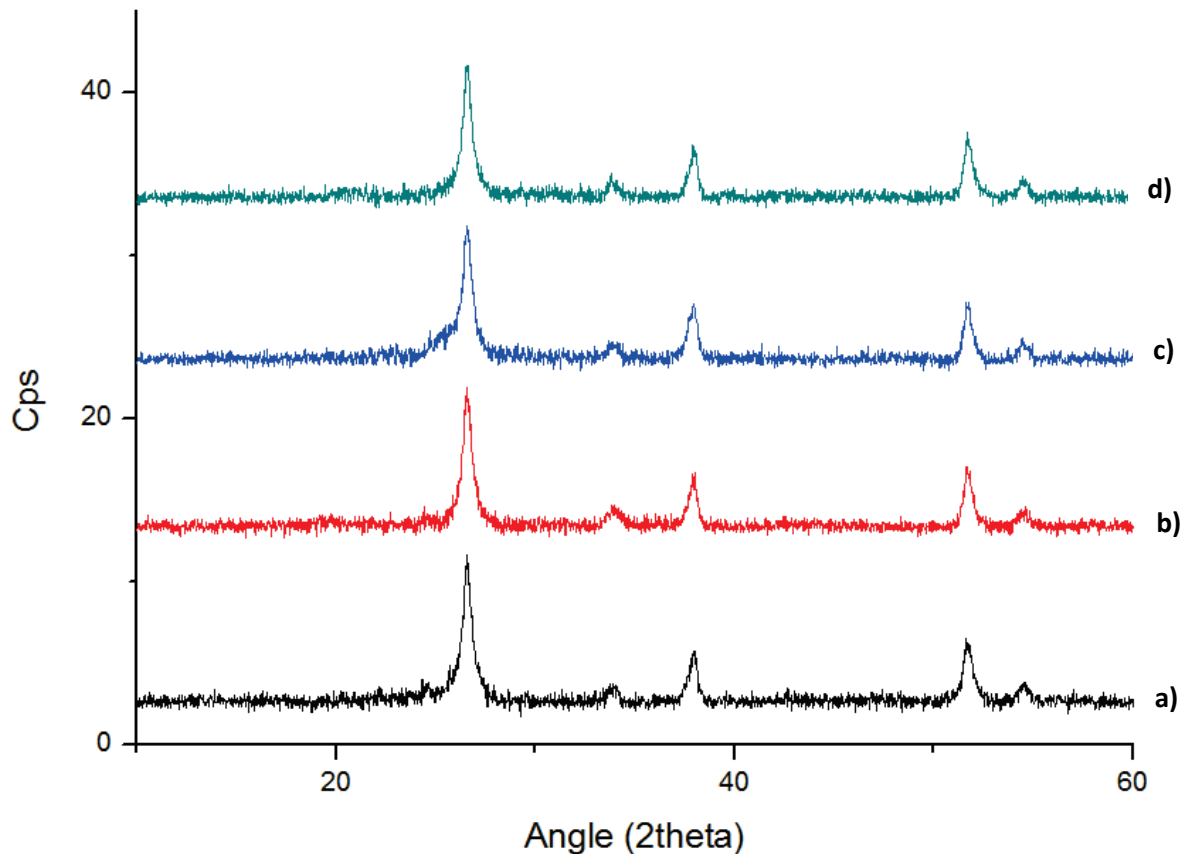


Figure 33 : diffractogrammes de la cristallisation de TiO_2 sur FTO ; (a) FTO nu, (b) TiO_2 amorphe sur FTO, (c) TiO_2 hydrothermal sur FTO, (d) TiO_2 recuit sur FTO.

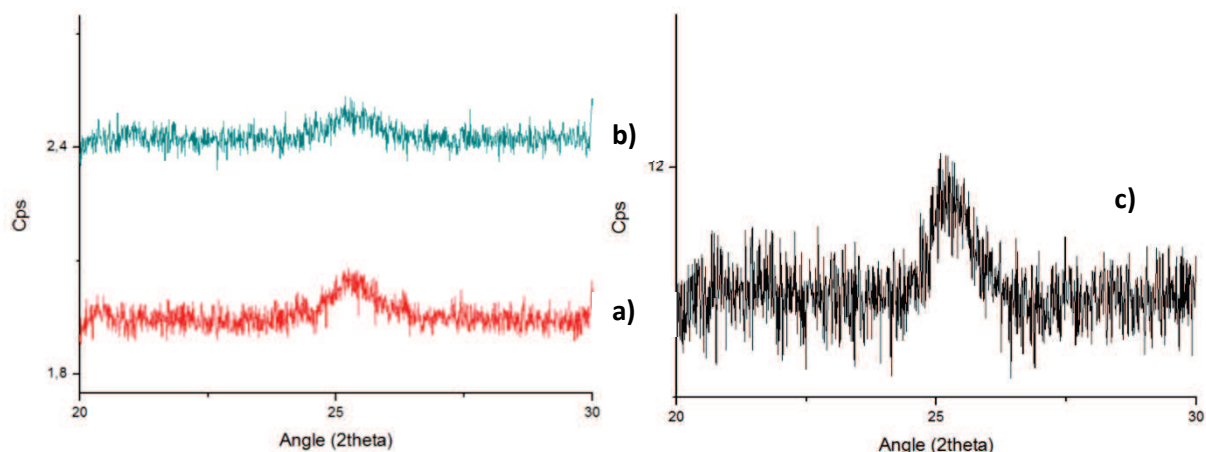


Figure 34 : Diffractogramme de la cristallisation du TiO₂ obtenu à partir de Ti5E ; (a) dense 72 heures, (b) dense 5 jours, (c) mésostructuré 1 semaine

d'étudier l'influence d'une éventuelle phase mobile ainsi que celle d'un précurseur d'oxyde différent. Des films mésostructurés élaborés à partir de Ti5E, de P123 et déposés sur silicium sont étudiés afin de déterminer si la nature des précurseurs exerce une influence sur la cristallisation à basse température du TiO₂.

Dans des conditions identiques de traitement, ni la nature du précurseur, ni la présence d'une phase organique ne semble avoir d'influence sur le phénomène de cristallisation (Figure 34). Un pic à $2\theta = 25.5$ est observé dans toutes les combinaisons : que le précurseur utilisé soit un Ti5E ou encore un butoxyde de titane stabilisé. La présence d'une phase mobile composée de tensioactifs ne semble pas avoir d'influence sur le phénomène de cristallisation du TiO₂ en conditions hydrothermales. De ces résultats, il est extrapolé que le précurseur d'oxyde utilisé n'a pas d'influence tant qu'il s'agit d'un alcoxyde. De plus, la présence d'une mésophase n'a pas d'influence notable sur la cristallisation, ce qui rend cette technique intéressante pour améliorer les performances de matériaux hybrides préparés en utilisant un polymère conducteur comme template dans la structuration du TiO₂.

VI. Conclusion

Cette première partie a donc été l'occasion d'étudier des questions d'ordre fondamental sur le procédé sol-gel et de proposer des solutions aux principales difficultés posées par la réalisation d'une hétérojonction en volume (continuité des phases, cristallinité, présence de monomères dans les pores). Des conclusions peuvent donc être tirées par rapport à chaque aspect et seront utilisées par la suite.

Tout d'abord, le P123 a été retenu comme le tensioactif qui sera utilisé pour élaborer les films mésostructurés utilisés pour la suite. La raison principale étant, un domaine de rapports molaires tensioactif/titane étendu dans lequel la phase vermiculaire est obtenue. Une substitution d'une partie du tensioactif par un dérivé du thiophène aura donc moins tendance à entraîner une modification de la structure du réseau inorganique.

Cette hypothèse a ensuite été mise à l'épreuve en remplaçant une fraction en masse du tensioactif par différents monomères pendant la préparation du sol. Le comportement de la mésostructure varie énormément en fonction du monomère utilisé et les phases obtenues vont ainsi du cubique au vermiculaire en passant par des phases lamellaires. Finalement, les compositions retenues correspondent aux valeurs de substitution du tensioactif de 30 et 60% en masse, pourvu que la structure finale soit toujours vermiculaire. Des films ayant ces compositions seront donc déposés sur des substrats conducteurs et une électropolymérisation du monomère sera réalisée en utilisant les micelles comme nanoréacteurs (cf. chapitre III).

Enfin, la cristallisation de l'oxopolymère de titane issu de la synthèse sol-gel a été tentée à une température de 130°C dans une atmosphère saturée en eau. Il y a effectivement formation de cristallites. Le phénomène de cristallisation est incomplet et les matériaux formés ne peuvent pas être comparés avec des dioxydes de titane cristallisés à haute température. Cependant, l'impact de la cristallisation à basse température sera abordé du point de vue des rendements lors du chapitre IV. Un phénomène intéressant observé lors de cette étude est l'influence du substrat sur la cristallisation : sur un substrat en verre, l'oxopolymère reste amorphe mais si une couche d'ITO est interposée, la cristallisation a bien lieu. Deux explications ont été proposées mais n'ont pas été départagées : il peut s'agir d'un effet d'épitaxie dans le cas d'un substrat cristallin ou d'une diffusion du sodium depuis le verre vers le TiO₂. Par opposition à l'influence du substrat, la composition du sol ne semble pas influencer le phénomène, ce qui est un point essentiel pour la préparation de matériaux hybrides cristallisés par cette méthode.

VII. Références

- (1) Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; **2007**.
- (2) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid St Chem.* **1988**, *18*, 259–341.
- (3) Nicole, L.; Laberty-Robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C. *Nanoscale* **2014**, *6*, 6267–6297.
- (4) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, L.; Nicole, L. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- (5) Coradin, T.; Livage, J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 819–826.
- (6) Jolivet, J.-P. *De la solution à l'oxyde*; 2000.
- (7) Jolivet, J.-P.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Chiche, D.; Durupthy, O.; Portehault, D. *Comptes rendus Chim.* **2010**, *13*, 40–51.
- (8) Urade, V. N.; Bollmann, L.; Kowalski, J. D.; Tate, M. P.; Hillhouse, H. W. *Langmuir* **2007**, *23*, 4268–4278.
- (9) Barboux-Doeuff, S.; Sanchez, C. *Mat. Res. Bull.* **1994**, *29*, 1–13.
- (10) Charleux, Bernadette Coperet, C.; Lacote, E. *Chemistry of Organo-hybrids: Synthesis and Characterization of Functional Nano-Objects*; 2015.
- (11) Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *100*, 65–76.
- (12) Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. D. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C. Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Advanced Functional Materials*, 2004, *14*, 309–322.
- (13) Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. D. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9770–9786.
- (14) Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2354–2375.
- (15) Arconada, N.; Castro, Y.; Durán, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *385*, 101–107.
- (16) Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185–297.
- (17) Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- (18) Coakley, K. M.; Liu, Y.; McGehee, M. D.; Frindell, K. L.; Stucky, G. D. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 301–306.
- (19) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3380.
- (20) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533–4542.

- (21) Nassif, N.; Bouvet, O.; Noelle Rager, M.; Roux, C.; Coradin, T.; Livage, J. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 42–44.
- (22) Sanchez, C.; Ribot, F. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007–1047.
- (23) Nicole, L.; Rozes, L.; Sanchez, C. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3208–3214.
- (24) Dovgolevsky, E.; Kirmayer, S.; Lakin, E.; Yang, Y.; Brinker, C. J.; Frey, G. L. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 423.
- (25) Soler-illia, G. J. A. A.; Angelome, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissiere, C. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2549–2566.
- (26) Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7882–7897.
- (27) Magne, C.; Dufour, F.; Labat, F.; Lancel, G.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Pauporté, T. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *232*, 22–31.
- (28) Heiser, T.; Leveque, P. *NM* *5*, 1–14.
- (29) Yanagisawa, K.; Yamamoto, Y.; Feng, Q.; Yamasaki, N. *J. Mater. Res.* **2011**, *13*, 825–829.
- (30) Fu, Y.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13838–13844.
- (31) Higgins, D. A.; Collinson, M. M.; Saroja, G.; Bardo, A. M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3734–3744.
- (32) Dufour, F.; Cassaignon, S.; Durupthy, O.; Colbeau-Justin, C.; Chanéac, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2707–2715.
- (33) Ovenstone, J.; Yanagisawa, K. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2770–2774.
- (34) Yanagisawa, K.; Ovenstone, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7781–7787.
- (35) Matthews, A. *Am. Mineral.* **1976**, *61*, 419–424.

Chapitre II : Elaboration de la composante organique et synthèse de matériaux hybrides

Table des matières

I. Introduction.....	55
II. Bibliographie, polythiophènes et dérivés.....	56
1. Aspects généraux	56
2. Les différentes voies de synthèse des polythiophènes.....	58
III. Synthèse des polythiophènes.....	61
1. Synthèse du poly(3-hexylthiophène)	61
2. Synthèse du poly(thiophène 3-acide acétique).....	62
3. Synthèse du poly(3-méthoxythiophène) et du poly(thiophène 3-éthanol)	62
IV. Synthèse de films mésostructurés contenant les polymères préformés.....	64
1. Cas du P3HT	64
2. Cas du PTAA.....	65
3. Mélange de polymères	67
4. Utilisation d'un copolymère statistique	68
V. Vers des copolymères à blocs	75
1. Choix de la voie de synthèse	76
2. Préparation des monomères.....	77
3. Synthèse du copolymère	77
4. Déprotection du polymère formé	79
VI. Conclusion	80
VII. Bibliographie.....	81

I. Introduction

Comme souligné dans l'introduction, deux voies principales de synthèse sont envisagées pour la préparation de jonctions hybrides TiO_2 /polythiophène. L'une d'elles consiste à électropolymériser des monomères de thiophène dans la mésostructure préformée et sera abordée dans le chapitre III. L'autre voie consiste à synthétiser le réseau inorganique en présence du polymère préformé en utilisant éventuellement des tensioactifs pour obtenir les structures nanoségréguées attendues.

Dans cette approche, le cas idéal serait de réussir à utiliser le polythiophène comme agent texturant afin d'obtenir directement la bonne architecture entre la composante organique et inorganique et de produire ensuite la jonction après une simple étape de cristallisation à basse température. Cependant, il s'agit du cas idéal et non du cas le plus simple. Pour l'atteindre, il faudrait abaisser plusieurs barrières inhérentes aux propriétés du polythiophène, aux conditions expérimentales imposées par le procédé sol-gel, ou encore aux mécanismes de l'EISA : le polymère doit être en solution dans un solvant volatil miscible où le précurseur de TiO_2 sera soluble et il doit avoir une affinité suffisamment importante avec ce dernier pour éviter une macro-ségrégation des deux phases.

Surmonter ces difficultés nécessite donc de modifier et d'optimiser plusieurs propriétés de chacune des composantes. Hélas, certaines contraintes comme l'auto-assemblage caractéristique de l'EISA ou le passage par un sol stable ne peuvent être modifiés. Il est donc nécessaire de réussir à contourner les difficultés en faisant varier un nombre limité de paramètres. Les restrictions imposées par la méthode de synthèse sont donc les suivantes : le polythiophène doit être soluble dans le solvant utilisé pour solubiliser les réactifs nécessaires à la polymérisation inorganique ; avoir une interaction suffisante avec les précurseurs d'oxydes et les oxopolymères formés afin d'éviter un phénomène de macro-ségrégation et enfin conduire à des domaines de bonne taille (10-50 nm) et de géométrie vermiculaire par mésostructuration.

Certains de ces problèmes possèdent heureusement des solutions : le polythiophène possède des dérivés solubles dans les solvants organiques. L'ajout d'un tensioactif peut servir à compatibiliser les différentes composantes n'ayant pas d'interaction privilégiées. Enfin, un polymère dont la compatibilité avec la matrice a été optimisée par un choix judicieux des fonctions portées par les monomères de thiophène peut être synthétisé.

II. Bibliographie, polythiophènes et dérivés

1. Aspects généraux

Pendant longtemps, le concept d'un polymère a été associé à un matériau isolant et donc des applications dans le domaine de l'électronique les utilisant ont relevé du domaine de la science-fiction. En effet, même si des voies de synthèse de polymères conjugués étaient connues, seule une faible conductivité pouvait être mesurée. La principale rupture dans le domaine a été publiée en 1977 par Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa et leurs valut le prix Nobel de chimie en 2000. Ils ont en effet démontré que le dopage d'un polyacétylène par de l'iode permettait d'augmenter sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Cette découverte a conduit à un regain d'intérêt dans le domaine des polymères conducteurs et leurs applications commencent à être aujourd'hui commercialisées, l'exemple le plus connu est celui des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) qui sont utilisées dans des écrans plats aujourd'hui disponibles dans le commerce.

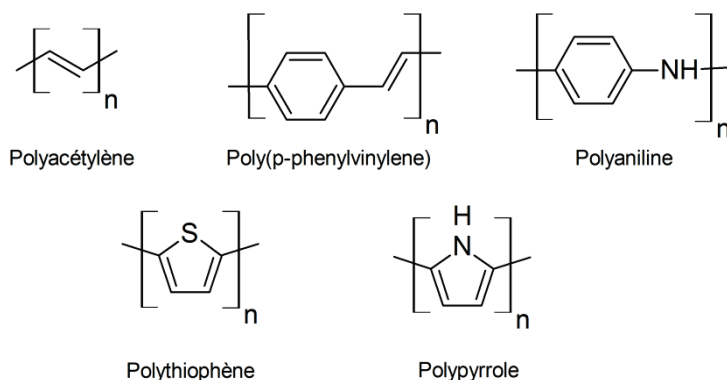


Figure 1 : Formules de différents polymères conducteurs

Bien que le polyacétylène soit le premier polymère dont la conductivité ait été améliorée par un dopage chimique, de nombreuses autres familles de polymères conducteurs ayant la même propriété et constituées d'un polymère de base et de très nombreux dérivés substitués ont été découvertes : celles de la polyaniline, du polypyrrole et du polythiophène pour n'en citer que quelques-unes (figure 1 et Figure 2). Après les premières synthèses de polythiophènes par voie

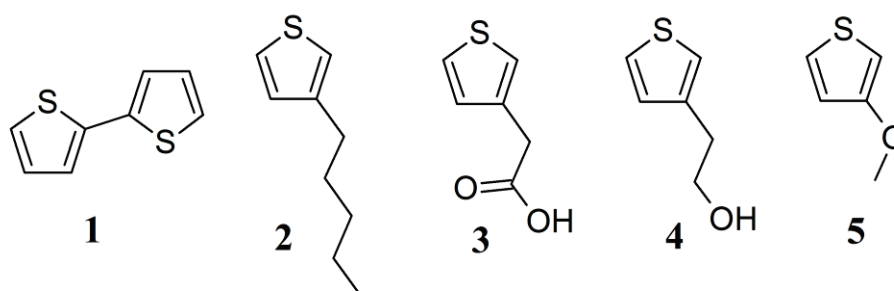


Figure 2 : Dérivés thiophènes étudiés : (1) bithiophène, (2) 3-hexylthiophène, (3) thiophène 3-acide acétique, (4) thiophène 3-éthanol, (5) 3-méthoxythiophène

chimique dans les années 80^{1,2}, ces polymères ont attiré une attention importante notamment en raison de leur stabilité thermique et chimique supérieure à celle d'un polyacétylène ou d'un polypyrrole.

Les premiers polymères conducteurs possédaient une mauvaise solubilité dans les solvants organiques qui, combinée à une faible température de dégradation et de mauvaises propriétés mécaniques,

ont limité grandement les possibilités de mise en forme et d'applications^{3,4}. Cependant, l'addition d'une chaîne alkyle en position 3 sur le thiophène a permis d'améliorer la solubilité des polymères semi-conducteurs dans des solvants organiques, cette solubilité augmentant avec la longueur de la chaîne carbonée⁵.

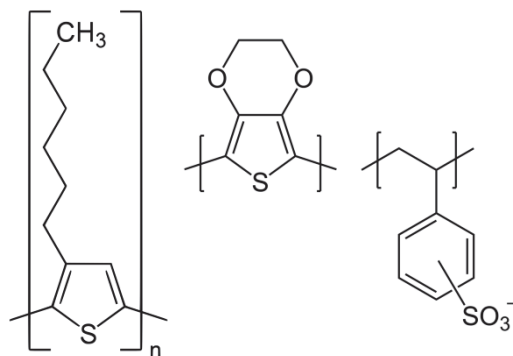


Figure 3 : P3HT et PEDOT:PSS

Pour des applications dans le domaine du photovoltaïque organique, deux polymères ont fini par s'imposer permettant de s'affranchir du problème de la solubilité et de leur mise en forme : le mélange poly(éthylène-dioxy-thiophène) : poly(styrènesulfonate) (PEDOT : PSS), ainsi que le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) (Figure 3), chacun possédant une fonction précise dans une cellule organique. Cependant, dans le cadre d'une transposition vers des cellules hybrides, le P3HT est le polymère possédant le plus grand intérêt en tant que semi-conducteur de type p ; le PEDOT:PSS étant principalement utilisé comme couche chargée de collecter les excitons générés. Le P3HT possède même les propriétés théoriques les meilleures, par rapport aux autres polymères semi-conducteurs (Band gap et énergie de la LUMO) pour une application en photovoltaïque⁶.

Malgré ses bonnes propriétés, le P3HT présente plusieurs inconvénients dans le cadre de notre travail. Il est le mieux solubilisé dans le chloroforme qui est un mauvais solvant des alcoxydes de titane étudiés, et le substituant hexyl ne possède qu'une faible affinité avec le TiO₂. Cependant, le P3HT présente une bonne solubilité dans le THF, le chlorobenzène et le xylène. Le THF quand à lui est communément utilisé comme solvant dans la préparation de sols^{7,8}, et sera donc le solvant de référence pour la suite de ces travaux. Il est possible de s'attendre également à une bonne affinité du P3HT avec les chaînes hydrophobes de tensioactifs.

La mauvaise affinité entre les espèces oxo du titane et le P3HT peut être corrigée en remplaçant la chaîne aliphatique par un substituant qui est une base de Lewis, pouvant alors interagir de façon plus ou moins marquée avec le titane, acide de Lewis. Parmi les candidats se trouvent le poly(3-méthoxythiophène) (PMOT), le poly(thiophène-3-éthanol) (PTE) et le poly(thiophène 3-acide acétique) (PTAA). Le PTE et le PMOT sont connus pour leur mauvaise

solubilité⁹. Cependant, le PMOT possède la propriété de former des dispersions en solution, en particulier dans les alcools qui sont les solvants les plus communs et des produits d'élimination dans le cas du procédé sol-gel utilisant la voie alcoxyde. Enfin, le PTAA présente des propriétés intéressantes du point de vue de sa solubilité. Sous sa forme acide, il est soluble dans le THF, le DMSO et le DMF sa forme déprotonée est quant à elle soluble dans l'eau¹⁰.

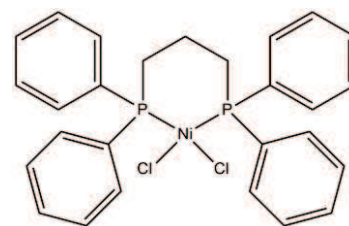


Figure 4 : Formule du Ni(dppp)Cl₂

2. Les différentes voies de synthèse des polythiophènes

Les premières synthèses décrivent des réactions de couplages à l'aide d'organomagnésiens catalysés par des complexes de métaux de transition, dont le dichloro(1,3-bis(diphénylphosphino)propane)nickel (Ni(dppp)Cl₂) (Figure 4) dans le cas du 2,5-dibromo-thiophène (Figure 5)¹. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir un polythiophène non dopé. Cependant, lors du passage à la synthèse d'un polythiophène portant un substituant en position 3, le problème de la régularité des enchainements se pose. Les deux sites réactifs du monomère ne sont pas équivalents et plusieurs

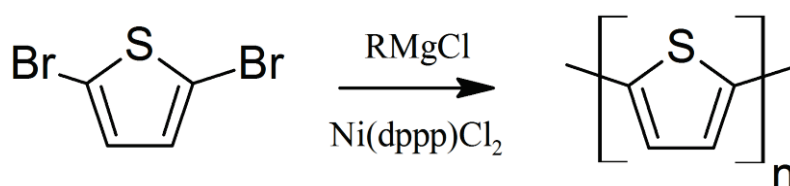


Figure 5 : Schéma de la synthèse d'un polythiophène en utilisant des organomagnésiens

types d'enchainements peuvent donc apparaître (Figure 7) : les enchainements tête à queue (QT et TQ), tête à tête (TT) et queue à queue (QQ). La présence de liaisons tête à tête rapproche deux groupements substituants l'un de l'autre et, par leur encombrement stérique, introduit des distorsions de la chaîne macromoléculaire, ce qui a pour effet de diminuer la conductivité du polythiophène obtenu⁴.

Ainsi une amélioration de cette synthèse a été proposée par Mc Cullough en 1980¹¹ (Figure 6), la principale différence avec la méthode précédente étant de travailler à partir d'un monomère portant seulement un brome en position 2 et d'ajouter une étape intermédiaire en déprotonant la position 5 avec du diisopropylamide de lithium (LDA). La

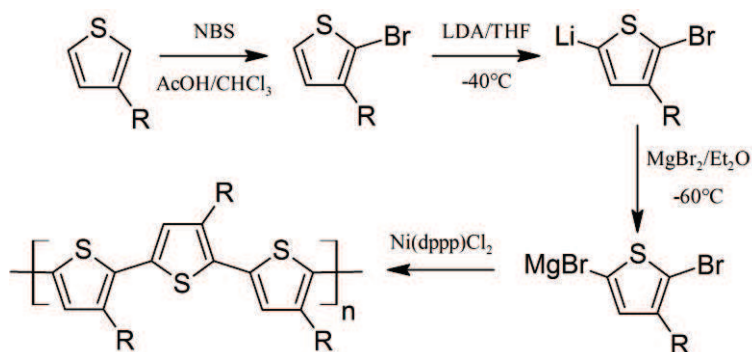


Figure 6 : Synthèse de Mc Cullough

liaison C-Li est donc plus réactive vis-à-vis de l'organomagnésien qui viendra donc se placer systématiquement en position 5. Le polymère formé sera donc régiorégulier¹¹. Le défaut de cette méthode est cependant de multiplier les étapes de synthèse et donc de baisser les rendements obtenus.

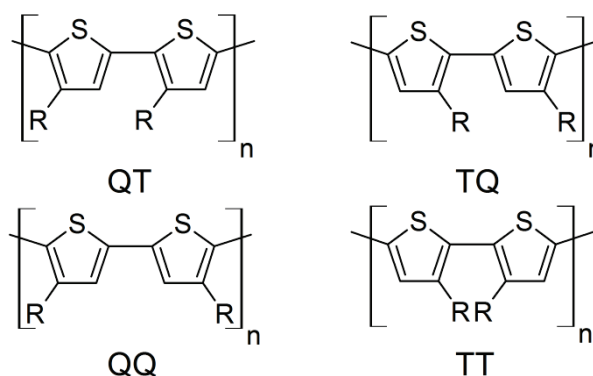


Figure 7 : Enchaînement possibles dans un polythiophène substitué

Afin d'obtenir des polymères régioréguliers, une méthode alternative utilisant le zinc de Rieke a été proposée par Rieke

*et al.*¹². Cette voie de synthèse présente l'avantage d'avoir le même nombre d'étapes qu'un couplage classique avec des organomagnésiens tout en gardant une bonne régularité du polymère obtenu. Cette méthode présente l'avantage de travailler avec des groupements fonctionnels non disponibles avec des magnésiens, dont tous les groupements carbonyles¹³. Néanmoins, la régularité du polymère obtenu dépend des conditions de la réaction ainsi que de la nature du substituant présent¹².

Ces deux synthèses ont néanmoins leurs défauts : la méthode de Rieke utilise un réactif peu stable qu'il est nécessaire de préparer in-situ : le Zn* ; tandis que la méthode de Mc Cullough passe par un plus grand nombre d'étapes avec les pertes de rendement total associées. Une troisième solution a néanmoins été proposée par Mc Cullough *et al.*¹⁴ en utilisant la métathèse de Grignard ou encore méthode de GRIM (Grignard Metathesis). Pendant la réaction du magnésien sur le bromé, l'insertion du premier sur le cycle aromatique par transmétallation peut se faire sur deux positions différentes. Alors que dans la synthèse par la méthode de Rieke, l'un des deux produits est obtenu de façon majoritaire même si les deux réagissent lors de la polymérisation, ici une fois passé l'étape d'initiation, seul un des deux magnésiens réagira avec le catalyseur pour donner une chaîne de polymère (Figure 9). Le polythiophène obtenu sera donc régiorégulier à l'exception du monomère présent en bout de chaîne.

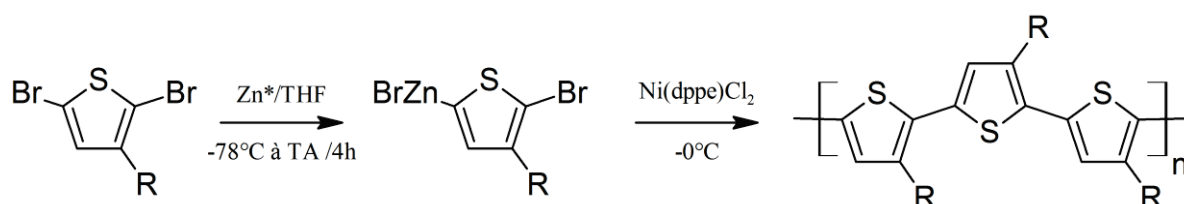


Figure 8 : Synthèse de polythiophène par la méthode de Rieke

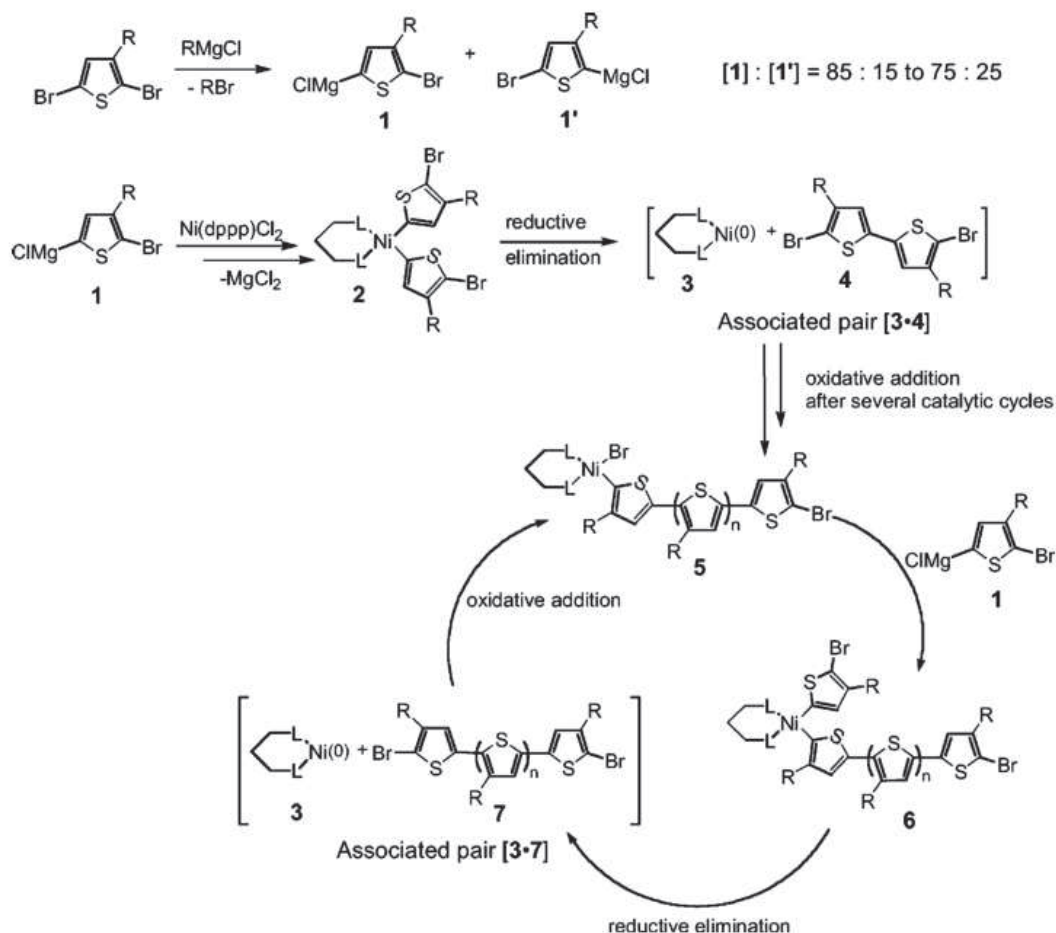


Figure 9 : Mécanisme de la synthèse de polythiophènes par la méthode de GRIM (issue de la publication de Mc Cullough *et al.*)¹⁴

Ces trois synthèses multi-étapes présentées permettent donc d'obtenir des polythiophènes régioréguliers avec néanmoins quelques restrictions du point de vue des substituants disponibles (avec la présence d'organomagnésiens). Il existe également une voie de synthèse qui présente un contraste avec les trois précédentes : il s'agit de la polymérisation du thiophène par voie oxydante. La polymérisation oxydante du thiophène et du pyrrole à l'interface électrode solide/solution est une technique bien connue en électrochimie, appelée électropolymérisation. Elle se base sur la capacité des radicaux formés par une oxydation du thiophène à la surface d'une électrode de travail de se coupler entre eux pour former des oligomères qui sont eux-mêmes électroactifs et précipitent à la surface de l'électrode pour produire des films polymères. L'électropolymérisation sera abordée plus en détail dans le chapitre III. Cependant, même si les

mécanismes des deux réactions diffèrent, les bases sont les mêmes que dans la polymérisation oxydante du thiophène. L'oxydant utilisé dans la voie chimique est généralement le chlorure de fer III anhydre et le solvant est en général le chloroforme

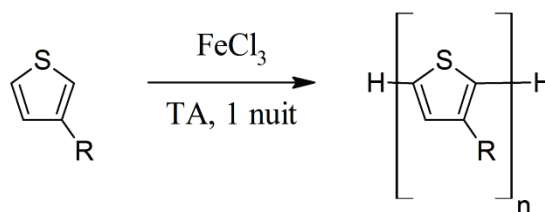


Figure 10 : Polymérisation oxydante d'un thiophène 3-substitué avec FeCl₃

(Figure 10). Quelques contraintes existent : 4 à 5 équivalents de FeCl_3 par monomère doivent être utilisés et ce dernier doit se trouver sous forme de suspension.

Cette méthode présente également l'avantage de permettre la polymérisation de dérivés du thiophène portant des groupements fonctionnels variés comme un hexyl, un acide^{10,15-18}, un alcool⁹ ou encore un éther⁹. Même si la polymérisation oxydante ne semble pas à première vue présenter de contrôle sur la réactivité des oligomères entre eux, un contrôle sur la régiorégularité du polymère peut être atteint en modifiant les conditions de la réaction (en particulier la température et la concentration en monomère)¹⁹. Le principal inconvénient reste néanmoins la purification du produit final : elle se fait dans le cas du P3HT par un premier lavage avec du méthanol dans un extracteur de Soxhlet en vue d'éliminer le FeCl_3 , puis le polymère est lui-même extrait avec du chloroforme. Cependant, les changements de substituants du monomère confèrent aux polymères formés des solubilités très variées dans différents solvants et peuvent rendre cette méthode de purification impossible. La principale difficulté apparaît quand le polymère synthétisé est soluble dans le méthanol, même très faiblement. Trouver la méthode de purification adaptée est donc une des limites principales dans le cas de la synthèse de polymères autres que le P3HT par cette méthode.

III. Synthèse des polythiophènes

Dans un premier temps, la méthode de synthèse suivie a été la polymérisation oxydante à l'aide de 4 équivalents de FeCl_3 . Cette voie de synthèse possède comme principal défaut de donner peu de contrôle sur la régiorégularité du polymère. Cependant, dans le contexte de ces travaux, la grande tolérance de cette méthode de synthèse vis-à-vis des substituants protiques (acide carboxylique, alcool) ou des groupements carboxyle (acide carboxylique, ester), comme vu dans la partie précédente, facilite la synthèse de polymères pouvant avoir une bonne affinité chimique avec les oxopolymères de titane.

1. Synthèse du poly(3-hexylthiophène)

Dans le cas du poly(3-hexylthiophène) (P3HT), la synthèse est bien connue dans la littérature^{19,20}. La méthode de préparation choisie est une agitation à température ambiante pendant 1 nuit du monomère dans le chloroforme en présence de 4 équivalents de FeCl_3 . Le mélange est ensuite précipité dans un excès de méthanol et le polymère est isolé par filtration. La purification se fait en deux étapes : le chlorure de fer résiduel est éliminé par lavage avec du méthanol dans un extracteur de soxhlet, puis le polymère est lui-même extrait avec du chloroforme en utilisant le même dispositif. Le polymère est obtenu sous la forme d'un matériau noir d'aspect « plastique »

avec des reflets verts. Le produit est caractérisé par RMN ^1H . Le spectre RMN ^1H (Annexe IV) présente un signal à 7 ppm correspondant au proton aromatique présent sur la chaîne, les pics correspondants à la chaîne hexyle s'étendent quant à eux entre 1 et 3 ppm et sont peu définis comme il est possible de s'attendre dans le cas d'un polymère. Un pic proche de 0 ppm semble correspondre à la graisse silicone utilisée pour étanchéifier le montage de soxhlet et qui a pu être entraînée en même temps que le polymère. La somme des intégrations des pics de la chaîne hexyl donne une valeur de 17,1, ce qui conduit à attendre une intégration du pic du proton aromatique de 1,3. Or cette valeur n'est que de 1,01, cette différence peut correspondre à la présence d'une impureté dans les pics correspondant à la chaîne hexyle (comme l'eau à 1,55) mais cette dernière ne peut être résolue. Cette différence peut également traduire une ramification du polymère mais il s'agit ici d'un scénario peu probable, si c'était le cas le polymère serait très ramifié et le pic correspondant aux bouts de chaînes devrait être visible. Il n'est pas possible de déterminer la régiorégularité des chaînes, en effet le peu de résolution des spectres RMN ne permet pas de distinguer les différents enchaînements formés.

2. Synthèse du poly(thiophène 3-acide acétique)

La synthèse du poly(thiophène 3-acide acétique) (PTAA) se fait par la même méthode et sans utiliser de groupement protecteur sur la fonction acide carboxylique. Dans la littérature, des voies de synthèses peuvent être trouvées en utilisant aussi bien l'ester¹⁶ que l'acide²¹. La méthode utilisée pour purifier et isoler le polymère est différente cependant : après une réduction de la quantité de solvant, le polymère est placé en milieu basique par ajout d'une solution aqueuse de soude qui entraîne une solubilisation du polymère sous sa forme basique (ainsi que l'hydrolyse d'un ester éventuel) et une précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, qui peut ensuite être éliminé par filtration. Le polymère en solution est ensuite précipité par acidification du milieu et récupéré par filtration. Le PTAA est obtenu avec un rendement de 63,5% sous forme de paillettes ou de poudre noire. La caractérisation du polymère se fait par RMN ^1H et ^{13}C dans le THF deutéré, le spectre proton est difficilement interprétable étant donné qu'il présente seulement deux pics, cependant le spectre carbone 13 permet d'identifier le polymère. Le spectre ^{13}C présente en effet un massif à 131 ppm attribué aux carbones du cycle aromatique, ainsi que deux pics, l'un à 35 ppm (carbone en α du cycle aromatique et de l'acide) et l'autre à 171 ppm (carbone de l'acide carboxylique) (Annexe IV).

3. Synthèse du poly(3-méthoxythiophène) et du poly(thiophène 3-éthanol)

Le poly(3-méthoxythiophène) (PMOT) est également synthétisé par le même procédé mais en utilisant une méthode de purification différente : le PMOT formé se disperse et forme une

suspension dans le méthanol et ce solvant ne peut donc pas être utilisé dans la séparation du FeCl_3 . Il est donc remplacé par l'éther diéthylique qui lui ne permet pas la dispersion du PMOT. Le polymère est obtenu après plusieurs lavages et se présente sous la forme d'une poudre bleutée qui forme facilement des suspensions dans les alcools. L'insolubilité du PMOT ne permet cependant pas sa caractérisation par RMN, seul l'aspect solide et coloré du polymère permet de penser que la réaction de polymérisation a eu lieu. Le PMOT a donc été mis de côté étant donné que son insolubilité est incompatible avec l'élaboration de solutions sol-gel.

Pour la synthèse du poly(thiophène 3-éthanol) (PTE), le monomère estérifié par réaction avec le chlorure d'éthanoyle (spectres RMN et mode opératoire en annexes IV et V) est utilisé afin de tenter de s'affranchir des problèmes de solubilité inhérents au PTE. Le mode opératoire de la synthèse est le même que dans le cas du P3HT, y compris pour les phases de purification. Cependant, le polymère obtenu sous forme d'une poudre noir grossière avec un rendement de 26% après plusieurs tentatives de purification n'est que très faiblement soluble dans les solvants organiques. Une étude par RMN solide du carbone 13 (Annexe IV) montre que le polymère obtenu porte des fonctions alcool et non ester. En effet le spectre RMN montre la présence de 3 groupes de carbones équivalents alors que 5 sont attendus pour un polymère portant encore des fonctions ester sur ses substituants, ce qui suggère donc que le lavage au méthanol dans un extracteur de soxhlet provoque une déprotection par une réaction de transestérification.

Parmi les homopolymères obtenus, seuls le P3HT et le PTAA sont donc conservés pour la préparation de matériaux hybrides. En effet il s'agit des seuls polymères qui présentent des solubilités suffisantes pour pouvoir être ajoutés dans des solutions sol-gel et ainsi préparer des matériaux hybrides.

IV. Synthèse de films mésostructurés contenant les polymères préformés

Les polymères ainsi obtenus par polymérisation chimique ont été incorporés à des solutions de précurseurs d'oxyde afin de former des matériaux hybrides, puis mis en œuvre sous forme de films par dip-coating. Le solvant utilisé est le THF et le précurseur inorganique choisi est un butoxyde de titane stabilisé par de l'acide acétique. Dans un premier temps aucun tensioactif n'est ajouté, la composition des solutions est systématiquement : 0,5 équivalents molaires de polymère et 30 équivalents molaires de THF pour 1 équivalent de précurseur de titane. Les films sont déposés sur des wafers de silicium et vieillis 24h à 30% d'humidité relative puis 24h à 130°C en atmosphère sèche. L'objectif est d'étudier le comportement de chacun des polymères en présence de précurseurs inorganiques et de trouver un mode opératoire permettant de fabriquer un réseau interpénétré oxyde/polymère. La première étape est donc l'étude des homopolymères présentés dans la partie II.

1. Cas du P3HT

Le P3HT est le premier polymère conducteur que nous avons utilisé pour la préparation de matériaux hybrides. Le polymère est dissout dans du THF puis du butoxyde de titane stabilisé par 1 équivalent d'acide acétique est ajouté. Les couches minces déposées par dip-coating sous humidité et température ambiante sont cependant diffusantes, c'est-à-dire qu'elles ne réfléchissent pas la lumière. Ce phénomène est classiquement caractéristique d'une macro-ségrégation de phase. Une observation par SEM-FEG d'un échantillon calciné à 350°C sous air pendant 2 heures révèle la présence de « trous » circulaires qui ont été laissés par des sphères de P3HT à l'intérieur de la matrice en TiO₂ au moment de la dégradation thermique du polymère (Figure 11). Ces sphères ont

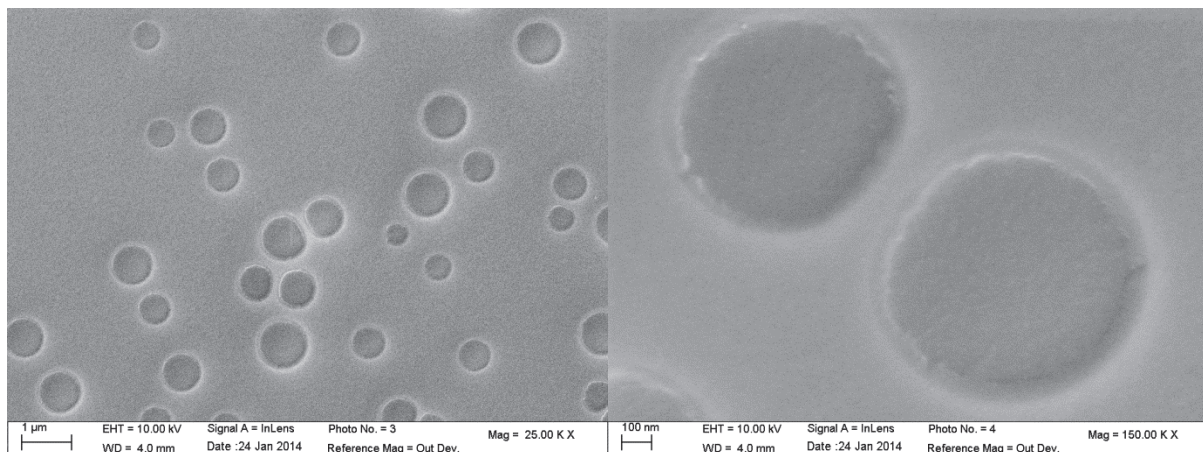


Figure 11 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-P3HT chimique après recuit à 350°C

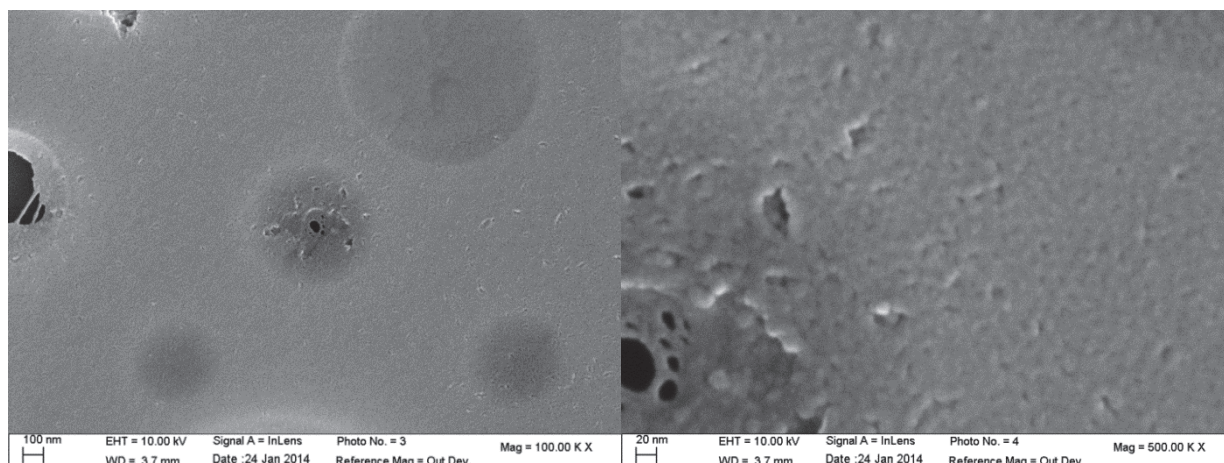


Figure 12 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-P3HT chimique-F127 après recuit à 350°C

des diamètres d'environ 1 μm et sont légèrement polydisperses. La formation de ces micro-domaines peut s'expliquer par le manque de miscibilité du P3HT lors de la formation du matériau dû à sa faible affinité chimique avec les oxo-polymères de titane ne permettant pas d'obtenir une nano-ségrégation de phase. La miscibilité entre la composante organique et inorganique a alors été augmentée par l'ajout d'un tensioactif (0,007 équivalents par rapport au titane), le F127, à la solution initiale en vue de faciliter l'interpénétration du réseau organique/inorganique. En effet, la chaîne alkyle portée par le P3HT a une meilleure affinité pour la partie apolaire d'un tensioactif que pour l'oxopolymère de titane.

La synthèse est réalisée en utilisant le même protocole que pour le P3HT seul, à l'exception de l'ajout du F127 au même moment que le polymère conducteur. Les couches obtenues sont également diffusantes et une observation des structures par SEM-FEG après une calcination laisse apparaître des domaines circulaires ayant contenu le P3HT ainsi qu'une porosité à plus petite échelle du TiO₂, avec des tailles de domaines inorganiques d'environ 10 nm (Figure 12). L'utilisation du tensioactif dans les conditions étudiées ne résout donc pas le problème de compatibilité des deux phases. Le P3HT ne présente donc pas les bonnes caractéristiques pour ce type de méthode de synthèse.

2. Cas du PTAA

Une des causes proposées pour expliquer les phénomènes de macro-ségrégation révélés ci-dessus dans le cas du P3HT est la présence du substituant hexyle peu miscible avec les espèces oxo qui ne permet pas la formation de réseaux interpénétrés.

Le principal avantage de l'utilisation de PTAA réside dans la présence de la fonction acide carboxylique qui possède une excellente affinité avec les alcoxydes de titane^{22,23}. Les phénomènes de complexation des alcoxydes sont largement exploités pour contrôler leur réactivité et ainsi stabiliser

des solutions de précurseurs d'oxydes. Ici, l'aptitude des acides carboxyliques à former des ponts entre plusieurs centres métalliques couplée à la présence de groupements alkoxydes résiduels est à double tranchant : les mélanges de PTAA en solution et d'alkoxydes (butoxyde et isopropoxyde stabilisés à l'acide acétique) forment instantanément des précipités. Il s'agit ici d'un phénomène de réticulation des chaînes de polymère par les centres métalliques qui est confirmée par la dissolution rapide du précipité lors d'un ajout d'un grand excès d'un meilleur complexant du titane, en particulier l'acetyl acétone et l'acide trifluoroacétique.

Des sols stables ont été obtenus en utilisant le chloroalcoxyde (Ti5E) comme précurseur, le milieu très acide diminuant grandement la réactivité des acides carboxyliques vis à vis de l'acide de Lewis conjointement à une coordinance satisfaite du titane dans ce précurseur. Cette méthode est préférée à des stabilisants organiques comme l'acac. En effet, ces derniers, étant liés chimiquement au réseau inorganique, ils ne seront pas éliminés entièrement par des traitements à basse température contrairement aux produits d'élimination volatils attendus au cours des réactions d'hydrolyse-condensation. Les sols de composition identiques à celles mentionnées dans la partie IV à l'exception de la nature du précurseur inorganique sont déposés par dip-coating à température et

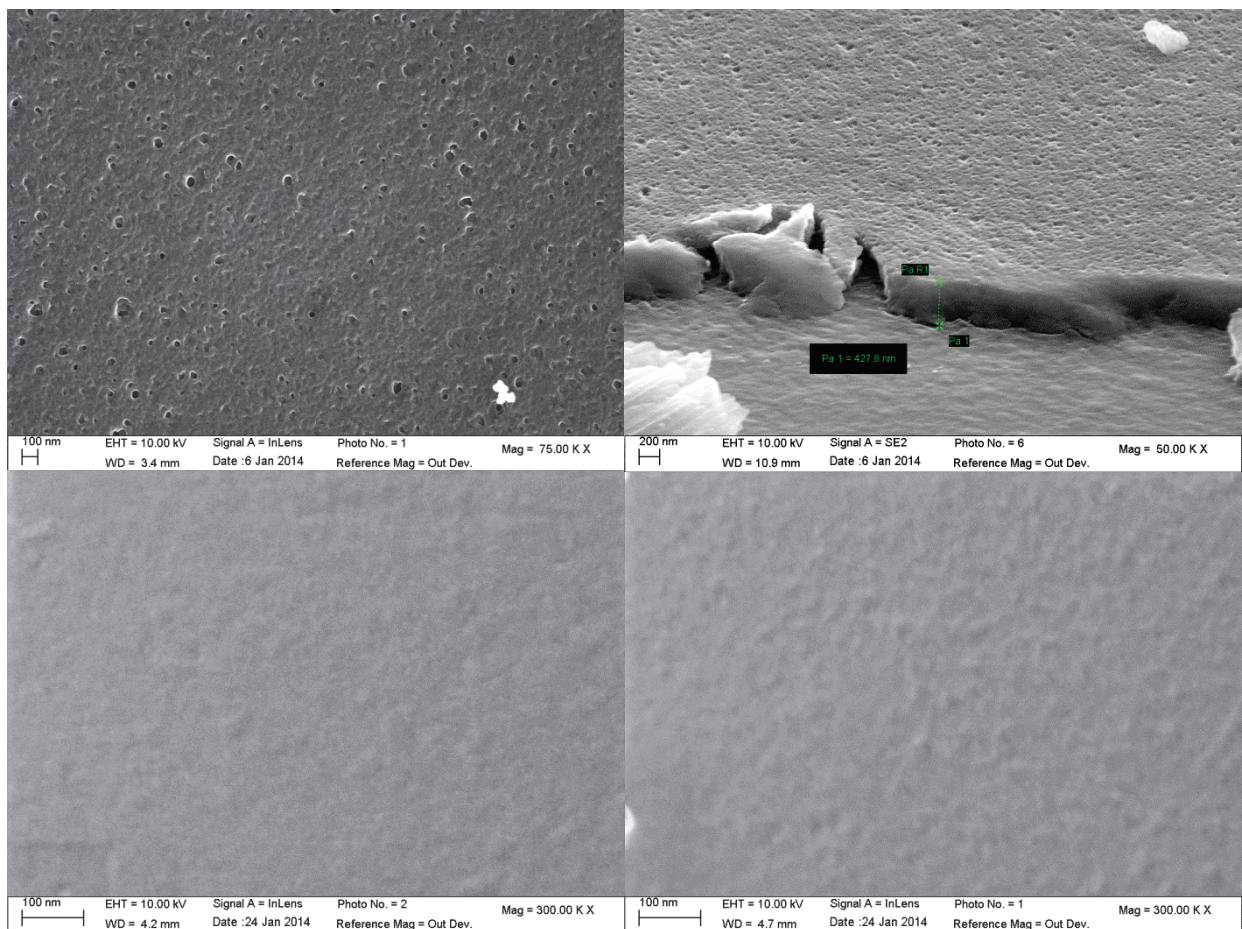


Figure 13 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-PTAA chimique. La synthèse a été effectuée avec 0,5 monomères par titane ; avant (haut) et après calcination (bas).

humidité ambiante et conduisent à des films non diffusants et qualitativement homogènes.

Les premières techniques de caractérisation de ces matériaux ont été la DRX et le GISAXS afin d'observer une éventuelle mésostructuration. Cependant, aucun motif de répétition n'a été observé. Ces observations sont confirmées par SEM-FEG sur des échantillons avant et après avoir subi un recuit à 350°C qui élimine la matière organique en partie. Dans les deux cas, les échantillons sont homogènes (Figure 13).

L'explication proposée est dans ce cas la forte affinité entre le polymère et le TiO₂ qui permet d'obtenir un matériau homogène. La phase minoritaire (oxyde ou polymère en fonction de la composition initiale) étant « noyée » dans la phase majoritaire. Ce comportement ne change pas même si les rapports massiques polymère/précurseur inorganique sont modifiés : les échantillons restent homogènes indépendamment de la quantité de polymère (0,1 ; 0,5 et 1 équivalents molaires) présente dans le sol. Même si ce matériau ne présente pas la structure recherchée il s'agit néanmoins d'un matériau hybride, il sera donc étudié dans le chapitre IV en tant que couche active de cellule photovoltaïque.

3. Mélange de polymères

Les études des homopolymères montrent que chacun possède une affinité différente avec les espèces oxo ; la nanostructuration vermiculaire recherchée n'a pas été obtenue dans les

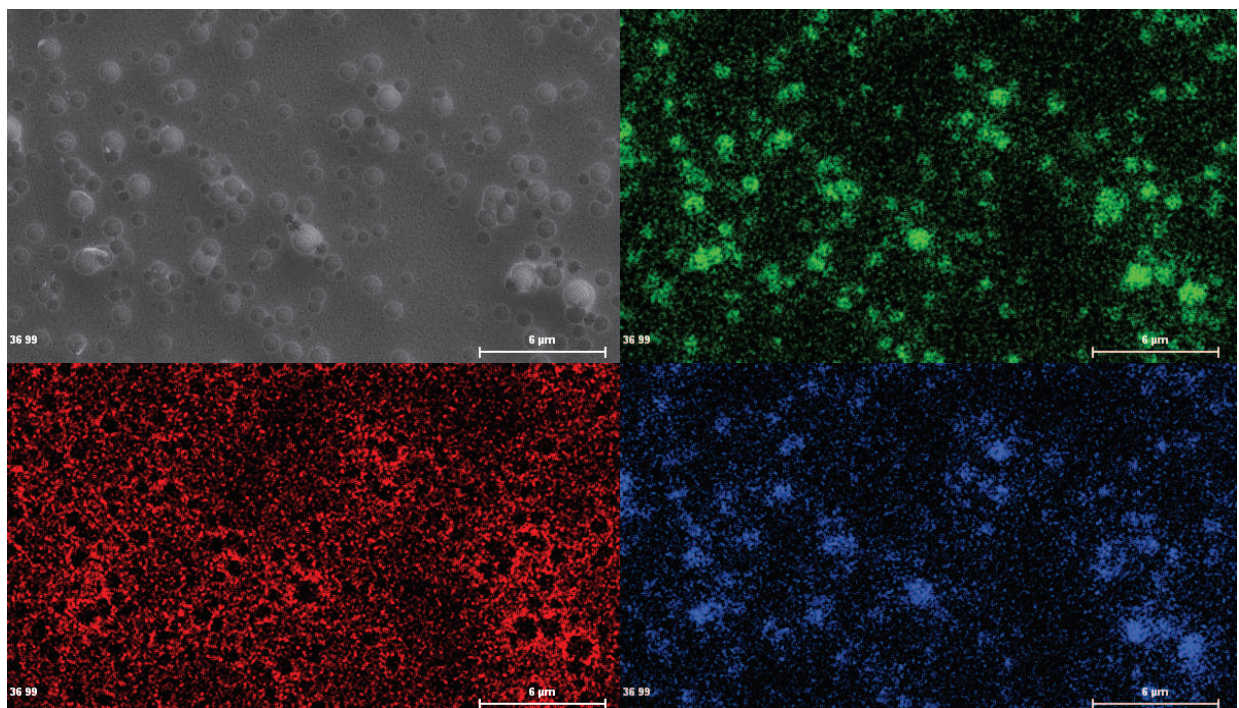


Figure 14 : Images par SEM-FEG et cartographie EDX (vert : carbone ; rouge : titane ; bleu : soufre) d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-(mélange PTAA-P3HT chimiques) 1/1

conditions étudiées. Aussi, afin d'avoir des propriétés intermédiaires par rapport à celles du PTAA et du P3HT, la première solution suggérée est de mélanger les deux polymères (P3HT et PTAA) dans la solution initiale dans un rapport 50/50 afin de vérifier si les interactions favorables entre les chaînes de polythiophène en présence des deux substituants, entraîneraient une nano-ségrégation d'une phase polymère, contrairement au PTAA seul, et avec des tailles de domaines inférieures à celles d'un P3HT seul.

L'observation de l'échantillon obtenu par SEM-FEG donne des images semblables en tous points à celles d'un P3HT seul : des sphères de polymères qui ici n'ont pas été endommagées par un traitement thermique dans une phase homogène hybride (Figure 14). Les interactions entre les chaînes de différents polymères ne sont donc pas suffisantes pour maintenir la cohésion d'une seule phase organique, les deux polythiophènes ne sont pas miscibles et se comportent donc comme s'ils étaient seuls. Une cartographie EDX indique d'ailleurs une présence de soufre (élément présent uniquement sur le polythiophène) aussi bien à l'intérieur des sphères que dans le reste du film.

4. Utilisation d'un copolymère statistique

Un simple mélange des deux homopolymères n'étant pas suffisant, il est nécessaire d'établir un lien covalent entre les unités monomères portant les différents substituants (hexyle et acide carboxylique) afin d'avoir un matériau ayant les propriétés des deux homopolymères. Les copolymères ont donc été synthétisés par polymérisation oxydante avec FeCl_3 à partir des deux monomères mélangés en solution. Les couplages aléatoires entre monomères dans cette synthèse font que les copolymères obtenus sont a priori statistiques du point de vue de leurs enchainements. Trois monomères différents ont été étudiés : le 3HT comme monomère de base, ainsi que le TAA et le TE qui assureront les interactions avec le titane. Les rapports molaires des différents monomères

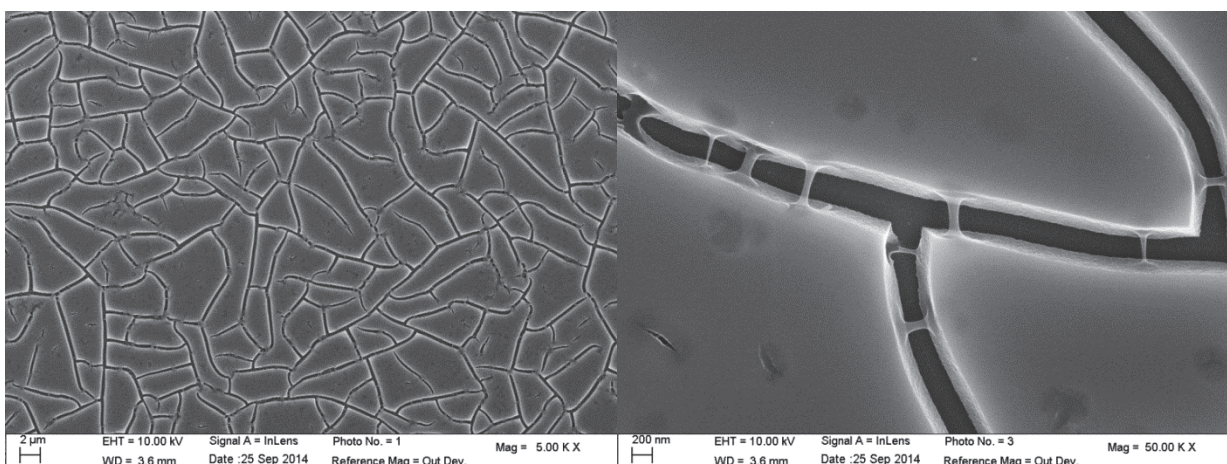


Figure 15 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/ TiO_2 mésostructuré-(PTAA-co-P3HT) contenant un rapport monomère/titane de 0,01 eq

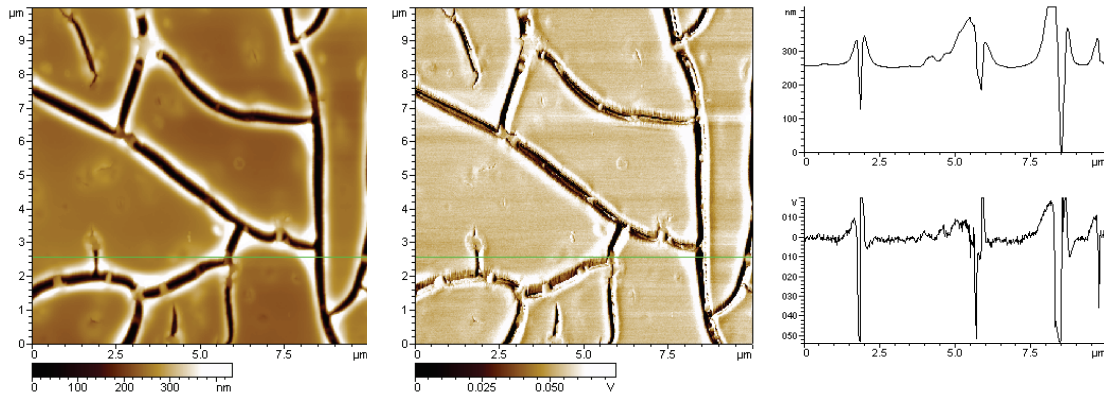


Figure 16 : Images AM-AFM (topographie, phase, et profils correspondant) d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-(PTAA-co-P3HT) contenant un rapport monomère/titane de 0,01 eq

les uns par rapport aux autres sont les suivants : 1/1 et 1/9 pour TAA/3HT et 1/2 pour TE/3HT. Les copolymères à base de PTAA ont été caractérisés par RMN ¹H (annexe IV), en revanche la faible solubilité du copolymère contenant des fonctions alcool n'a pas permis sa caractérisation par RMN liquide.

Le copolymère portant des fonctions alcool a été rapidement abandonné car ces dernières ont pour effet de diminuer fortement sa solubilité et de rendre impossible la préparation de sols contenant le copolymère. Cependant, les copolymères hexyl/acide conservent une bonne solubilité

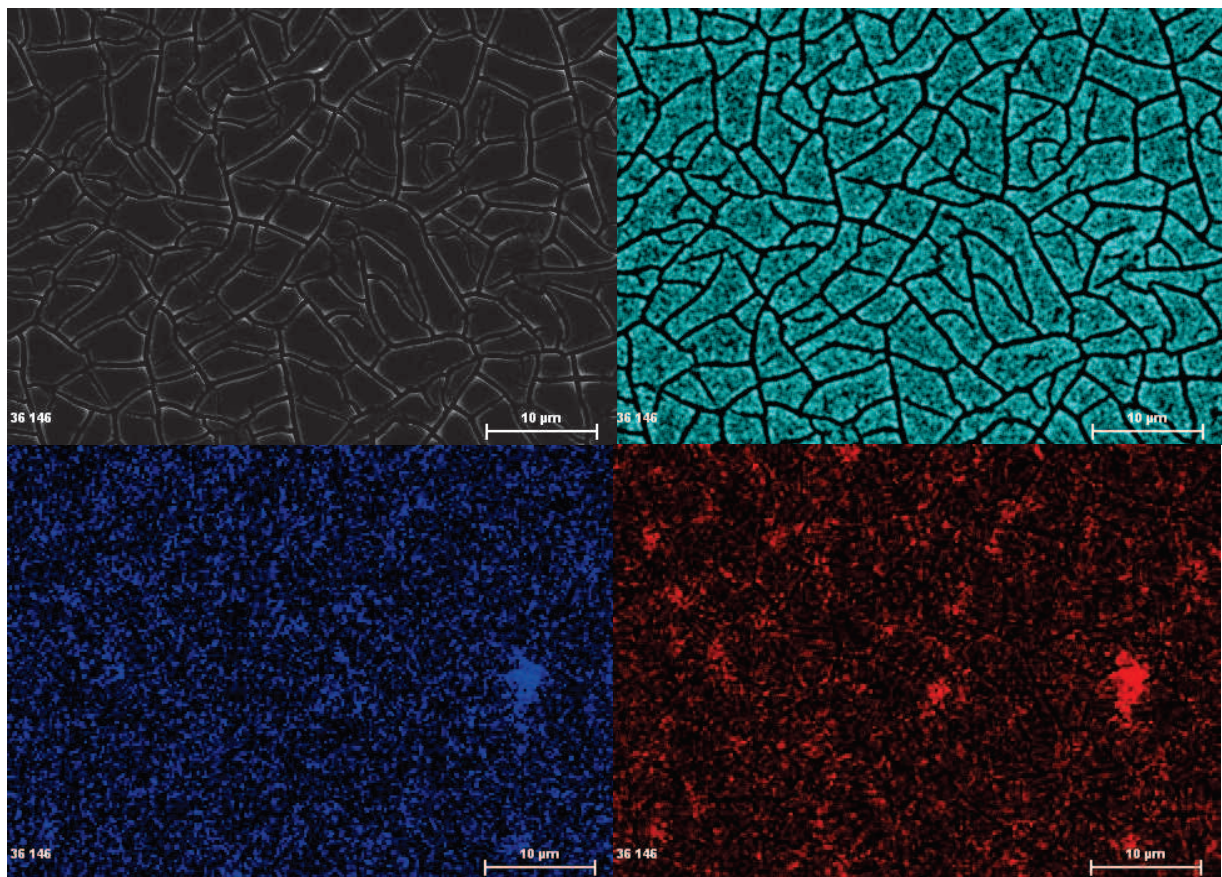


Figure 17 : Image SEM-FEG et cartographies EDX d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-(copolymère PTAA-P3HT) avec un rapport unité monomère/titane de 0,01, (cyan : titane ; rouge : carbone ; bleu : soufre)

et ne provoquent pas de formation de précipités lors de la préparation du sol à partir du butoxyde de titane stabilisé par de l'acide acétique, contrairement au PTAA seul. Il est donc possible d'utiliser des précurseurs autres que le Ti5E et de s'affranchir du milieu très acide, le comportement des polythiophènes en présence d'une grande quantité d'ions H^+ n'étant pas connu avec précision.

Le polymère contenant 10% de fonctions acides a été l'objet du plus grand nombre d'études. Ce polymère a été incorporé à des sols dans des rapports molaires monomère/titane de 0,01; 0,05 ; 0,1 ; 0,25 et 0,5 en vue d'observer l'effet de la quantité d'unités monomère sur la ségrégation. Chaque échantillon a ensuite été caractérisé par SEM-FEG et par cartographie EDX.

Dans le cas d'un mélange contenant 0,1 équivalent d'unités monomère, le dépôt obtenu est extrêmement craquelé et semble présenter de petites inclusions de polymère d'environ 200 nm de diamètre (Figure 15). Les domaines sont donc 5 fois plus petits que dans le cas du P3HT seul ou les tailles atteintes peuvent aller jusqu'à plusieurs microns. La fissuration du film est probablement causée par des contraintes mécaniques dues au fort taux de composante inorganique. Les craquelures permettent néanmoins d'observer l'intérieur de la couche hybride. La principale observation est la présence de ponts entre les deux côtés de la fissure, qui semblent être la

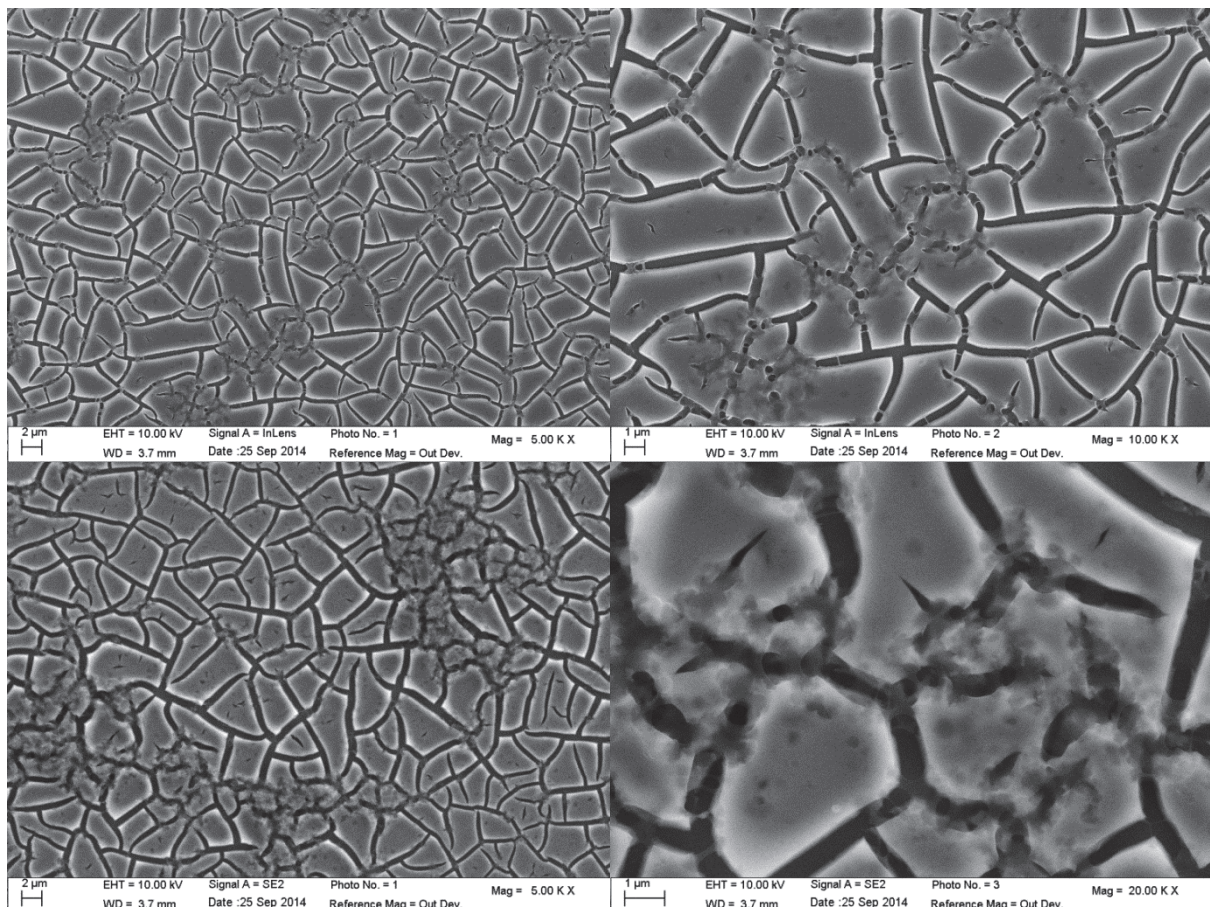


Figure 18 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-(copolymère PTAA-P3HT chimiques) avec des rapports monomère/titane de 0,05 (haut) et 0,1 (bas)

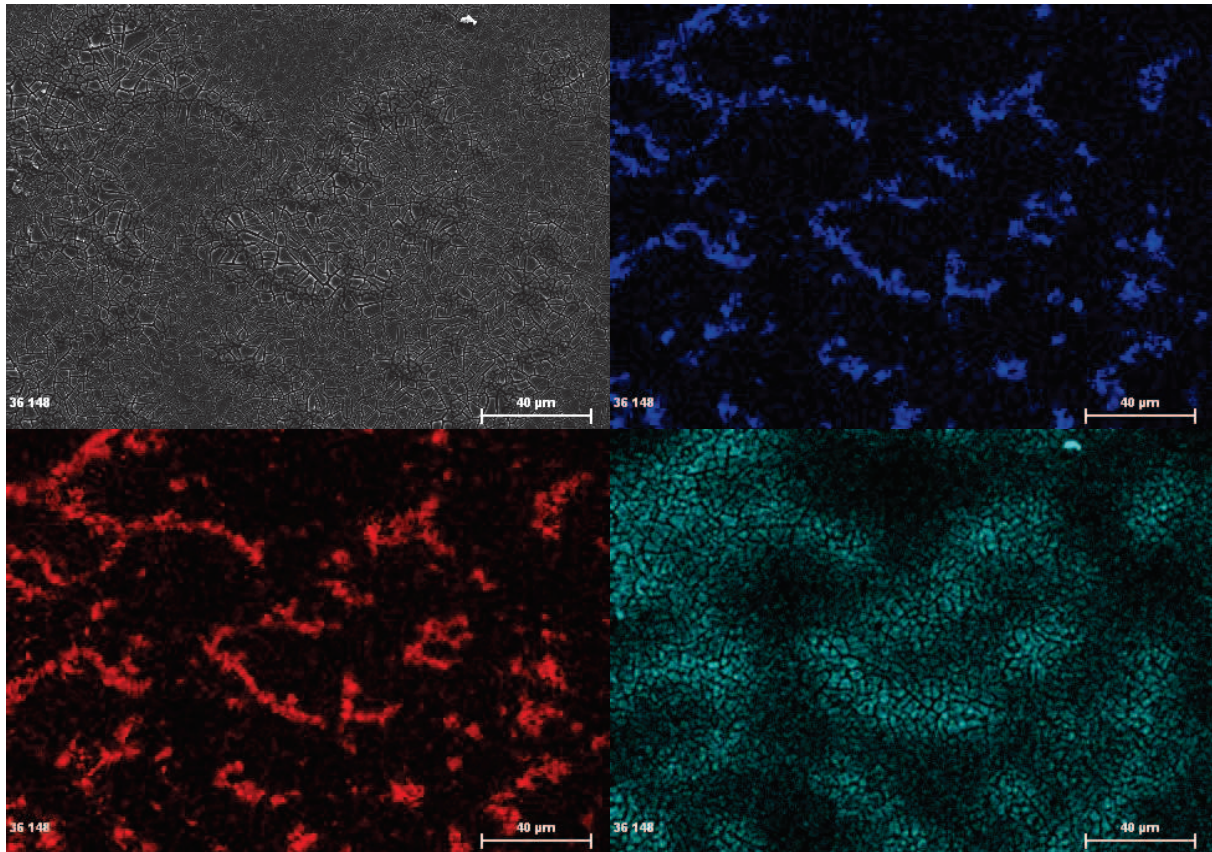


Figure 19 : cartographies EDX d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-(copolymère PTAA-P3HT chimiques) (cyan : titane ; rouge : carbone ; bleu : soufre)

conséquence de la présence de domaines organiques sur la trajectoire de la cassure du film. Les images AFM obtenues en modulation d'amplitude (AM-AFM) permettent d'estimer l'épaisseur de ces films à 250 nm au minimum (Figure 16) et de constater l'absence de ségrégation de phase, dans les limites de la résolution latérale de l'AFM (Figure 16). Rappelons ici que, en AM-AFM, la phase de l'oscillateur est sensible notamment aux variations du coefficient d'amortissement résultant des interactions pointe/échantillon, et de ce fait, à la dureté locale de l'échantillon.

Une cartographie EDX des éléments titane, soufre et carbone (Figure 17) donne les informations suivantes : dans les cas d'une solution possédant 0,01 monomère par titane, tous les éléments sont bien répartis avec cependant quelques zones ayant une quantité de polymère légèrement supérieure. Il convient de noter cependant que cette technique ne renseigne que sur la répartition et non sur la quantité de chaque atome, le titane étant nettement plus présent que le soufre.

Quand la quantité de polymère présente dans le film est augmentée, un autre phénomène apparaît : en plus de former des sphères d'environ 200 nm, des zones de plusieurs micromètres semblant contenir à la fois de grandes quantités de polythiophènes et de TiO₂ se forment, ce comportement est observé pour les sols ayant des rapports unité monomère/titane de 0,05 et de 0,1 (Figure 18). Les zones riches en polymères ne semblent cependant pas être exemptes de TiO₂. On

obtient donc un matériau hybride avec des tailles de domaines qui semblent être de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

Une cartographie EDX de l'échantillon contenant 0,1 unité monomère/titane confirme cette hypothèse (Figure 19). La présence de polymère (soufre et carbone) correspond également à la présence du titane. Ce comportement diffère par rapport à celui du P3HT dans lequel l'intérieur des sphères ne contenait pas d'oxyde. Des domaines hybrides se forment donc dans le matériau, le reste étant constitué de TiO_2 avec des inclusions de polymère. Enfin, un phénomène notable est l'augmentation de l'épaisseur du film localement dans les zones chargées en polythiophène par rapport à celles contenant majoritairement du TiO_2 . Cette variation d'épaisseur est observable sur la cartographie EDX du titane. En effet cette dernière révèle une quantité de titane plus faible dans les zones pauvres en polymère, le film étant constitué majoritairement de TiO_2 en ces endroits, une diminution de la quantité de titane ne peut correspondre qu'à une épaisseur plus faible.

Les films contenant 0,25 et 0,5 monomères par titane présentent également un grand intérêt par des différences majeures de comportement : le premier présente des fissurations

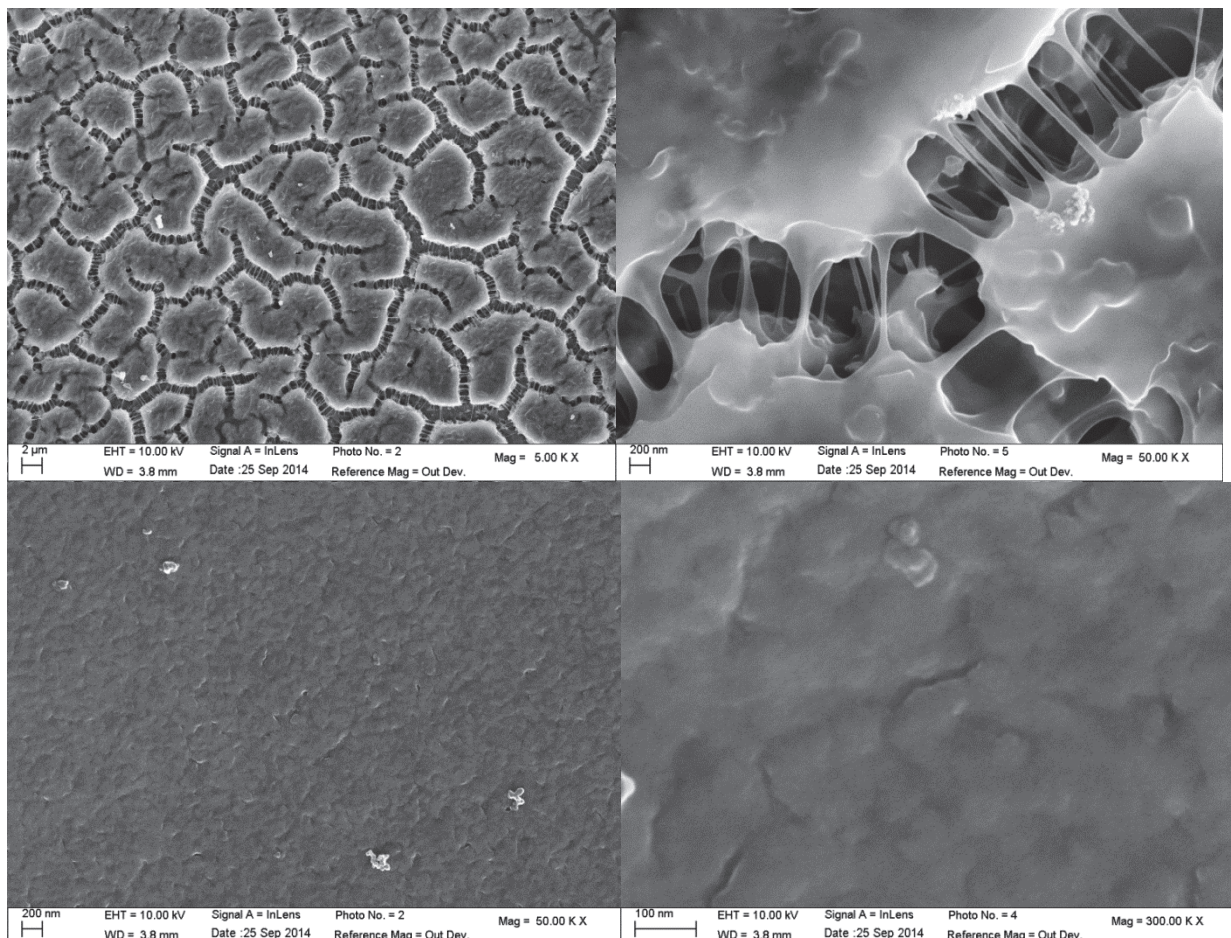


Figure 20 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/ TiO_2 mésostructuré-(copolymère PTAA-P3HT), avec un rapport unité monomère/titane de 0,25 (images du haut), de 0,5 (images du bas)

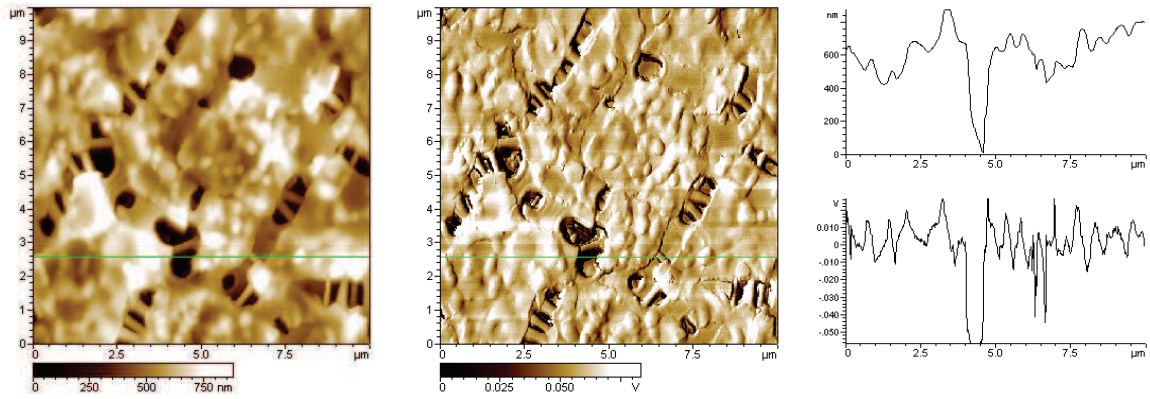


Figure 21 : Images AM-AFM (topographie, phase, et profils correspondant) d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-copolymère PTAA-P3HT), avec un rapport unité monomère/titane de 0,25 (images du haut), de 0,5 (images du bas)

caractéristiques de films riches en composante inorganique (Figure 20) alors que pour un taux supérieur en monomère, aucune fissure n'est visible sur les clichés de microscopie. Ces résultats sont en accord avec l'impact de l'apport d'une composante polymère sur les propriétés mécaniques des oxydes par une augmentation du caractère ductile des matériaux hydrides au détriment du caractère fragile des oxydes²⁴. Les propriétés mécaniques de la couche mince varient donc en fonction du rapport monomère/titane. L'imagerie de phase par AFM (PI-AFM) ne révèle néanmoins aucune ségrégation de phase (Figure 21). Par imagerie de la topographie de ces films par AM-AFM, il est démontré que l'épaisseur de ces films dépasse 650 nm (Figure 21).

Les cartographies EDX du dépôt contenant 0,25 monomère par atome de titane montrent bien une répartition homogène du soufre, du titane et du carbone, validant qu'il s'agit bien d'un matériau hybride oxyde-polymère interpénétrés (Figure 22).

Il est nécessaire de choisir le rapport monomère/titane optimal pour l'élaboration d'une cellule photovoltaïque parmi les différentes possibilités présentée. Le choix se porte sur le rapport de 0,25. En effet, toute quantité inférieure de polythiophène donne soit des inclusions dans une matrice de titane sans possibilité d'évacuation de charges (0,01 équivalent), soit des domaines riches en polythiophène et des domaines de TiO₂ avec inclusions de polythiophènes qui créent donc des zones ne contenant pas de jonction p-n dans le matériau, ce qui cause des pertes de rendement. Enfin, une quantité de polythiophène trop importante crée la possibilité d'avoir l'effet inverse. Des domaines de titane encapsulés dans une matrice polymère peuvent être présentes et ne pas offrir de possibilité d'évacuation des excitons formés pour un rapport de 0,5. Le matériau contenant 0,25 unité monomère par titane présente donc le rapport optimal parmi les formulations testées ayant les propriétés mécaniques d'un matériau inorganique mais présentant un réseau apparemment continu de polymère, ce rapport pouvant être ultérieurement amélioré par un criblage plus précis.

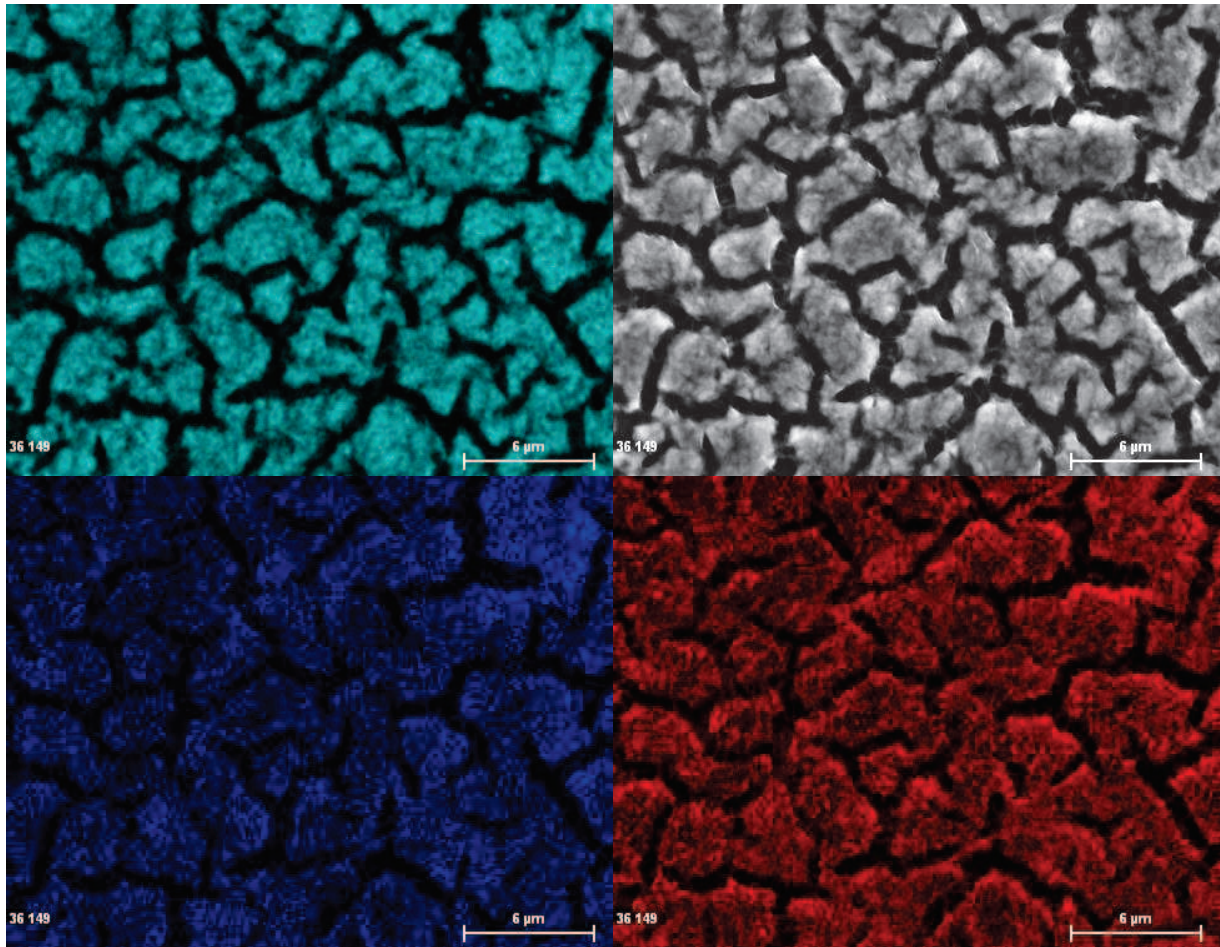


Figure 22 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-(copolymère PTAA-P3HT chimiques) avec un rapport unité monomère/titane de 0,25. Cartographie EDX (cyan : titane ; rouge : carbone ; bleu : soufre)

Cependant, la présence de fissures reste un problème. Des essais ont été menés en changeant le précurseur de titane : le butoxide de titane a été remplacé par le polydibutyltitanate, ((TiO(OBu)₂)_n un oxo-oligomère commercial présentant déjà une condensation partielle du réseau inorganique (taux de condensation de 50%) et des groupements butoxy hydrolysable. L'influence du précurseur peut être remarquée entre autre sur un échantillon avec un rapport monomère/titane de 0,1 (Figure) : quelques fissures sont présentes mais elles ne s'étendent pas à l'ensemble du film et ne sont pas connectées entre elles.

La présence de fissures n'est cependant pas totalement handicapante pour la fabrication de cellules photovoltaïques. En effet, la couche hybride sera insérée entre deux couches supplémentaires : l'une en TiO₂ dense du côté de l'électrode d'ITO et l'autre en P3HT sur laquelle seront déposés les contacts en or (cf. Chapitre IV). Or, cette couche de P3HT déposée ultérieurement devrait remplir les fissures de quelques centaines de nanomètres et peut même aider à la collecte des charges.

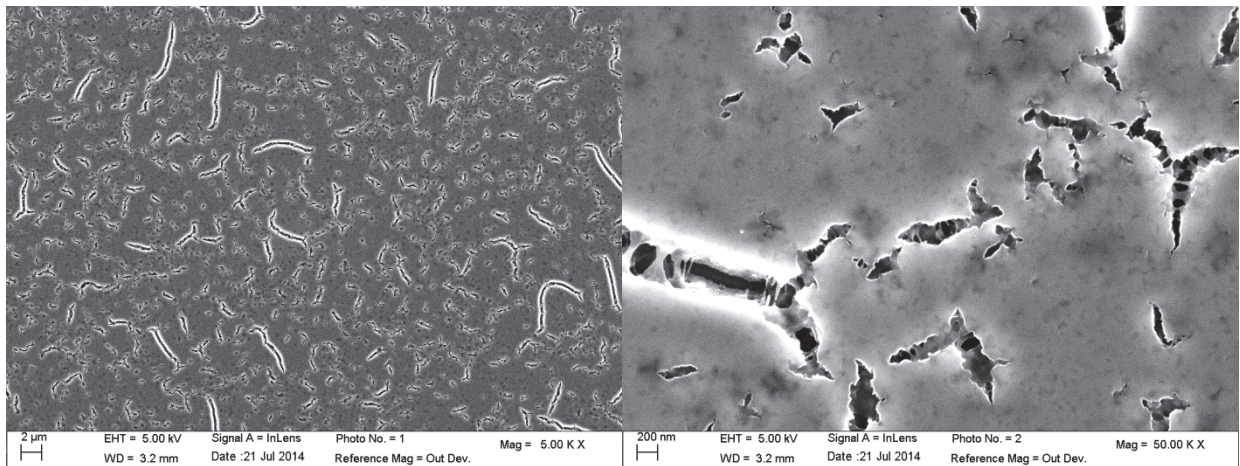


Figure 23 : Images SEM-FEG d'une structure verre/ITO/TiO₂ mésostructuré-(copolymère PTAA-P3HT chimiques) avec 0,1 monomère/titane après utilisation de poly(dibutyltitanate)

Les copolymères statistiques permettent donc d'obtenir des matériaux hybrides constitués d'un réseau organique et d'un réseau inorganique interpénétrés avec une interface hybride a priori continue entre le polymère et le TiO₂ contrairement aux matériaux formulés à partir de P3HT ou de PTAA seuls. Cependant, le rapport unité monomère/titane est essentiel pour obtenir un hybride ne présentant pas d'inclusion d'une des composantes dans l'autre mais bien un réseau interpénétré. De plus, les domaines de composante polymère ont des tailles de quelques centaines de nanomètres qui, bien que plus faibles que celles des sphères de P3HT observées précédemment, sont encore 10 à 100 fois supérieures à celles obtenues dans un film mésostructuré par des tensioactifs comme le P123 ou le F127 dont les domaines organiques sont de tailles de l'ordre de 5-6 nm.

V. Vers des copolymères à blocs

En vue de réduire la taille des domaines constituant le matériau hybride, l'idée d'utiliser un copolymère à bloc à la place d'un copolymère statistique a été envisagée. L'intérêt d'un copolymère à bloc est de mettre à profit les propriétés inhérentes à chacun des blocs contrairement à un copolymère statistique pour lequel les propriétés attendues sont intermédiaires à celles des homopolymères. Ainsi, il est possible de conférer des propriétés tensioactives. Un copolymère à blocs pourrait former des micelles et favoriser directement un phénomène d'autoassemblage durant le dépôt par dip-coating. Des synthèses de polythiophènes diblocs peuvent être trouvées dans la littérature^{25,26}, des propriétés d'auto-assemblage ayant également été rapportées²⁷. La synthèse d'un copolymère à blocs P3HT-co-PTAA a été réalisée dans le cadre de cette étude en utilisant la métathèse de Grignard.

1. Choix de la voie de synthèse

La métathèse de Grignard (GRIM) passe par l'utilisation d'organomagnésiens. Or ces derniers réagissent sur les carbonyles, cette technique n'étant pas compatible avec la présence de groupements esters, acides ou cétone. Il est donc impossible d'utiliser le 3-thiophène acétique en tant que monomère qu'il soit protégé ou non. Une voie de synthèse alternative est proposée (Figure 24). Le but est de partir d'un alcool protégé par un groupement triméthylsilyyle (TMS) qui servira à former le copolymère, puis le polymère obtenu sera déprotégé avec du fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) et la fonction alcool sera oxydée en acide carboxylique en utilisant le réactif de Jones (CrO_3).

Cette méthode, bien que nécessitant plus d'étapes de synthèse qu'une réaction utilisant le zinc de Rieke (Zn^*) qui est compatible avec la présence d'esters, permet d'obtenir à la fois des copolymères alcool/hexyl et acide/hexyl, ce qui permet donc de comparer leurs propriétés. Afin d'améliorer la solubilité du polymère après la déprotection de la fonction alcool qui a tendance à la diminuer, deux rapports molaires en monomères alcool/hexyl sont choisis : 1/9 et 1/1. Enfin, la méthode de synthèse utilisée fournit un contrôle sur la régularité du polymère. Cette voie de synthèse permet donc de s'affranchir de plusieurs étapes de synthèse (en particulier l'utilisation de la

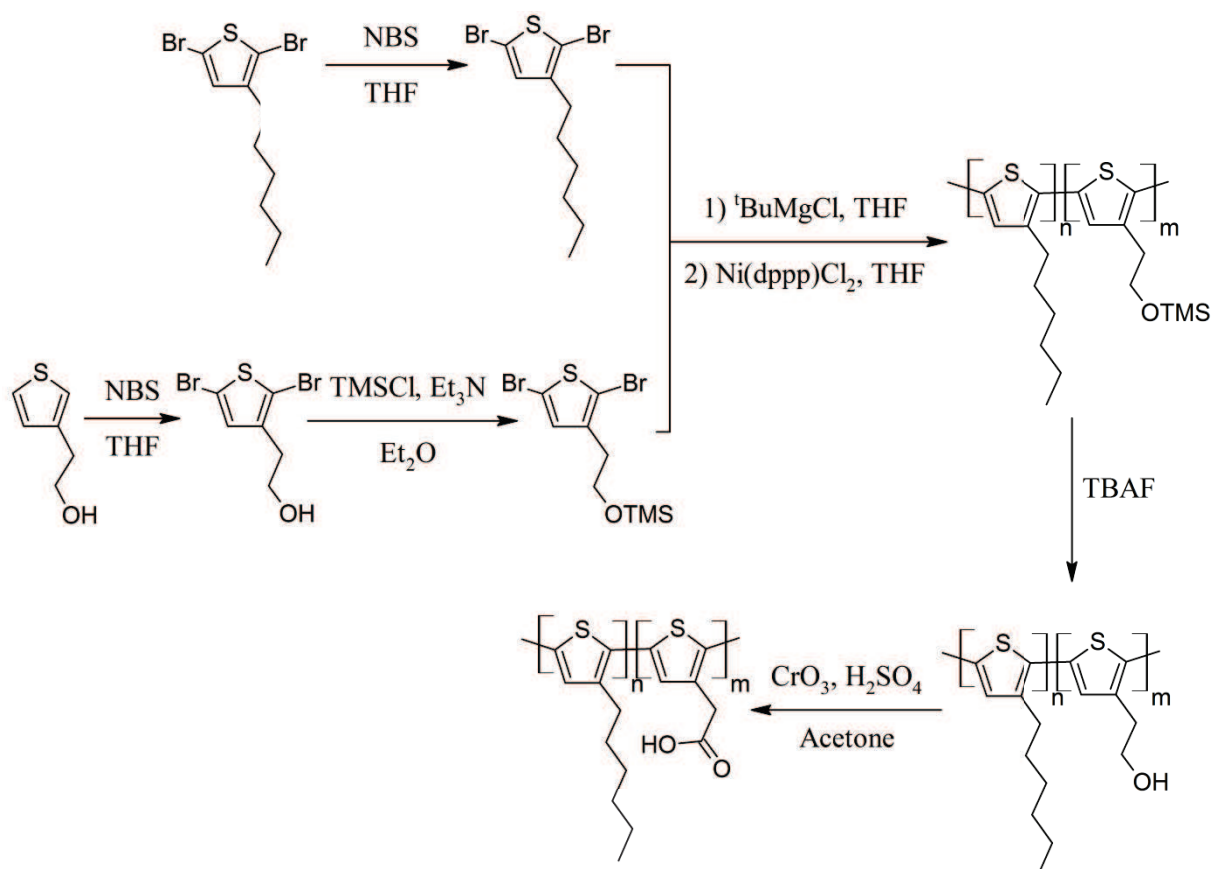


Figure 24 : mode de synthèse choisi pour la préparation du copolymère à blocs

LDA), ce qui facilite sa mise en place.

2. Préparation des monomères

Cette voie de synthèse passant par l'utilisation de monomères bromés avec toutes les fonctions portant des protons labiles protégés, il est nécessaire de préparer les monomères qui seront utilisés en amont de la synthèse (Figure 24). Pour le 3HT, il s'agit simplement d'une bromation en utilisant 2,1 équivalents de n-bromosuccinimide dans le THF sec, le produit obtenu étant ensuite purifié par distillation sous pression réduite le produit est obtenu sous forme d'une huile incolore sensible à la lumière avec un rendement de 75%. Le produit est identifié par RMN 1H (Annexe IV).

Pour le 3TE, la procédure se fait en deux étapes : le monomère est d'abord bromé par la même méthode que le 3HT puis la fonction alcool est protégée sous forme d'éther de triméthylsilyle. L'ordre des étapes c'est avéré important, en effet à l'issue de l'étape de bromation le monomère obtenu était partiellement déprotégé. Ce problème a été résolu en effectuant l'étape de protection après l'étape de bromation du monomère, à l'issue des deux étapes aucune purification supplémentaire ne s'est avérée nécessaire (modes opératoires et spectres RMN en annexes IV et V).

3. Synthèse du copolymère

Le copolymère est synthétisé par la méthode suivante : les deux monomères sont placés

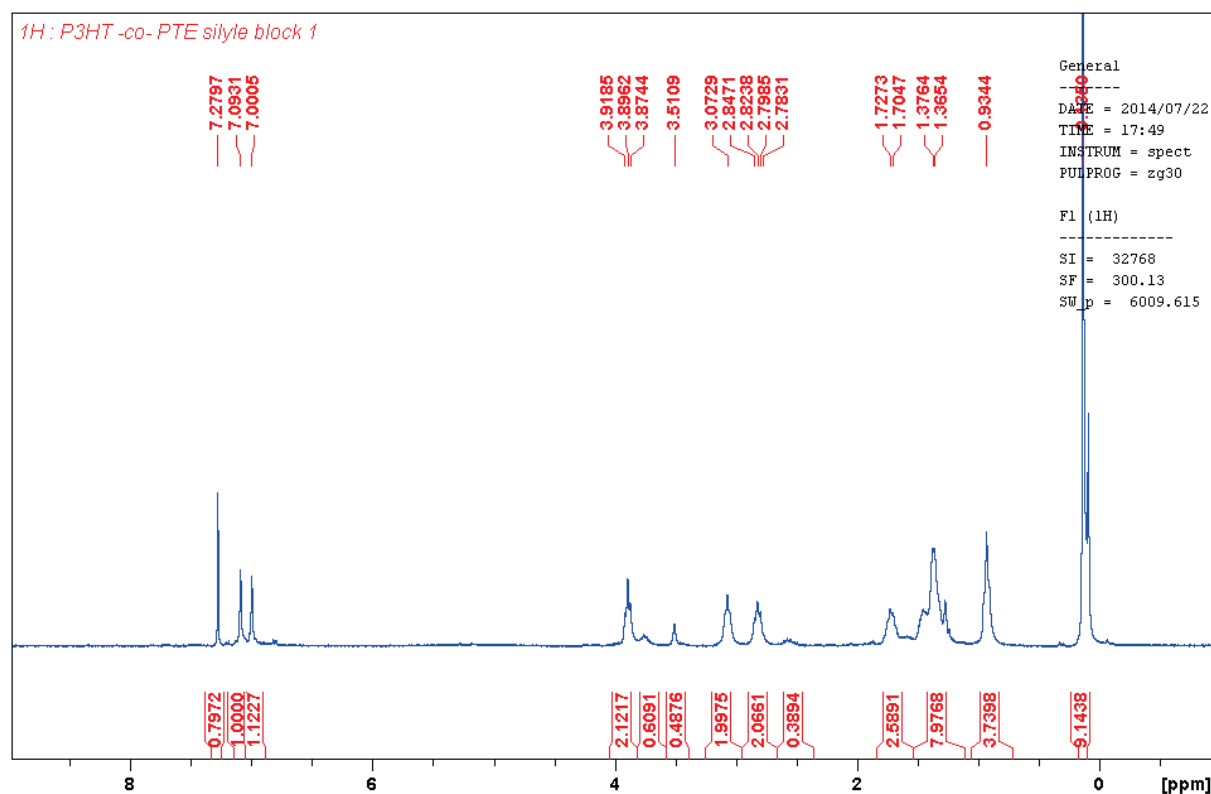


Figure 25 : Spectre RMN d'un copolymère P3HT-co-PTE silylé avec un rapport de monomères théorique 1-1

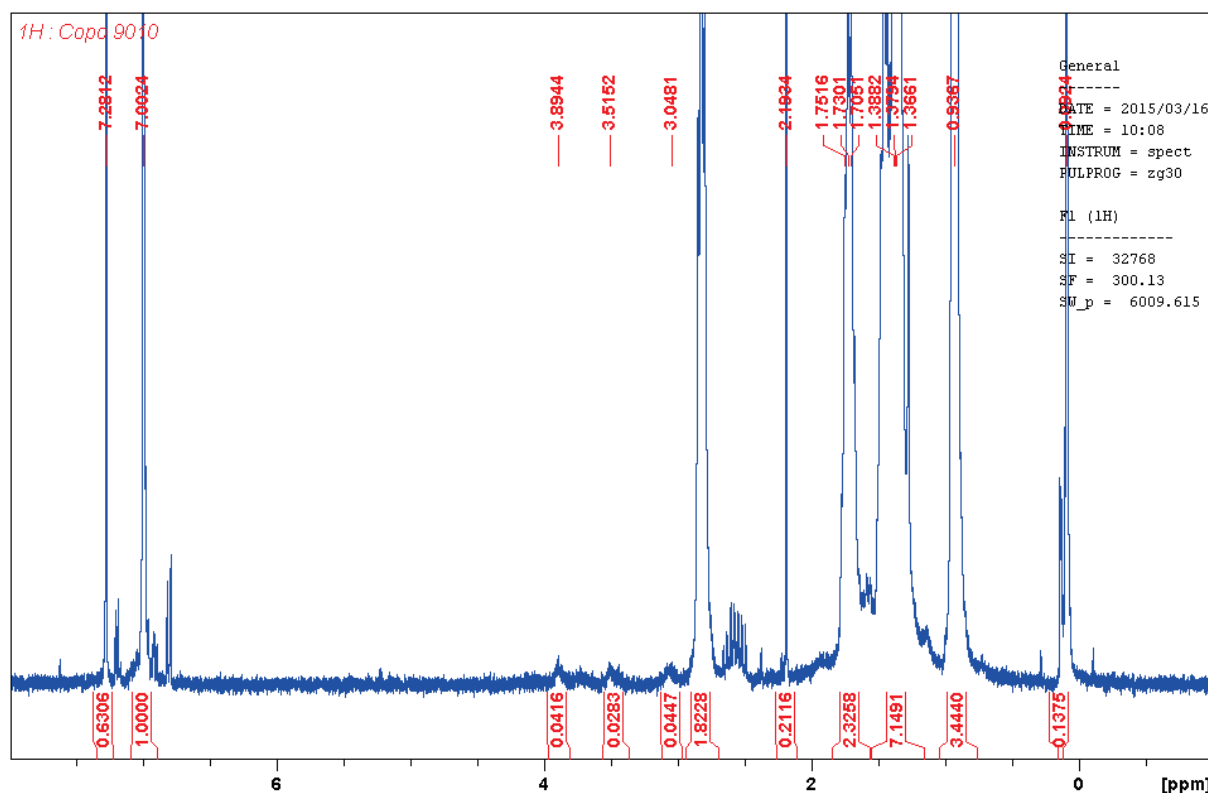


Figure 26 : Spectre RMN ^1H du copolymère PTE silylé-co-P3HT à blocs avec un rapport ether silylé/hexyl de 1/9

séparément dans du THF sec en présence d'un équivalent de $^t\text{BuMgCl}$, le magnésien venant se localiser sur le thiophène par transmétallation. Ensuite, Le block alcool est ensuite préparé par l'ajout d'un catalyseur $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ dans le monomère correspondant. Le second bloc est obtenu par ajout du mélange (monomère hexyl + magnésien) dans le milieu contenant le premier bloc après une attente de 1 à 2 heures. La polymérisation étant vivante, le produit final ne peut donc être qu'un copolymère à blocs. Les deux copolymères obtenus (1/1 et 1/9) sont analysés par RMN ^1H . Le copolymère 1-1 est le premier analysé, en effet les pics caractéristiques de l'alcool seront plus facilement identifiables car plus intenses a priori. L'analyse du spectre RMN ^1H (Figure 25) montre la présence de deux pics correspondant à des protons aromatiques (7,00 et 7,09 ppm), qui sont caractéristiques des deux unités monomères différentes. Les autres pics sont attribués de la manière suivante : (0,13 ppm = -OTMS ; [0,93 ppm ; 1,37 ppm ; 1,71 ppm ; 2,81 ppm] = protons de la chaîne alkyle du 3HT ; [3,07 ; 3,89] = protons du TE).

Une étude des intégrations permet d'attribuer les pics aromatiques : les pics de l'alcool qui intègrent pour 2 protons chacun peuvent être associés au pic à 7,09 ppm intégrant pour 1 proton, le pic à 0,13 ppm intègre bien pour les 9 protons attendus, le pic adjacent de hauteur moins importante pouvant correspondre à de la graisse silicone. Les pics attribués à la chaîne hexyl intègrent en tout pour 16,7 protons, si l'on rapporte cette valeur au 1,12 du pic aromatique on obtient une valeur de 14,9 le rapport théorique étant de 13. Il convient de noter que le même comportement a déjà été

observé pour le P3HT en tant qu'homopolymère : la chaîne hexyl contient plus de protons qu'attendu, ceci est très probablement dû à la présence d'un ou plusieurs pics d'impuretés à l'intérieur des pics larges du polymère. Enfin, le pic à 3,51 est très probablement celui du méthanol résiduel utilisé pendant la synthèse (annexe V).

Dans le cas du copolymère PTE-co-P3HT 1-9, les spectre RMN ^1H est également interprété (Figure 26). Ici des pics sont retrouvés aux mêmes valeurs, néanmoins l'intensité des pics du monomère portant la fonction ether silylé est très faible. En rapportant ces valeurs par rapport à la quantité d'hexyl (calculé d'après le pic du cycle aromatique) on se rend compte que seuls 2% des monomères portent une fonction alcool protégé par un groupement TMS. Dans les deux cas, la quantité d'alcool intégrée au monomère est inférieure à celle attendue.

4. Déprotection du polymère formé

La première étape de la déprotection est le clivage de l'éther silylé. Ceci peut être accompli en utilisant de l'eau ou des ions fluorures. L'avantage des fluorures est qu'ils permettent de se placer en milieu organique dans lequel le polymère est soluble. Cependant, dans le cas du polymère 1-1, l'étape de déprotection diminue grandement la solubilité du monomère, ce dernier précipitant après l'ajout de fluorure de tetrabutylammonium et il n'est plus possible de le faire repasser en solution. Dans le cas du polymère portant 2% de fonctions alcool protégées, la réaction de déprotection ne

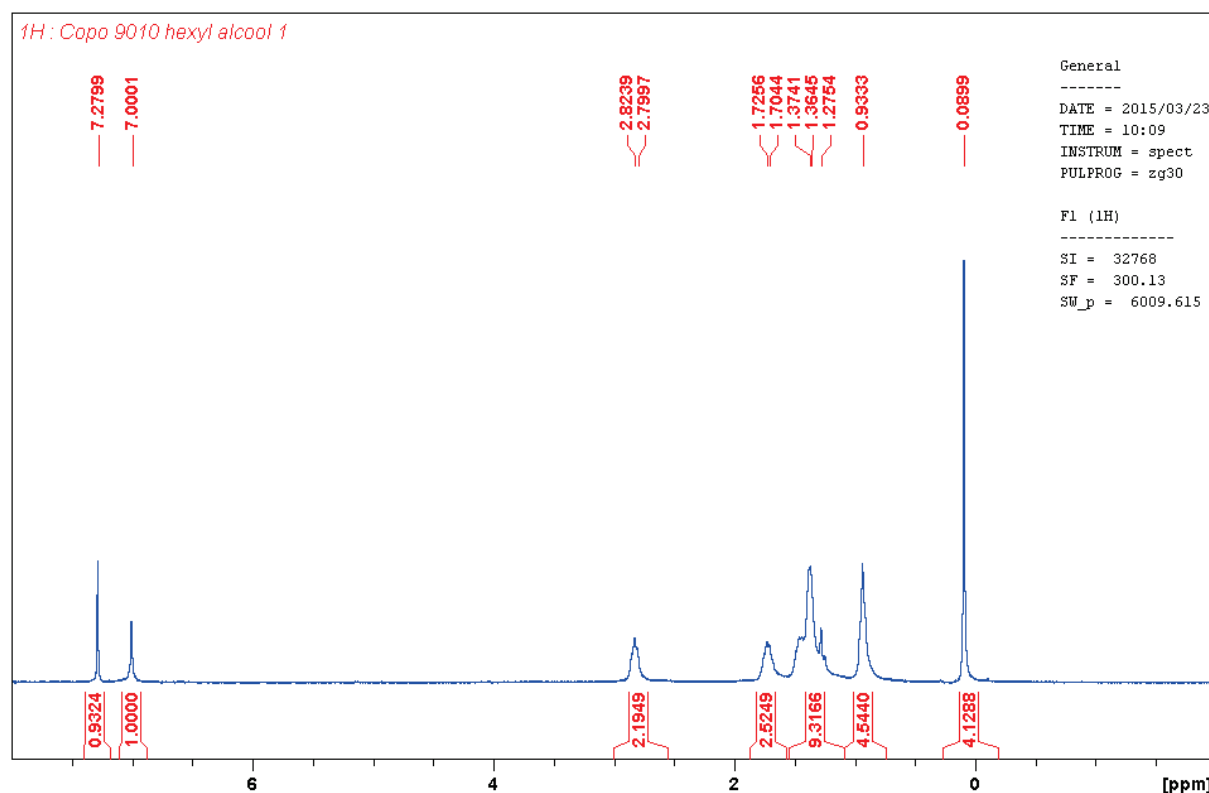


Figure 27 : Spectre RMN ^1H du P3HT-co-PTE 9-1 après l'étape de déprotection par TBAF

provoque pas de précipitation de ce dernier. Cependant une observation du spectre RMN du polymère obtenu après réaction ne montre plus de traces de fonctions alcool dans la chaîne. Le spectre obtenu est celui du P3HT.

VI. Conclusion

Cette approche d'élaboration d'un matériau hybride composé d'une hétérojonction en volume entre un polymère conducteur et du dioxyde de titane avait pour objectif d'obtenir des réseaux interpénétrés en utilisant un polymère conducteur préformé qui a été incorporé directement dans la solution initiale en présence de précurseurs inorganiques. Ceci a été fait dans le but d'obtenir le matériau recherché par la condensation des précurseurs inorganiques couplée à l'étape de mise en forme lors du dépôt par dip-coating en mettant à profit les caractéristiques de l'EISA.

La polymérisation oxydante à l'aide du chlorure de fer anhydre a permis d'obtenir des homopolymères de P3HT, PTAA, PTE et PMOT, ainsi que des copolymères statistiques de thiophènes (P3HT-co-PTAA avec des rapports molaires 1-1 et 9-1). L'hybridation de ces polymères a néanmoins présenté quelques difficultés. Le comportement des homopolymères hybridés est extrême : il va d'une macroségrégation de phases dans le cas du P3HT avec la formation de domaines organiques de taille micronique au sein d'une matrice inorganique, à l'obtention d'hybrides homogènes lorsque qu'une affinité importante est favorisée avec le titane comme pour le PTAA. La synthèse d'un copolymère statistique P3HT-co-PTAA (90/10) a été réalisée. L'hybridation du polymère passe par un optimum en terme de structurations obtenues dans le rapport unité monomère/titane. Pour un rapport unité monomère/titane 0,25 la caractérisation des films par SEM-FEG et EDX met en évidence la formation d'un matériau d'aspect homogène sans contenir d'inclusions de polymère dispersées dans une matrice de dioxyde de titane qui serait rédhibitoire à la séparation des charges photoinduites.

Ce sont donc ces matériaux qui ont été retenus en vue du montage des cellules photovoltaïques ainsi que des caractérisations de leurs propriétés électriques et photovoltaïques. Le montage des cellules sera traité dans le chapitre 4 en même temps que leur caractérisation.

La principale difficulté de cette approche a été la caractérisation des matériaux préparés. Puisqu'ils ne sont pas mésostructurés, les techniques de diffraction et de diffusion des rayons X aux bas angles se sont avérées non adaptées à la caractérisation des films. La méthode principalement utilisée a donc été le SEM-FEG à cause de sa résolution élevée, et de son caractère non-destructeur vis-à-vis de l'échantillon. Cependant, elle reste une technique de caractérisation de surface et ne

permet pas de voir les structures internes des échantillons préparés. Elle a néanmoins été un outil efficace pour observer certains phénomènes générés dans les matériaux hybrides synthétisés. Notamment grâce à la cartographie EDX, il a été possible d'étudier les répartitions du titane et du soufre et ainsi d'obtenir des informations sur la dispersion de chaque phase.

Il faut noter que l'utilisation de copolymères à blocs a été également abordée afin de conférer des propriétés d'auto-assemblage aux polythiophènes utilisés. Cependant, la synthèse de copolymères à blocs doit être optimisée en particulier en s'affranchissant des difficultés relatives à la déprotection des polymères préparés afin de pouvoir ensuite envisager l'élaboration de matériaux hybrides, ainsi qu'en optimisant les conditions réactionnelles et les rapports molaires entre monomères afin d'obtenir des polythiophènes possédant des propriétés tensioactives tout en pouvant établir des liaisons fortes avec les atomes de titane.

VII. Bibliographie

- (1) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, a. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9–12.
- (2) Lin, J.; Dudek, L. *J. Polym. Sci. Polym. ...* **1980**, *18*, 2869–2873.
- (3) Wynne, K. J.; Street, G. B. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* **1982**, *21*, 23–28.
- (4) Baughman, R. H.; Brédas, J. L.; Chance, R. R.; Elsenbaumer, R. L.; Shacklette, L. W. *Chem. Rev.* **1982**, 209–222.
- (5) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169–174.
- (6) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607–632.
- (7) Neyshtadt, S.; Frey, G. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 708–715.
- (8) Soler-illia, G. J. A. A.; Angelome, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissiere, C. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2549–2566.
- (9) Alves, M. R. a; Calado, H. D. R.; Donnici, C. L.; Matencio, T. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 248–256.
- (10) Royappa, a. T.; Rubner, M. F. *Langmuir* **1992**, *8*, 3168–3177.
- (11) McCullough, R. D.; Williams, S. P.; Tristram-Nagle, S.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; Miller, L. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 279–282.
- (12) Chen, T.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233–244.

- (13) Campo, B. J.; Bevk, D.; Kesters, J.; Gilot, J.; Bolink, H. J.; Zhao, J.; Bolsée, J.-C.; Oosterbaan, W. D.; Bertho, S.; D'Haen, J.; Manca, J.; Lutsen, L.; Van Assche, G.; Maes, W.; Janssen, R. a. J.; Vanderzande, D. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 523–534.
- (14) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649–8656.
- (15) Ding, H.; Kumar Ram, M.; Nicolini, C. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3585–3590.
- (16) Cho, Y.; Kim, H.; Oh, M.; Lah, M. S.; Majima, Y.; Sohn, K.-S.; Pyo, M. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, B106.
- (17) Hsieh, K. .; Ho, K. .; Wang, Y. .; Ko, S. .; Fu, S. . *Synth. Met.* **2001**, *123*, 217–224.
- (18) Zhang, F.; Srinivasan, M. P. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 223–225.
- (19) Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1943–1948.
- (20) Lu, S.; Sun, S.-S.; Jiang, X.; Mao, J.; Li, T.; Wan, K. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2009**, *21*, 682–686.
- (21) De Souza, J. M.; Pereira, E. C. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 167–170.
- (22) Schubert, U. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701.
- (23) Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *100*, 65–76.
- (24) Mammeri, F.; Bourhis, E. Le; Rozes, L.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3787.
- (25) Hollinger, J.; Jahnke, A. a; Coombs, N.; Seferos, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8546–8547.
- (26) Ouhib, F.; Khoukh, A.; Ledeuil, J.; Martinez, H.; Desbrières, J.; Dagrón-Lartigau, C. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9736–9743.
- (27) Lee, E.; Hammer, B.; Kim, J.-K.; Page, Z.; Emrick, T.; Hayward, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10390–10393.

Chapitre 3 : Electropolymérisation de thiophènes substitués sur couches minces de TiO₂ mésostructuré ou mésoporeux

Table des matières

I. Introduction.....	85
II. Bibliographie.....	86
1. Généralités	86
2. Electropolymérisation et mécanismes	86
3. Dopage électrochimique	87
4. Mise en œuvre d'une polymérisation anodique	88
5. Paramètres critiques	88
6. Electropolymérisation dans des mésostructures	89
7. Différents dérivés électropolymérisables	90
III. Electropolymérisation des thiophènes seuls.....	91
1. Choix et préparation des substrats	91
2. Le poly(3-méthoxythiophène).....	91
3. Le poly(3-thiophène acide acétique).....	94
4. Le poly(thiophène 3-éthanol).....	97
IV. Electrochimie dans la mésostructure	99
1. Electropolymérisation d'un monomère incorporé dans la phase mobile.....	99
2. Choix du substrat.....	100
3. Etude de couples redox modèles	100
4. Etude d'un dépôt de cuivre dans une mésostructure.....	104
5. Electrodeposition de PMOT sur un substrat Si/Au/TiO ₂ mésostructuré	108
6. Electrodeposition de PEDOT sur un substrat Si/Au/TiO ₂ mésostructuré ou mésoporeux	109
7. Electrodeposition de P3HT sur un substrat Si/Au/TiO ₂ mésostructuré.....	110
8. Electrodeposition de polythiophènes substitués sur un substrat verre/ITO/TiO ₂	
mésostructuré ou mésoporeux : effet des UV	112
V. Conclusion	114
VI. Bibliographie.....	115

I. Introduction

Le chapitre II a permis de conclure quant à la faisabilité de la synthèse de matériaux hybrides TiO₂ mésoporeux/polythiophène à partir de précurseurs en solution avec un polymère préformé. Néanmoins, elle présente quelques inconvénients. Tout d'abord, elle nécessite un polymère présentant des propriétés particulières de solubilité et d'affinité avec les oxopolymères produits par le procédé sol-gel au détriment éventuel de la largeur du gap et de la position des bandes d'énergie. De plus, elle pose le problème de la cristallinité du TiO₂ qui ne peut être recuit à haute température pour arriver à sa structure anatase en présence de polythiophène peu résistant à la température.

Même si des solutions à ces problèmes ont été proposées dans les chapitres précédents (utilisation d'un copolymère et une cristallisation à basse température de l'oxopolymère de titane), une autre approche de la synthèse pourrait permettre de s'affranchir de ces deux problèmes simultanément. En effet, une synthèse du polymère *in-situ* pourrait se faire par voie électrochimique dans un film de TiO₂ déjà cristallisé et en ciblant des polymères dont les niveaux d'énergie sont aux bonnes valeurs pour des applications en photovoltaïque. De plus, une synthèse *in-situ* peut se faire dans une matrice possédant une morphologie contrôlée de manière bien plus précise (mésophase et taille des domaines) que dans le cas de l'utilisation d'un polythiophène préformé comme template pendant le procédé d'EISA.

Une électropolymérisation à l'intérieur d'une mésostructure pose néanmoins un certain nombre de questions et de problèmes qui peuvent survenir. La diffusion du monomère à l'intérieur de la porosité est-elle possible ? Peut-il y avoir des réactions électrochimiques à l'intérieur d'une mésostructure ? Où l'électrodépôt de polymère se fera-t-il préférentiellement et la porosité sera-t-elle remplie ? Une photo-assistance du procédé d'électropolymérisation peut-elle se révéler bénéfique, voir indispensable ? Le travail présenté dans ce chapitre visera entre autres à répondre à ces interrogations en étudiant séparément tous les éléments du système final : électropolymérisation de monomères commercialisés, mais néanmoins peu étudiés pour certains dans la littérature, sur des substrats classiques (Pt, ITO, FTO), comportement électrochimique de couples redox modèles dans la mésostructure, électrodépôt d'un métal (Cu) puis de polymères conducteurs dans une mésoporosité. L'objectif est alors d'étudier le système complet en vue de préparer des matériaux hybrides TiO₂ mésoporeux/polythiophène substitué par électrosynthèse *in-situ* de polythiophène à l'intérieur d'une matrice de dioxyde de titane mésostructuré ou mésoporeux.

II. Bibliographie

1. Généralités

Comme il a été souligné précédemment, le potentiel des polymères conducteurs a été réalisé après la découverte du dopage en 1977 par Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa^{1,2} qui fut récompensée par le prix Nobel de chimie en 2000. Une méthode de synthèse de polymères conducteurs qui n'a pour le moment pas été abordée dans cette thèse a néanmoins été découverte dès 1862 par Letheby qui après l'observation de l'apparition d'une poudre sombre brillante après oxydation anodique de l'aniline dans de l'acide sulfurique dilué³, a ainsi ouvert la voie à la synthèse électrochimique de polymères conducteurs.

Cependant, c'est en 1979 que la synthèse de polymères conducteurs par électropolymérisation eut un regain d'intérêt important avec la préparation de films conducteurs de polypyrrole par voie électrochimique sans recourir à un dopage chimique⁴. Du côté des hétérocycles soufrés, la première électropolymérisation du thiophène a été publiée en 1982⁵. Depuis, de nombreux dérivés du thiophène ont été étudiés du point de vue de leur électropolymérisation, parmi les plus connus se trouvant le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) qui est très utilisé comme couche collectrice d'électrons dans les cellules photovoltaïques organiques⁶. Les dérivés du thiophène étudiés dans la littérature portent en général un substituant en position 3 et éventuellement en position 4.

2. Electropolymérisation et mécanismes

L'électropolymérisation des thiophènes se fait par oxydation anodique du monomère, les techniques électrochimiques utilisées à cet effet peuvent quant à elles être multiples : voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, techniques pulsées... La description du mécanisme d'électropolymérisation admise aujourd'hui est la formation d'un radical cation du monomère à l'électrode, une croissance de chaîne par couplage des radicaux et enfin une nucléation et une croissance d'un film de polymère sur l'électrode de travail par précipitation de ces oligomères au-delà de leur limite de solubilité^{7,8}, ces réactions de couplage étant accompagnées par de déprotonation des radicaux-cations afin de régénérer l'aromaticité du cycle thiophène. Néanmoins, les mécanismes impliqués dans la croissance des chaînes ne sont pas encore parfaitement compris à l'heure actuelle et plusieurs hypothèses ont été proposées par divers auteurs.

La première d'entre elles est une polymérisation en chaîne avec couplage des radicaux cations de monomères avec les chaînes oxydées (voir Figure 1)⁹, l'argument avancé étant une diminution du potentiel d'oxydation avec l'allongement des oligomères par stabilisation des radicaux par mésomérie. Cependant ce mécanisme est peu approprié pour plusieurs raisons : tout d'abord, la vitesse de la réaction de dimérisation du radical cation est extrêmement élevée et va donc être la réaction dominante par rapport à la réaction d'un monomère sur un oligomère ; de plus, des études ont montré que la réaction limitante du point de vue cinétique est l'élimination des protons. Or l'acidité des longues chaînes¹⁰ des oligomères diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne ralentissant la réaction de déprotonation et diminuant donc la réactivité d'un oligomère par rapport à un radical cation monomère¹¹.

La seconde hypothèse favorise des phénomènes de couplages entre oligomères de même longueur par opposition à une croissance des chaînes par addition de monomères¹². Les oligomères obtenus sont donc majoritairement des dimères, tetramères, octamères, etc. D'autres couplages peuvent avoir lieu, en particulier à haute concentration de monomère pour donner des trimères, hexamères...

3. Dopage électrochimique

La conductivité de polymères conducteurs non dopés est faible, cette propriété est due au mécanisme responsable de la conductivité. En effet la conduction des charges dans un polymère conducteur passe par la présence de radicaux cations appelés polarons, ces polarons vont s'apparier afin de donner deux radicaux cations séparés par une unité monomère, cette structure s'appelle un bipolaron. Le dopage qu'il soit chimique ou électrochimique permet d'oxyder partiellement le polymère et de créer ainsi des bipolarons qui donneront une conductivité à la chaîne¹².

Le dopage se fait dans le cas d'un polymère produit par électropolymérisation par une oxydation électrochimique partielle du polymère qui crée des charges (+) sur la chaîne, les ions du solvant s'infiltrant dans le film pour respecter l'électroneutralité. Signalons ici que très fréquemment,

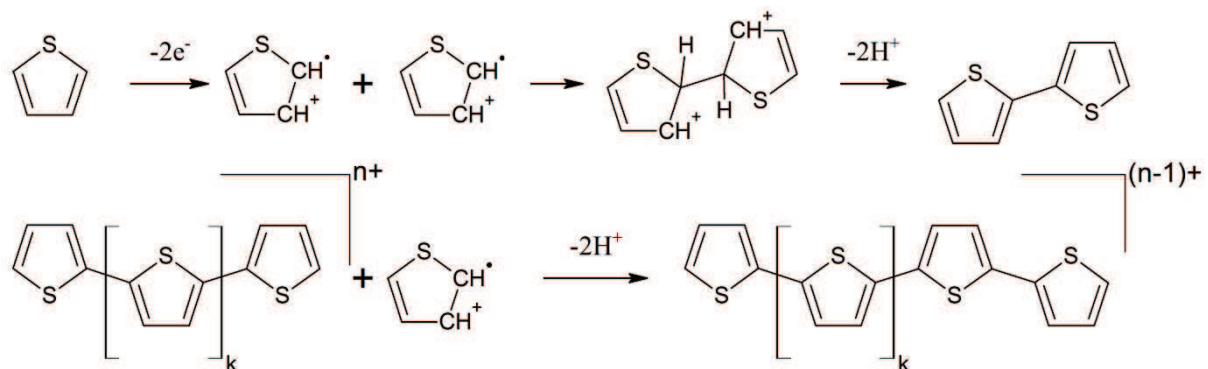


Figure 1 : Schéma du mécanisme postulé pour l'électropolymérisation du type polymérisation en chaîne

le potentiel d'oxydation du polymère est inférieur à celui du monomère. En conséquence, l'insertion d'ions dans la structure du polymère afin d'observer l'électroneutralité en son sein se produit dès l'étape d'électropolymérisation. Les procédés de dopage sont étudiés par voltampérométrie cyclique dans un électrolyte ne contenant pas de monomère et l'on parle alors de transfert du polymère dans un blanc. L'observation du voltampérogramme permet de tirer certaines informations à propos de la résistance du polymère au dopage. Une diminution de l'intensité des pics du voltampérogramme sera donc caractéristique de phénomènes électrochimiques non réversibles et d'une dégradation du polymère.

4. Mise en œuvre d'une polymérisation anodique

Dans le cadre de ces travaux, l'électropolymérisation des thiophènes est réalisée dans l'acétonitrile sec par oxydation anodique en utilisant le perchlorate de tetrabutylammonium en tant que sel de fond. Le montage utilisé est un montage à trois électrodes avec une électrode de travail variable (Platine, ITO, films de TiO_2), une grille de platine en tant que contre-électrode et un fil d'argent qui sert de pseudo-référence. L'utilisation d'une pseudo-référence plutôt que d'une électrode de référence classique (ECS, ESS, AgCl/Ag) est motivé par le travail en milieu acétonitrile sec.

Les techniques d'électropolymérisation utilisées sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

5. Paramètres critiques

La réaction d'électropolymérisation est gouvernée par de nombreux paramètres qui nécessitent d'être optimisés pour chaque monomère afin d'obtenir des polymères ayant la meilleure électroactivité possible. Ces paramètres sont : le solvant de la solution électrolytique, le sel de fond (dont les ions constitutifs sont susceptibles de doper le polymère pendant l'étape de germination/croissance), la présence d'eau, la morphologie de la cellule, le matériau de l'électrode de travail, les concentrations en réactifs (monomère, sel de fond) et enfin les conditions de la manipulation (type d'expérience, potentiels, temps, vitesse de balayage...). Certains de ces paramètres sont interdépendants tandis que d'autres peuvent être relativement bien isolés.

Avant chaque électropolymérisation, une optimisation de ces paramètres est nécessaire pour le monomère étudié. Dans certains cas, des conditions opératoires peuvent être trouvées dans la littérature. Il est parfois nécessaire de les améliorer néanmoins afin de répondre à certaines conditions opératoires peu reproductibles (morphologie de la cellule, électrodes, traces d'eau du sel

de fond et du solvant). Dans le cas de monomères peu ou pas décrits dans la littérature, il est nécessaire d'établir ces conditions, souvent en se basant sur des monomères connus de structure proche. La détermination des paramètres optimaux pouvant être une procédure fastidieuse, elle est réalisée dans un premier temps sur des systèmes simples, en utilisant une électrode de travail en platine ou en ITO.

6. Electropolymérisation dans des mésostructures

La synthèse de polymères conducteurs dans une mésostructure présente un certain nombre de défis à relever, aussi bien du point de vue de la synthèse que de la caractérisation. En ce qui concerne la synthèse, la réaction d'électropolymérisation sera initiée au fond des pores, à l'interface électrode de travail/solution électrolytique dans le cas d'un film de TiO_2 mésoporeux isolant, c'est-à-dire non cristallisé, ce qui impliquera inévitablement une diffusion du monomère dans la mésoporosité du TiO_2 , et ainsi un accès direct de ce dernier à l'électrode. Dans le cas d'un film de TiO_2 mésoporeux et cristallisé, cette situation, qui est préférable pour réaliser des réseaux polymère/ TiO_2 interpénétrés et ainsi générer une jonction p-n 3D de très grande aire, sera en compétition avec une autre où l'électropolymérisation s'initiera et se développera à l'interface TiO_2 mésoporeux/solution électrolytique, avec un risque d'obstruer rapidement les pores avant que ceux-ci aient pu se remplir de polymère.

Peu de références concernant une électropolymérisation dans une mésostructure existent dans la littérature. L'électropolymérisation à l'intérieur de nanotubes de TiO_2 a été rapportée¹³ mais les tailles des pores sont bien plus importantes pour ce genre de structures (20 à 30 nm par rapport aux 5-6 nm d'une mésoporosité).

Une synthèse électrochimique de polymère a néanmoins été rapportée à l'intérieur de la porosité d'un film de silice préparé par sol-gel en vue de produire des nano-fils de polymère conducteur après dissolution de la matrice inorganique¹⁴.

Enfin, pour des applications photovoltaïques, il est possible de trouver des synthèses de polymère conducteur à l'intérieur d'une matrice de TiO_2 contenant des colorants photosensibilisateurs afin de préparer des cellules à colorant à électrolyte solide¹⁵. Cependant, la synthèse utilisée ne repose pas sur une électropolymérisation mais sur une photopolymérisation dans laquelle le colorant adsorbé sur le dioxyde de titane est utilisé pour oxyder le monomère, cette méthode présentant le défaut d'être limitée au niveau de l'éventail des monomères utilisables du fait des potentiels d'oxydation des monomères et colorants.

Il existe donc dans la littérature des études sur des voies de synthèses proches de celle envisagée. Cependant, des systèmes parfaitement similaires n'ont pas encore été étudiés. Un travail d'ordre fondamental est donc encore requis avant de passer à une électropolymérisation de monomères thiophène substitués dans des films mésostructurés.

7. Différents dérivés électropolymérisables

La réaction d'électropolymérisation du thiophène ayant lieu en positions 2 et 5 de l'hétérocycle, des substituants peuvent être fixés en positions 3 et 4 en vue de modifier les propriétés du polymère ou encore de faciliter l'électropolymérisation. Les substituants ont donc une influence aussi bien sur les propriétés chimiques (solubilité, affinité chimique) que sur les propriétés électriques (conductivité, potentiel d'oxydation) du monomère. En général, un substituant diminuant le potentiel d'oxydation du monomère facilitera son électropolymérisation.

Ainsi, les dérivés du thiophène présentent un intérêt bien plus grand dans le contexte de cette étude par leurs propriétés variées. Cependant, il est difficile de trouver le dérivé de thiophène idéal : en effet, les groupements présents ne présentent que rarement toutes les caractéristiques attendues (facilité de synthèse, affinité avec le TiO_2 , propriétés électriques). Il est donc intéressant de mener l'étude sur plusieurs dérivés simultanément afin d'élargir le champ des propriétés accessibles.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs thiophènes ont été étudiés pour des raisons différentes : le 3-hexylthiophène pour ses propriétés photovoltaïques⁶, le thiophène 3-acide acétique et le thiophène 3-éthanol pour son affinité avec le titane. D'autres dérivés pouvant avoir une bonne affinité avec le dioxyde de titane sont également le 3-méthoxythiophène et l'EDOT, même si la fonction etheroxyde aura une interaction plus faible avec le TiO_2 qu'une fonction carboxylate par exemple. Enfin le thiophène et le bithiophène ont été étudiés principalement pour des raisons de coûts (en particulier dans le cas du thiophène).

Certains de ces dérivés, en particulier le 3HT, l'EDOT, le bithiophène et le thiophène, sont bien décrits dans la littérature et leur électropolymérisation est simple à mettre en œuvre. D'autres comme le TAA et le MOT sont peu décrits dans la littérature et leur électropolymérisation est considérée comme difficile. Enfin, aucune étude ne traite de la synthèse électrochimique de PTE. Il a donc été nécessaire de mener une étude concernant l'électropolymérisation de certains de ces dérivés de thiophène sur des substrats classiques afin savoir s'ils sont électropolymérisables et de déterminer leurs conditions de synthèse optimales.

III. Electropolymérisation des thiophènes seuls

Comme mentionné précédemment, de multiples dérivés du thiophène existent mais tous ne sont pas aisément électropolymérisables et certains nécessitent des conditions particulières (milieu anhydre ou au contraire présence d'eau, nature du substrat...). Ici seul trois dérivés de thiophène sont présentés : le PMOT, le PTAA et le PTE. Pour chacun, les conditions d'électropolymérisation optimales sont recherchées sur des substrats connus, en l'occurrence le platine et l'ITO.

1. Choix et préparation des substrats

La nature du substrat possède une influence importante en électrochimie, les résultats obtenus dans le cas de l'électropolymérisation d'un thiophène sur un substrat de platine massif ne seront pas les mêmes que dans le cas d'un substrat d'ITO. Cette influence du substrat va même jusqu'à donner des résultats différents sur certains substrats similaires n'ayant pas subi les mêmes traitements (polissage, lavage...). Une attention particulière est donc apportée au nettoyage et au polissage des électrodes utilisées et les conditions de préparation retenues pour les électrodes sont décrites ci-dessous.

Les électrodes de platine massif utilisées sont simplement polies à l'aide d'un feutre imprégné d'une suspension de particules d'alumine puis lavées avec de l'eau distillée avant d'être séchées. Les substrats d'ITO quant à eux subissent un traitement différent : ils sont traités pendant 30 secondes avec de l'acide chlorhydrique 12 M puis lavés à l'eau, séchés et utilisés immédiatement.

2. Le poly(3-méthoxythiophène)

L'électropolymérisation du MOT est peu décrite dans la littérature^{16,17}, et surtout peu de caractérisations sont présentées par l'ensemble des publications. Une étude de l'électropolymérisation du MOT sur des substrats de platine et d'ITO a donc été menée dans un premier temps. Le 3-

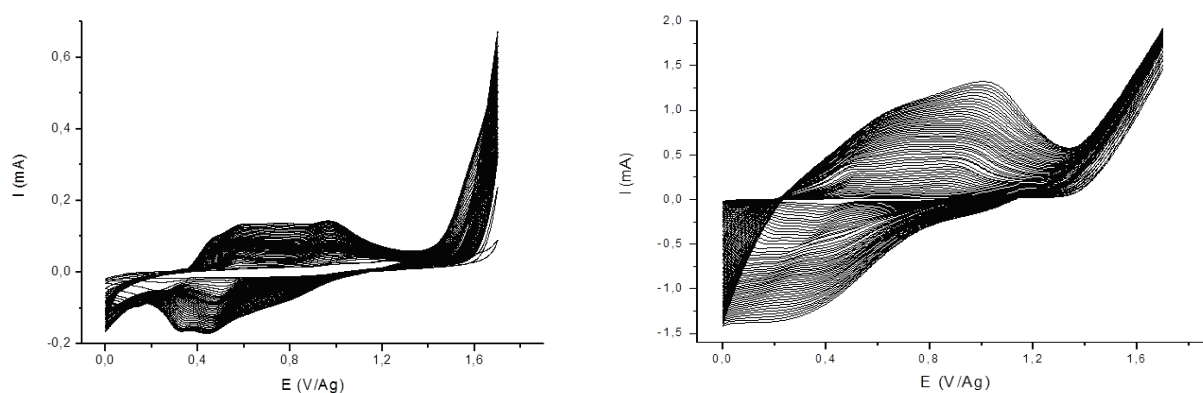


Figure 2 : Voltampérogrammes de croissance du PMOT sur platine massif (gauche) et sur verre/ITO prétraité (trempé 40 s dans HCl puis rinçage avec H₂O puis ACN) (droite). Solution électrolytique : ACN, TBAP (0,1 M), 3-MOT (0,1 M). ET: Pt massif, CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 20 minutes. 50 cycles effectués entre 0 et 1,7 V/Ag. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

méthoxythiophène est un monomère intéressant par la présence d'un groupement méthoxy comprenant un atome d'oxygène susceptible d'interagir avec le TiO_2 sans pour autant pouvoir établir des liaisons chimiques fortes avec ce dernier, comme le pourrait un groupement acide carboxylique. Ceci pourrait favoriser à la fois sa diffusion dans la porosité ainsi que l'interaction des monomères et des polymères sur l'oxyde de titane.

Des dépôts de poly-3-méthoxythiophène ont été donc réalisés par voltampérométrie cyclique sur des substrats de platine massif ainsi que sur des couches minces d'ITO déposées sur verre. Les polymères ainsi déposés sont ensuite étudiés par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage dans un « blanc », c'est-à-dire dans de l'acétonitrile contenant uniquement un sel de fond mais pas de monomères.

Les voltampérogrammes de croissance (Figure 2) montrent un courant anodique croissant au-delà d'un potentiel de 1,4 V/Ag ainsi qu'un massif de pics anodiques et cathodiques dans la gamme de potentiel s'étendant de 0 à 1,3 V/Ag. A l'aide de la littérature¹², ces différentes portions du voltampérogramme sont attribuées respectivement à l'oxydation électrochimique irréversible du monomère et à l'électroactivité quasi-réversible (oxydation et réduction) du polymère déposé sur l'électrode de travail. La croissance progressive des pics anodiques et cathodiques observés entre 0 à 1,3 V/Ag au cours des 50 cycles consécutifs indique qu'il y a donc bien formation d'une couche visiblement colorée de polymère électroactif d'épaisseur croissante à la surface de l'électrode de

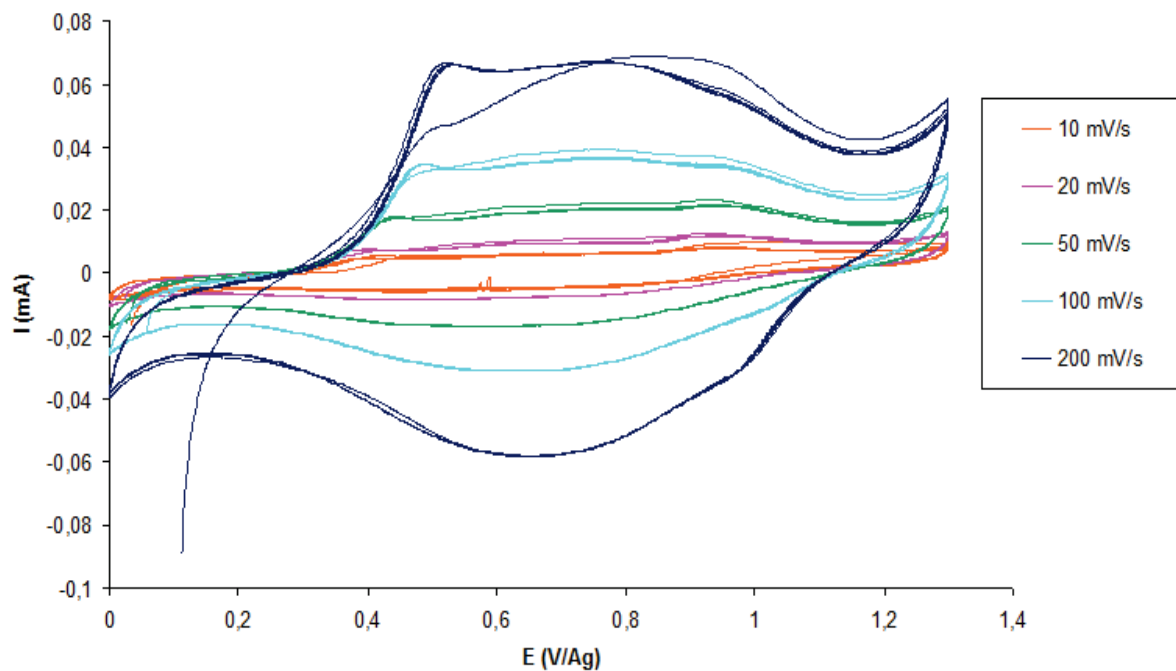


Figure 3 : Voltampérogrammes d'une couche mince de PMOT déposé sur platine massif après transfert dans un blanc (ACN, TBAP (0,1 M)). CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 20 minutes. 5 cycles effectués pour chaque vitesse de balayage.

travail et ce plus encore sur ITO que sur platine. Une coloration est observée dans un domaine de la solution situé au voisinage de celle-ci, elle traduit une solubilité des oligomères formés au voisinage de l'électrode. Un tel comportement a été effectivement rapporté dans la littérature¹⁰, les oligomères obtenus dans l'acétonitrile sec étant de taille réduite et encore solubles. Il est également noté que les films déposés présentent peu d'adhésion avec le substrat et se détachent facilement durant les étapes de lavage. Une meilleure adhésion est obtenue sur les films composés de polymère réduit ne présentant pas de dopage de type p, ce comportement a été observé expérimentalement mais n'a pas été expliqué.

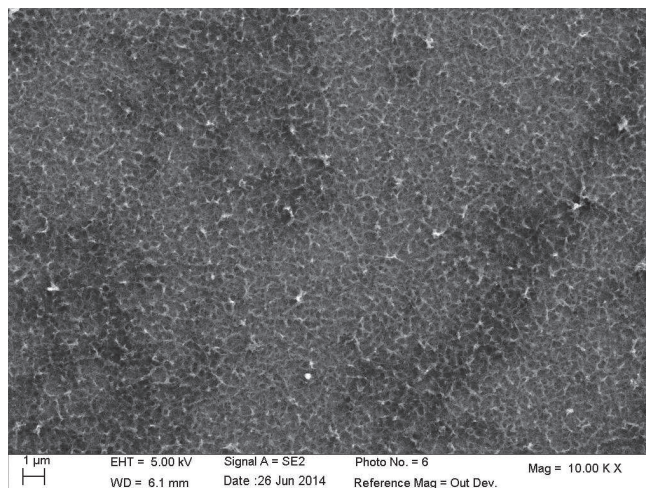


Figure 4 : Image SEM-FEG d'un dépôt de PMOT sur ITO

Lors du transfert du polymère dans un blanc en revanche, son comportement est très différent en fonction du substrat sur lequel il est fixé. Sur platine, les pics d'oxydations et de réductions du polymère obtenus à différentes vitesses de balayage montrent des courants d'oxydation dont les intensités varient peu (Figure 3), ce qui laisse penser que le polymère déposé est donc stable électrochimiquement. En revanche, sur les substrats d'ITO, on observe une légère diminution de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction du polymère aux vitesses de balayage élevées (100 et 200 mV/s) en particulier (Figure 5). Cette instabilité pourrait résulter d'une re-solubilisation partielle du dépôt de polymère pendant le transfert, visible par une coloration progressive (caractéristique d'un polythiophène) de la solution initialement incolore au voisinage de l'électrode de travail.

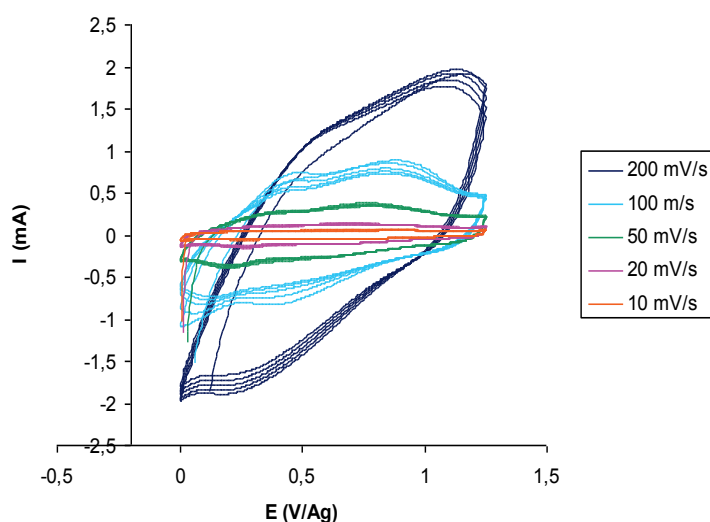


Figure 5 : Voltampérogramme d'une couche mince de PMOT déposé sur verre/ITO après transfert dans un blanc (ACN, TBAP (0,1 M)). CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 20 minutes. 5 cycles effectués pour chaque vitesse de balayage.

Le PMOT est donc un polymère électroactif facile à électrodéposer en dépit d'une trop

grande solubilité des oligomères formés, en particulier dans leur état oxydé. Dans nos conditions expérimentales, le PMOT obtenu présente un aspect fibreux (Figure 4). Cependant, son intérêt majeur reste la présence d'un oxygène avec un caractère base de Lewis pouvant interagir avec les atomes de titane, acides de Lewis.

3. Le poly(3-thiophène acide acétique)

L'électropolymérisation du TAA est abordée dans la littérature principalement dans le cadre d'une électro-copolymérisation statistique avec d'autres monomères¹⁸. L'électrosynthèse du PTAA seul demeure relativement rare¹⁹. La principale difficulté dans l'électropolymérisation du thiophène 3-acide acétique réside dans son potentiel d'oxydation élevé car il est en conséquence nécessaire d'appliquer un potentiel de l'ordre de 2 V/Ag lors de l'utilisation de techniques de voltampérométrie cyclique pour espérer avoir une réaction.

Le potentiel d'oxydation élevé du monomère nécessite de travailler en l'absence complète d'eau dont la moindre trace pourrait perturber l'électropolymérisation, ce qui nécessite un dégazage long de la solution d'électropolymérisation (30 minutes contre 10 minutes habituellement). Ce dégazage prend la forme d'un bullage d'azote (ou d'argon) dans la solution et permet de chasser l'eau ainsi que l'oxygène dissout.

Une fois ces conditions atteintes, une croissance du polymère peut être observée sur les voltampérogrammes obtenus aussi bien sur platine massif que sur ITO (Figure 6) car ils montrent tous les deux les mêmes caractéristiques que celles observées et décrites, pour des valeurs de potentiels toutefois différentes, sur la Figure 2 dans le cas du PMOT. Il convient de noter toutefois que la croissance de la couche de polymère semble ralentir après le 10^{ème} cycle sur platine et le 7^{ème} cycle sur ITO. En effet, l'aire sous la vague d'oxydation du polymère augmente bien plus lentement. Le comportement de la vague de réduction quant à lui est différent puisque celle-ci change d'aspect

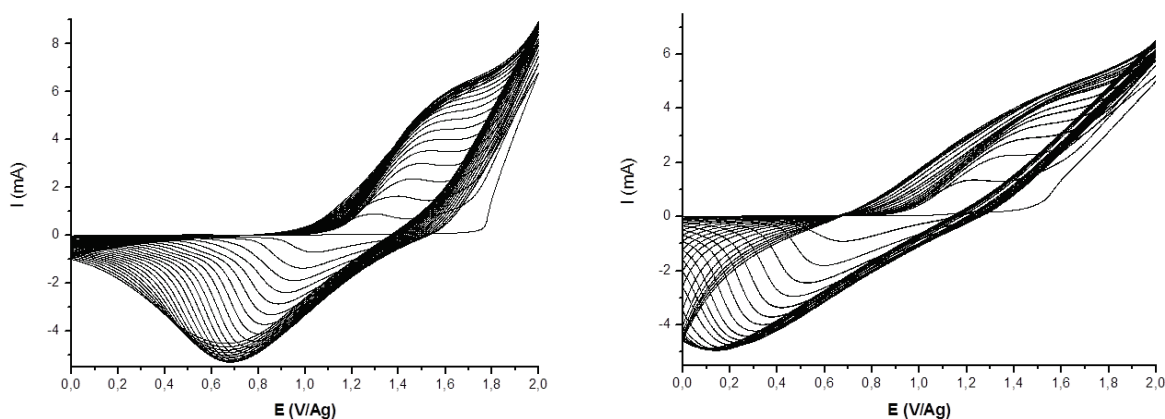


Figure 6 : Voltampérogrammes de croissance du PTAA sur platine massif (gauche) et sur verre/ITO (droite) (trempé 40 s dans HCl puis rinçage avec H₂O puis ACN) (droite). Solution électrolytique : ACN, TBAP (0,5 M), T3AA (0,5 M). ET: Pt massif, CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 30 minutes. 25 cycles entre 0 et 2 V/Ag sur Pt massif (et 20 cycles entre 0 et 2,1 V/Ag sur verre/ITO). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

sur platine, avec notamment un déplacement vers des valeurs plus cathodiques de son potentiel de pic qui semble révéler un effet de l'épaississement du film sur le transport des ions dopants en son sein et/ou un changement dans la morphologie du film de polymère.

La stabilité électrochimique des films de PTAA déposés est étudiée ensuite par transfert dans un blanc. Ici aussi, les comportements diffèrent en fonction du substrat utilisé. Dans le cas du platine massif, les intensités des vagues d'oxydation ne diminuent que très légèrement en fonction du temps et ce pour toutes les vitesses de balayages (Figure 7), ce qui révèle une stabilité satisfaisante de l'électroactivité de ce polymère. Du côté de l'ITO, ce comportement est encore différent (Figure 8) : des pertes d'intensité importantes sont observables à des vitesses de balayages faibles (20 et 50 mV/s) alors qu'un premier essai à 100 mV/s ne montre pas de dégradation significative. Cependant des cycles à une vitesse de balayage de 100 mV/s réalisés après les vitesses de balayage lentes sur le même échantillon montrent une nette dégradation. Sur ITO, l'électroactivité du PTAA n'est donc pas stable aux vitesses de balayages faibles. Des études complémentaires seraient donc nécessaires pour identifier les causes, chimiques ou morphologiques, de la dégradation de l'électroactivité de ce polymère observée de façon nettement plus évidente sur ITO que sur platine massif.

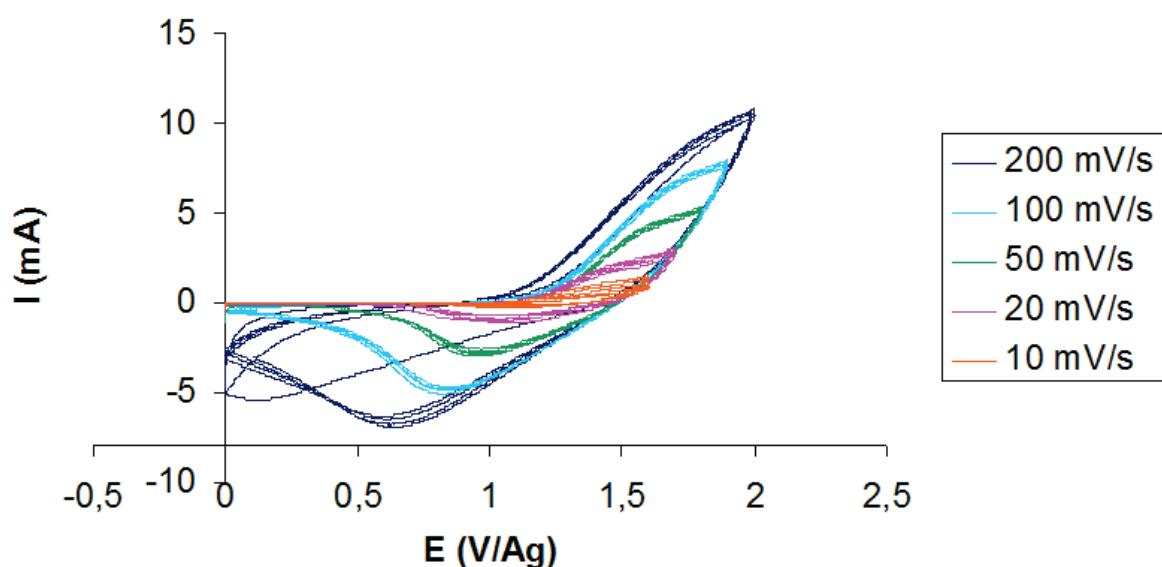


Figure 7 : Voltampérogramme d'une couche mince de PTAA déposée sur platine massif après transfert dans un blanc (ACN, TBAP (0,5 M)). CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 30 minutes. 5 cycles effectués pour chaque vitesse de balayage.

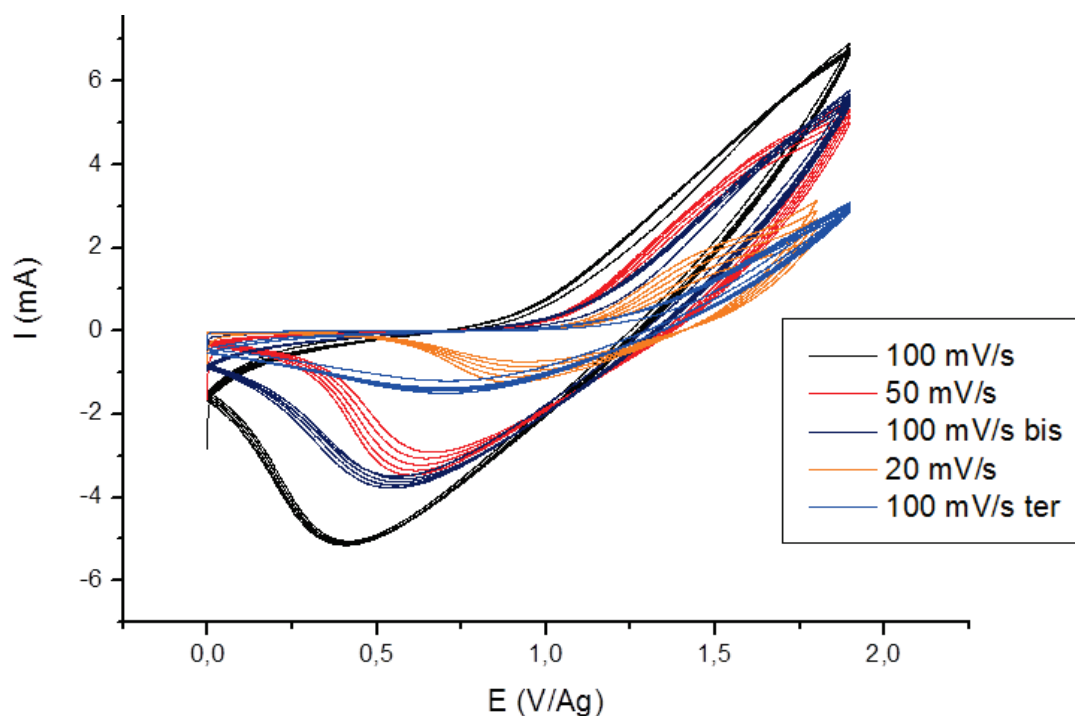


Figure 8 : Voltampérométrie d'une couche mince de PTAA déposé sur verre/ITO après transfert dans un blanc (ACN, TBAP (0,5 M)). CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 30 minutes. 5 cycles pour chaque vitesse de balayage.

Un examen rapide du dépôt de polymère à l'œil nu révèle que ce dernier ne recouvre pas la surface de l'électrode de façon homogène, que ce soit sur platine ou sur ITO. Des observations des films de PTAA obtenus réalisées par SEM-FEG afin d'étudier la morphologie de ce dernier à l'échelle nanométrique (Figure 9) mettent bien en évidence la présence d'îlots de polymère qui sont souvent plus étendus sur platine massif que sur ITO qui lui ne présente que de petites zones circulaires contenant du polymère. Cependant, une même morphologie spongieuse est observée sur les deux types de substrats, ce qui indique comme dans le cas du PMOT, que la morphologie du polymère reste inchangée quand on passe du platine massif à l'ITO.

Ainsi, la nucléation du polymère semble difficile et sa croissance autour de zones dans lesquelles il a commencé à se déposer est nettement plus simple. Le phénomène de nucléation des dépôts d'oligomères semble être plus aisé sur platine, et leur croissance est également plus importante.

Le PTAA est un polymère particulièrement intéressant du fait de la possibilité qu'offre le groupement acide carboxylique du monomère T3AA d'interagir chimiquement de façon très favorable avec les oxydes métalliques. Cependant, le manque d'homogénéité des couches de polymère électrodéposé peut s'avérer être problématique en vue d'un remplissage total dans le cas d'un oxyde mésoporeux.

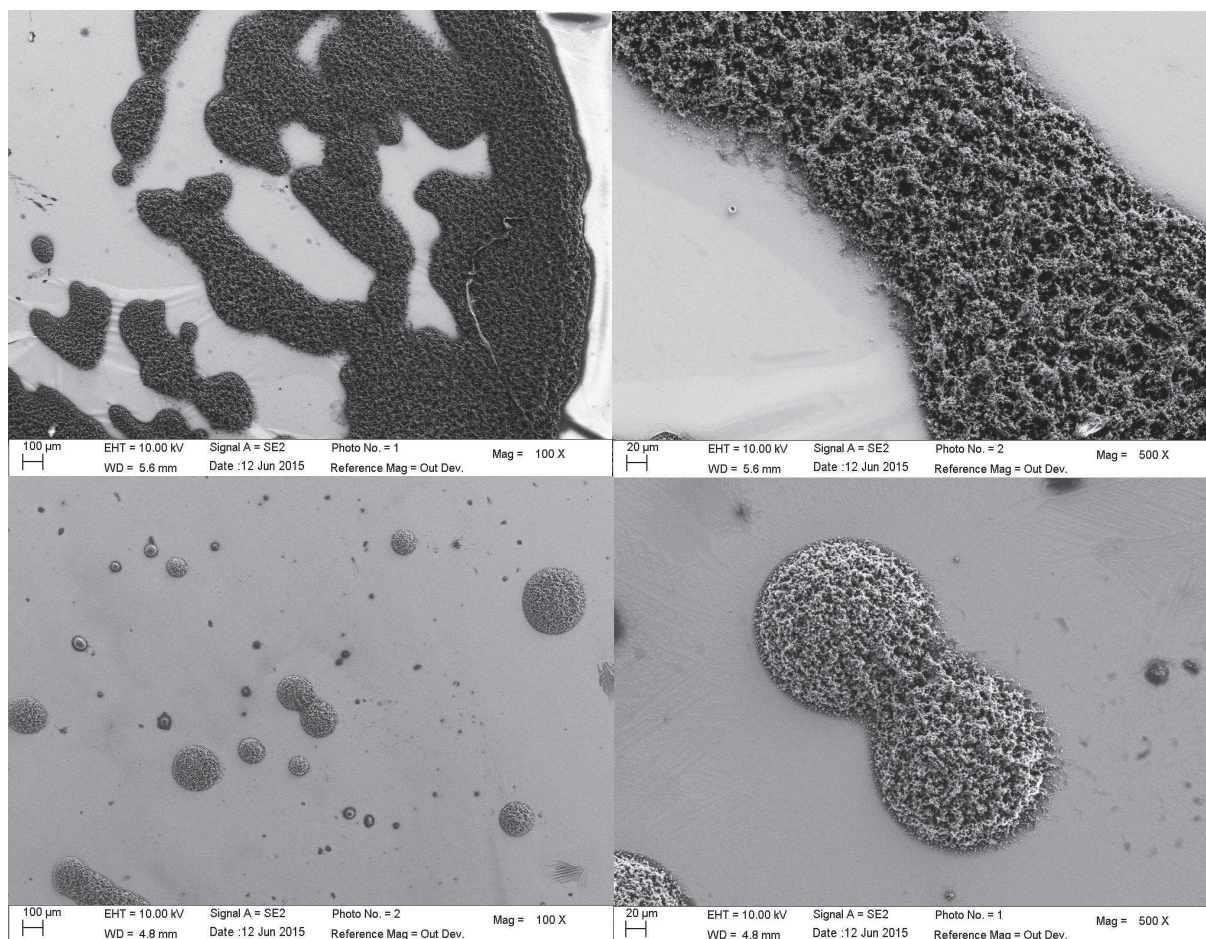


Figure 9 : Images SEM-FEG des dépôts de PTAA réalisés par voie électrochimique sur platine massif (haut) et sur verre/ITO (bas).

4. Le poly(thiophène 3-éthanol)

La préparation de films minces de poly-(thiophène 3-éthanol) par voie électrochimique n'est quant à elle, à notre connaissance, jamais décrite dans la littérature. L'utilisation de ce monomère dans des réactions d'électropolymérisation n'étant mentionnée que dans des synthèses de copolymères, comme par exemple celle réalisée en présence de MOT¹⁶.

Les tentatives de synthèse de poly-(thiophène 3-éthanol) (PTE) par électropolymérisation se sont révélées infructueuses. Sur les voltampérogrammes, une vague d'oxydation est bien observée aux alentours de 1,8 V/Ag mais les cycles suivants montrent un phénomène de passivation de l'électrode en dépit de l'absence d'un dépôt visible à l'œil nu. Autrement dit, le polymère déposé forme une couche isolante sur l'électrode de travail bloquant l'oxydation du monomère et donc la croissance de la couche.

Le mécanisme responsable de la passivation de la surface est probablement la formation de liaisons C-O-C, par réaction intermoléculaire du groupement alcool avec le radical cation formé en

position 2 du monomère oxydé, qui diminuent l'électroactivité du polymère, ce comportement ayant déjà été observé dans le cadre de l'électropolymérisation du 3-thiophène-méthanol²⁰.

Le groupement alcool étant responsable de réactions parasites ayant un effet néfaste sur le polymère obtenu, des dérivés du thiophène 3-éthanol résultant de la protection chimique du groupement alcool ont été étudiés (ces

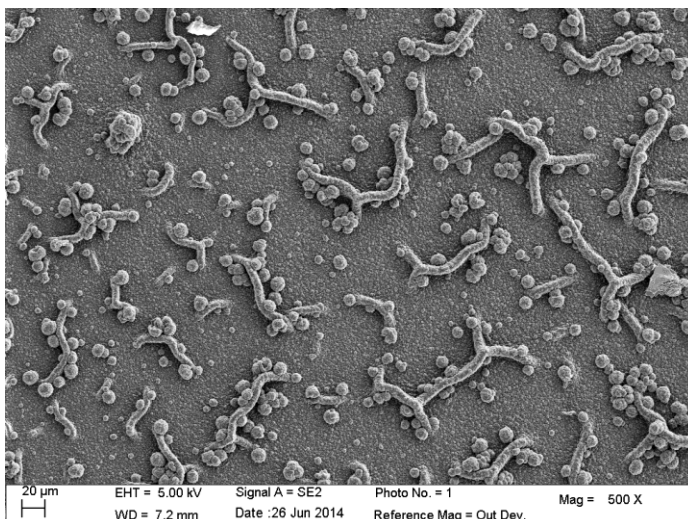


Figure 10 : Image SEM-FEG d'un dépôt de PTE protégé par une fonction ester sur couche mince de platine.

monomères sont précédemment mentionnés dans le chapitre II). L'objectif de la protection de la fonction alcool est de supprimer sa réactivité envers les radicaux cations présents. Les groupements protecteurs choisis sont les fonctions ester et triméthylsilyl, la fonction ether n'ayant pas été retenue du fait de sa trop grande proximité structurelle avec le MOT, ainsi que la complexité plus importante de sa réaction de déprotection.

Dans le cas du PTE esterifié, une réaction d'électropolymérisation est observée pour une vague d'oxydation du monomère vers 2 V/Ag. Pour obtenir cette réaction, il est néanmoins nécessaire d'avoir un monomère de pureté élevée, des traces de TE ayant pour effet de passiver l'électrode en cours de synthèse en raison du potentiel d'oxydation de l'alcool qui s'est révélé inférieur à celui de l'ester. Les dépôts obtenus sont homogènes tout en présentant de petits agglomérats de polymère (Figure) et présentent une bonne électroactivité ainsi qu'une réversibilité

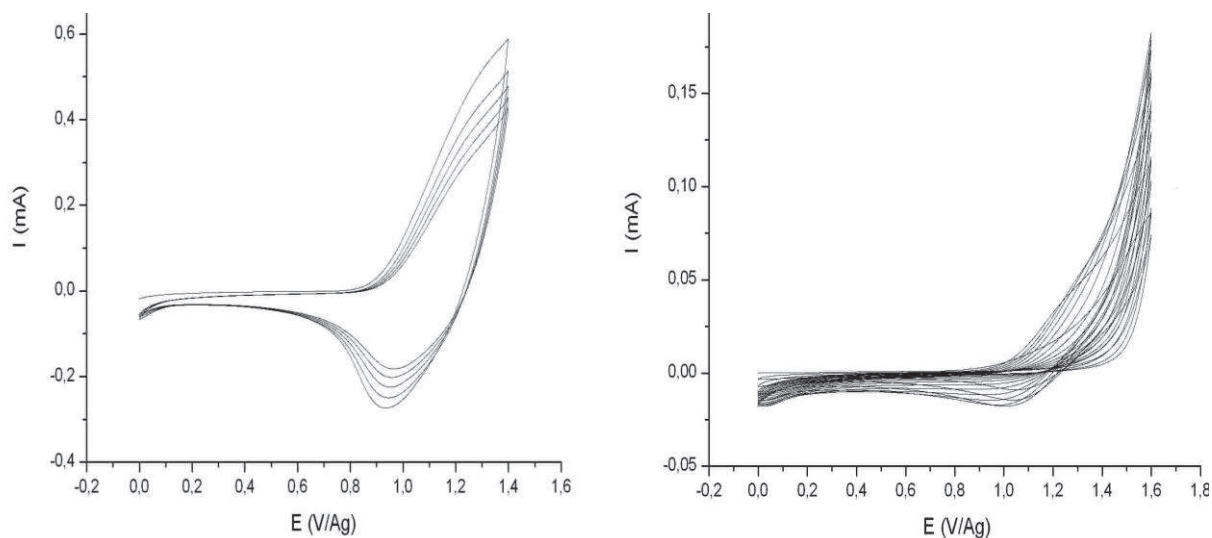


Figure 10 : Voltampérogrammes de du PTE dans un blanc avant déprotection (gauche) et après déprotection (droite).

lors de multiples cyclages dans un blanc (Figure 11).

Une étape de déprotection est effectuée sur le polymère esterifié en immergeant les films formés pendant 24h dans du méthanol à 50°C, l'alcool étant alors obtenu par une réaction de transesterification. Le polymère obtenu a ensuite été étudié par voltampérométrie cyclique dans un blanc afin d'observer l'électrocativité du polymère déprotégé qui se révèle ainsi peu stable et se dégrade rapidement (Figure 11). La présence d'une fonction alcool semble donc bien à nouveau responsable d'une passivation de la couche de polymère lors de son oxydation.

Dans le cas d'un monomère silylé en revanche, une oxydation irréversible du monomère est observée à 1 V/Ag mais aucun dépôt ne se forme.

IV. Electrochimie dans la mésostructure

La synthèse électrochimique d'un polymère conducteur à l'intérieur d'une phase mobile (soit les micelles de tensioactifs ; soit une fois le tensioactif extrait conduisant à une porosité alors comblée par l'électrolyte) n'est envisageable qu'à condition de vérifier au préalable un certain nombre de conditions élémentaires. Le monomère doit pouvoir diffuser dans la phase mobile afin d'atteindre l'interface électrode/film, que ce dernier soit conducteur, semi-conducteur ou isolant, afin d'atteindre un remplissage optimal des domaines accessibles par le polymère. Le monomère doit en effet pouvoir être oxydé uniquement ou sinon préférentiellement au voisinage de l'électrode et remplir ainsi progressivement la phase mobile de l'électrode jusqu'à la surface du film. Les conditions essentielles sont donc la possibilité d'une électropolymérisation sur le substrat ainsi que la diffusion du monomère dans la mésostructure.

1. Electropolymérisation d'un monomère incorporé dans la phase mobile

L'incorporation de monomères directement dans la mésostructure doit permettre de s'affranchir d'une mauvaise diffusion, mais la possibilité d'une électropolymérisation dans les films reste à confirmer. Des films contenant 30% de différents monomères incorporés (cf chapitre I) ont été étudiés par voltampérométrie cyclique afin de vérifier la faisabilité de la réaction d'électropolymérisation.

Les voltampérogrammes des films contenant des monomères ne présentent pas de vagues d'oxydation correspondant à l'oxydation du monomère, et ce quel que soit ce dernier. Ce phénomène peut être lié à deux phénomènes différents : d'une part la quantité de monomère présente peut être insuffisante pour conduire à un courant d'oxydation du monomère suffisamment important pour être détectable, l'autre possibilité étant que la conduction électronique depuis le matériau d'électrode vers les monomères soit défectueuse. Il faut noter par ailleurs qu'au-delà de

l'oxydation du monomère, un processus réussi d'électropolymérisation nécessite une quantité de monomères suffisante pour permettre la production d'oligomères et ainsi la nucléation du polymère, ainsi qu'un maintien (c'est-à-dire pas de diffusion) du monomère du cœur des micelles vers la solution car la trop grande dilution du monomère et sa trop grande distance vis-à-vis de l'électrode rendraient un phénomène d'électropolymérisation très improbable.

La mise en évidence et la compréhension des phénomènes de diffusion à l'intérieur d'une mésostructure ou d'une mésoporosité sont donc primordiales en vue du développement d'une méthode de synthèse de matériaux hybrides par électropolymérisation. Ces phénomènes ont donc été étudiés tout d'abord sur des couples redox modèles, c'est-à-dire des couples oxydant-réducteur mono-électroniques et réversibles, en l'occurrence les couples $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en milieu aqueux et ferrocène/ferricinium en milieu acétonitrile.

2. Choix du substrat

L'électropolymérisation sur un substrat d'ITO présente des défis supplémentaires par rapport aux électrodes métalliques comme cela a été mentionné dans la partie II. L'électropolymérisation sur des substrats en ITO a pu être améliorée par un nettoyage des lames pendant 30 secondes dans de l'acide chlorhydrique 12 M.

Cependant pour éviter un biais lié à l'ITO, deux types de substrats ont été utilisés : des lames d'ITO et des wafers de silicium avec un dépôt d'or de 100 nm. L'or a été déposé en utilisant des techniques de métallisation par pulvérisation (« sputtering »).

Les couches mésostructurées ont été déposées sur ces substrats et au besoin recuites afin de produire du TiO_2 mésoporeux, dépourvu de tensio-actifs, cristallisé sous forme d'anatase et donc semi-conducteur de type n. Cette méthode présente un double avantage : la couche d'or est plus conductrice que celle d'ITO et de plus, elle n'est déposée qu'au centre du substrat pour s'affranchir des effets de bords inhérents à la technique de dip-coating utilisée pour le dépôt des films de TiO_2 dans le cadre de cette étude.

3. Etude de couples redox modèles

La diffusion de molécules dans des phases de tensioactifs et des mésopores est un des processus les plus limitants lors d'une synthèse électrochimique dans un film mésostructuré et elle nécessite donc d'être étudiée séparément. La mobilité de molécules organiques dans des mésostructures a déjà été mise en évidence dans la littérature, notamment par des techniques spectroscopiques^{21,22}. Ces études ont entre autre déterminé les coefficients de diffusion de molécules, mais aussi les trajectoires de molécules organiques individuelles dans la porosité.

Deux couples modèles différents ont été étudiés : d'une part le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et d'autre part le couple ferrocène/ferrocénium. Le choix du second couple est motivé par la possibilité de réaliser l'étude en milieu acétonitrile et non en milieu aqueux. Ces systèmes ont été étudiés par voltampérométrie cyclique sur des substrats d'ITO portant un dépôt de TiO_2 , soit mésostructurés, c'est-à-dire condensés autour du tensioactif utilisé comme agent structurant lors de l'étape de dépôt et toujours présents à l'intérieur de la mésostructure ; soit mésoporeux, c'est-à-dire dépourvus du tensioactif qui a été calciné, et enfin mésoporeux cristallisés, c'est-à-dire qui possèdent une porosité et la structure cristalline de l'anatase. La différenciation des substrats se fait pendant le traitement thermique qui suit le vieillissement sous humidité contrôlée qui est effectué respectivement à 200, 300 et 450°C pendant 2h sous air.

Sur un TiO_2 mésostructuré ayant subi un recuit à 200°C et donc isolant, la voltampérométrie cyclique du ferrocène montre des comportements en oxydation et en réduction différents (Figure 12). Le courant anodique lié à l'oxydation du ferrocène, une espèce de charge neutre, semble augmenter selon deux régimes distincts et consécutifs, un premier vraisemblablement d'origine cinétique conformément à la théorie de la cinétique électrochimique sur une gamme de potentiels s'étendant de 0,25 à 0,5 V/Ag environ, puis un second, possiblement lié au transport de matière,

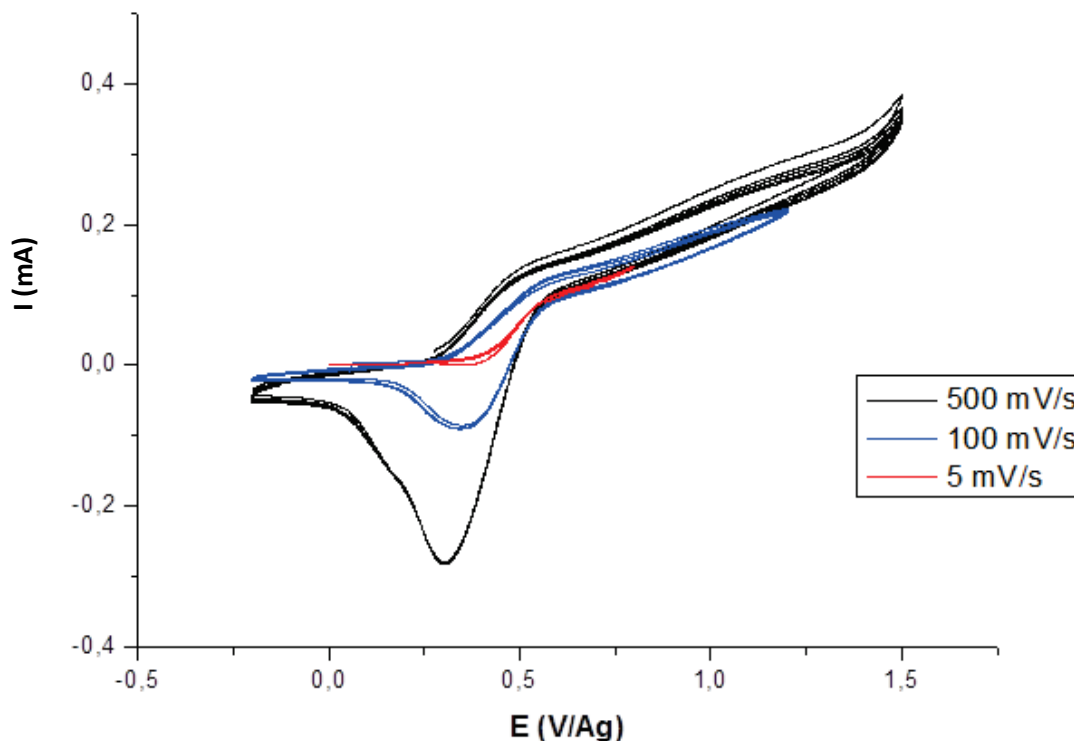


Figure 11 : Voltampérogrammes du ferrocène sur une électrode verre/ITO/ TiO_2 mésostructuré (c'est-à-dire recuit à 200°C). Solution électrolytique : ACN, TBAP (0,1 M), ferrocène (2 mM). CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 10 minutes. 5 cycles effectués pour chaque vitesse de balayage.

pour lequel le courant augmente modérément et de façon quasi-linéaire en fonction du potentiel entre 0,5 et 1,5 V/Ag. Signalons que le courant anodique d'oxydation du ferrocène en ferricinium devrait être constant sur ce domaine de potentiel s'il obéissait à un régime de diffusion hémisphérique caractéristique d'un réseau d'ultramicroélectrodes, comme on pouvait le prédire compte-tenu de la géométrie de l'électrode de travail. En revanche, le pic de réduction du ferricinium, une espèce cationique produite à l'interface électrode/film de TiO₂ par oxydation du ferrocène pendant le balayage anodique, semble correspondre à un régime de diffusion linéaire semi-infinie, comme indiqué par la variation du courant en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ sur une gamme de potentiels plus cathodiques que celui du pic cathodique.

Il apparaît donc que ni le courant anodique ni le courant cathodique ne sont soumis au régime de diffusion prévu. Il faut également indiquer que le voltampérogramme obtenu est probablement influencé par le comportement des anions nécessaires au voisinage des cations ferricinium pour le maintien de l'électroneutralité. Ainsi, ces anions diffusent dans la phase tensio-

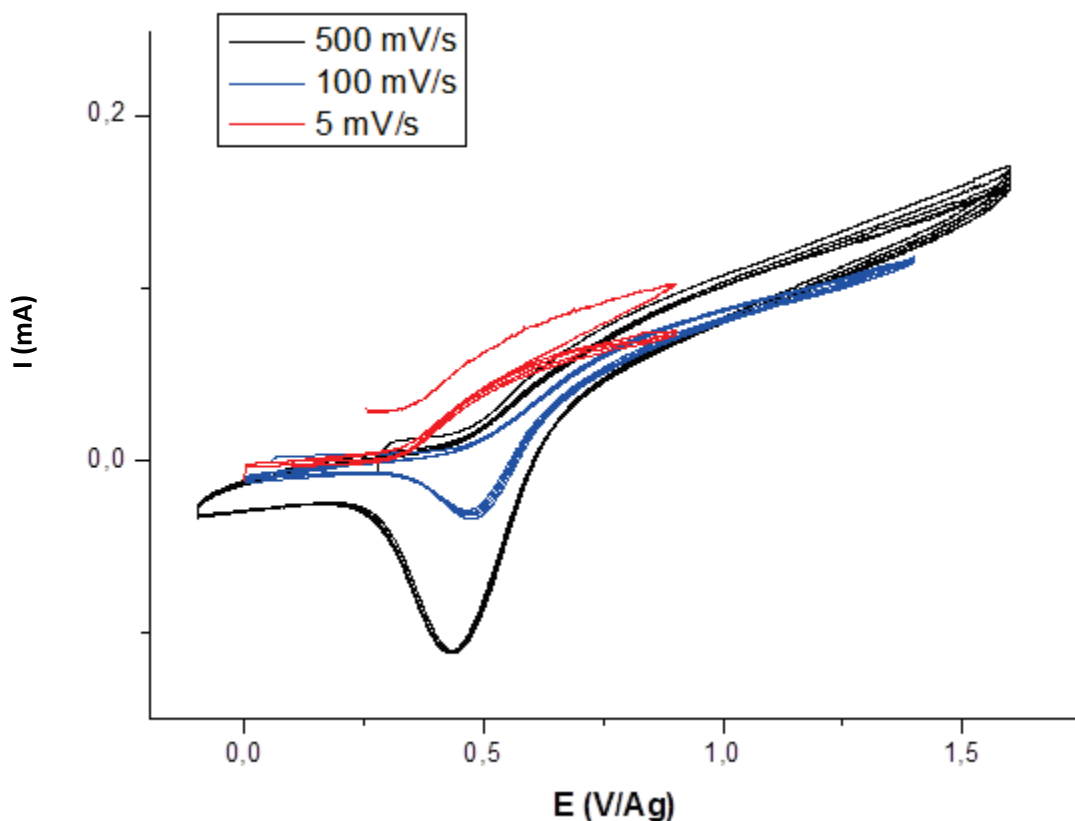


Figure 12 : Voltampérogramme du ferrocène sur une électrode verre/ITO/TiO₂ mésoporeux non cristallisé (c'est-à-dire recuit à 300°C). Solution électrolytique : ACN, TBAP (0,1 M), ferrocène (2 mM). CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 10 minutes. 5 cycles effectués pour chaque vitesse de balayage.

active piégée dans la charpente inorganique mésostructurée, de la solution vers la couche d'or au cours du processus d'oxydation ou de la couche d'or vers la solution dans le cas de la réaction de réduction.

Cette différence de comportement des courants anodique et cathodique semble s'atténuer quand la vitesse de balayage diminue jusqu'à ne plus être vraiment observable pour une vitesse de balayage de 20 mV/s. L'hypothèse proposée est que le ferrocène migrerait difficilement depuis la solution jusqu'à l'électrode au point de ne jamais permettre l'accession à un état stationnaire (courant indépendant du potentiel). Le cation ferricinium initialement produit dans la mésostructure s'échappe plus facilement de celle-ci par diffusion vers la solution au point de contribuer substantiellement à l'appauvrissement en cours de la mésostructure en raison de la conversion des cations ferricinium en ferrocène par réduction, avec pour conséquence la production apparente d'un pic cathodique de diffusion.

Un film de TiO_2 recuit à 300 °C, et donc mésoporeux, car dépourvu de tensio-actifs, mais non cristallisé, a également été étudié de la même manière (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) les pores sont alors remplis d'électrolyte. La réponse en voltampérométrie est sensiblement la même que pour le TiO_2 mésostructuré. Parmi les différences notables, on peut remarquer que l'intensité des pics est deux fois plus élevée dans le cas d'un matériau mésostructuré, mais cela ne peut être exploité ici car les aires géométriques des deux électrodes ne sont pas connues avec précision. On observe également un dédoublement des vagues d'oxydation et de réduction sur le matériau mésostructuré qui est absent dans le cas du mésoporeux.

Cette étude a donc mis en évidence un phénomène de diffusion à l'intérieur aussi bien d'une

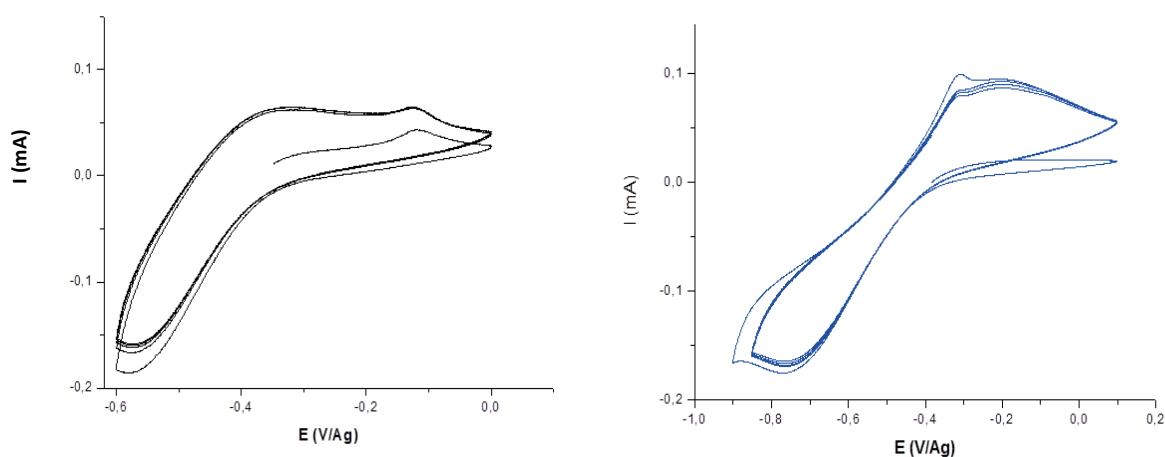


Figure 13 : Voltampérogrammes du couple Cu^{2+}/Cu sur TiO_2 mésostructuré (gauche) et mésoporeux (droite). Solution électrolytique aqueuse : Na_2SO_4 (0,1 M), CuSO_4 (1 mM), pH = 5,16. CE : grille de Pt, ER : $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$. Dégazage à l'Ar pendant 10 minutes. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

mésostructure contenant encore des tensioactifs, que d'une mésoporosité. Mais plus important encore, en diffusant dans ces films, des espèces électroactives peuvent accéder à l'interface électrode/film de TiO₂ et ainsi y être oxydées (ou réduites), tant qu'elles présentent une taille inférieure ou égale à celle d'une molécule de ferrocène, ce qui constitue une première information capitale en faveur de l'électrodépôt de polymères conducteurs à l'intérieur d'une mésostructure ou d'une mésoporosité par électropolymérisation de monomères dérivés du thiophène tels que ceux introduits précédemment.

4. Etude d'un dépôt de cuivre dans une mésostructure

La partie précédente a permis de valider la possibilité de réaliser une réaction électrochimique à l'interface électrode/film mésostructuré ou mésoporeux mais dans tous les cas isolant. L'étude préliminaire de l'électrodépôt de cuivre sur de telles électrodes modifiées à l'aide du couple redox Cu²⁺/Cu en milieu aqueux s'avère donc intéressante car il présente l'avantage d'être d'une part plus simple que l'électropolymérisation, et il est également réversible, le dépôt de cuivre pouvant être redissout et redéposé plusieurs fois. Une telle étude pourrait même permettre d'évaluer le volume des pores que l'on cherche à remplir et ainsi à estimer même vaguement la quantité de charge nécessaire pour remplir la porosité par du polymère, et ainsi élaborer nos couches de matériaux hybrides à base de réseaux interpénétrés.

Cette étude se sépare en deux expériences distinctes : l'une est l'étude par voltampérométrie cyclique du couple Cu²⁺/Cu et l'autre est la réalisation d'un dépôt de cuivre métallique puis de sa redissolution par chronoampérométrie. Une étude des voltampérogrammes du cuivre sur platine massif (Figure 15) et sur les deux substrats étudiés (TiO₂ mésostructuré et TiO₂ mésoporeux, Figure 14) montre des comportements très différents. Sur la Figure 15, les pics cathodique et anodique révèlent respectivement l'électrodépôt de Cu par réduction de Cu²⁺, et sa redissolution par oxydation électrochimique du cuivre électrodéposé en ions solubles Cu²⁺. Les charges coulombiennes mesurées sous les pics de la courbe I=f(t) extraite de ces voltampérogrammes permettent de calculer, à l'aide de la loi de Faraday, la quantité de cuivre, électrodéposée ou redissoute et exprimée en nombre de mole ou en masse, au cours de chacun

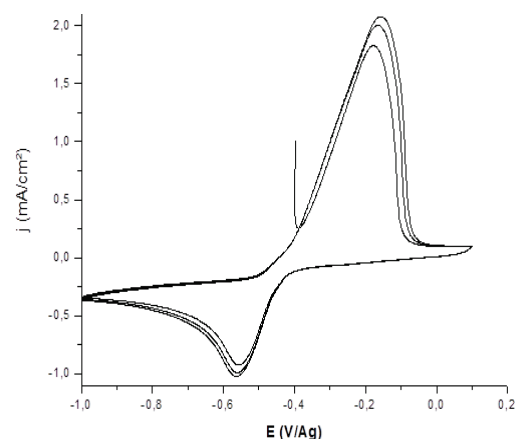


Figure 14 : Voltampérogramme du couple Cu²⁺/Cu sur platine massif. Solution électrolytique aqueuse : Na₂SO₄ (0,1 M), CuSO₄ (1 mM), pH = 5,16. CE : grille de Pt, ER : Hg₂SO₄/Hg. Dégazage à l'Ar pendant 10 minutes. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

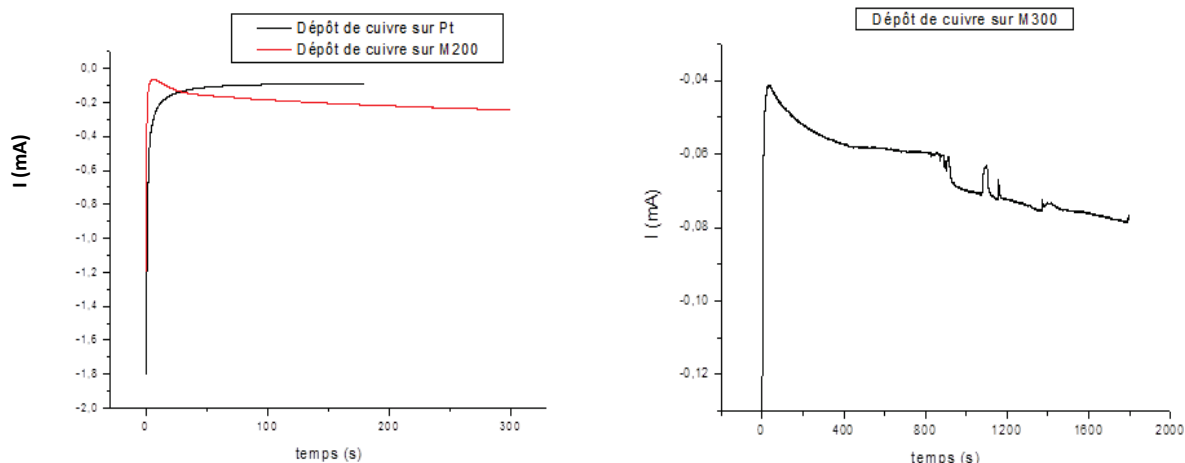


Figure 15 : Chronoampérométrie de l'électrodépôt de cuivre sur Pt (gauche, courbe noire), TiO_2 mésostructuré (gauche, courbe rouge) et mésoporeux (droite). Solution électrolytique aqueuse : Na_2SO_4 (0,1 M), CuSO_4 (1 mM), pH = 5,16. CE : grille de Pt, ER : $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$. Dégazage à l'Ar pendant 10 minutes. Potentiel appliqué : -0,6 V/ ($\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$).

des cycles consécutifs. Les voltampérométries obtenus pour ce couple Cu^{2+}/Cu présentent des allures similaires pour les deux types de substrats de TiO_2 étudiés (mésostructurés ou mésoporeux). Par ailleurs, ils révèlent les mêmes processus électrochimiques que ceux identifiés sur la Figure 15 (électrodépôt et redissolution du cuivre), malgré quelques distorsions résultant pour partie du fait que le couple Cu^{2+}/Cu est plus lent sur ITO que sur Pt massif, et aussi de la morphologie et de la composition des films de TiO_2 qui affectent considérablement le transport de l'espèce électroactive, ici les ions Cu^{2+} , depuis la solution vers l'électrode d'ITO. Tout comme le transport du ferrocène étudié précédemment, celui des ions Cu^{2+} doit être assimilé à un processus de diffusion dans un film dense dans le cas du TiO_2 mésostructuré, ou dans un réseau de pores tortueux dans le cas du TiO_2 mésoporeux.

Les chronoampérogrammes (CA) (Figure) relatifs aux films de TiO_2 montrent quant à eux pendant les toutes premières secondes une augmentation brutale de l'intensité causée par la charge de la double couche électrochimique. Elle diminue ensuite pour atteindre un palier. Sur le CA lié à l'électrodépôt sur un substrat poreux (traité à 300°C), une rupture se produit sur ce palier qui conduit à une augmentation de l'intensité du courant pendant près de 1000 secondes, soit 17 minutes environ. Cette rupture pourrait signaler l'instant où l'électrodépôt de cuivre se propage à la surface du film de TiO_2 mésoporeux, après avoir procédé au remplissage intégral de la mésoporosité (Figure 18). Cette intensité est également inférieure d'un facteur 4 dans le cas d'un film mésoporeux par rapport au film mésostructuré. Même si l'aire géométrique des électrodes n'a pas été maîtrisée avec précision, il n'est pas possible que cette valeur corresponde à leur rapport. Les valeurs de courants nettement plus faibles observées dans le cas du film mésoporeux pourraient donc révéler une plus faible densité de pores dans le film mésoporeux et/ou un transport de matière plus aisé dans le film mésostructuré.

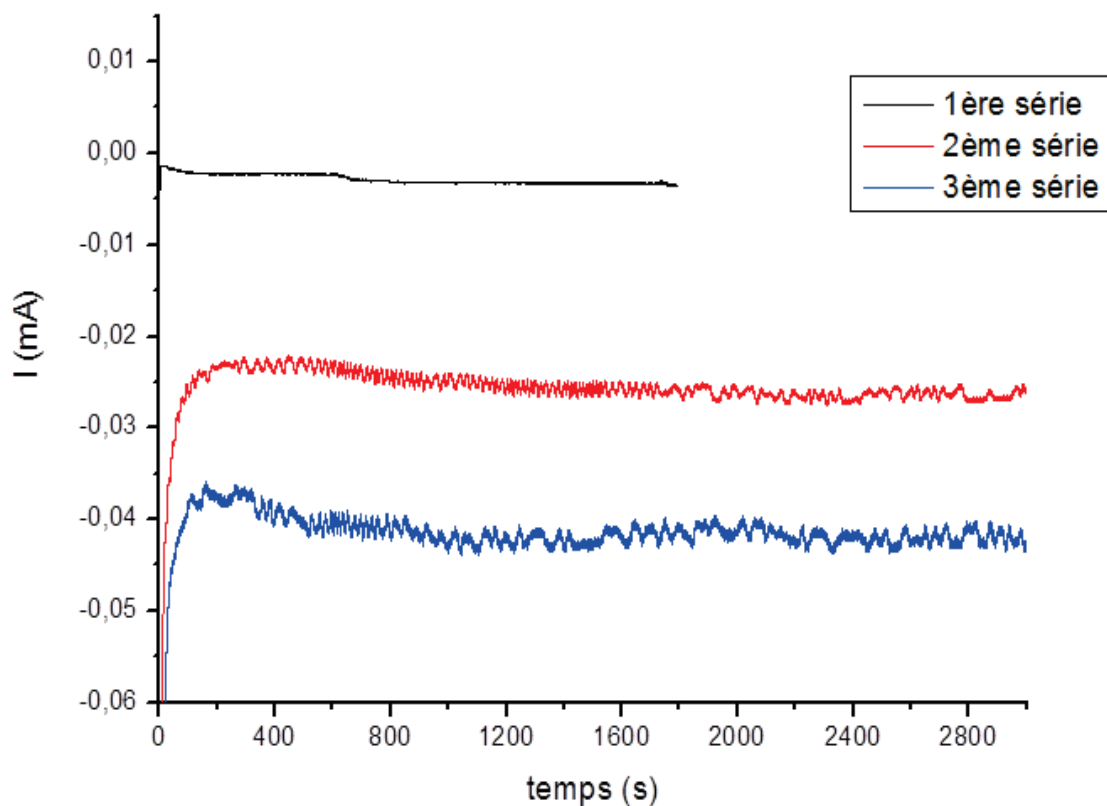


Figure 16 : Chronoampérogramme de dépôts de cuivre successifs sur TiO_2 mésostructuré. Solution électrolytique aqueuse : Na_2SO_4 (0,1 M), CuSO_4 (2 mM), pH = 5,16. CE : grille de Pt, ER : $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$. Dégazage à l'Ar pendant 10 minutes. Potentiel appliqué : -0,7 V/ ($\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$).

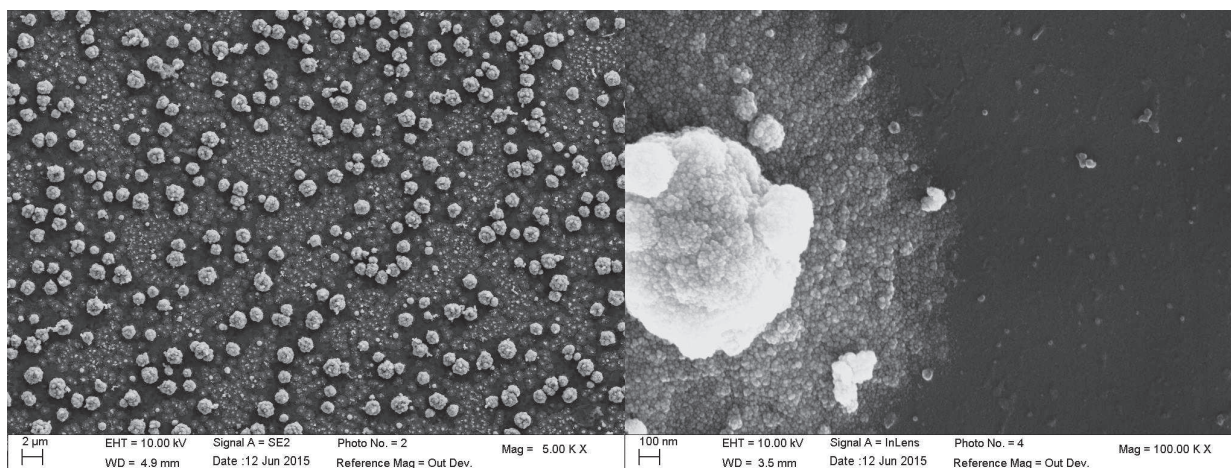


Figure 17 : Images SEM-FEG d'un dépôt de cuivre sur un substrat ITO/TiO₂ mésostructuré

Des cycles d'électrodépôt/redissolution du cuivre (Figure 17) sur des échantillons de TiO₂ mésostructuré montrent un phénomène supplémentaire, à savoir une augmentation du courant en valeur absolue au fur et à mesure des cycles ainsi que l'apparition d'oscillations présentant une amplitude quasi-constante. Leur origine pourrait être liée à la création de fissures dans le film de TiO₂ sous l'effet de contraintes mécaniques exercées par l'électrodépôt de cuivre en cours de développement. Un élargissement des pores, et la modification du transport de matière qui en résulterait sont à écarter car la redissolution des tensio-actifs dans la solution n'est pas envisageable. Après redissolution du cuivre, ces fissures sont susceptibles d'offrir une plus grande surface au procédé d'électrodépôt suivant réalisé par chronoampérométrie.

Ces études ont donc permis de démontrer que le procédé d'électrodépôt était applicable aux films de TiO₂ mésostructurés ou mésoporeux ciblés dans ce travail, et elles ont mis en évidence des différences de comportement électrochimique des espèces électroactives, liées principalement au transport de matière influencé par l'existence de mésopores (cas des films de TiO₂ recuits à 300 °C) ou de micelles de tensioactifs emprisonnées à l'intérieur de ces pores (cas des films de TiO₂ recuits à 200 °C).

5. Electrodpôt de PMOT sur un substrat Si/Au/TiO₂ mésostructuré

Le dpôt de cuivre par électrochimie dans des films de TiO₂ mésostructurés ou mésoporeux amorphes ayant été réalisé avec succès, il devient donc possible d'étudier l'électropolymérisation d'un dérivé de thiophène à l'intérieur de la mésostructure. Le premier dérivé choisi est le 3-méthoxythiophène pour sa possible affinité avec les oxopolymères de titane du fait de la présence d'un oxygène sur le substituant du monomère. L'électropolymérisation du MOT a été fait sur des substrats mésostructurés recuits à 200°C, l'électrode étant ici une couche d'or de 100 nm déposée sur un wafer de silicium. L'électropolymérisation est réalisée par voltampérométrie cyclique et la courbe I/E obtenue (Figure 19) montre clairement la croissance d'une couche de polymère sur le substrat sans effet de passivation de la surface. Cette couche est également visible à l'œil nu et se traduit par une coloration à la surface de l'électrode.

Une observation par SEM-FEG révèle un dpôt de polymère relativement homogène et fibreux sur la surface du film, à une échelle plus petite une couche craquelée visible sous le polymère

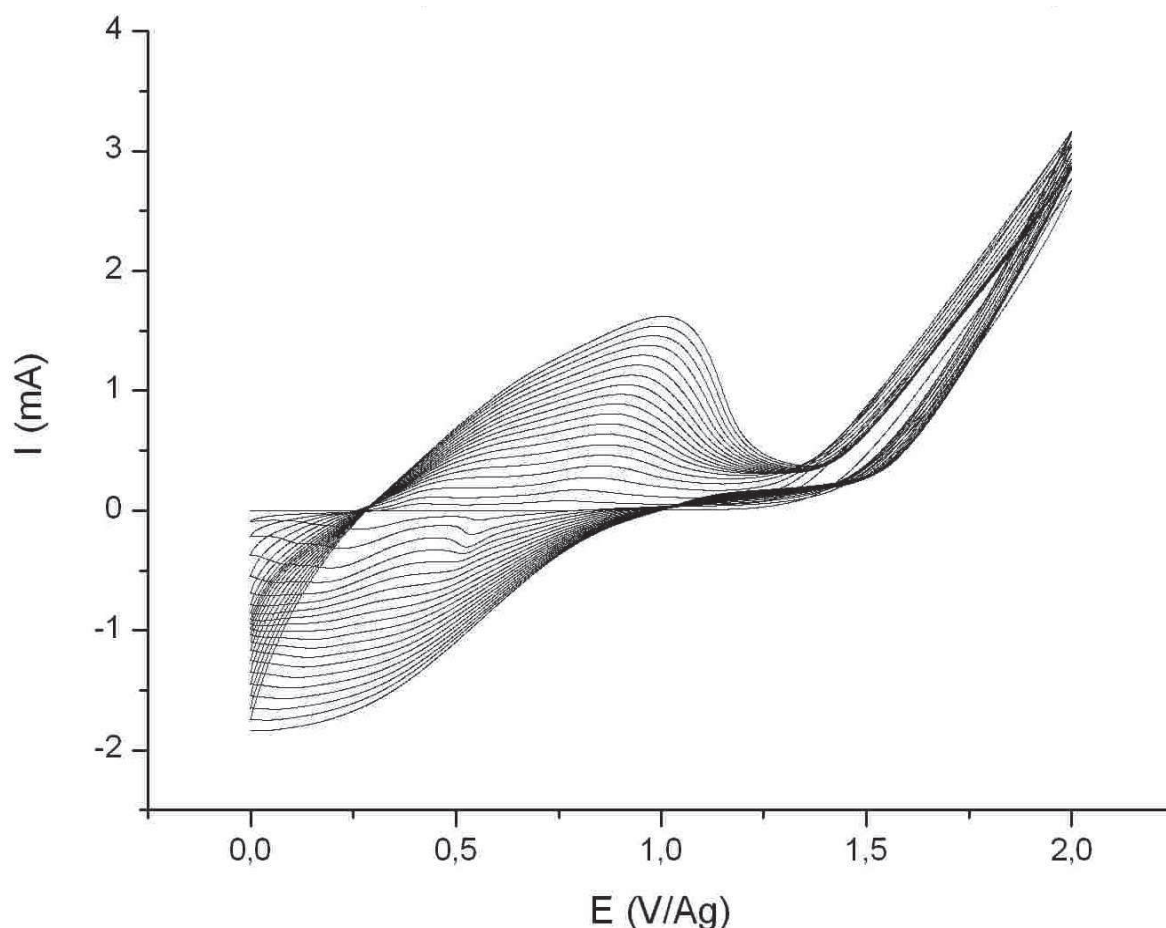


Figure 18 : Voltampérogramme de l'électropolymérisation du MOT Si/Au/TiO₂ mésostructuré. Solution électrolytique : ACN, TBAP (0,1 M), MOT (0,1 M). CE: Pt, ER: Ag. Dégazage à l'Ar pendant 10 minutes. 20 cycles. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

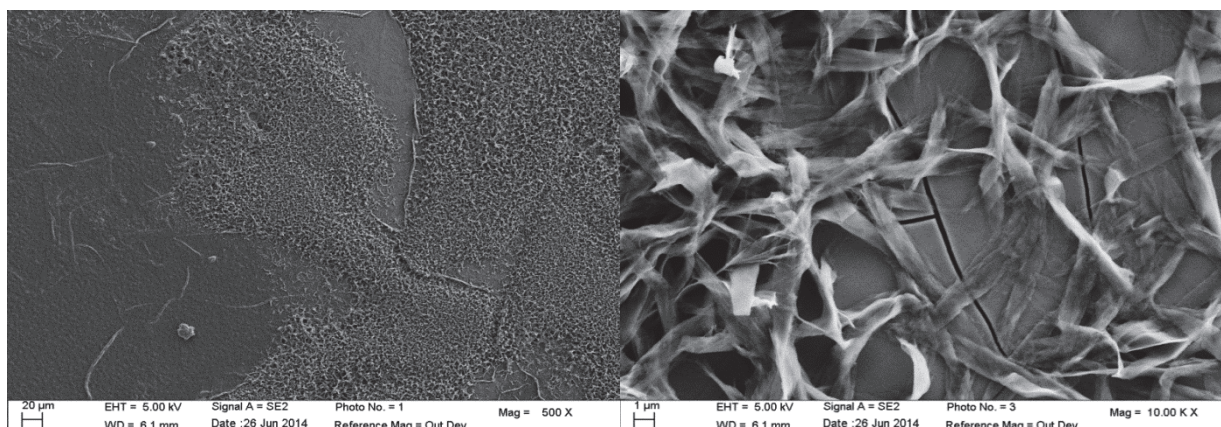


Figure 19 : Images SEM-FEG du substrat Si/Au/TiO₂ mésostructuré après électropolymérisation de MOT

conducteur (Figure 20). La réaction s'est bien produite mais la localisation de l'électropolymérisation peut faire débat. Le TiO₂ recouvrant le substrat n'étant pas conducteur, car non recuit au-dessus de 350°C, la réaction d'oxydation du monomère doit se faire au contact de l'or. Deux possibilités se posent alors : soit le polymère croît depuis le fond de la phase mobile ou des fissures, soit les oligomères se forment au contact de l'électrode d'or mais précipitent après diffusion à la surface du TiO₂ mésostructuré. La seconde possibilité peut être éliminée puisque l'on observe l'électroactivité du polymère sur la Figure 19, cette dernière traduisant en effet un contact électrique entre le polymère conducteur et le substrat d'or, qui ne peut se faire qu'à travers la porosité ou les fissures. Il est également possible d'observer que le polymère ne semble pas croître depuis les fissures car ces dernières restent bien visibles et ouvertes, ce qui suggérerait qu'il traverse la mésostructure avant de déborder en surface.

Ainsi l'électrodépôt du PMOT se fait à travers un film mésostructuré de TiO₂ déposé sur un substrat d'or, avec plusieurs indices indiquant un remplissage de la phase mobile de la mésostructure. Cependant, puisque la présence de fissures reste suffisante pour maintenir un doute quant au remplissage, il est donc nécessaire de choisir un substrat n'en présentant aucune.

6. Electrodpôt de PEDOT sur un substrat Si/Au/TiO₂ mésostructuré ou mésoporeux

Le principal défaut du MOT est de former des oligomères très solubles dans l'acétonitrile et donc susceptibles de se redissoudre partiellement après la fin du dépôt et donc de laisser planer un doute au sujet du remplissage intégral de la phase mobile. L'EDOT, un monomère structurellement proche du MOT mais qui forme plus facilement des oligomères peu solubles, a donc été choisi pour remplacer le MOT dans une étude de l'électropolymérisation sur différents substrats de TiO₂.

Les électropolymérisations ont été réalisées dans un premier temps sur des substrats d'or avec trois types différents de films déposés en surface : du TiO_2 mésostructuré et du TiO_2 mésoporeux, amorphe ou cristallisé.

Dans tous les cas, les voltampérogrammes indiquent bien la présence d'un dépôt de polymère sans que des phénomènes de passivation de la couche active ne soient observés. Ceci est visible même dans le cas de films non cristallisés et donc non conducteurs. La présence d'un dépôt de PEDOT plaide en faveur d'une croissance depuis le fond de la phase mobile (micelles de tensioactifs ou porosité libérée). En effet, un dépôt en surface devrait empêcher l'accès du monomère à l'électrode et donc entraîner l'absence d'une connection électrique créée par le remplissage de la phase mobile entre la couche superficielle de PEDOT et l'électrode d'or, avec pour conséquence que la réaction devrait s'arrêter par une passivation de l'électrode.

7. Electrodeposition de P3HT sur un substrat Si/Au/ TiO_2 mésostructuré

Comme il a été mentionné précédemment, le P3HT possède en théorie des propriétés parmi les meilleures dans le domaine du photovoltaïque organique⁶. Il s'agit également d'un monomère facilement électropolymérisable formant des oligomères peu solubles dans l'acétonitrile contrairement au MOT. Ces propriétés en font un monomère particulièrement intéressant dans le cadre de ce travail.

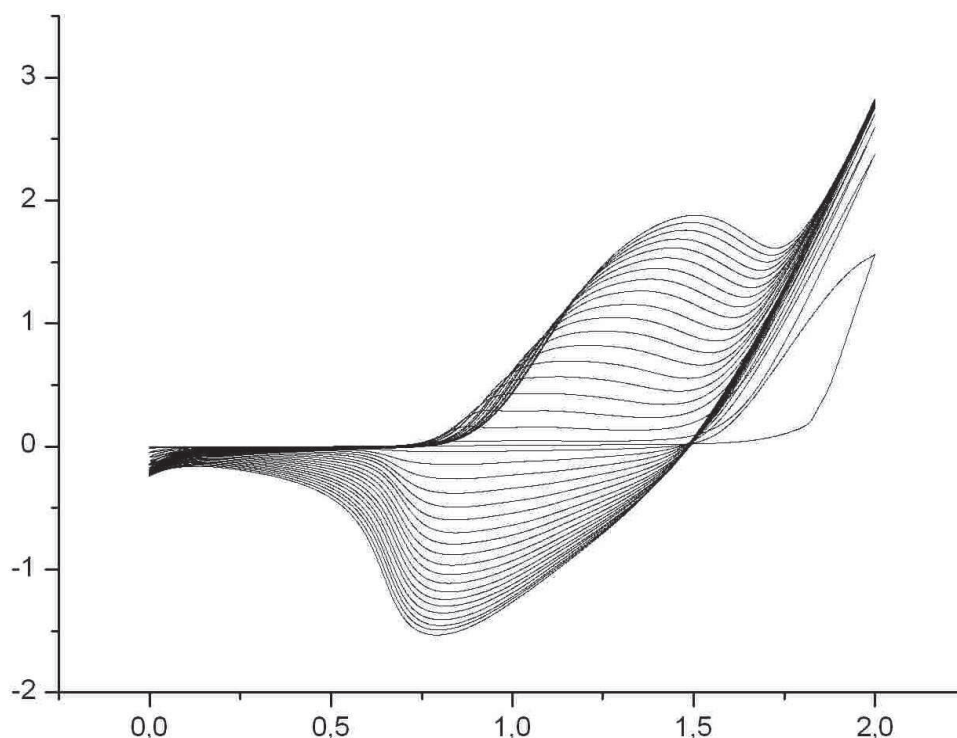


Figure 20 : Voltampérogramme de la croissance de P3HT sur un substrat Si/Au/ TiO_2 mésostructuré

Néanmoins, le 3HT pose problème par sa taille et son manque d'affinité aussi bien avec le TiO_2 qu'avec les tensioactifs utilisés (F127 et P123), ce qui peut entraîner des difficultés de diffusion du monomère jusqu'à l'électrode, ce comportement ayant déjà été observé dans les chapitres I et II. Une électrosynthèse de P3HT sur des films de TiO_2 mésostructuré a été néanmoins réalisée par voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme obtenu montre bien une croissance continue du polymère conducteur (Figure 21). Cependant, une observation du film à l'œil nu révèle que la croissance n'a eu lieu qu'en quelques points localisés du substrat. Une observation par SEM-FEG (Figure 22) montre la présence de massifs de polymère dont la croissance provoqué la fissuration du film de TiO_2 , le polymère croissant ainsi principalement sur les bords du substrat ainsi qu'en quelques points sur le film. Il apparait ainsi que le P3HT est formé plus efficacement dans les défauts de la couche mésostructurée et que le monomère ne diffuse pas rapidement à travers les micelles de tensioactif jusqu'au substrat conducteur. Ainsi, malgré des propriétés d'absorption intéressantes, le 3HT n'est pas utilisable en tant que monomère pour une synthèse *in-situ* de polymère conducteur dans un film mésostructuré. Les tentatives d'électropolymérisation sur des substrats poreux n'ont pas permis d'obtenir des dépôts

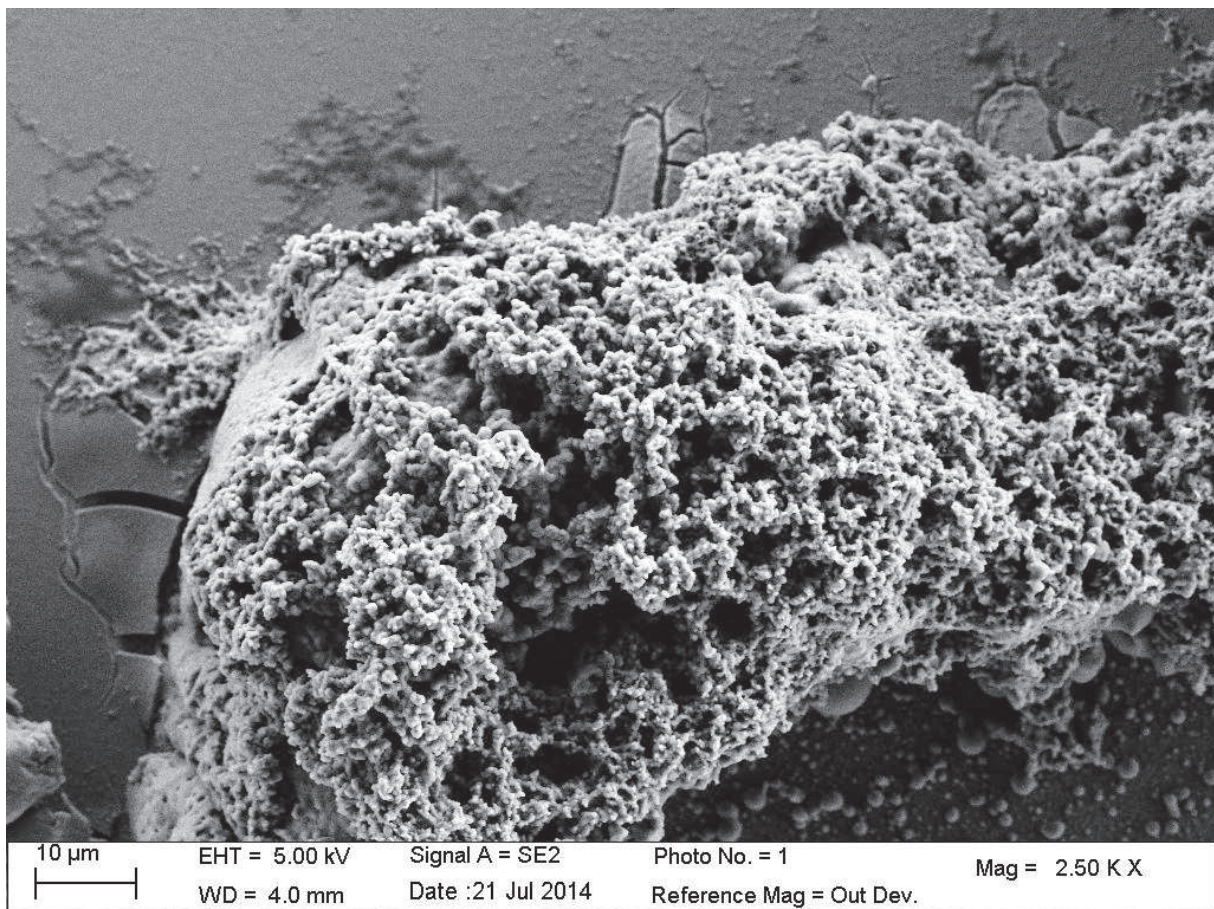


Figure 21 : Image SEM-FEG de la croissance de P3HT sur Si/Au/ TiO_2 mésostructuré.

de polymère à l'exception de quelques points du film comme dans le cas du substrat mésostructuré.

8. Electrodpôt de polythiophènes substitués sur un substrat verre/ITO/TiO₂ mésostructuré ou mésoporeux : effet des UV

Les premières études rapportées ci-dessus concernant l'électropolymérisation de thiophènes substitués ont été menées sur des substrats d'or déposés sur silicium et recouverts de films de TiO₂ mésostructuré (recuits à 200°C). Cependant, la préparation d'une cellule photovoltaïque nécessite un substrat transparent ainsi qu'une couche de TiO₂ mésoporeuse cristallisée. Ces expériences doivent donc également être menées sur des substrats verre/ITO portant des couches minces de TiO₂ recuites à 450 °C.

Le remplacement du substrat d'or par de l'ITO a un effet très net : l'électrodépôt se développe de façon très peu efficace et peu visible dans nos conditions expérimentales et ce même après plusieurs cycles de voltampérométrie. Le substrat possède donc une influence importante et l'ITO, même après traitement à l'acide, semble ralentir l'électropolymérisation. Ce comportement est partiellement prévisible, l'ITO étant un substrat sur lequel la polymérisation est difficile, néanmoins l'électropolymérisation de monomères seuls sur ITO nu a été montrée précédemment. Il y semble y avoir un effet conjugué du TiO₂ et de l'ITO rendant l'électropolymérisation difficile. Une solution simple doit donc être trouvée afin de pouvoir préparer des cellules photovoltaïques hybrides fonctionnelles, l'électropolymérisation étant un phénomène dépendant de très nombreux paramètres.

Une étude de l'électrosynthèse de polypyrrole dans des réseaux de nanotubes de TiO₂ a déjà souligné l'influence d'un éclairage UV sur la réaction d'électropolymérisation¹³. Des essais ont donc été menés sur l'influence de l'éclairage par UV pendant l'électropolymérisation du 3HT puis de l'EDOT, les UV ayant pour effet d'augmenter la conductivité du TiO₂ dans le domaine de potentiel où se produit l'oxydation du monomère, et ainsi de faciliter la synthèse.

Dans le cas du 3HT, les résultats sont comparables à ceux obtenus sur des substrats d'or : le monomère ne semble pas diffuser dans la porosité et le dépôt de polymère ne se fait que ponctuellement.

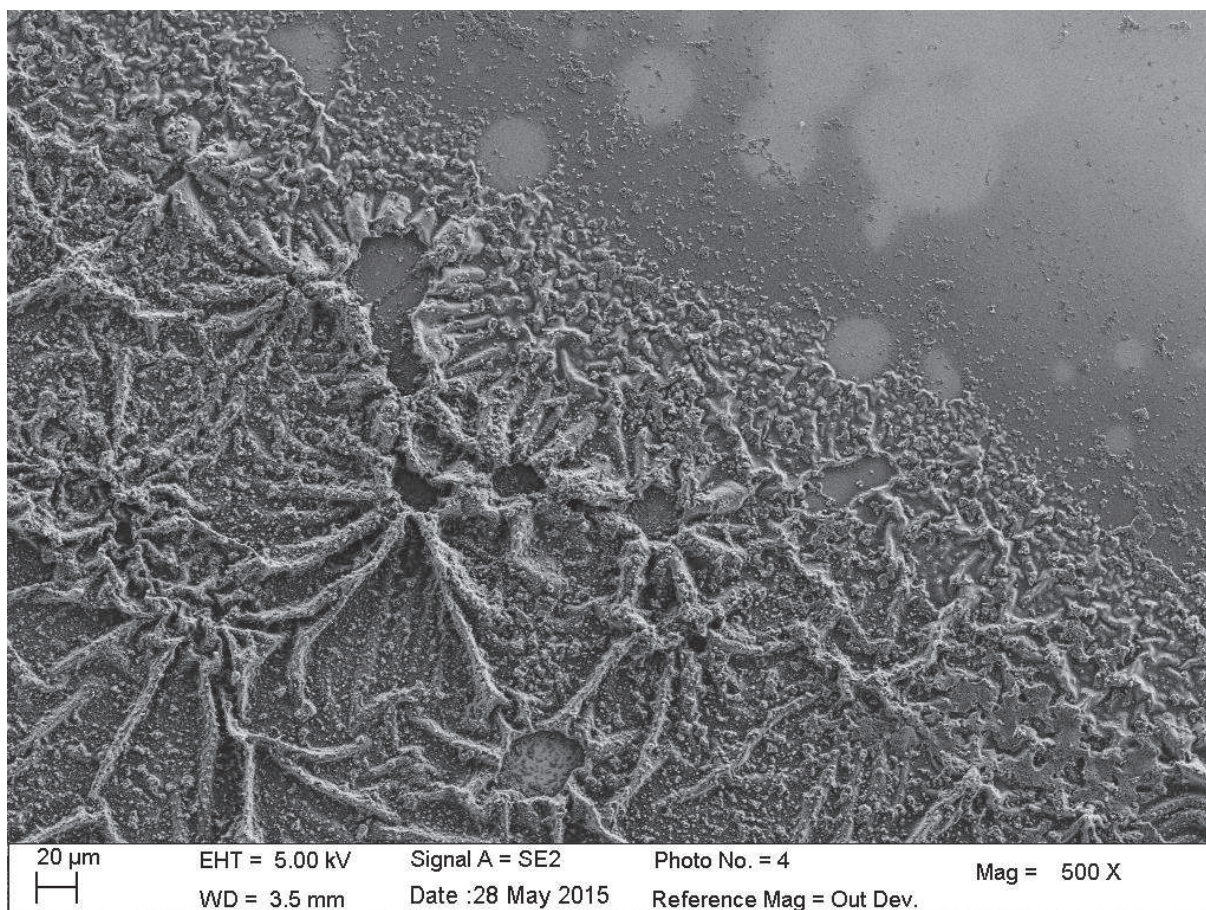


Figure 23 : Image SEM-FEG du bord d'un dépôt de PEDOT sur un substrat verre/ITO/TiO₂ dense.

Pour l'EDOT, en revanche, un film homogène est obtenu même si le nombre de cycles nécessaires afin d'obtenir un dépôt épais sur le substrat est plus élevé que sur or en absence de rayonnement UV. Une observation par SEM-FEG confirme l'homogénéité du dépôt (Figure 23). Le principal problème posé par cette méthode est le remplissage de la phase mobile. En effet, si dans le cas de substrats d'or, il ne laissait que peu de doute, ici la conductivité augmentée du TiO₂ laisse planer un doute.

Afin de tenter de départager les deux options, une électropolymérisation a été réalisée sur

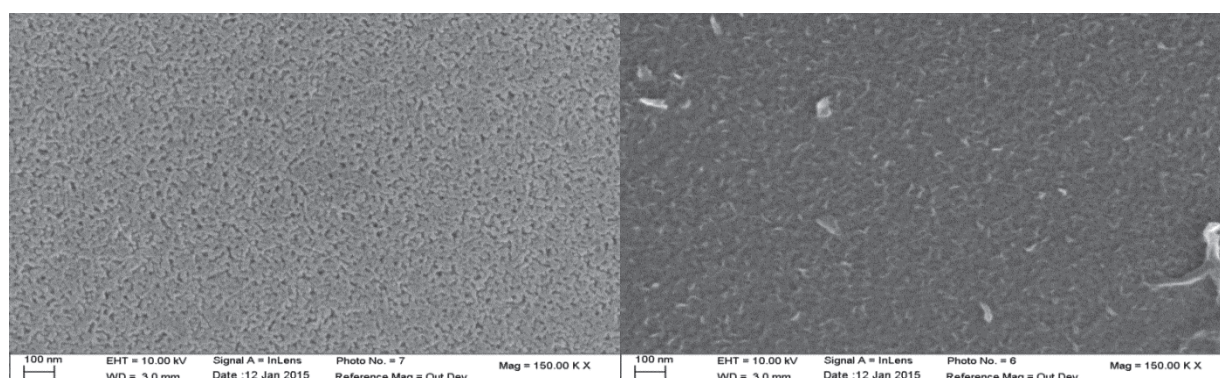


Figure 22 : Images SEM-FEG d'une électrode verre/ITO/film de TiO₂ mésoporeux anatase (recuit à 450 °C) avant (gauche) et après (droite) électropolymérisation de l'EDOT.

des substrats d'ITO portant des couches denses de TiO_2 d'environ 80 nm d'épaisseur. Un film visible à l'œil nu se forme en surface du TiO_2 et ce de manière homogène. Une observation par SEM-FEG (Figure 24) révèle une couche épaisse de PEDOT qui semble avoir des problèmes d'adhésion au substrat qui se caractérisent par des structures ressemblant à des plis dans la couche de polymère.

L'intérêt de réaliser des dépôts des polymères sur des couches denses sera de pouvoir trancher quant à un remplissage de la phase mobile : en effet une comparaison des rendements de cellules réalisées avec ces deux types d'échantillons devrait donner une indication quant à l'aire de l'interface oxyde/polymère. Cela met aussi en évidence la nécessité de pouvoir mieux caractériser le remplissage de matériaux mésostructurés et/ou de l'aire de l'interface par des méthodes plus directes et non-destructives.

V. Conclusion

Ainsi, les études préliminaires de processus électrochimiques élémentaires (électroactivité de couples redox modèles, électrodépôt de cuivre) et de l'électropolymérisation de thiophènes substitués à l'intérieur de couches minces mésostructurées ou mésoporeuses ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes.

Tout d'abord, la diffusion d'espèces électroactives de taille égale ou inférieure à celle du ferrocène et des réactions d'oxydoréduction sont possibles à l'intérieur d'une mésostructure ou d'une mésoporosité, la présence d'une phase mobile de tensioactif n'entraînant pas un comportement très différent de celui d'une porosité vide de matière organique autre que l'électrolyte. Toutefois, des différences de vitesse de diffusion ont été mises en évidence, selon les espèces, en fonction de leur état d'oxydation, et ce en particulier pour le ferrocène.

L'applicabilité du procédé d'électrodépôt à l'intérieur de la mésoporosité a également été mise en évidence tant pour le cuivre ainsi que pour le PMOT et le PEDOT. Cependant, dans le cas des polymères conducteurs, le substrat possède une influence importante : sur un substrat verre/ITO/ TiO_2 mésoporeux cristallisé (recuit à 450 °C), une photo-assistance par UV est nécessaire pour observer de façon indiscutable le phénomène d'électropolymérisation.

Il est donc possible de préparer des jonctions p-n hybrides 3D oxyde/polymère en utilisant l'électropolymérisation. Cependant, leurs performances photovoltaïques dépendront de la localisation exacte où s'initie l'électropolymérisation sur des substrats d'oxydes transparents conducteurs (cas de l'ITO). Seule, une initiation de l'électropolymérisation au niveau de l'interface ITO/ TiO_2 permettra, sous condition d'optimisation des paramètres de photo-électrodépôt, de réaliser un remplissage intégral de la mésoporosité et ainsi de conférer à l'interface polymère/ TiO_2 une aire

très importante. Néanmoins, ces doutes devraient être levés par une étude des propriétés de ces jonctions lors de la conversion de la lumière en courant électrique qui sera abordée dans le chapitre IV.

VI. Bibliographie

- (1) Shirakawa, H.; Louis, J.; Macdiarmid, A. G. *J. C. S. Chem. Comm* **1977**, 578–580.
- (2) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, a. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098–1101.
- (3) Letheby, H. *J. Chem. Soc.* **1862**, 15, 161.
- (4) Diaz, F.; Keiji Kanazawa, K. *J. C. S. Chem. Comm* **1979**, 635.
- (5) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, 135, 173–178.
- (6) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, 45, 607–632.
- (7) Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*; 2007.
- (8) Sadki, S.; Brodie, N.; Sabouraud, G. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 283–293.
- (9) Diaz, a. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. a.; Lee, W.-Y. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, 129, 115–132.
- (10) Heinze, J.; John, H.; Dietrich, M.; Tschuncky, P. *Synth. Met.* **2001**, 119, 49–52.
- (11) Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Saveant, J. *Society* **1991**, 6, 10158–10164.
- (12) Heinze, J.; Frontana-uribe, B. a; Ludwigs, S. **2010**, 4724–4771.
- (13) Ngaboyamahina, E.; Cachet, H.; Pailleret, a.; Sutter, E. M. M. *Electrochim. Acta* **2014**, 129, 211–221.
- (14) Del Valle, M. A.; Gacitúa, M.; Díaz, F. R.; Armijo, F.; Río, R. Del. *Electrochem. commun.* **2009**, 11, 2117–2120.
- (15) Johansson, E. M. J.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Vlachopoulos, N.; Snedden, A.; Kloo, L.; Jarboui, A.; Chams, A.; Perruchot, C.; Jouini, M. *J. Phys. Chem. Lett* **2013**.
- (16) Alves, M. R. a.; Calado, H. D. R.; Donnici, C. L.; Matencio, T. *Synth. Met.* **2010**, 160, 22–27.
- (17) Fall, M.; J.-J., A.; M.M., D.; Jouini, M.; Aeiyaich, S.; Lacroix, J. C.; Lacaze, P. C. *J. Chim. Phys.* **1998**, 95, 1559–1562.
- (18) Albery, W. J.; Li, F.; Mount, A. R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 310, 239–253.

- (19) Li, F.; Albery, W. J. *Langmuir* **1992**, *13*, 1645–1653.
- (20) Pohjakallio, M.; Sundholm, G.; Talonen, P. J. *Electroanal. Chem.* **1996**, *406*, 165–174.
- (21) Higgins, D. a; Collinson, M. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 9023–9031.
- (22) Lebold, T.; Mühlstein, L. a; Blechinger, J.; Riederer, M.; Amenitsch, H.; Köhn, R.; Peneva, K.; Müllen, K.; Michaelis, J.; Bräuchle, C.; Bein, T. *Chemistry* **2009**, *15*, 1661–1672.

Chapitre 4 Etude des propriétés photovoltaïques des matériaux hybrides

Table des matières

I.	Introduction.....	119
II.	Présentation des techniques et bibliographie.....	120
1.	Les semi-conducteurs.....	120
a.	Définition et principe du dopage.....	120
b.	La jonction p-n et la cellule photovoltaïque.....	122
c.	Une variante de la jonction p-n : la cellule à colorant.....	123
2.	Comportement d'une cellule et caractérisations réalisées.....	123
a.	Courbes I/E.....	123
b.	Exploitation de la courbe I/E et facteur de forme.....	125
c.	Différents concepts de rendement.....	126
3.	Origine des pertes dans une cellule photovoltaïque :.....	128
a.	Les différents mécanismes de recombinaison.....	128
b.	Montage équivalent et pertes causées par l'architecture de la cellule.....	129
III.	Fabrication de cellules.....	130
4.	Utilisation de deux couches denses.....	130
5.	Choix de l'électrode de collecte.....	131
6.	Design de la cellule.....	131
7.	Caractéristiques des cellules produites.....	132
IV.	Résultats et discussion.....	135
1.	Courbes I/E et facteur de forme.....	135
2.	Etude des cellules par une mesure de I_{cc}	138
3.	Tracé des courbes de rendement quantique des cellules.....	140
4.	Influence de la cristallisation à basse température.....	145
V.	Conclusion.....	146
VI.	Bibliographie.....	147

I. Introduction

Les chapitres précédents ont traité de la synthèse et de la caractérisation structurale de matériaux hybrides TiO₂/polythiophène. Cependant l'application de ces matériaux n'a pas encore été abordée, l'objectif de cette thèse étant d'étudier leurs propriétés dans le domaine du photovoltaïque. Cette application nécessite une mise en forme particulière des matériaux : ils doivent être déposés sur des substrats transparents et introduits entre des électrodes permettant la collecte des charges photoinduites. De plus, leurs propriétés de conversion de la lumière en électricité devront être étudiées et quantifiées afin de pouvoir réaliser une comparaison des différents matériaux entre eux, mais aussi par rapport aux solutions proposées dans la littérature.

Cette discussion sur la fabrication de cellules et leur caractérisation sera précédée d'un rappel du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Ensuite les mécanismes responsables des pertes de rendement ainsi que les caractérisations menées sur des cellules photovoltaïques seront abordées d'un point de vue théorique.

Une fois les bases théoriques rappelées, une discussion pourra être menée quant à l'efficacité de l'approche proposée aussi bien d'un point de vue général que d'un point de vue de comparaison des différentes approches de synthèses entre elles.

L'analyse des propriétés de conversion des différents matériaux est intéressante pour deux raisons différentes. L'intérêt le plus évident est l'obtention d'une performance du matériau qui peut être comparée aux performances des autres cellules, une comparaison des matériaux entre eux donnant de bonnes informations sur les aspects critiques de la synthèse et éventuellement de la fabrication de la cellule. Cependant, la performance d'une cellule photovoltaïque peut être également vue comme une caractérisation structurale supplémentaire : en effet, une comparaison de plusieurs cellules entre elles peut permettre de quantifier des phénomènes qui ont été mentionnés dans les chapitres précédents. Un rendement donne par exemple une information indirecte sur la quantité et la continuité de l'interface hybride dans deux matériaux composés des mêmes constituants, ou encore une idée de l'impact d'une cristallisation à basse température des oxopolymères de titane sur leur conductivité électrique.

Cette partie sera donc l'occasion d'une discussion sur les différentes approches suivies durant cette thèse et permettra ainsi une comparaison de ces approches entre elles, aussi bien du point de vue de la synthèse la plus pertinente que de celui des paramètres critiques pour chacune.

II. Présentation des techniques et bibliographie

L'effet photoélectrique a déjà été mentionné plusieurs fois dans ce manuscrit mais son mécanisme exact dans le cas d'une cellule photovoltaïque n'a pas été expliqué. Un bref rappel théorique sera donc réalisé avant les explications concernant le montage et la caractérisation de cellules photovoltaïques réalisées à partir de TiO_2 et de polythiophènes.

1. Les semi-conducteurs

a. Définition et principe du dopage

Les semi-conducteurs sont des matériaux aux propriétés intermédiaires aux métaux et aux isolants, les matériaux semi-conducteurs inorganiques sont des éléments du groupe IV du tableau périodique¹ (silicium, germanium) ou des mélanges d'un élément du groupe III et d'un élément du groupe V (arséniure de galium). Les mécanismes de conduction d'un semi-conducteur sont décrits par la théorie des bandes d'énergie, cette dernière stipule la présence de « bandes » qui représentent des intervalles dans les énergies auxquelles les électrons peuvent se retrouver dans les atomes du solide. Ces intervalles sont eux-mêmes séparés par des états d'énergies interdits appelés « bandes interdites » (band-gap). Dans la théorie des bandes, seul deux de ces bandes d'énergies sont étudiées : la dernière bande totalement remplie appelée bande de valence, et la première partiellement vide appelée bande de conduction. La bande de conduction est responsable de la conductivité électrique du matériau (Figure 11). Dans le cas d'un métal, elle est partiellement remplie et se superpose en partie à la bande de valence, conférant ainsi aux métaux une excellente conductivité. Dans le cas d'un isolant, elle est au contraire vide et séparée de la bande de valence par

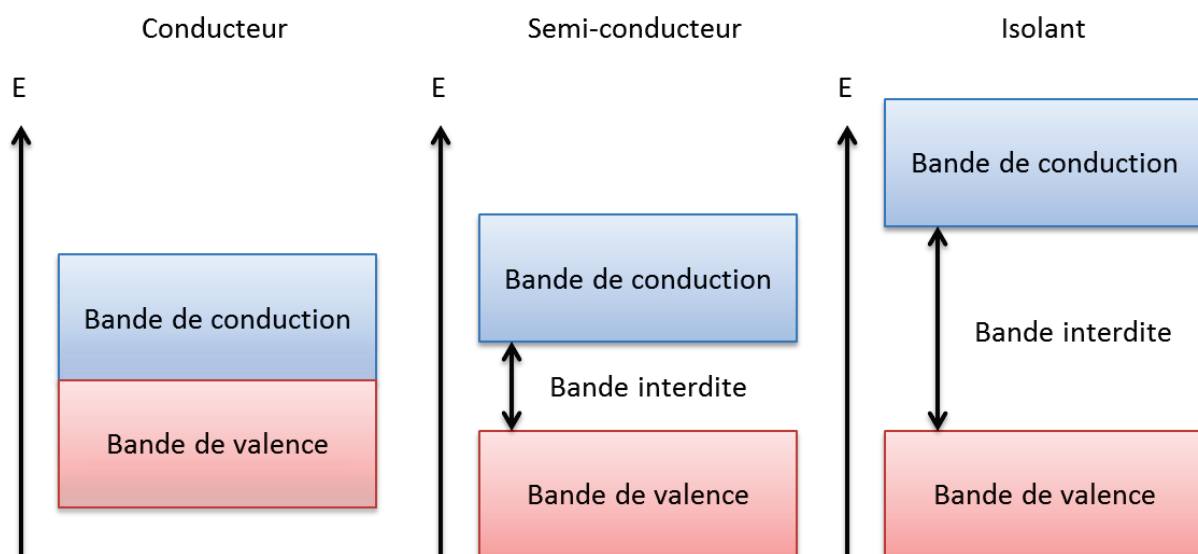


Figure 1 : Différences entre un conducteur, un semi-conducteur et un isolant

une large bande interdite (>5 eV), empêchant ainsi les transferts électroniques entre les deux.

Le semi-conducteur se situe quant à lui dans un cas intermédiaire : la bande de conduction est vide mais

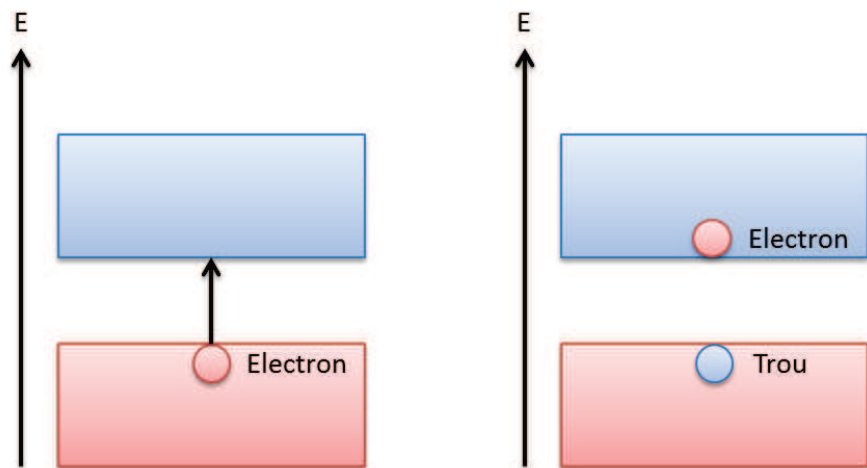


Figure 2 : Principe de la formation des paires électron-trou

elle est séparée de la bande de valence par une bande interdite étroite (par exemple 1,1 eV pour le silicium) permettant le passage des électrons avec une faible probabilité et conférant au semi-conducteur une conductivité électrique très faible. Au-dessus de la température de 0 K, une partie des électrons de la bande de valence passe dans la bande de conduction créant des lacunes électroniques appelées trous dans la bande de valence (Figure 2). La quantité d'électrons présents dans la bande de conduction à une température donnée est appelée quantité de porteurs de charges intrinsèque, et elle augmente en fonction de la température, ce qui explique l'augmentation de la conductivité d'un semi-conducteur quand ce dernier est chauffé, à l'inverse de celle d'un métal qui diminue avec la température. Un autre phénomène augmentant la conductivité d'un semi-conducteur est l'exposition à la lumière : des électrons du matériau peuvent absorber l'énergie d'un photon et passer de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui a pour effet d'augmenter ainsi la

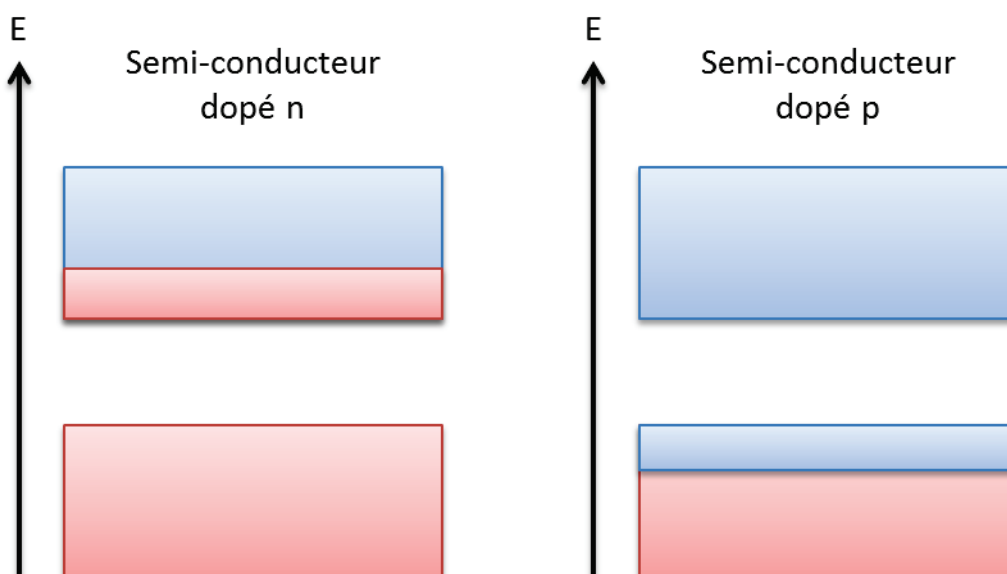


Figure 3 : Principe du dopage d'un semi-conducteur

conductivité électrique du matériau, il s'agit de l'effet photoélectrique. Les électrons présents dans la bande de conduction peuvent bien entendu se recombiner avec ceux de la bande de valence en émettant un photon, l'équilibre entre le nombre de séparations et de recombinaisons détermine la quantité de porteurs de charges intrinsèques.

Un semi-conducteur pur est dit intrinsèque, ce qui signifie que la quantité de porteurs de charges présents dans la bande de conduction est uniquement composée d'électrons ayant laissés des trous dans la bande de valence. Cependant, ceci n'est le cas que pour des semi-conducteurs absolument purs, la pureté des matériaux ayant d'ailleurs longtemps été une limite dans la compréhension et la production de semi-conducteurs. La découverte qui a permis la compréhension et les applications actuelles des semi-conducteurs est la découverte du dopage^{2,3}.

Le dopage d'un semi-conducteur est l'addition au matériau initial (par exemple du silicium) d'un matériau donneur ou accepteur d'électrons, c'est-à-dire possédant un doublet non liant (comme le phosphore) ou une lacune électronique (comme le bore). En fonction du matériau ajouté on parlera de dopage n (dans le cas d'un donneur d'électrons) ou de dopage p (dans le cas d'un accepteur). Un dopage n se traduit par une injection d'électrons dans la bande de valence sans addition de trous dans la bande de conduction, le dopage p ayant l'effet inverse (Figure 3). Les quantités des deux porteurs de charges ne sont donc plus équivalentes, on parle alors d'un porteur majoritaire et d'un porteur minoritaire. Dans le cas d'un semi-conducteur dopé, un équilibre est également atteint entre les excitations et recombinaisons, cet équilibre peut être déterminé par la loi d'action de masse (équation 1), n_i étant la concentration de porteurs intrinsèque et n_0 et p_0 les concentrations de porteurs à l'équilibre.

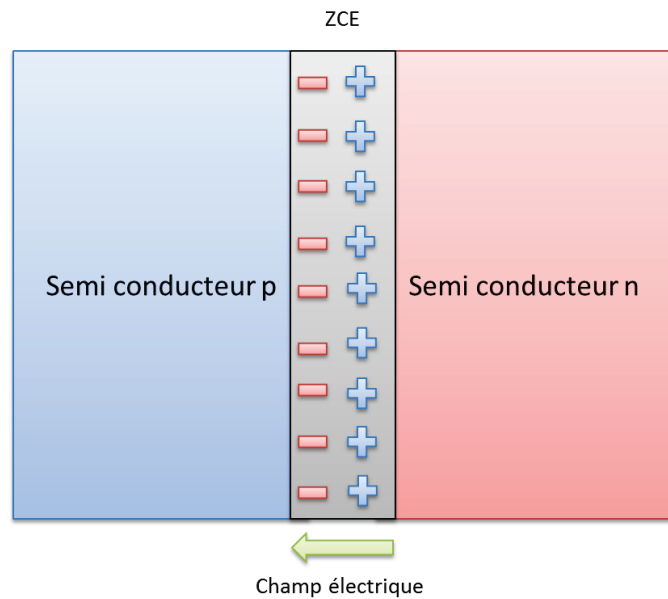
$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (1)$$

b. La jonction p-n et la cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque, tout comme la diode est basée sur la jonction p-n. Une jonction p-n est, comme son nom l'indique, une mise en contact de deux semi-conducteurs portant des dopages différents. A l'interface entre les deux matériaux, va se produire une recombinaison des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence, cependant cette recombinaison va ioniser des atomes du réseau cristallin de part et d'autre de la jonction qui ne sont pas mobiles. Cette immobilité va provoquer l'apparition d'une zone à l'interface contenant un champ électrique important appelé zone de charge d'espace (ZCE) (Figure 4).

La présence de cette ZCE est responsable de l'effet photovoltaïque : en effet si une paire électron-trou est créée par absorption d'un photon dans cette zone, le fort champ électrique présent

va séparer les deux charges et ainsi éviter une recombinaison. Si les semi-conducteurs sont connectés par un circuit électrique, la recombinaison des charges se fera donc par l'intermédiaire de celui-ci, provoquant l'apparition d'un courant électrique. Ce principe de fonctionnement est commun à la très grande majorité des cellules existantes et sera également utilisé dans nos cellules hybrides.



c. Une variante de la jonction p-n : la cellule à colorant

Figure 4 : Schéma d'une jonction p-n

Même si la très grande majorité des cellules photovoltaïques exploitent le principe de la jonction p-n, il existe une technologie qui en diffère légèrement : il s'agit des cellules solaires à colorant (dye sensitized solar cells, DSSC) qui sont également qualifiées de bio-inspirées⁴. Le principe de ces dernières diffère légèrement, les photons incidents venant exciter une molécule de colorant adsorbée sur une électrode (en général en TiO_2) faisant passer un électron de la HOMO (highest occupied molecular orbital) à la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) du colorant. Cet électron sera transféré ensuite de la LUMO du colorant à celle de l'électrode et sera collecté, le colorant sera ensuite ramené à son état réduit par la présence d'un couple redox dans un électrolyte liquide. Enfin, ce dernier sera régénéré à la contre électrode et le cycle se retrouvera à nouveau en son état initial.

Ce principe de fonctionnement est mentionné parce qu'il diffère totalement du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque dite « classique » et n'est donc pas sujet aux mêmes phénomènes de pertes de rendement par recombinaison des porteurs de charges.

2. Comportement d'une cellule et caractérisations réalisées

Une cellule photovoltaïque possède un comportement qui lui est propre et un certain nombre de caractérisations et de concepts théoriques ont été mis en place pour les décrire. Cette partie explicitera ces derniers et parlera de leur mise en œuvre.

a. Courbes I/E

La première caractérisation qui peut être faite sur une jonction p-n est l'observation de son comportement de diode par l'intermédiaire d'une courbe intensité/potentiel. En effet, appliquer un balayage linéaire de potentiel à une jonction p-n provoquera un déplacement des porteurs de

charges selon le champ électrique à l'intérieur du matériau. Si le champ électrique dirige les porteurs majoritaires vers la ZCE, ils s'y recombinaient : cette recombinaison massive se traduira par le passage d'un courant, une diode polarisée dans ce sens est dite passante. Cependant dans le cas d'une polarisation inverse, les porteurs de charge seront éloignés de la zone de charge d'espace et devraient

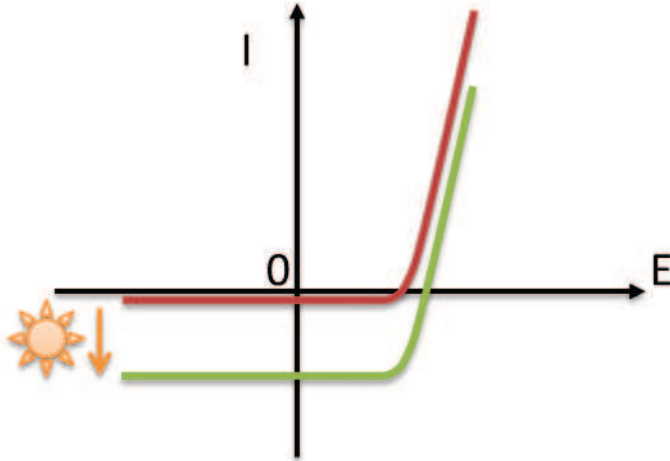


Figure 5 : Schéma des courbes $I(E)$ d'une cellule photovoltaïque avec et sans éclairage

empêcher tout passage du courant. Néanmoins, un léger courant résiduel est toujours observé, il s'agit de la recombinaison des porteurs minoritaires au niveau de la ZCE, mais ces derniers étant moins nombreux de plusieurs ordres de grandeurs, le courant résultant est très faible.

Un balayage en potentiel appliqué à une jonction p-n donne une allure caractéristique à la courbe obtenue : un très faible courant passe jusqu'à une tension seuil au-delà de laquelle l'intensité augmente très brutalement. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque, la courbe obtenue possède la même allure quand la jonction p-n n'est pas éclairée. Par contre, une fois exposé à la lumière, dans le régime bloquant de la diode, des paires d'excitons sont formées dans la ZCE et séparées, ceci provoque l'apparition d'un courant électrique bien plus intense que le courant dû aux porteurs minoritaires. Sur la courbe I/E , ce phénomène se traduit par un décalage vertical de la courbe vers les intensités négatives qui correspond au courant généré par la cellule. Sur un schéma électrique équivalent, ce décalage est représenté par l'addition d'un générateur d'intensité en parallèle avec la diode étudiée.

Le tracé d'une courbe I/E dans l'obscurité puis sous éclairage est donc la première étape dans la caractérisation d'une cellule photovoltaïque. En effet, elle permet de mettre en évidence deux phénomènes, à savoir le comportement de jonction p-n et la présence d'un photocourant.

Le photocourant peut être également étudié par une méthode alternative : la cellule est placée à un potentiel imposé entre ses bornes de 0 V (soit en circuit fermé), puis elle est alternativement éclairée et placée dans l'obscurité pendant que l'intensité la traversant est mesurée. Ceci se traduit par l'apparition de créneaux dans une courbe représentant l'intensité traversant la cellule en fonction du temps. Elle permet également d'étudier la réponse temporelle de la cellule qui

peut posséder un léger régime transitoire ou subir un échauffement. Ce test est en général simple à réaliser et relativement visuel, il donne néanmoins moins d'information qu'une courbe I/E.

b. Exploitation de la courbe I/E et facteur de forme

La courbe intensité/potentiel d'une cellule photovoltaïque apporte plusieurs informations sur les propriétés de celle-ci. Les deux premières sont les valeurs de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et l'intensité de circuit fermé (I_{cc}) qui correspondent respectivement aux intersections de la courbe I/E avec l'axe I (intensité) = 0 et U (potentiel) = 0. Ces

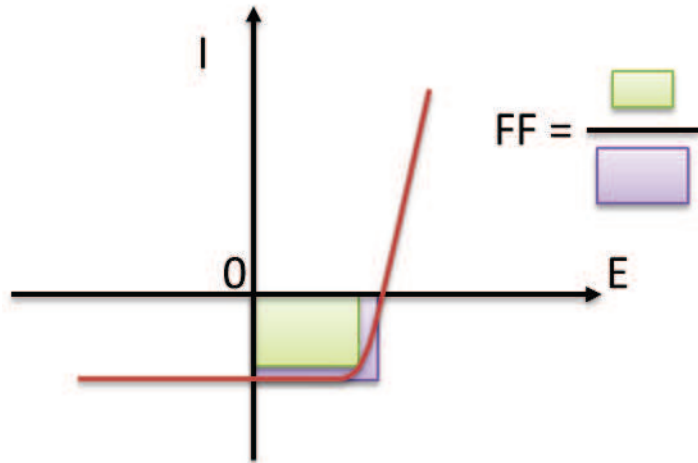


Figure 6 : Schéma du calcul du facteur de forme

deux valeurs sont intimement liées au calcul du rendement qui sera abordé dans la partie suivante, leur détermination exacte se fait donc pour un spectre lumineux précis et une intensité contrôlée notée AM 1.5 (Air Mass coefficient) dont le principe exact sera également expliqué plus tard. La réalisation d'une courbe I/E sous un éclairage autre que AM 1.5 permettra uniquement de confirmer la présence d'un comportement de diode et d'un photocourant, mais il ne donnera pas de valeurs exploitables de I_{cc} et V_{oc} .

En plus de la valeur du rendement, la courbe I/E permet de calculer une grandeur appelée le facteur de forme (FF), il est calculé en deux temps. La première étape consiste à déterminer la puissance fournie par la cellule en utilisant la formule $P=U.I$; le maximum de la courbe obtenue correspond à la puissance maximale débitée (P_m). Le facteur de forme est calculé en divisant cette puissance par le produit de I_{cc} et de V_{oc} (équation 2).

$$FF = \frac{P_m}{I_{cc} \times V_{oc}} \quad (2)$$

Le facteur de forme correspond en quelque sorte à la « rectangularité » de la courbe I/E, le principal avantage de cette valeur est qu'elle permet de comparer des cellules utilisant des technologies très différentes et pas forcément optimisées. En effet, le facteur de forme est moins sensible que le rendement à des paramètres comme l'absence d'une couche antireflet ou une cellule trop fine.

c. Différents concepts de rendement

Une des grandeurs caractéristiques couramment données pour évaluer une cellule photovoltaïque est le rendement de cette dernière, η (équation 3). Un rendement est une caractéristique intéressante, étant donné qu'il permet facilement de comparer des cellules entre elles. Cependant la définition et la mesure du rendement est une tâche plus délicate qu'il n'y paraît : le rendement est par définition l'énergie produite par la cellule par rapport à l'énergie incidente (P_{inc}). Or cette grandeur dépend fortement des conditions dans lesquelles elle est mesurée, non seulement par rapport à l'intensité lumineuse, mais aussi par rapport à la température et à la composition spectrale de la lumière incidente.

Ces contraintes ont donc donné lieu au standard AM 1.5 qui correspond à une série de caractéristiques que doit remplir la lumière incidente pour que la valeur de rendement soit comparable à d'autres valeurs données dans la littérature. Elle correspond à une lumière ayant la composition spectrale du soleil ayant traversé une distance correspondant à 1,5 atmosphères terrestres. Cette valeur est une approximation de l'ensoleillement moyen reçu par une cellule à une latitude de 48,2°. Les mesures de rendements sont donc réalisées par des lampes spécifiques avec un refroidissement de la cellule photovoltaïque.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{cc} \times FF}{P_{inc}} \quad (3)$$

Le rendement, même s'il reste le meilleur moyen de comparer les performances des cellules photovoltaïques, ne fournit que peu d'informations sur ces dernières, c'est pour cela que d'autres grandeurs ont été définies pour représenter la conversion de la lumière incidente en courant. Il s'agit du rendement quantique (ou incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE), qui est une grandeur dépendante de la longueur d'onde et qui relie le nombre de photons reçu par le matériau au nombre d'électrons émis, EQE(λ) (équation 4). Cette grandeur fournit donc une information sur les domaines spectraux dans lesquels la cellule est efficace et apporte donc une information supplémentaire. Le rendement quantique se décline en deux versions distinctes : le rendement quantique externe et le rendement quantique interne. Le premier prend en compte tous les photons incidents au substrat alors que le second ne tient compte dans les calculs que des photons effectivement absorbés et ignore la lumière réfléchiée ou transmise. Le rendement quantique interne fournit donc directement des informations sur les phénomènes de recombinaison ainsi que sur les désexcitations non radiatives dans le matériau, cependant sa mesure est plus complexe car elle

nécessite de pouvoir mesurer la réflectance et la transmittance de la cellule pour plusieurs longueurs d'ondes.

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \times \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} \quad (4)$$

Le rendement quantique est lié à une autre caractéristique de la cellule photovoltaïque qui est la réponse spectrale. Cette dernière fournit l'intensité émise par la cellule en fonction de la puissance incidente reçue. Le concept est quasiment le même que celui du rendement quantique et les deux courbes ont des allures théoriques similaires : là où un rendement quantique est constant jusqu'au band gap du semi-conducteur puis s'effondre brutalement, une réponse spectrale subit le même effondrement pour des énergies inférieures au band gap mais elle décroît aussi linéairement pour des énergies supérieures. La cause principale étant que l'énergie du photon incident supérieure au band gap sera dissipée sous forme de désexcitation non radiative par l'électron en redescendant jusqu'à l'énergie la plus basse possible dans la bande de conduction.

Le montage utilisé dans le cadre de notre étude (Figure 7) est composé d'une source fournissant une lumière avec les mêmes composantes spectrales que le soleil, d'un diaphragme et d'une lentille qui permettent d'obtenir un faisceau de section connue. Sur le chemin du faisceau, est placé un monochromateur suivi d'un filtre chargé d'éliminer la composante $\lambda/2$ qui n'est pas filtrée par le monochromateur. Le faisceau traverse ensuite une lame semi-réfléchissante pour être envoyé simultanément sur l'échantillon à analyser et un radiomètre qui permettra de connaître la puissance incidente. En pratique, la source utilisée est une lampe au xénon, et avant d'être mesurée par le radiomètre, l'intensité lumineuse est diminuée d'un facteur 100. Le courant généré par la cellule est mesuré à l'aide d'un potentiostat de marque Solartron en se plaçant à une tension de 0 V aux bornes

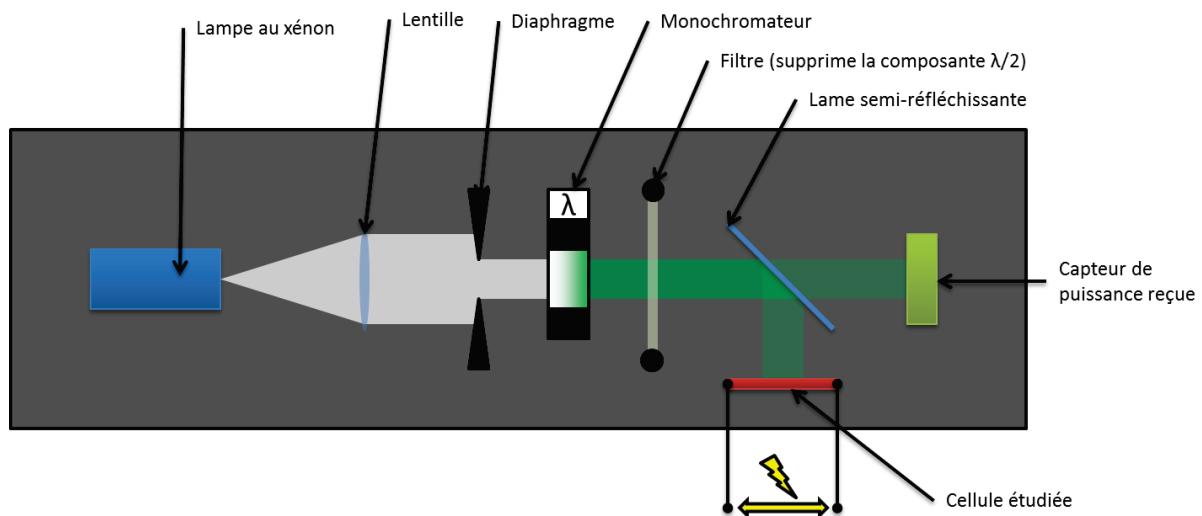


Figure 7 : Schéma du montage de mesure du rendement quantique

de cette dernière.

La valeur du rendement quantique étant obtenue par l'équation 5, elle présente des variations minimales par rapport à la formule générale : S_{cel} et S_{rad} sont les surfaces éclairées de la cellule et du radiomètre, le rapport t/r représente la transmission de la lame semi réfléchissante et le facteur 0,01 représente un filtre atténuant la puissance d'un facteur 100 avant le radiomètre

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \times \frac{t(\lambda)}{r(\lambda)} \times 0.01 \times \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} \times \frac{S_{rad}}{S_{cel}} \quad (5)$$

3. Origine des pertes dans une cellule photovoltaïque :

a. Les différents mécanismes de recombinaison

La première cause de pertes de rendements dans une cellule après la réponse spectrale de celle-ci sont les recombinaisons des excitons formés. Plusieurs modes de recombinaisons existent et sont souvent intrinsèques au matériau (Figure 8)⁵.

Ces recombinaisons peuvent être classées en deux catégories dans les semi-conducteurs : les recombinaisons en surface et les recombinaisons en volume. Les recombinaisons de surface sont causées dans les matériaux cristallins par la présence d'imperfections de surface, la solution à cette recombinaison est l'utilisation de couches dites passivantes qui limitent ces recombinaisons.

Les recombinaisons dans le volume du matériau quant à elles sont de trois types : la recombinaison directe dans laquelle l'électron se désexcite en réémettant un photon ayant l'énergie du band gap. La deuxième voie de recombinaison est la recombinaison de Shockley, Read et Hall

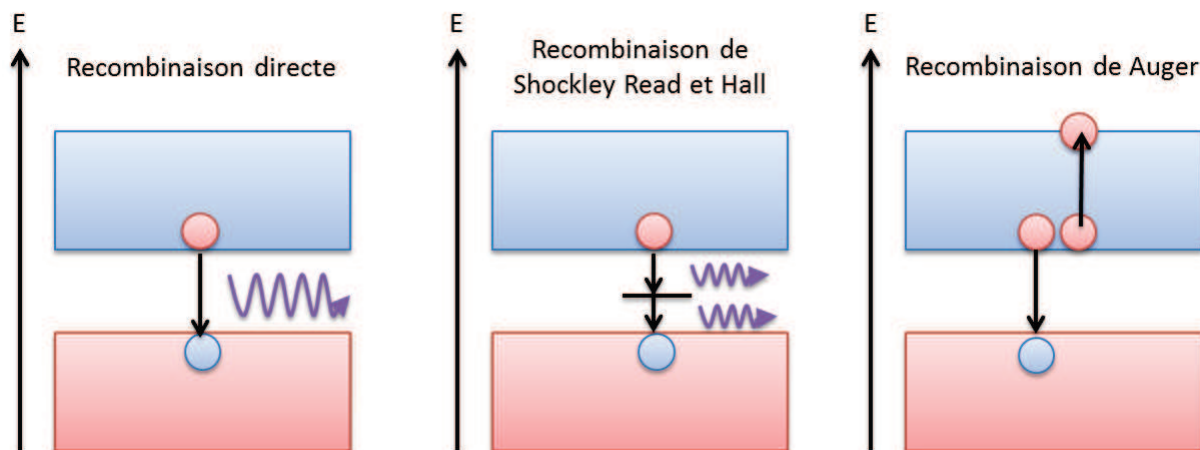


Figure 8 : Différents types de recombinaisons dans une cellule photovoltaïque

(SRH) dans laquelle l'électron passe par un niveau d'énergie intermédiaire à l'intérieur de la bande interdite et émet donc plusieurs photons ou phonons. Enfin le dernier mécanisme est la recombinaison Auger, dans laquelle l'électron redescend dans la bande de valence en transférant son énergie à un autre électron qui se désexcitera ensuite de manière non radiative pour revenir en bas de la bande de conduction.

Ces mécanismes combinés se traduisent donc par un temps de vie moyen des porteurs de charges dans les semi-conducteurs, ce temps combiné à la vitesse de diffusion des excitons donne une distance moyenne de diffusion des excitons à l'intérieur du matériau étudié. Dans l'approche utilisée dans cette thèse, le but n'a pas été de contrôler parfaitement la recombinaison mais plutôt de la limiter en travaillant avec des domaines de semi-conducteurs les plus petits possibles afin d'évacuer les excitons formés rapidement. Le contrôle de la recombinaison est donc un phénomène inhérent au matériau et ne dépendant que peu de la structure de la cellule finale, par contre il existe d'autres mécanismes de pertes de charges liés au design et à la fabrication des cellules en elles-mêmes : il s'agit des résistances parasites.

b. Montage équivalent et pertes causées par l'architecture de la cellule

Comme tout composant électronique, une cellule photovoltaïque peut être représentée par un montage équivalent. Cependant le montage présenté dans la partie II-2-a- est un montage idéal qui ne traduit pas la réalité. En effet, une cellule photovoltaïque est composée de matériaux qui possèdent une résistance et qui ne sont pas toujours agencés de manière idéale, ceci donne une version modifiée du montage précédent laissant apparaître deux résistances dites parasites : la résistance série et la résistance de shunt (Figure 9).

La résistance série correspond au caractère résistif des matériaux qui composent la cellule, qu'il s'agisse des semi-conducteurs, des électrodes de collecte, ou même des fils qui la connectent au montage d'étude. Elle comprend également les résistances inhérentes aux interfaces entre les différents constituants.

La présence d'une résistance série est inévitable et la valeur de cette dernière ne peut qu'être minimisée par un choix pertinent des matériaux (en

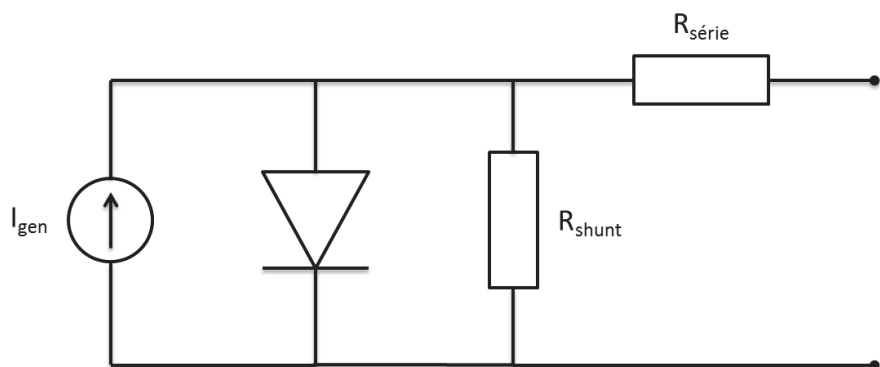


Figure 9 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque avec les résistances parasites

particulier ceux des électrodes de collecte), une résistance série aura pour effet de diminuer le facteur de forme mais sera sans effet sur Voc et aura une très faible influence sur Icc. La résistance série peut être déterminée en calculant la pente de la courbe I/E au point $U=V_{oc}$.

La résistance de shunt correspond quant à elle à des fuites de courant à l'intérieur de la cellule, elle se traduit par une résistance en parallèle de la diode. Habituellement, la résistance de shunt a une valeur très élevée, voir quasi infinie, une valeur faible de cette dernière peut traduire deux choses différentes. Dans le cas de cellules industrielles une résistance de shunt faible est caractéristique d'un défaut de fabrication, le principal responsable étant un contact entre un des semi-conducteurs et l'électrode de collecte opposée. Cependant dans le cas de cellules « artisanales » comme celles réalisées pendant cette thèse, elle peut également traduire un défaut de conception majeur en plus de la simple erreur dans la fabrication.

Une résistance de shunt faible peut rapidement avoir des effets désastreux, en particulier une diminution de Voc, du facteur de forme et du rendement. Si la résistance de shunt est suffisamment basse, la cellule se comportera comme une résistance pure et non comme une cellule photovoltaïque.

III. Fabrication de cellules

4. Utilisation de deux couches denses

La nanostructure du matériau utilisé n'étant pas connue avec précision, un phénomène majeur à éviter est la présence d'un court-circuit entre les électrodes de collectes, la présence de court-circuit, même minimes, peut diminuer la résistance de shunt de manière importante et rendre la cellule inutilisable. Un court-circuit peut être causé aussi bien par un pont de TiO_2 ou de polythiophène connectant les deux électrodes de collecte.

Pour prévenir cela, la surface de la lame d'ITO a été recouverte d'une couche de TiO_2 dense déposée par dip-coating à partir d'une solution sol-gel de butoxyde de titane stabilisé à l'acac dans l'éthanol, mais ne contenant pas de tensioactif, puis recuite à $450^\circ C$ pendant 2 heures en vue d'obtenir l'oxyde sous forme anatase. De la même façon, une couche de P3HT dense est déposée par dip-coating par-dessus la couche active à partir d'une solution de P3HT préparé au laboratoire par polymérisation oxydative avec $FeCl_3$ dans le chloroforme à 60 g/L, le contact arrière en or est ensuite déposé par pulvérisation sous vide (sputtering).

5. Choix de l'électrode de collecte

La nature des électrodes de collectes utilisées possède une importance dans la diminution de la résistance série, en effet il est nécessaire de minimiser le travail de sortie entre le métal et le matériau présent sur la face arrière de la cellule. Ici, cette face arrière sera constituée de polymère conducteur dopé p en l'occurrence du P3HT préparé par voie chimique. La présence d'un matériau dopé p sur la face arrière est la situation inverse de la majorité des cellules photovoltaïques organiques. Il n'est donc pas possible d'utiliser les mêmes métaux pour réaliser les contacts arrière (aluminium), le métal choisi ici est donc l'or pour des raisons de simplicité et pour sa capacité à ne pas s'oxyder à l'air, l'argent étant l'autre alternative envisageable.

6. Design de la cellule

Après le design de la structure en sandwich de la cellule, un dernier problème se pose : il s'agit de la prise de contacts pour des caractérisations électrochimiques sans endommager la structure de la cellule. En effet une pression trop importante sur la face arrière avec électrode aurait pour effet d'endommager les couches d'or, de P3HT et d'hybride ayant une mauvaise résistance mécanique. Pour cela, le design suivant de cellule est utilisé (Figure 10) : après le dépôt de TiO_2

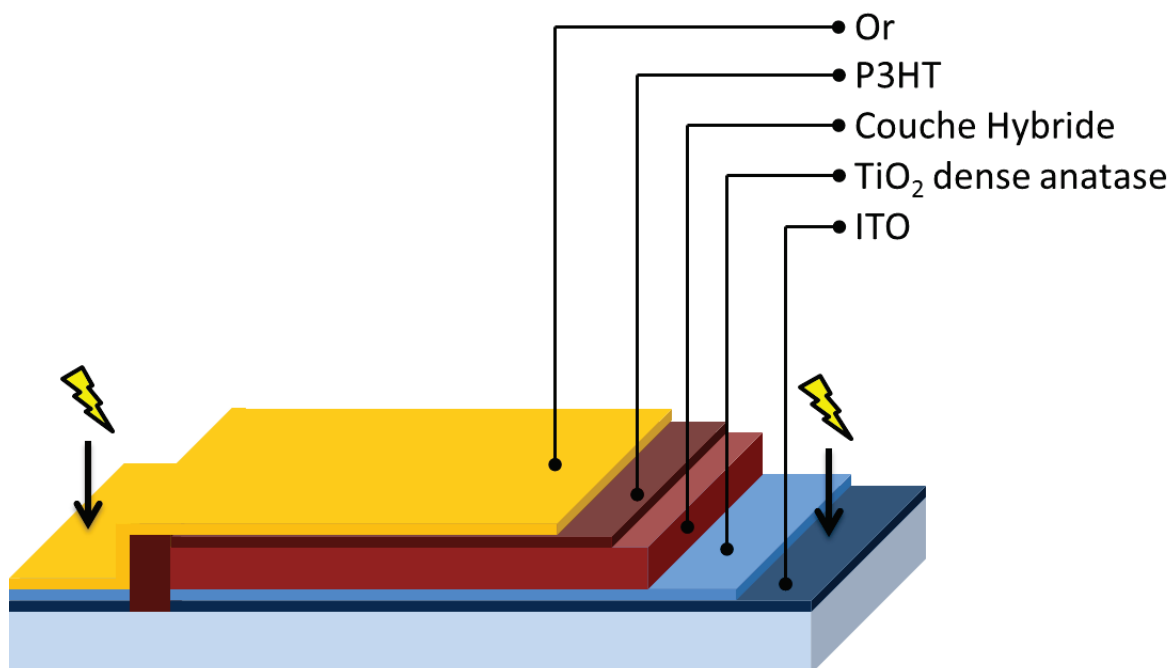


Figure 10 : Schéma d'une cellule type produite dans ce travail.

dense, une partie en bas de la cellule est isolée en rayant le verre et la couche conductrice. Cette zone ne sera pas recouverte par les matériaux hybrides mais l'électrode de collecte y sera déposée, cette structure permettra donc de prendre un contact sur la face arrière avec la même aisance que sur l'ITO.

7. Caractéristiques des cellules produites

Plusieurs cellules ont été produites avec les matériaux hybrides décrits dans les parties précédentes de la thèse. Toutes ces cellules seront testées et comparées les unes aux autres afin d'étudier les relations existant entre la nanostructure et les performances photovoltaïques de ces dernières. Quelles que soient les cellules réalisées, elles sont toutes constituées des couches de TiO₂ dense anatase et en P3HT dont le but est d'empêcher les courts-circuits, les deux électrodes de collectes sont également en or et en ITO pour toutes les cellules.

La première cellule préparée contient une couche hybride TiO₂/PTAA obtenue par polymérisation inorganique de l'oxyde en présence de polymère préformé PTAA (cf. Chapitre II). Le PTAA est présent avec un rapport unité monomère/titane de 0,5. Cette cellule notée **CellIPTAA** se distingue par des interactions fortes de type ionocovalentes (carboxylates) entre le polythiophène substitué et le titane conduisant à une composante hybride de classe 2. Cette couche hybride présente une morphologie homogène non mésostructurée.

Des cellules préparées de la même manière ont été réalisées à partir d'un copolymère statistique P3HT-co-PTAA (1-1) avec un rapport unité monomère/titane de 0,5, notée **CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)**. L'une de ces cellules a subi un traitement additionnel à 130°C à 100% d'humidité relative afin d'étudier l'influence de la cristallisation à basse température sur les performances (**CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c**).

La même méthode de synthèse a également été utilisée pour préparer des cellules à partir du copolymère statistique hybridé P3HT-co-PTAA 9-1 (**CellP3HT-co-PTAA_9-1**), en utilisant les rapports unité monomère/titane étudiés dans le chapitre II, c'est-à-dire 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,25 (respectivement **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01)**, **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,05)**, **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1)**, **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)**). L'une des cellules contenant un rapport de 0,25 a également été traitée à 130°C à 100% d'humidité (**CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)_c**). Ces cellules permettront d'étudier l'influence de la morphologie de la cellule sur les performances, les structures des cellules sont celles présentées dans le chapitre II. Certaines de ces cellules résultent de vitesses de retrait différentes du substrat pendant le dip-coating. L'épaisseur d'un film déposé par dip-coating dépend de la vitesse de retrait⁶, ici, les cellules préparées à une vitesse de retrait plus élevée possèdent une

<u>Descriptif du polymère utilisé dans la couche active</u>	<u>Nom de la cellule</u>
PEDOT électropolymérisé sur TiO ₂ dense	CellPEDOTdense
PEDOT électropolymérisé sur TiO ₂ mésoporeux cristallin	CellPEDOTmés
PTAA batch 8	CellPTAA
PTAA batch 8 traité à 100% HR	CellPTAA_c
PTAA batch 9	CellPTAA_2
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,01 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 2,94 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01)
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,01 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 9,86 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01)(+)
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,05 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 2,94 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,05)
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,05 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 9,86 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,05)(+)
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,1 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 2,94 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1)
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,1 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 9,86 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1)(+)
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,25 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 2,94 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)
Copolymère hexyl-acide 90:10 à 0,25 U.M/Ti : Vitesse de retrait du film : 9,86 mm/s	CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)(+)
P3HT sur TiO ₂ dense	CellTem
Copolymère hexyl-acide 1-1 0,5 U.M./Ti ; Traitement à 100% HR	CellP3HT-co-PTAA_1-1_(0,5)_c
Copolymère hexyl-acide 1-1 0,5 U.M./Ti	CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)

Tableau 1 : Description et identification des cellules produites

couche hybride plus épaisse, même si l'épaisseur exacte n'a pas été mesurée avec précision, elle reste observable à l'œil nu.

Une cellule témoin a également été fabriquée en déposant directement une couche de P3HT chimique sur une couche de TiO₂ dense anatase (**CellTem**).

Enfin, des cellules ont également été réalisées à partir d'une couche hybride obtenue par électropolymérisation de l'EDOT dans une couche de TiO₂ mésoporeux cristallin (**CellPEDOTmés**) et sur une couche de TiO₂ dense anatase (**CellPEDOTdense**) (cf. chapitre III). Les couches d'or et de P3HT ont ensuite été déposées par la même méthode que pour les autres cellules photovoltaïques produites. Ces cellules permettront de confirmer ou infirmer les hypothèses du chapitre III sur le remplissage de la porosité par le polythiophène.

Toutes ces cellules ont été caractérisées par les techniques suivantes : tracé de la courbe I/E, étude de I(t) sous éclairage à un potentiel de 0 V et mesure du rendement quantique. Le facteur de forme sera également calculé, le rendement quantique à lui sera approximé à partir de la courbe de rendements quantiques.

IV. Résultats et discussion

1. Courbes I/E et facteur de forme

Le tracé des courbes I/E est une des caractérisations réalisées sur les cellules photovoltaïques, ces dernières permettent d'observer le comportement caractéristique d'une jonction p-n. A cette première information, vient s'ajouter une observation de l'effet photovoltaïque si le tracé est effectuée sous éclairement, enfin, dans le cas d'une illumination sous une lumière respectant le standard AM 1.5, le rendement de la cellule peut-être calculé.

Une observation de toutes les cellules révèle que seules quatre (dont deux cellules de composition CellPTAA) des cellules produites présentent une réponse similaire à celle d'une diode comme illustré par la Figure 11 pour la cellule CellPTAA. La courbe obtenue est caractéristique d'une diode : cette dernière oppose une résistance importante au passage du courant dans un sens et passé un certain potentiel, sa résistance diminue provoquant une brutale augmentation de l'intensité du courant.

Les autres cellules fournissent une réponse du type $U=RI$ caractéristique d'une résistance pure. L'hypothèse proposée pour expliquer ce comportement est un défaut de fabrication dans la

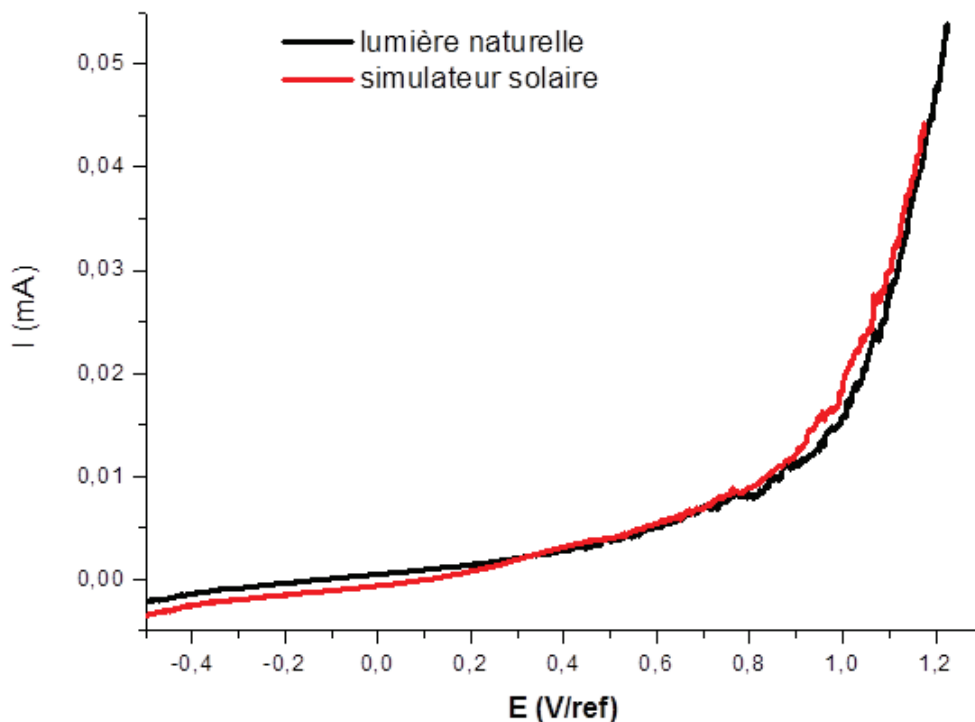


Figure 11 : Courbe I/E de la cellule CellPTAA

cellule pouvant conduire à une résistance de shunt extrêmement faible. Le principal élément en faveur de cette hypothèse est le manque de reproductibilité dans le comportement observé : deux cellules possédant la même couche active peuvent présenter deux comportements différents. Les trois cellules de composition différentes exploitables par cet intermédiaire sont les suivantes : **CellPTAA**, **CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c** et **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)**.

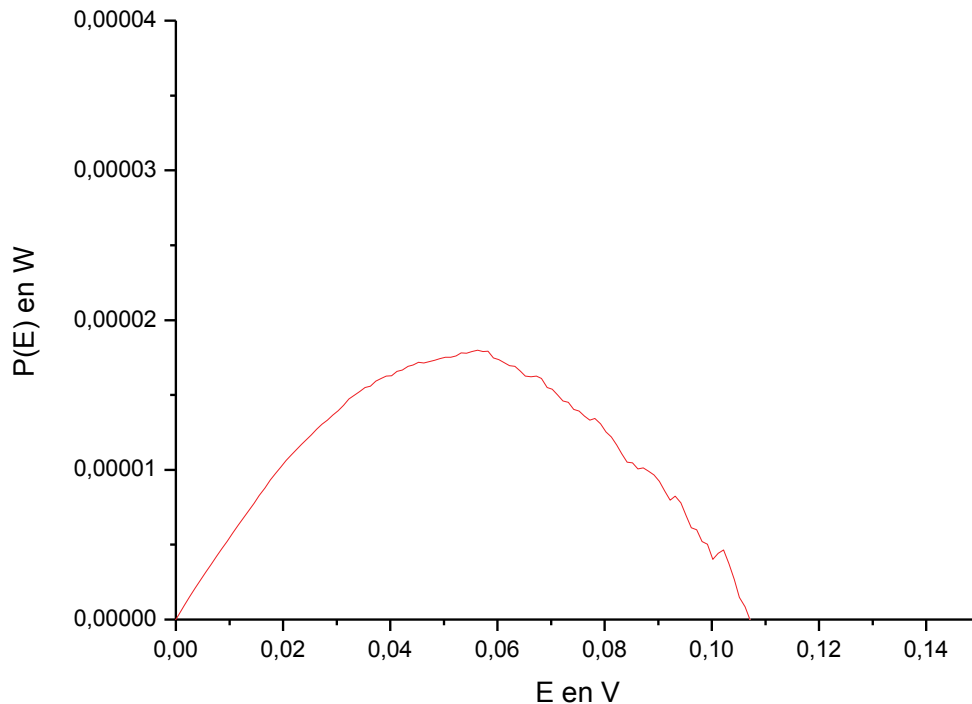


Figure 12: Courbes P(E) utilisée pour déterminer le facteur de forme

La cellule composée de l'hybride PTAA/TiO₂, CellPTAA présente bien un comportement de diode qui est observable aussi bien sous illumination que dans le noir complet (Figure 11). La courbe issue de l'analyse sous illumination est comparée à la courbe issue de l'analyse sous lumière ambiante qui est considérée comme étant très inférieure en intensité à 100 mW/cm². La courbe sous illumination présente un décalage vers le bas par rapport à la courbe au noir, ce décalage est causé par l'apparition d'un photocourant.

Les facteurs de forme et les rendements sont calculés pour les trois cellules, la première étape est le tracé de la courbe $P=f(E)$ (Figure 12) puis le maximum de cette dernière est déterminé. Le facteur de forme est donné par la relation :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{cc}} \quad (6)$$

Les trois facteurs de forme obtenus sont regroupés dans le Tableau 2. Les trois valeurs obtenues sont très similaires malgré les différences dans l'architecture des cellules étudiées. De plus, les valeurs des facteurs de forme sont faibles : une valeur typique pour une cellule silicium varie

<u>Description de la cellule</u>	<u>Facteur de forme</u>	<u>Rendement</u>
CellPTAA	0,264	$1,8 \times 10^{-7}$
CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c	0,26	$6,65 \times 10^{-6}$
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)	0,256	$5,12 \times 10^{-7}$

Tableau 2 : Facteurs de forme et rendement de cellules avec un comportement de diode

entre 0,6 et 0,7, ici les cellules ont un facteur de forme de 0,26 environ. Les propriétés de conversion photovoltaïques des matériaux sont donc faibles mais elles semblent assez similaires malgré les différentes architectures de cellules étudiées.

Ces facteurs de formes ont également mené à des calculs de rendements pour les trois cellules. Ces rendements ont été obtenus en utilisant la relation suivante :

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{cc} \times FF}{P_{inc}} \quad (7)$$

Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 2. L'observation de ces dernières montre que les rendements obtenus sont très faibles ; les cellules réalisées ne convertissent que faiblement le rayonnement solaire. Une étude du rendement quantique a été menée afin de formuler une explication plus précise sur le problème de l'efficacité de la conversion. Cependant, ces valeurs de rendements peuvent être comparées les unes par rapport aux autres afin d'évaluer l'impact du matériau utilisé dans la composition de la cellule photovoltaïque sur le rendement de cette dernière.

D'après les résultats obtenus, **CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c** présente les meilleures valeurs de rendement de plus d'un facteur 10 par rapport au **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)** et d'un facteur 30 par rapport **CellPTAA**. Les rendements obtenus sont disparates, les systèmes à base de copolymères présentant des rendements supérieurs au système à base d'homopolymère. L'efficacité des cellules à base de copolymères semble donc meilleure ; ceci peut être causé par la présence de domaines de TiO₂ et de polymère bien définis au sein de l'hybride de copolymère, alors que dans le cas de l'homopolymère, on aurait une homogénéité de phase ne créant pas de jonction p-n dans l'hybride. Une jonction p-n serait alors présente entre le TiO₂ dense et le P3HT mais avec une quantité d'interface bien plus faible qu'un réseau interpénétré. On peut également se poser la question sur

l'état de condensation de la phase oxyde. Dans le cas du système CellIPTAA, la forte concentration en groupements acide carboxylique susceptibles de complexer le titane limite peut être la formation de ponts oxo. Le taux de condensation des hybrides à base de copolymères doit être supérieur à celui à base d'homopolymère en accord avec les structurations générées. A l'inverse des rendements qui présentent des valeurs très différentes, les facteurs de forme des différentes cellules sont tous proches de 0,26. Cette similitude des facteurs de forme suggère que malgré des différences de rendement, les mécanismes à l'œuvre dans les différentes cellules sont les mêmes aussi bien du point de vue de la génération de charges que de leur recombinaison ; c'est bien le comportement attendu.

2. Etude des cellules par une mesure de I_{cc}

Malgré le fait que seules trois cellules photovoltaïques aient pu donner lieu à un calcul de rendement du fait de leur comportement lors d'un balayage en tension, toutes les cellules ont été étudiées par une mesure de I_{cc} . Celle-ci est réalisée en imposant un potentiel de 0 V à la cellule et en éclairant cette dernière avec une lumière AM 1.5, le choix d'un potentiel imposé de 0 V permet de

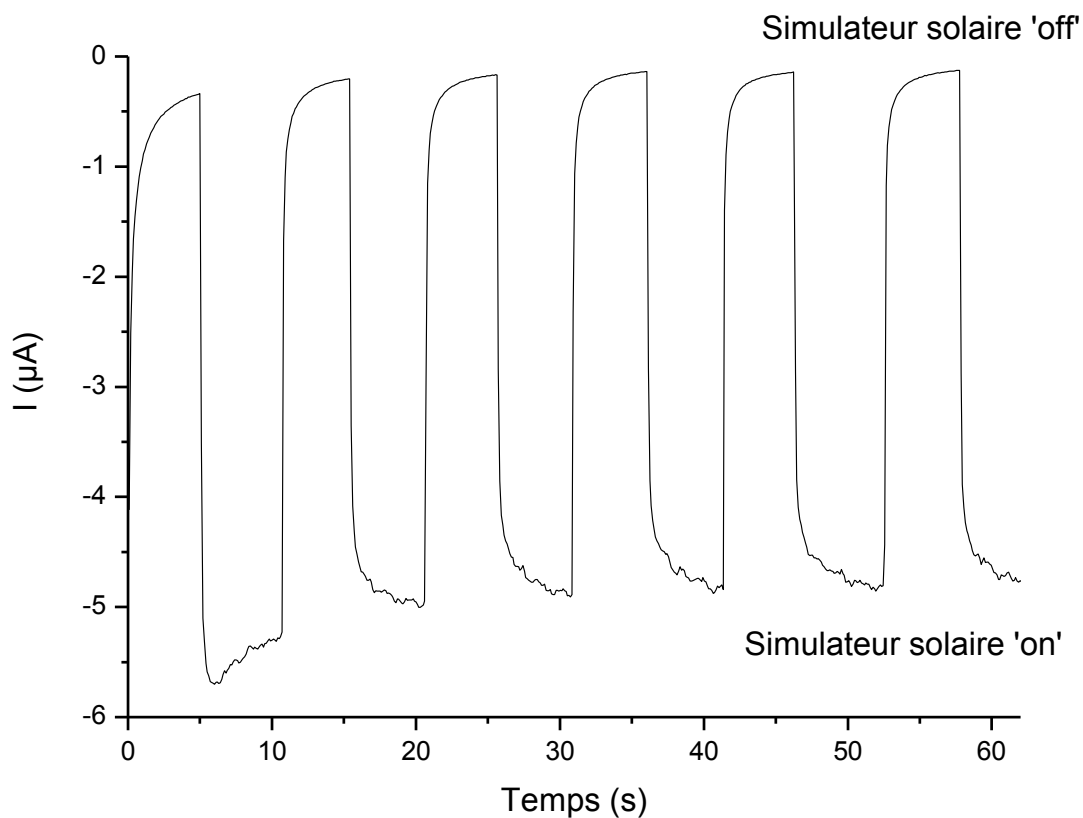


Figure 13 : Courbe $I=f(t)$ pour CellIP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c

s'affranchir de l'observation éventuelle d'un phénomène de variation de la résistance du matériau sous illumination.

La valeur de I_{cc} ainsi obtenue est comparée pour toutes les cellules photovoltaïques. Il s'agira cependant d'un résultat qualitatif étant donné que ni les facteurs de formes ni les valeurs de V_{oc} ne sont connus pour ces cellules. La valeur de I_{cc} ne peut donc pas être utilisée afin de calculer un rendement : ce dernier dépend également du facteur de forme et de V_{oc} . Même si la valeur du facteur de forme semble peu varier d'une cellule à l'autre, celles de V_{oc} sont très disparates. Les valeurs de I_{cc} obtenues pour les différentes cellules sont regroupées dans le Tableau 3.

Les valeurs de I_{cc} obtenues ne semblent pas révéler de tendance particulière, elles sont pour la plupart comprises entre 1 et 2 μA . Une observation des valeurs d' I_{cc} de plusieurs cellules ne révèle cependant qu'une faible corrélation entre les valeurs et la structure de la cellule même si globalement les cellules fabriquées à base de copolymère présentent une valeur de I_{cc} plus élevée que celles produites à base de PTAA seul. Un autre élément notable est également le peu de différence entre les valeurs de I_{cc} malgré les différentes compositions des échantillons: l'augmentation de la quantité de composante organique présente dans la couche active ne semble pas provoquer d'augmentation nette du photocourant. Enfin, parmi les cellules à base de

<u>Nom de la cellule</u>	<u>I_{cc} (μA)</u>
CellPTAA	0,6
CellPTAA_c	1
CellPTAA_2	0,5
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01)	0,25
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01) (+)	1,75
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,05)	1,5
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,05) (+)	1,85
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1)	2,5
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1) (+)	0,75
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)	2,5
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25) (+)	1,5
CellTem	1,7
CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c	5
CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)	2,25

Tableau 3 : Valeurs de I_{cc} pour les cellules étudiées

copolymère, l'influence de l'épaisseur du film dépendant de la vitesse de retrait n'est pas interprétable. Une couche active plus épaisse provoquant aléatoirement une augmentation et une diminution des performances des cellules.

La comparaison des valeurs d'I_{cc} entre les matériaux hybrides et une jonction dense TiO₂ anatase/P3HT, **CellTem** apporte cependant quelques informations. Les jonctions basées sur du PTAA (**CellPTAA**, **CellPTAA_c**, **CellPTAA_2**) sont systématiquement moins bonnes que celles à base de P3HT uniquement. Du côté des couches hybrides à base d'homopolymère, c'est-à-dire les cellules **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01)** et **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1) (+)**, les valeurs de I_{cc} obtenues sont bien en dessous de toutes les cellules du même type, ceci semble être causé par un défaut de fabrication plutôt que par les propriétés de la couche active. Ces cellules ne seront donc pas prises en compte dans la comparaison. Les autres cellules présentent des valeurs de I_{cc} proches (entre 1,5 et 1,8 μA) pour les faibles rapports unité monomère/titane. Étrangement, les couches plus fines possèdent des valeurs de I_{cc} plus importantes que les couches plus épaisses. Les cellules contenant un copolymère (1-1) (**CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)** et **CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c**) présentent quant à elles une valeur de I_{cc} similaire aux meilleures cellules de copolymère (**CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)**) pour un hybride non cristallisé, et une valeur plus importante dans le cas de l'hybride cristallisé (5 μA) (Figure 14).

Deux conclusions sont tirées de ces observations : les couches hybrides à base de PTAA se comportent comme des couches denses mais avec des propriétés inférieures à un P3HT non hybridé. La couche hybride génère bien un photocourant supérieur à celui de deux couches denses au-delà d'une quantité de polymère suffisamment importante présente dans le matériau hybride. Ceci semble cohérent avec les observations du chapitre II montrant l'apparition d'une phase hybride supplantant les inclusions de polymère avec l'augmentation du rapport unité monomère/titane.

3. Tracé des courbes de rendement quantique (ICPE) des cellules

De la même manière, des courbes de rendements quantiques ont été tracées pour toutes les cellules étudiées. Ces dernières correspondant à une simple observation de I_{cc} en fonction de la longueur d'onde incidente, le tout normalisé par rapport à la quantité de photons frappant la cellule. Le rendement quantique des cellules donne donc dans ce cas une idée de la gamme de longueurs d'ondes dans laquelle la réponse est optimale.

Le rendement quantique a pu être mesuré pour toutes les cellules, incluant celles qui présentent le comportement d'une résistance pure. Cependant les valeurs obtenues devront être

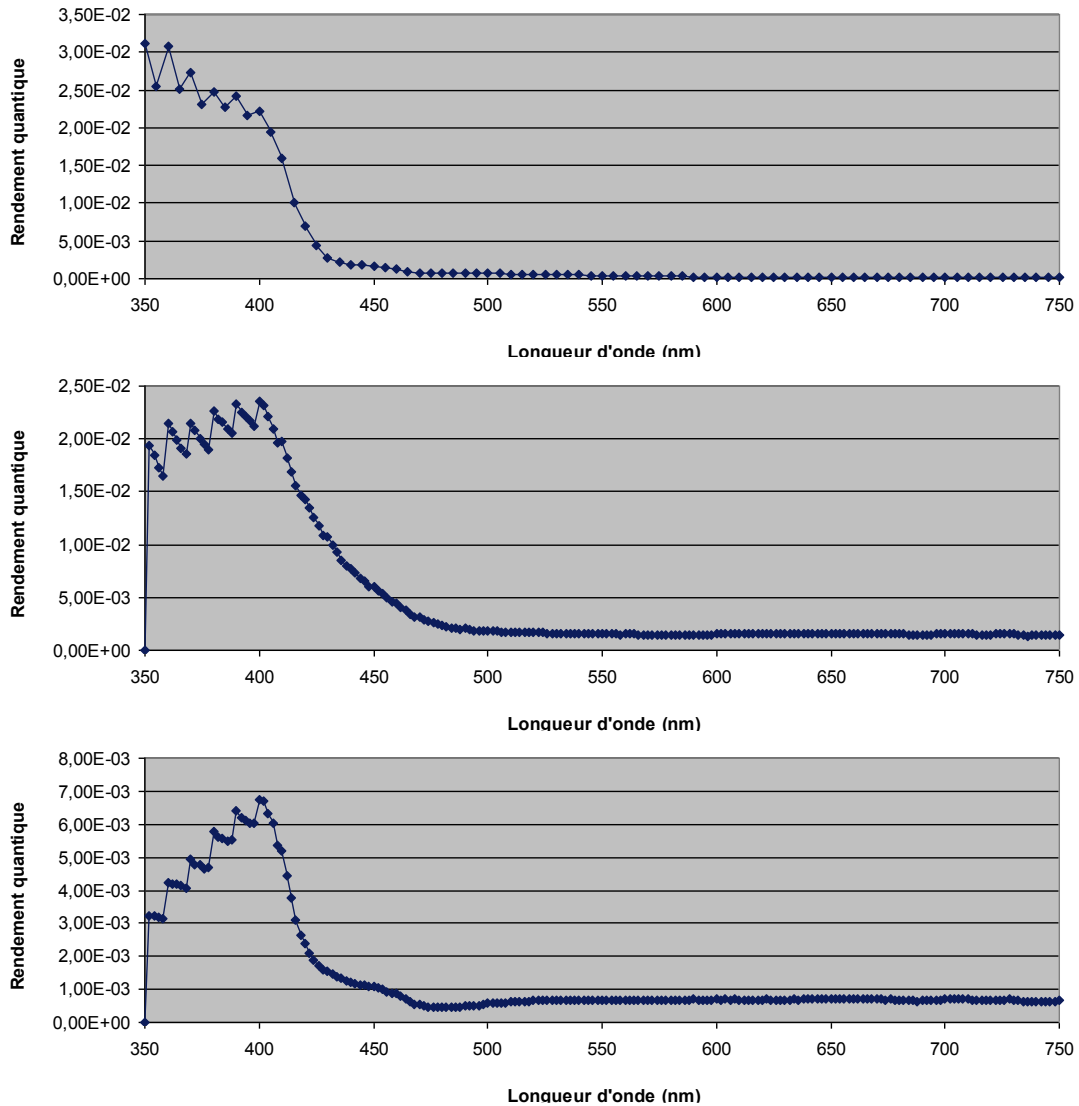


Figure 14 : courbes de rendement quantique des cellules présentant un comportement de jonction p-n. De haut en bas : CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c, CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25) et CellIPTAA

considérées avec une certaine réserve par rapport à celles obtenues pour des cellules qui présentent le comportement d'une diode.

L'étude des rendements quantiques de toutes les cellules montre une chute brutale de la conversion des photons en courant électrique entre 400 et 450 nm (Figure 16). Les cellules photovoltaïques étudiées sont donc efficaces dans le domaine des UV. Les longueurs d'ondes faibles étant peu représentées dans le spectre solaire, cela donne lieu à des pertes de rendement importantes. Une cellule commerciale peut convertir les photons jusqu'à des longueurs d'ondes de 1000 nm.

Ce comportement peut être expliqué par la nature des semi-conducteurs utilisés et principalement par les valeurs de leurs band-gaps. En effet, le dioxyde de titane sous sa forme anatase a un band gap admis d'environ 350 nm, les polythiophènes quant à eux absorbent dans des longueurs d'ondes allant jusqu'à 600 nm à l'état solide et 425 nm pour le P3HT en solution (Annexe

III). La jonction formée capte donc uniquement les photons aux énergies les plus élevées qui ne sont pas les plus présents dans la lumière solaire, la longueur d'onde à laquelle le soleil émet à sa puissance maximale étant d'environ 500 nm.

La présence d'un band-gap élevé est donc une des causes des pertes de rendements, elle n'est cependant pas la seule. En effet une observation des valeurs du nombre de photons convertis pour chaque longueur d'onde révèle que cette valeur est comprise entre 2 et 3 % pour les cellules à base de copolymère, elle est de 0,7 % pour une cellule CellPTAA. Ce faible nombre de photons convertis peut être révélateur de plusieurs facteurs. Il peut être dû à une recombinaison massive des paires électrons-trous. Cependant, il peut également être causé par d'autres phénomènes indépendants du matériau, la lumière incidente pouvant être en partie reflétée ou encore traverser complètement la couche active si celle-ci est d'épaisseur insuffisante. Des informations supplémentaires à ce sujet peuvent être obtenues par une étude du rendement quantique interne : ce dernier tenant uniquement compte du nombre de photons absorbés par la cellule ; il indique uniquement les pertes par recombinaison.

Etant donné le peu de cellules ayant un comportement de diodes, les rendements des cellules ne peuvent être comparés. La valeur de I_{cc} fournit certes une information, mais elle est loin d'être suffisante pour caractériser une cellule. Cependant, le rendement quantique fournit de son côté une valeur plus complète que la simple mesure de I_{cc} . En effet, il donne une efficacité de conversion de la cellule à chaque longueur d'onde. Or la comparaison de deux rendements quantiques pose une réelle difficulté : la comparaison pour une longueur d'onde n'a que peu de sens si l'on veut étudier les performances de plusieurs cellules ; la superposition de courbes s'avère quant à elle peu lisible une fois que le nombre d'échantillons augmente. Une solution proposée est donc d'étudier la valeur de l'aire située sous la courbe donnée par la formule 7, P étant le pas de la courbe c'est-à-dire l'intervalle entre deux mesures de longueurs d'ondes.

$$A_c = \sum_{x=\lambda_0}^{x=\lambda_n} EQE(\lambda) \times (\lambda_x - \lambda_{x-1}) \quad (8)$$

Si la valeur de A_c est divisée par le domaine de longueur d'onde étudié, la valeur obtenue sera le pourcentage moyen de photons convertis dans ce dernier. Cette grandeur présente l'avantage d'être simple à calculer et de donner une idée de la quantité de photons convertis en électrons, elle peut donc permettre de comparer les cellules entre elles. Cependant elle néglige l'énergie perdue par des désexcitations non radiatives lorsque les photons incidents ont une énergie supérieure au band-gap de la cellule étudiée. Pour faire face à cette limite, une autre grandeur est calculée : il s'agit du rendement estimé de la cellule photovoltaïque.

Ce calcul consiste à calculer l'énergie produite par la cellule, obtenue à partir du nombre d'électrons produits par cette dernière pour chaque longueur d'onde sous un rayonnement AM 1.5, puis à diviser cette dernière par l'énergie totale incidente sur la cellule photovoltaïque. En pratique, elle est donnée par l'équation 8, le calcul nécessite donc de connaître Voc et le facteur de forme de la cellule.

$$\eta = Voc \times FF \times \sum_{\lambda} \frac{EQE(\lambda) \times P(\lambda)}{\frac{hc}{\lambda}} \quad (9)$$

La valeur ainsi obtenue ne sera cependant pas un rendement réel pour plusieurs raisons. En effet, les valeurs de Voc et du facteur de forme interviennent dans le calcul, or ils ne sont pas connus avec précision pour toutes les cellules. De plus, le rendement quantique est mesuré sous une intensité lumineuse faible contrairement au rendement qui est mesuré avec une puissance incidente de 100 mW/cm². Enfin, l'étude du rendement quantique menée ici ne se fait qu'entre 350 et 750 nm ce qui correspond à un fragment de l'étendue du spectre d'émission du soleil. La puissance totale utilisée pour le calcul ne présente donc qu'une fraction de la puissance réelle d'un éclairage solaire, ce qui conduit à une surestimation du rendement.

Ici, les valeurs de Voc et du facteur de forme n'étant pas connues précisément pour toutes les cellules, des valeurs sont choisies arbitrairement : FF est fixé à 0,26 et Voc à 0,35 V. Ces choix ne

<u>Descriptif du polymère utilisé dans la couche active</u>	<u>Aire sous la courbe</u>	<u>Rendement estimé</u>
CellPEDOTdense	7,75	5,28x10 ⁻⁴
CellPEDOTméso	4,03	2,56x10 ⁻⁴
CellPTAA	0,74	4,73x10 ⁻⁵
CellPTAA_c	0,578	4,0x10 ⁻⁵
CellPTAA_2	1,028	7,33x10 ⁻⁵
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01)	1,975	1,28x10 ⁻⁵
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,01)(+)	1,44	9,15x10 ⁻⁵
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,05)	2,595	2,91x10 ⁻⁵
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,05)(+)	1,965	1,33x10 ⁻⁴
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1)	2,19	1,30x10 ⁻⁵
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1)(+)	10	6,04x10 ⁻⁴
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)	2,665	1,67x10 ⁻⁵
CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)(+)	6	2,86x10 ⁻⁴
CellTem	4,485	2,58x10 ⁻⁴
CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c	6,44	9,14x10 ⁻⁴
CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)	6,71	7,32x10 ⁻⁴

Tableau 4 : Valeurs de L'aire sous la courbe et du rendement estimé pour les cellules étudiées

correspondent probablement pas à la réalité de toutes les cellules étudiées mais ils permettent d'obtenir un ordre de grandeur. Les valeurs de rendement calculées sont de l'ordre de 10^{-4} pour les raisons évoquées dans le paragraphe précédent, il ne s'agit en aucun cas du rendement réel des cellules.

Plusieurs observations peuvent être tirées du Tableau 4. La première est que les valeurs de l'aire sous la courbe et du rendement ne sont pas équivalentes. Plusieurs cellules présentent des aires importantes sous la courbe et de mauvais rendements estimés. Ceci s'explique par la prise en compte du nombre de photons incidents ainsi que de leur énergie dans le calcul : une cellule ayant un meilleur rendement quantique dans les UV mais chutant très rapidement sera moins efficace qu'une cellule convertissant moins de photons sur une gamme plus large. Cependant ces deux cellules peuvent posséder des aires sous la courbe équivalentes. Une comparaison des deux grandeurs est donc nécessaire.

Du point de vue de leurs performances, les cellules CellPTAA présentent encore une fois des performances inférieures à celles d'une couche dense, ce qui est un comportement cohérent avec celui observé pendant l'étude de Icc. Les résultats des cellules à base de copolymère sont légèrement différents : toutes les cellules de type **CellP3HT-co-PTAA_9-1**, à l'exception de **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,1)(+)** et **CellP3HT-co-PTAA_9-1(0,25)(+)**, présentent des performances inférieures à celles d'une couche dense, les cellules ayant les meilleures performances étant celles possédant des couches de matériau hybride plus épaisses. Ce comportement est l'inverse de celui observé dans l'étude des valeurs de Icc. L'étude de la variation des performances en fonction de la mésostructure observée ne fournit donc pas de résultats clairs, probablement à cause de problèmes lors du montage des cellules. Pour les cellules **CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)** et **CellP3HT-co-PTAA_1-1(0,5)_c**, les performances sont toujours supérieures à celles de couches denses, aussi bien du point de vue des rendements que des aires sous les courbes de rendement quantique.

Enfin, les mesures de rendements quantiques ont été l'occasion d'étudier des cellules préparées par électropolymérisation de PEDOT sur des couches de TiO₂ denses et des couches de TiO₂ mésoporeux, **CellPEDOTdense** et **CellPEDOTméso**. Ici les résultats sont à l'opposé de ceux attendus, en effet la couche dense présente des performances supérieures à la couche mésoporeuse qui elle est comparable à une jonction avec un TiO₂ dense. L'explication proposée à ce comportement est une électropolymérisation du thiophène principalement en surface avec un faible remplissage de la porosité. En effet, même si les images du chapitre III laissaient voir une couche homogène de polymère au-dessus de la couche mésostructurée, le remplissage de la porosité n'avait pas pu être prouvé. Dans ce cas, la surface de contact entre les deux matériaux serait plus faible

qu'une jonction dense et les performances moindres, ce qui est cohérent avec les résultats des mesures réalisées. Les meilleures performances du matériau électropolymérisé par rapport au P3HT chimique peuvent être causées par des interactions différentes entre le polymère et la surface de TiO_2 , le PEDOT présentant un caractère acide de Lewis qui est absent sur le P3HT, cependant cette proposition reste une simple hypothèse et aucune explication rigoureuse n'a pu être trouvée.

4. Influence de la cristallisation à basse température

Les cellules réalisées à partir de copolymères statistiques sont constituées de dioxyde de titane qui est sous la forme d'un oxopolymère amorphe et non d'un oxyde parfaitement cristallisé. Cette structure amorphe peut présenter un frein important à la séparation et à l'évacuation des excitons formés dans la structure⁷. Dans le chapitre I une méthode de cristallisation de l'oxopolymère de titane en TiO_2 anatase a été proposée. Cette méthode en conditions douces en température conduit à une cristallisation partielle de l'oxo-polymère. L'influence d'une cristallisation des oxopolymères a été étudiée.

Un élément de réponse peut être apporté en comparant les performances de cellules ayant subi ou non un traitement en conditions hydrothermales, une augmentation ou une diminution des performances traduisant une efficacité éventuelle de la technique utilisée. Une comparaison directe de rendement s'avère néanmoins difficile étant donné qu'une seule des cellules à comparer présente le comportement d'une diode. Cependant, les comparaisons entre les valeurs de I_{cc} , A_c et du rendement approché fournissent des éléments intéressants et ce pour toutes les cellules étudiées

Comme observé dans les tableaux 3 et 4, les performances des cellules **CellIPTAA** sont quasiment identiques avec ou sans un traitement hydrothermal : même si I_{cc} semble augmenter légèrement, l'aire sous la courbe diminue et le rendement reste identique. La nature du PTAA utilisé (la synthèse de laquelle il est issu) semble avoir plus d'influence que la cristallisation, ce comportement est cohérent avec la structure en couches homogènes, mais dont la composante oxyde est faiblement condensée, proposées pour les hybrides PTAA/ TiO_2 .

Par contre, dans le cas du copolymère, une différence notable est observée, la valeur d' I_{cc} est doublée après le traitement hydrothermal. Même si l'aire sous la courbe de rendement quantique diminue légèrement, la valeur de rendement observée augmente d'environ 20 %. La cristallisation en conditions douces semble donc avoir un effet sur les performances des cellules à base de copolymères.

Le traitement hydrothermal possède donc également un effet à l'échelle macroscopique en plus de celui observé à l'échelle microscopique, sa première conséquence est d'augmenter la valeur

de I_{cc} . Ceci peut être une conséquence d'une diminution de la résistance série de la cellule par augmentation de la conductivité de l'oxopolymère de titane. Ce résultat se traduit par une légère augmentation du rendement, probablement par une diminution des recombinaisons dans la cellule. Cependant, le rendement ne croît que faiblement, ce qui laisse penser que la cristallinité de l'oxopolymère obtenu n'est pas suffisamment importante, mais cela peut aussi signifier que la recombinaison des charges dans le TiO_2 n'est pas le seul mode de recombinaison existant et n'est peut-être pas majoritaire. Une étude du temps de vie des porteurs de charges dans les différents matériaux présenterait un intérêt majeur.

V. Conclusion

Les matériaux dont la synthèse et la caractérisation ont été décrites dans les chapitres précédents ont été utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques et en évaluer les performances. Le montage des cellules a été réalisé par un dépôt de plusieurs couches, dont la couche active utilisée, et leurs performances ont été évaluées par des mesures du facteur de forme, du rendement, du rendement quantique externe, ainsi que de I_{cc} .

Le principal obstacle a été la conception de l'architecture de la cellule ainsi que leur fabrication, ces difficultés ont mené à plusieurs cellules possédant des résistances de shunt très faibles rendant les caractérisations difficiles. Cependant, les cellules ne présentant a priori pas de défauts ont montré des comportements de cellules photovoltaïques et ont donné lieu à des calculs du facteur de forme et de rendement. Les valeurs trouvées restent néanmoins très faibles (entre $1,8 \times 10^{-7}$ et $6,65 \times 10^{-6}$) et les facteurs de forme (environ 0,26) indiquent la présence de recombinaisons importantes.

Les cellules ne présentant pas le comportement d'une diode à cause de défauts de fabrication ont néanmoins pu être comparées entre elles même si aucune valeur de rendement ou de facteur de forme n'a pu être calculée. Ces comparaisons ont fourni des informations sur la corrélation structure/propriétés dans le cas des cellules composées de PTAA hybridé. En revanche les résultats obtenus sur des cellules de copolymère P3HT-co-PTAA 9-1 hybridé n'ont pas pu être interprétés et permettent simplement de conclure qu'un système composé de copolymères peut fournir des rendements supérieurs, confirmant ainsi l'existence d'un réseau interpénétré.

Ce réseau interpénétré est mis en évidence de manière plus franche par l'étude de matériaux hybrides basés sur un copolymère P3HTA-co-PTAA 1-1, pour lequel des calculs de rendements ont été réalisés. Ce système possède un rendement 10 fois supérieur à celui du système basé sur la PTAA. Ces systèmes ont également permis d'étudier l'influence d'un traitement hydrothermal

entraînant une cristallisation partielle de l'oxopolymère de titane sur les performances des cellules. Une telle cristallisation à basse température entraîne une augmentation sensible du rendement et des performances de la cellule, cependant cette augmentation reste faible et incite à une étude approfondie des mécanismes de recombinaison et de perte de rendement à l'intérieur de ces matériaux.

Enfin, des cellules produites par électropolymérisation d'EDOT sur du TiO₂ mésoporeux anatase ainsi que sur du TiO₂ dense anatase. Les performances du polymère électropolymérisé sur la couche dense sont plus élevées, ceci suggère donc que le remplissage de la porosité du TiO₂ mésoporeux est très incomplète, répondant ainsi à la principale question restée en suspens dans le chapitre III.

VI. Bibliographie

- (1) Bowden, S.; Honsberg, C. PV CDROM <http://pveducation.org/>.
- (2) Wilson, A. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1931**, *133*, 458–491.
- (3) Gudden, B.; Schottky, W. *Phys. Zeitschrift* **1935**, *36*, 712–721.
- (4) Smestad, G. P.; Grätzel, M. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 752–756.
- (5) Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. App. Phys.* **1961**, *32*, 510.
- (6) Faustini, M.; Louis, B.; Albouy, P. a; Kuemmel, M.; Grosso, D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7637–7645.
- (7) Magne, C.; Dufour, F.; Labat, F.; Lancel, G.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Pauporté, T. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *232*, 22–31.

Conclusion générale

Cette thèse a porté sur deux nouvelles approches dans l'élaboration de cellules photovoltaïques hybrides à base de dioxyde de titane et de polythiophène. Ces deux voies de synthèse ont en commun de reposer sur un seul et même mode de synthèse de la composante inorganique (TiO_2) mais elles diffèrent par le mode de synthèse de la composante organique (polythiophène), à savoir l'électropolymérisation dans un cas et la polymérisation oxydante dans l'autre cas. Elles ont ainsi donné lieu à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides qui ont été ensuite montés en cellules afin de tester leurs performances dans le domaine du photovoltaïque.

Les systèmes pour le photovoltaïque sont largement décrits dans la littérature, une littérature qui s'étend de systèmes purement inorganiques à des systèmes purement organiques en passant par les cellules à colorants ou plus récemment des cellules constituées d'une couche active hybride organique-inorganique. Néanmoins, les systèmes existants sont, soit très performants en terme de rendement mais très onéreux, soit des systèmes à bas coût mais qui présentent des rendements encore faibles, spécialement dans le cas de cellules organiques et hybrides, qui méritent d'être optimisées en particulier en limitant les phénomènes de recombinaison des paires électrons-trous.

Ces travaux s'appuient sur la versatilité qu'offrent les matériaux hybrides en particulier du fait de la diversité de compositions qui peuvent être obtenues. Les matériaux hybrides, définis comme des matériaux qui associent à l'échelle nanométrique une composante organique à une composante inorganique, suscitent un grand intérêt aussi bien d'un point de vue académique qu'industriel. De plus, il est souvent admis que les propriétés finales des matériaux hybrides ne se limitent pas uniquement à la somme des propriétés des deux composantes organique et inorganique ; une importante synergie due au mélange intime des deux composantes (échelle nanométrique) est très souvent observée. Ainsi, la nature même des deux composantes, organique et inorganique, peut conférer au matériau des propriétés nouvelles ; elles peuvent aussi résulter de la nature spécifique de l'interface entre la phase organique et inorganique. La notion d'interface, en termes de quantité et d'étendue comme la nature des liaisons entre les deux composantes est un paramètre essentiel à prendre en compte dans la conception de matériaux hybrides. C'est en effet cette interface hybride qui va dicter la nanostructuration des matériaux élaborés et par voie de conséquences va avoir un impact sur les propriétés obtenues.

Les deux approches suivies avaient pour objectif, par un contrôle stricte des interfaces hybrides, de favoriser l'interpénétration des deux composantes : un polymère organique semi-conducteur de type p (dérivés de polythiophène) et un oxo-polymère de titane, semi-conducteur de type n. Si les deux composantes forment des réseaux fortement interpénétrés où les deux domaines

organique et inorganique tendent à percoler, il est alors envisagé de générer des hétérojonctions p-n en volume pour la production de photocourant.

Malgré les différences dans la préparation des matériaux hybrides, un point commun a été présent quelle que soit l'approche étudiée: il s'agit de la méthode de synthèse de la composante inorganique. Le dioxyde de titane a dans tous les cas été préparé dans des conditions de chimie douce en suivant des protocoles basés sur les réactions de polymérisation inorganique du procédé sol-gel par voie alcoxyde. L'oxo-polymère de titane constituant des cellules peut se trouver sous plusieurs formes ayant une influence marquée sur les performances des cellules étudiées. Comme la matrice inorganique obtenue lors de cette voie de synthèse est amorphe, et qu'un recuit à haute température est incompatible avec la présence du polymère conducteur thermiquement fragile, la cristallisation peut être menée dans des conditions douces en température. Les conditions hydrothermales permettant un accès plus ou moins facilité à la forme anatase de l'oxyde (cf. chapitre I).

Une attention toute particulière a été portée dans le chapitre II de ce manuscrit sur la morphologie de la composante inorganique. En effet, afin de générer des réseaux interpénétrés par la formation d'un réseau continu d'oxyde, les voies de synthèse ont été ajustées dans le but de former des matériaux mésostructurés. Les films mésostructurés ont été obtenus en mettant à profit la capacité que peuvent avoir les précurseurs d'oxyde à condenser par auto-assemblage en présence de polymères tensio-actifs, couplée au procédé de mise en forme de films déposés par dip-coating en maîtrisant les phénomènes d'évaporation (EISA : Evaporation Induced Self-Assembly). Les tensio-actifs, agents texturants des phases méso-organisées utilisés lors des synthèses, peuvent être conservés afin de jouer le rôle de réservoir de matière de polythiophène ou nano-réacteur de polymérisation de monomères de thiophène. Les tensio-actifs peuvent être également éliminés par calcination conduisant à la formation d'une porosité périodique à l'échelle nanométrique. La mésostructure formée peut jouer un rôle essentiel pour des propriétés recherchées. Les matériaux dans le cadre d'une application pour le photovoltaïque doivent permettre de faciliter l'absorption des photons, de favoriser la création d'excitons et la dissociation des charges à l'interface, puis la séparation et le transport des porteurs de charges vers les électrodes tout en limitant la recombinaison des charges photoinduites. Nous nous sommes focalisés sur la formation de réseaux dits « vermiculaires ». Il s'agit d'un réseau continu présentant une faible organisation. Cette méso-organisation est en parfaite adéquation avec des longueurs de diffusion des excitons, classiquement de l'ordre 10-20 nm, et a donc été choisie afin de favoriser la séparation et l'évacuation des charges formées. D'autre part, ce choix se justifie aussi par la possibilité de pouvoir substituer une fraction du tensioactif texturant par un polymère conducteur ou des monomères en s'affranchissant d'une

modification de mésostructure ; les phases vermiculaires étant moins influencées par des modifications de composition. La synthèse et la caractérisation de ces phases mésostructurées vermiculaires sont traitées dans le chapitre I en particulier par la mise en place de diagrammes de phases en fonction de la composition des solutions initiales étudiées (rapport précurseur de titane (un chloroalcoxyde) vs tensioactif/monomère de thiophène ou polythiophènes).

La première voie de synthèse de matériaux hybrides, traitée et décrite dans le chapitre II de ce manuscrit, a été l'occasion d'étudier des phénomènes de macro- ou nano-ségrégation de phases entre un polymère et un oxopolymère de titane en formation. Différents polythiophènes substitués ont été synthétisés par polymérisation oxydante. Puis ces polymères ont été introduits dans la solution initiale contenant le précurseur d'oxyde ; l'hybride devant se former via la croissance *in-situ* de la phase inorganique. Cette étude a permis de montrer l'importance de la séquence du polymère utilisé, en particulier dans le rapport molaire entre les fonctions possédant une affinité importante avec les atomes de titane (comme des acides carboxyliques dans le cas du poly(thiophène 3-acide acétique) qui conduisent à des matériaux très homogènes qui peuvent être considérés comme des matériaux monophasés) et les fonctions ayant peu ou pas d'affinité avec le titane (comme dans le cas du poly(3-hexylthiophène) qui conduisent à des matériaux macro-ségrégés). Les possibilités de rendre compatibles et de texturer deux phases par l'intermédiaire d'un tensioactif ont prouvé leurs limites dans le cas des polythiophènes.

Cependant, l'utilisation de copolymères statistiques P3HT-co-PTAA (également synthétisés par voie chimique oxydante) qui ne présentent a priori pas de propriétés amphiphiles, permet d'induire une ségrégation de phases. Malgré une étude de l'impact des séquences des copolymères statistiques et le rapport titane/copolymère, une mésostructuration à proprement parler n'a pas pu être atteinte. Les matériaux obtenus présentent bien une ségrégation de phases, mais celle-ci se situe à des échelles 10 fois supérieures à celles rencontrées généralement. Afin de favoriser une nano-ségrégation au détriment d'une macro-ségrégation de phases, des travaux ont été abordés en orientant cette approche vers la synthèse de copolymères à blocs. Néanmoins, la synthèse de ces derniers n'a pu aboutir par manque de temps et après avoir rencontré des problèmes lors de la déprotection du système étudié. Cette étude fait partie des nombreuses perspectives qui peuvent être envisagées à l'issue de cette thèse.

La seconde approche de synthèse des matériaux hybrides, qui est décrite dans le chapitre III de ce manuscrit, se rapporte à la synthèse de polythiophène par voie électrochimique au sein de l'oxyde mésostructuré. A notre connaissance, aucune approche semblable n'est décrite dans la littérature. Dans un premier temps, l'électropolymérisation de monomères thiophènes substitués a

été entreprise afin de maîtriser, en particulier sur des monomères peu décrits dans la littérature, les processus de nucléation/croissance sur des électrodes standard (Pt massif puis verre/ITO). Ainsi, des problèmes d'ordre fondamental portant sur l'électropolymérisation de certains dérivés thiophènes comme le 3-méthoxythiophène, le thiophène 3-acide acétique, ou dans une moindre mesure, le thiophène 3-éthanol, ont été résolus, soit en optimisant les conditions d'électrodépôt (composition de la solution d'électropolymérisation, gamme de potentiel, vitesse de balayage et nombre de cycles consécutifs, temps de dégazage), soit en procédant à une étape de protection chimique par estérification du substituant (cas du thiophène 3-éthanol seulement) indispensable pour réussir l'électropolymérisation de ce monomère, mais qui nécessite une étape plus délicate de déprotection du polymère formé.

Dans un second temps, des études préliminaires de niveau plus fondamental concernant l'électrochimie à l'intérieur de films de TiO_2 mésostructurés amorphes (recuits à 200°C) ou mésoporeux amorphes (recuits à 300°C) déposés sur des substrats Si/Au ou verre/ITO ont été réalisées. Elles ont permis de confirmer l'accessibilité de l'électrode support (Au ou ITO), ainsi que la faisabilité d'un électrodépôt au sein de ces films, et de caractériser au moins partiellement le transport par diffusion d'espèces électroactives au sein de ces matrices mésoporeuses. Que ce processus de diffusion ait lieu dans des phases mobiles composées de tensioactifs, ou dans une porosité libérée alors remplie de solvant (l'électrolyte), le ferrocène et le cation Cu^{2+} ont servi de sondes à cette étude, car respectivement réducteur et oxydant de deux couples redox modèles bien connus dans la littérature. Les procédés d'électropolymérisation développés précédemment sur Pt et ITO ont ensuite été transposés à des électrodes verre/ITO recouverts de films de TiO_2 mésostructurés amorphes (recuits à 200°C), mésoporeux amorphes (recuits à 300°C) ou mésoporeux cristallisés sous forme d'anatase (recuits à 450°C) en vue de l'élaboration de films hybrides puis de cellules photovoltaïques. Cette transposition s'est révélée réussie sur les deux premières variétés de films de TiO_2 et elle semble permettre le remplissage intégral de leur phase mobile. Cependant, une seule variété de TiO_2 a été retenue pour la fabrication de cellules photovoltaïques, à savoir un TiO_2 anatase mésoporeux, seul à présenter un comportement de semi-conducteur intéressant, à l'inverse d'un TiO_2 amorphe, qu'il soit mésostructuré ou mésoporeux, ce choix ayant pour but d'augmenter les rendements des cellules produites. Dans ce cas, l'étude des performances des cellules photovoltaïques correspondantes rapporté dans le chapitre IV a révélé que, contrairement à ce qui était attendu, le remplissage de la porosité n'est pas optimum à l'issue de l'étape d'électropolymérisation de l'EDOT photo-assistée par UV. Ce comportement est différent de celui qui a été observé dans le cas du TiO_2 amorphe, ou encore lors de l'utilisation de substrats d'or à la place de l'ITO. Il s'explique par le fait que, compte-tenu du caractère semi-conducteur du TiO_2 anatase,

l'électrodépôt peut se développer, et plus rapidement, à la surface du film de TiO₂ anatase mésoporeux, plutôt qu'au fond des pores, reflétant ainsi l'aisance du transport du monomère. Ainsi, le site préférentiel de l'électropolymérisation a finalement été révélé par les conversions plus faibles des cellules basées sur un TiO₂ anatase mésoporeux par rapport à une cellule basée sur un TiO₂ anatase dense. L'électropolymérisation à l'intérieur d'une porosité semi-conductrice mériterait donc d'être étudiée plus en profondeur, (comme cela a déjà été effectué au LISE dans le cas d'un réseau supporté de nanotubes parallèles de TiO₂ anatase obtenu par anodisation d'une plaque de titane), via une optimisation des techniques électrochimiques utilisées et en particulier la mise en place de techniques électrochimiques pulsées, et/ou en considérant éventuellement une photo-assistance par UV. D'autre part, une étude des performances de matériaux hybrides préparés à base d'oxyde poreux amorphe pourra être étudiée, en particulier afin de confirmer l'impact positif prévisible de la cristallinité de la matrice inorganique, au-delà de la création d'une interface de grande aire via son remplissage intégral par la composante organique.

Malgré ces résultats timides du point de vue des applications dans le photovoltaïque, nous avons voulu néanmoins estimer les propriétés de quelques systèmes élaborés en exploitant les modes de synthèse de matériaux hybrides TiO₂/polythiophène développés dans le chapitre II (chapitre IV). Ainsi, les performances de matériaux préparés à partir de copolymères statistiques (P3HT-co-PTAA) ainsi que d'un homopolymère (PTAA) hybridé ont pu être évaluées. Ces dernières ont également été comparées à celles du P3HT non hybridé déposé sur une couche dense de TiO₂ anatase. Les résultats ont révélé que le matériau hybride contenant un homopolymère présente le comportement d'une couche dense, ceci étant cohérent avec les prédictions réalisées lors des caractérisations structurales. Les copolymères présentent en revanche des propriétés supérieures à celles d'une jonction qui serait constituée de deux couches denses, validant ainsi l'hypothèse d'une interface hybride plus importante entre les matériaux qui augmenterait les rendements. Ceci est confirmé par une étude des facteurs de forme des cellules produites : ces derniers sont quasi équivalents, montrant par-là que les mécanismes de génération de charge et de recombinaison sont les mêmes pour tous les matériaux hybrides étudiés. La différence de rendements provenant serait proportionnelle à la quantité d'interface entre les matériaux. Hélas, les études cherchant à optimiser les quantités de polymères à utiliser n'ont pas fourni de résultats interprétables.

De plus, l'impact de la cristallisation de l'oxopolymère de titane a pu être étudié grâce aux méthodes de cristallisation des oxopolymères de titane en conditions douces, cette technique a donc été utilisée sur des cellules afin d'observer une éventuelle variation dans les performances de ces dernières. Une augmentation des performances a bel et bien été observée dans le cas de cellules ayant subi un traitement hydrothermal. Même si cette amélioration reste faible, elle est en parfaite

corrélation avec les caractérisations par diffraction des rayons X montrant l'apparition de cristallites de petite taille lors du traitement hydrothermal.

Ainsi, grâce à l'étude centrée sur la synthèse de matériaux qui a finalement conduit à la fabrication de cellules photovoltaïques et à la mesure de leurs performances, des hypothèses ont été émises concernant des corrélations entre les structures et les propriétés. Les performances obtenues peuvent également être comparées à celles décrites dans la littérature pour les cellules qui présentent le comportement d'un semi-conducteur et pour lesquelles le facteur de forme et le rendement ont été calculés.

Une première comparaison des facteurs de forme présents dans la littérature montre des valeurs comprises entre 0,3 et 0,5^{1,2} pour des cellules hybrides à base de polythiophènes et de TiO₂. Il est intéressant de noter que ces facteurs de forme sont à peu près équivalents pour un polymère imprégné dans un TiO₂ cristallin (0,51)² et pour un hybride fabriqué à partir de polymère préformé et d'un TiO₂ amorphe (0,45)¹. Ces deux cellules possèdent donc des facteurs de forme proches malgré des voies de synthèse différentes présentant chacune leurs limitations (porosité partiellement vide pour la première et TiO₂ amorphe pour la seconde), ce qui peut laisser espérer une possible augmentation de ces derniers. Une autre possibilité est que le facteur de forme obtenu avec des matériaux hybrides soit déjà proche d'une valeur maximale qui serait inhérente à la technologie utilisée. Les cellules produites dans le cadre de cette thèse ont quant à elles présenté des facteurs de forme de 0,26, ces derniers sont en dessous de la littérature. Ils présentent néanmoins un espoir d'amélioration notamment par la diminution des résistances parasites, ces dernières pouvant influencer les facteurs de forme (en particulier la résistance de shunt). Les cellules construites sont en effet proches de la valeur de 0,3 qui correspond à ce qui peut être obtenu sur des cellules réalisées dans des laboratoires dont la recherche est orientée vers le photovoltaïque.

Les facteurs de forme permettent de caractériser et de comparer les performances des matériaux utilisés dans les cellules, mais ils ne donnent cependant pas une information complète. La grandeur la plus citée dans le domaine du photovoltaïque reste le rendement, bien que ce dernier dépende du facteur de forme, la connaissance de ce dernier seul n'est pas suffisante. Deux cellules peuvent avoir des facteurs de formes similaires et des rendements différents, comme il a été noté dans le chapitre IV.

Par rapport à la littérature, les rendements des cellules réalisées dans le cadre de cette étude sont faibles, ils sont environ un facteur 50 en dessous des valeurs présentées pour les cellules les plus proches structurellement¹. Bien que ces valeurs soient faibles, les cellules produites présentent de nombreux défauts liés à leur conception qui doit donc être optimisée: une résistance de shunt faible

(même si elle est assez haute pour ne pas perturber la caractérisation) et des électrodes de collectes dont l'impact n'a pas été étudié. De plus, la quantité de lumière effectivement absorbée par la cellule n'est pas connue, une étude du rendement quantique interne mériterait donc d'être réalisée. Il existe donc de nombreuses pistes d'amélioration transverses à l'élaboration des matériaux hybrides qui peuvent posséder une influence sur le rendement des cellules.

Du côté de la couche active, une optimisation est également possible, en particulier dans l'utilisation des copolymères à blocs afin d'obtenir directement des matériaux mésostructurés. Dans le cadre de la voie de synthèse par électropolymérisation, les films de TiO₂ amorphe pourront être étudiés (voire subir une cristallisation en conditions douces après synthèse du polymère). Des films présentant d'autres mésostructures que celle étudiée dans cette thèse mériteraient également d'être investigués, la mésophase vermiculaire pouvant en effet être remplacée par une mésophase cubique bicontinue ou hexagonale. Enfin, les analyses des rendements quantiques des cellules ont montré que ces dernières ne convertissaient que le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 450 nm, ce qui est responsable de pertes de rendements. Une optimisation de la bande d'absorbance du polymère ainsi qu'une diminution du band-gap du dioxyde de titane pourraient donc permettre une conversion des photons dans un plus grand domaine d'énergie. Ceci devrait pouvoir être réalisé par une modification chimique des substituants du polythiophène et/ou un dopage du dioxyde de titane par des éléments comme le fer ou encore par des nanoparticules métalliques. La versatilité des approches proposées pour élaborer des matériaux hybrides liée en particulier à la possibilité de mettre en œuvre des films via des procédés en solution permet aisément d'imaginer l'élaboration d'une phase conductrice d'oxydes mixtes par simple mélange de précurseurs au début du procédé moyennant de maîtriser les éventuelles différences de réactivités des différents précurseurs mis en présence. Quant à une modulation au niveau de la composante polymère conducteur, le large choix de polymères disponibles comme la gamme étendue d'agents de couplage susceptibles de pouvoir lier de façon efficace la composante organique à la phase oxyde permet de pouvoir imaginer de nouvelles associations.

Ces travaux permettent de proposer de nombreuses pistes d'amélioration en vue d'atteindre voire de dépasser les propriétés décrites dans la littérature dans des travaux ultérieurs. Cependant une question reste en suspens : pourquoi les valeurs de rendement présentes dans la littérature restent-elles aussi faibles, quel est finalement le rendement pouvant être atteint par de telles cellules ? Pour tenter de répondre à cette question, quelques calculs ont été réalisés afin de déterminer le rendement théorique de cellules en fonction de leur band-gap, leur facteur de forme, le potentiel de circuit ouvert et de la valeur du rendement quantique. Ici le profil de la courbe de rendement quantique a été supposé idéal, de plus la valeur de Voc a été laissée modifiable et n'est

pas calculée à partir du band-gap dont elle est dépendante. Le rendement théorique de la meilleure cellule étudiée dans cette thèse calculé par cette méthode est de 0,011% ce qui est environ supérieur d'un facteur 50 au rendement expérimental (0,000665%). Cette méthode donnera donc des valeurs indicatives et non des valeurs réelles, cependant elles peuvent donner un ordre d'idée de la valeur du rendement d'une cellule optimisée en tout point.

La même cellule aurait donc les rendements suivants si le facteur de forme était le même que dans la littérature (0,45)¹ : 0,019%. De même, une absorption de la lumière à des longueurs d'ondes inférieures à 800 nm donnerait un rendement de 0,08% (si FF = 0,26). On voit donc que la valeur du band-gap est un paramètre important à considérer car impactant de façon importante le rendement théorique. Le paramètre le plus important reste néanmoins la valeur prise par le rendement quantique externe : dans le cas des cellules, seuls 2% des photons incidents de longueur d'onde inférieure à 450 nm sont convertis. La valeur trouvée dans la littérature² sur des cellules qui peuvent être considérées comme similaires montre une conversion de 10% des photons au maximum dans le cas d'une porosité qui n'est pas entièrement remplie (pour nos cellules cela donnerait un rendement théorique de 0,056%). Un dernier paramètre présente une influence ici : il s'agit de Voc, dans le cas des cellules produites sa valeur est relativement faible (0,55 V) par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature (0,72 V)^{1,2} qui donnerait un rendement théorique de 0,0146%. La valeur de Voc est dépendante de la largeur du band gap, mais elle est également sensible à la valeur de la résistance de shunt.

Ces valeurs théoriques restent cependant encore faibles, un jeu sur l'ensemble des paramètres est donc nécessaire afin de produire des cellules présentant des propriétés compétitives par rapport aux alternatives présentes sur le marché. Cependant, une cellule améliorée peut rapidement atteindre des valeurs de rendement intéressantes : par exemple une cellule photovoltaïque présentant un facteur de forme de 0,5, un potentiel de circuit ouvert de 0,72 V, absorbant en dessous de 800 nm et convertissant 10% des photons absorbés posséderait un rendement théorique de 1%. Ceci est possible tout en maintenant une combinaison de paramètres n'ayant pas subi de grandes variations à l'exception du band-gap, ce dernier étant probablement le plus simple à moduler par dopage des matériaux.

Certes, ces travaux n'ont pas permis d'obtenir des cellules avec une valeur de rendement proche de la théorie, ni même des valeurs de la littérature. Néanmoins, ces travaux prospectifs ont permis de préparer des matériaux hybrides par des voies de synthèses différentes de celles trouvées dans la littérature. De nombreux paramètres de synthèse méritent encore d'être optimisés mais ce travail valide l'intérêt de ces matériaux qui n'était pas démontré jusqu'à présent, qu'il s'agisse de la

structuration d'hybrides à partir de polymères conducteurs sans l'intervention d'un tensioactif, ou encore de l'électropolymérisation à l'intérieur d'une matrice mésoorganisée.

En conclusion cette thèse orientée sur la synthèse de matériaux a donné lieu à la préparation de matériaux hybrides oxyde polymère par des méthodes innovantes. Elle a conduit à leur caractérisation structurale et à une mesure de leurs propriétés photovoltaïques, tout en soulevant de nombreuses interrogations. Certaines des problématiques apparues au cours de cette thèse ont trouvé une réponse, d'autres n'ont pas pu être abordées mais mériteront de faire l'objet de travaux ultérieurs.

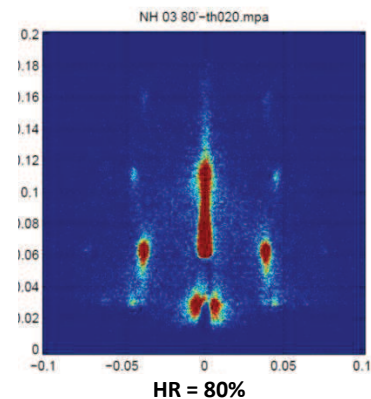
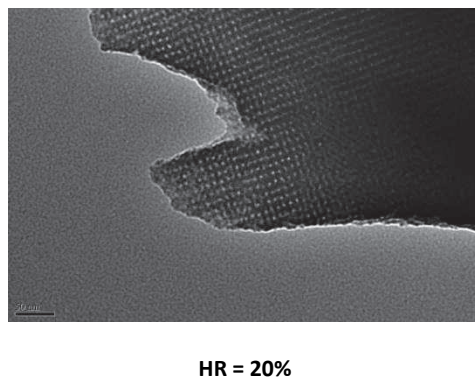
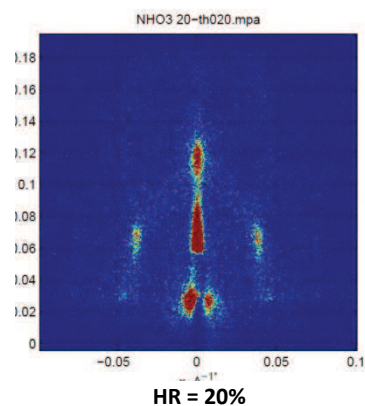
- (1) Segal-peretz, T.; Leman, O.; Nardes, A. M.; Frey, G. L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2024–2032.
- (2) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3380.

Annexe I : Détails de l'obtention des diagrammes de phase

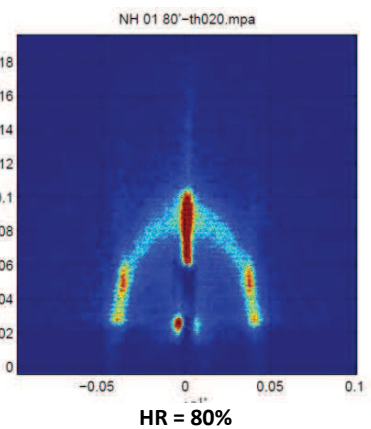
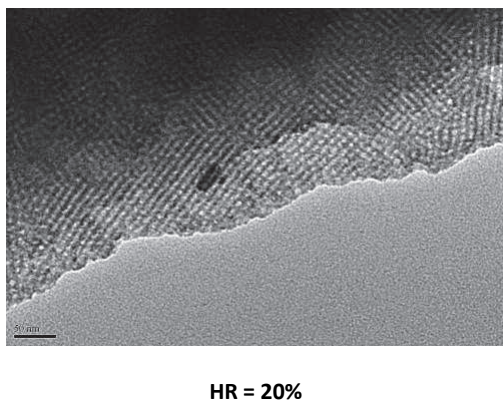
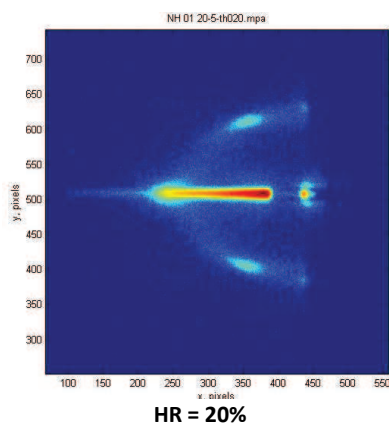
Diagrammes de phase du F127

0,003 équivalents

HR = humidité relative du premier traitement thermique (%)



0,007 équivalents



0,015 équivalents

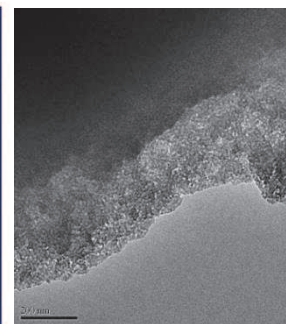
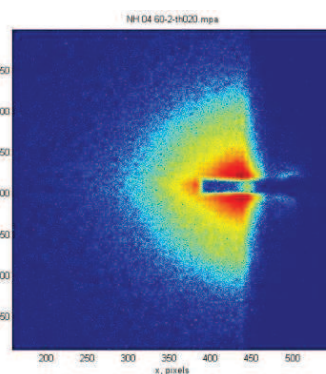
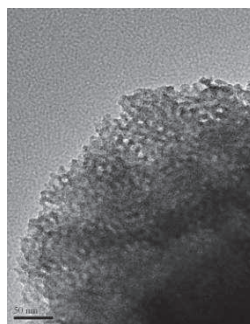
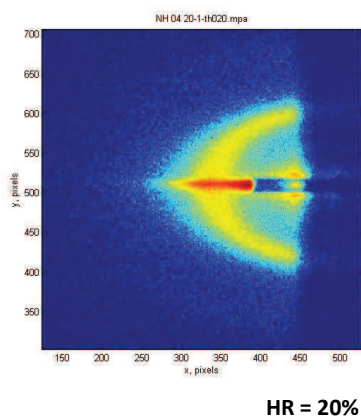
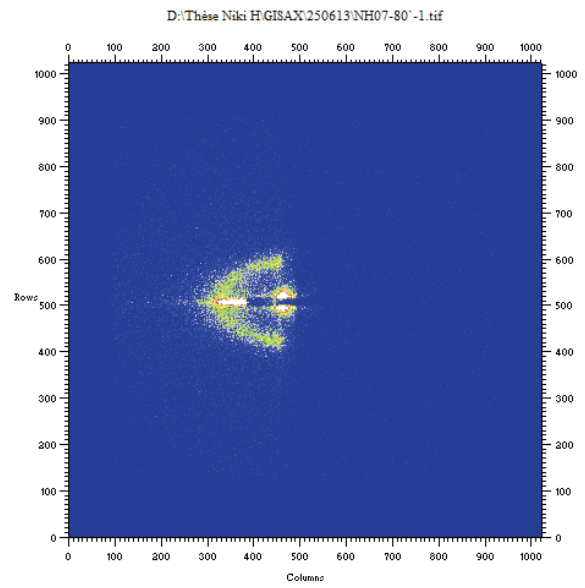
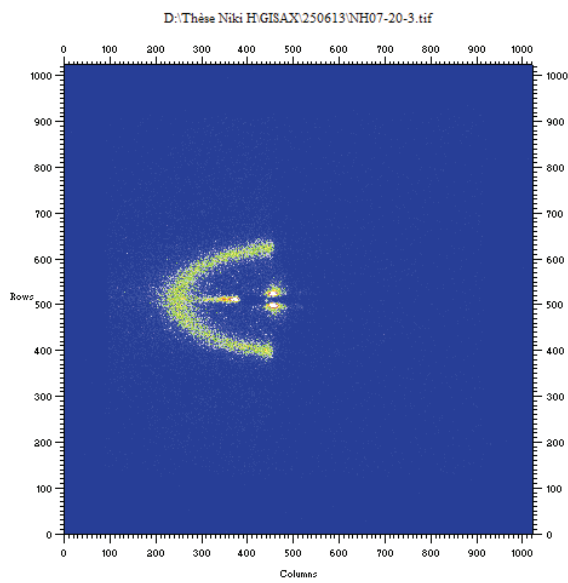
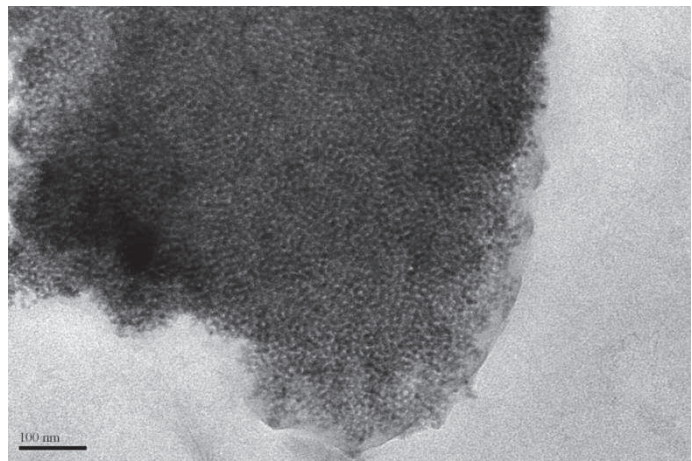
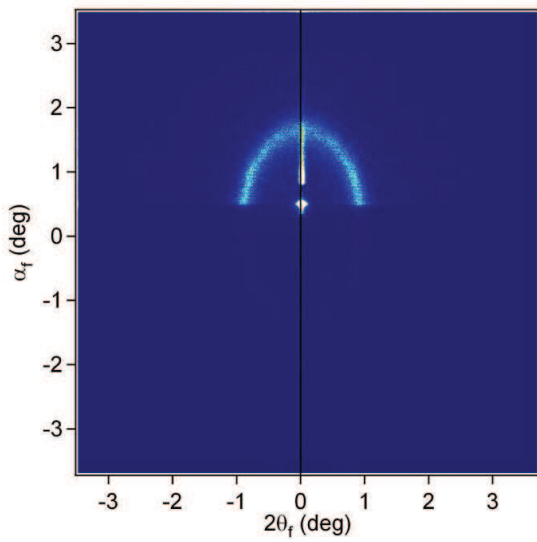


Diagramme de phase du P123

0,005 équivalents

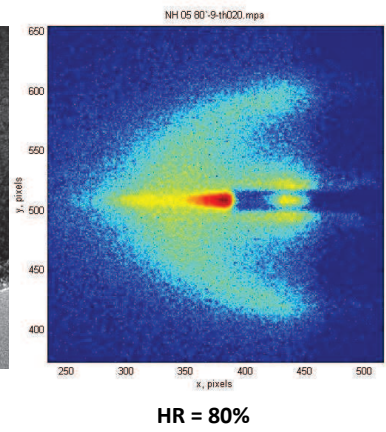
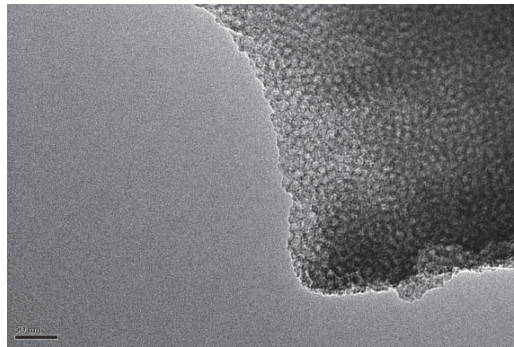
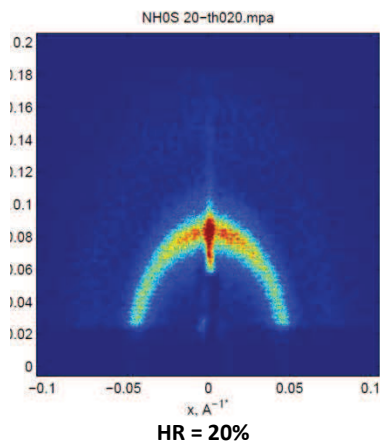


0,01 équivalents

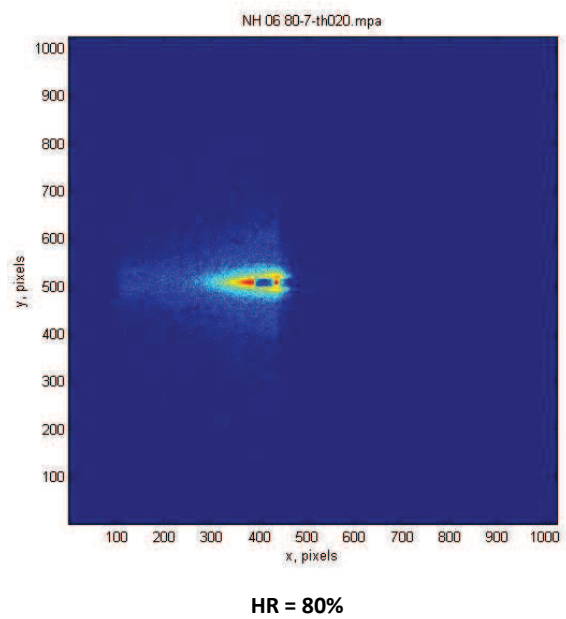
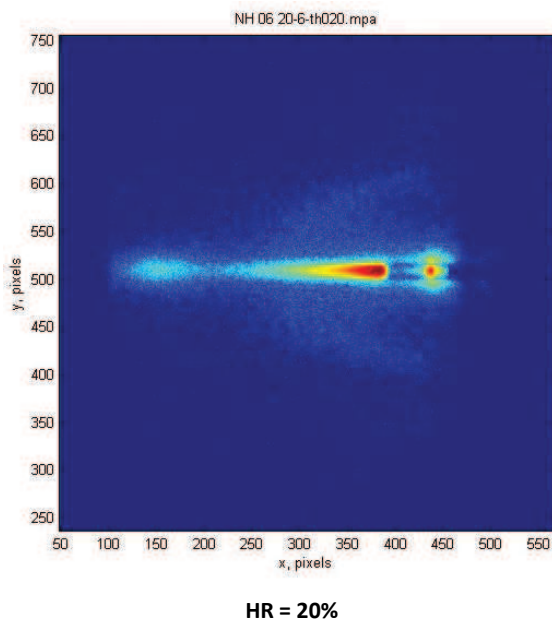


HR = 20%

0,02 équivalents



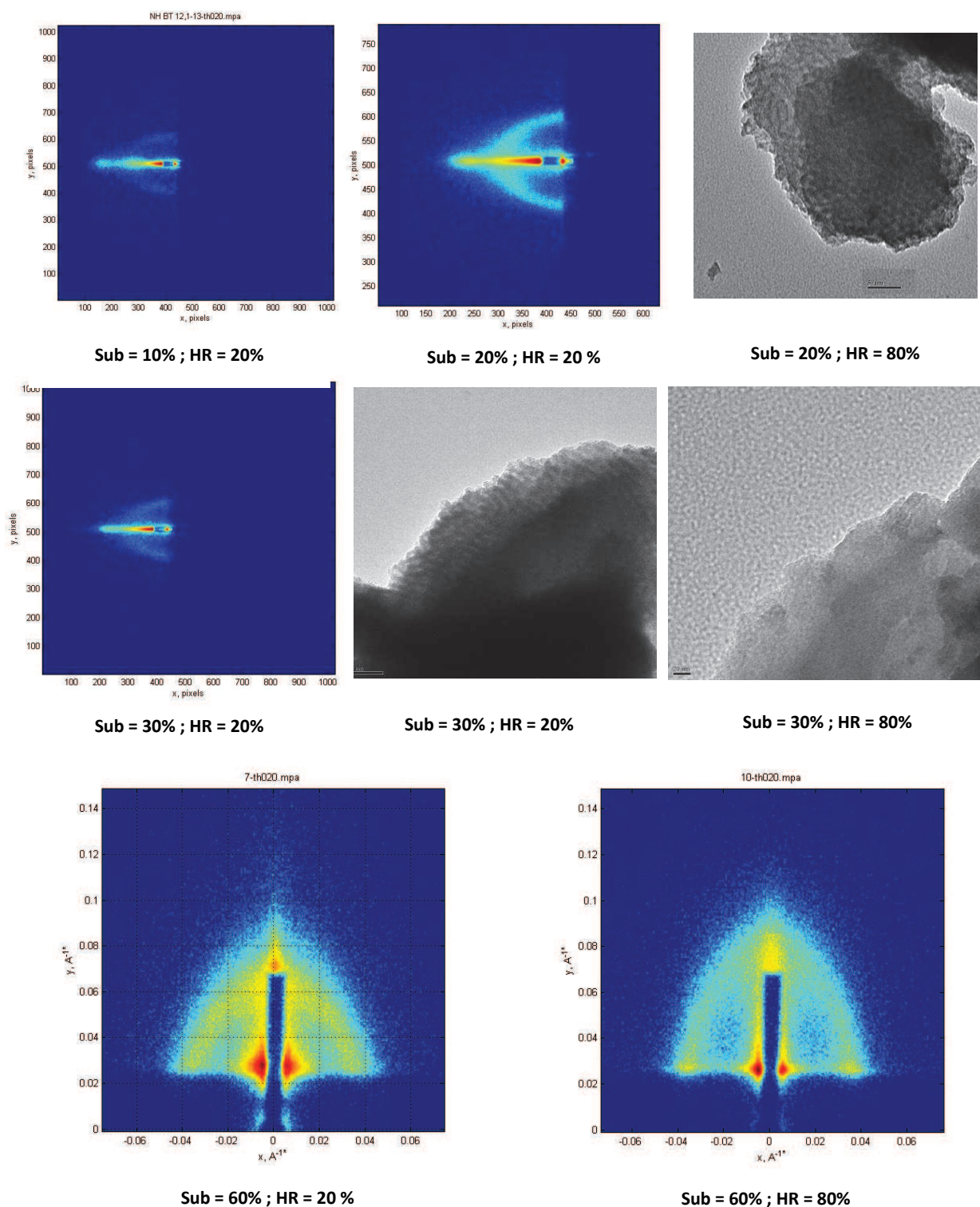
0,03 équivalents



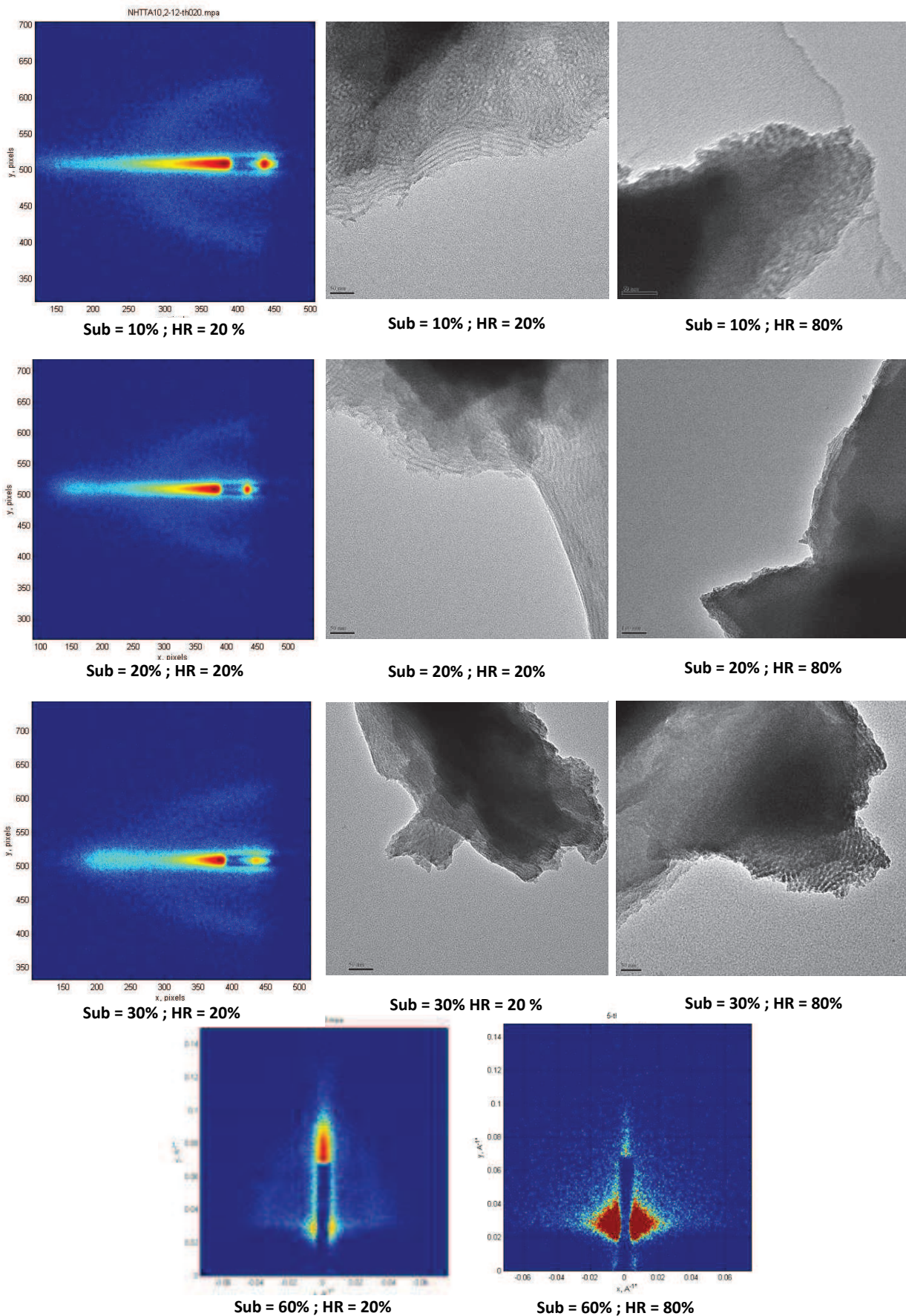
Annexe II : Incorporation de dérivés thiophènes dans une mésostructure par substitution du tensioactif

Le bithiophène

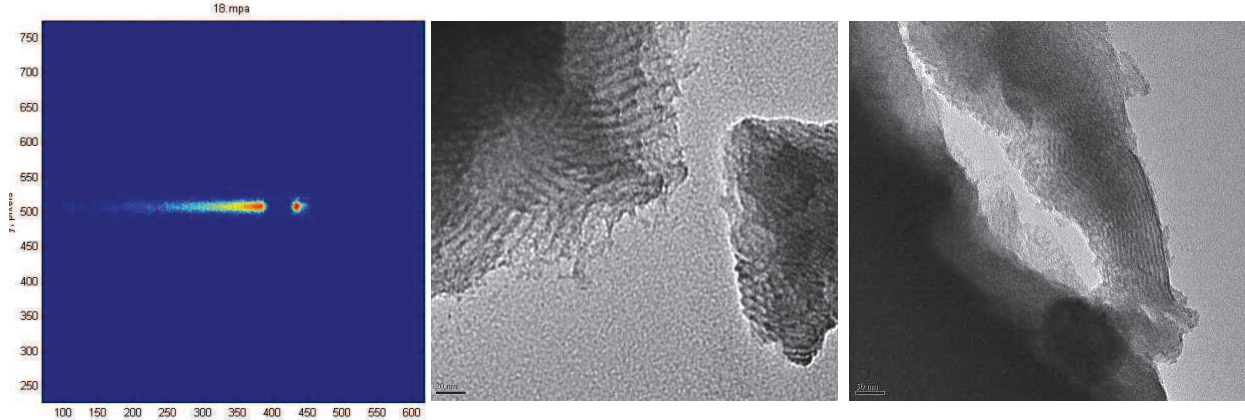
Légendes des images : Sub : taux de substitution en masse du tensioactif (%) ; HR = humidité relative du premier traitement du film (%)



Le 3-thiophène acide acétique



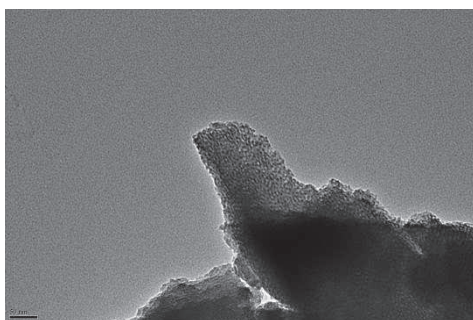
Le thiophène 3-éthanol



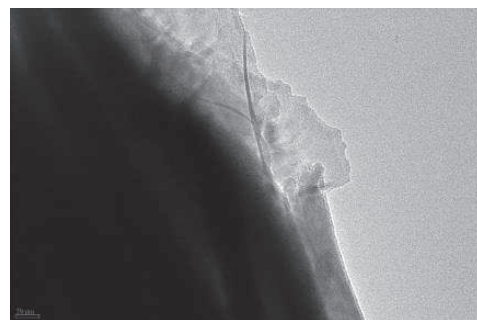
Sub = 10% ; HR = 20%

Sub = 10% ; HR = 20 %

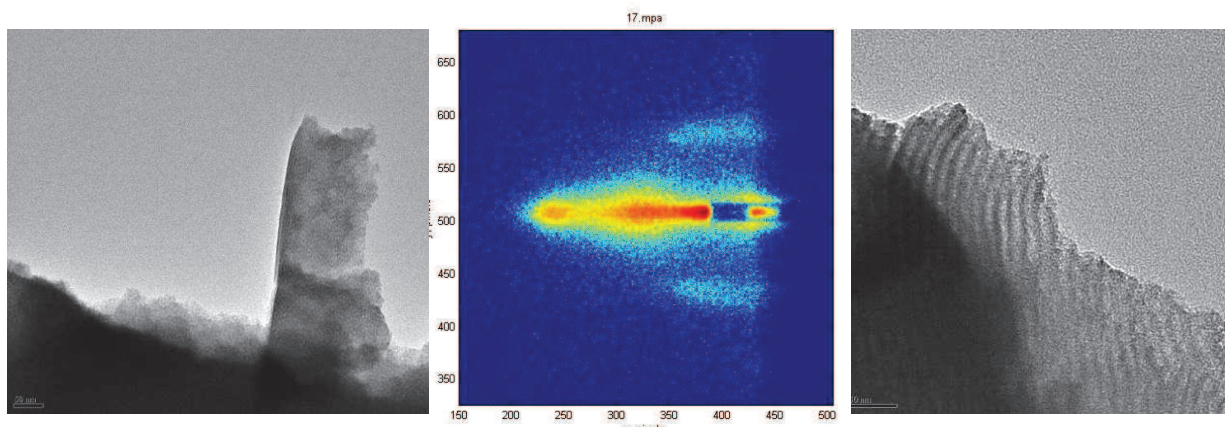
Sub = 10% ; HR = 80%



Sub = 20% ; HR = 20%



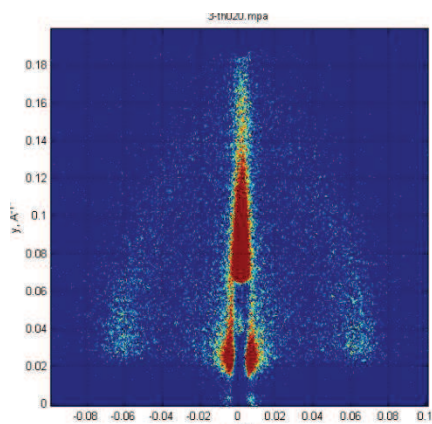
Sub = 20% ; HR = 80%



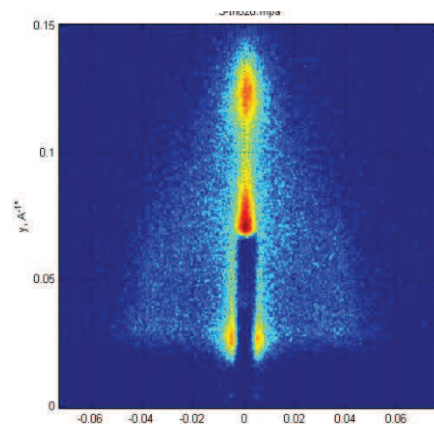
Sub = 30% ; HR = 20%

Sub = 30% ; HR = 80%

Sub = 30% ; HR = 80%

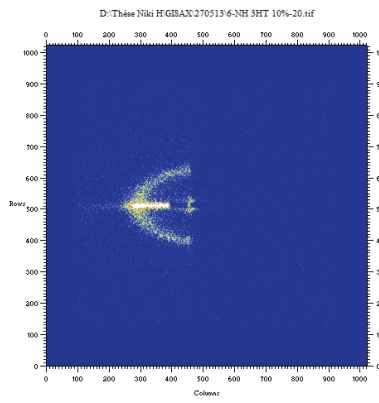


Sub = 60% ; HR = 20%

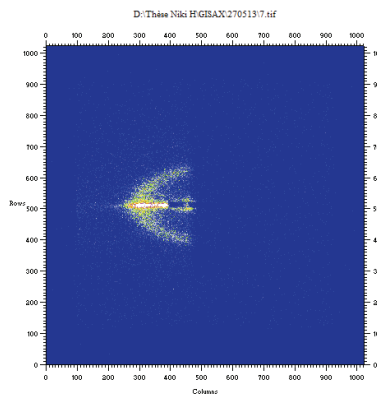


Sub = 60% ; HR = 80%

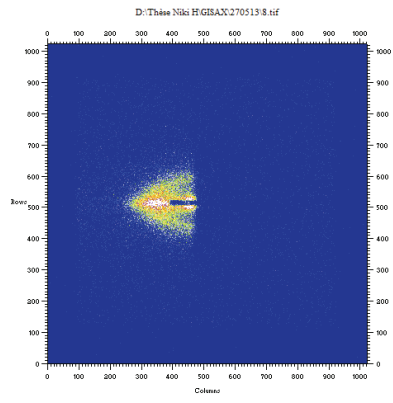
Le 3-hexylthiophène



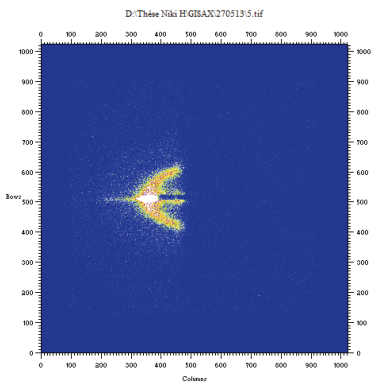
Sub = 10% ; HR = 20%



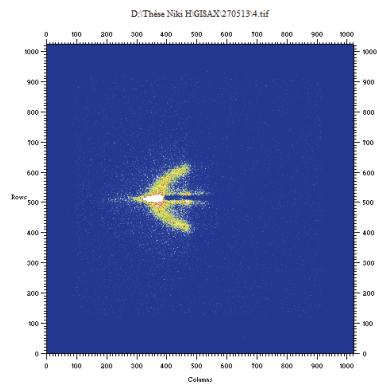
Sub = 20% ; HR = 20%



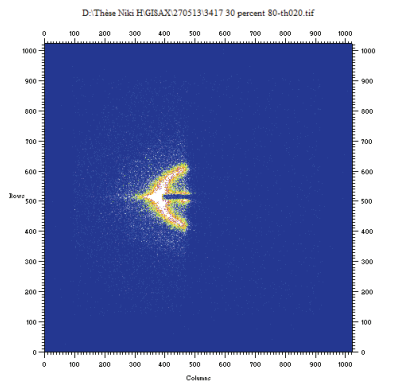
Sub = 30% ; HR = 20%



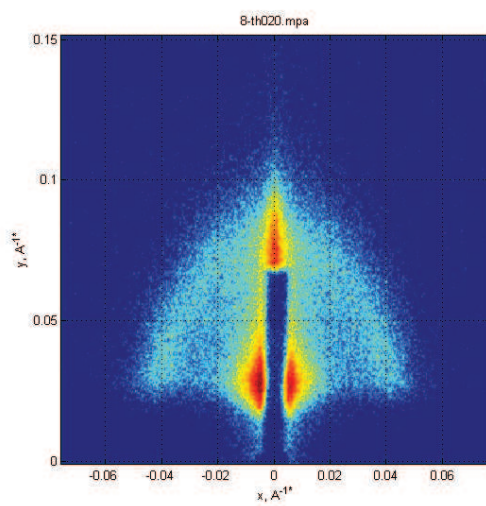
Sub = 10% ; HR = 80%



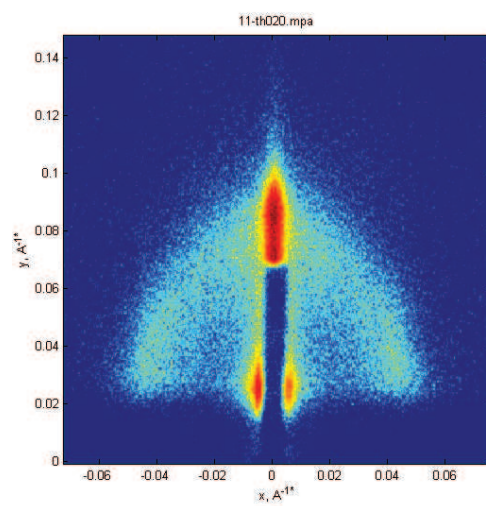
Sub = 20% ; HR = 80%



Sub = 30% ; HR = 80%

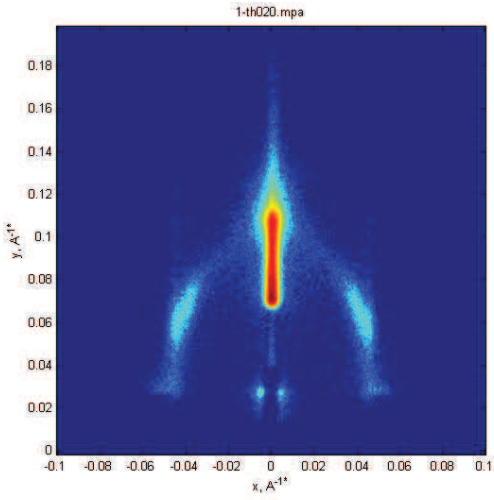


Sub = 60% ; HR = 20%

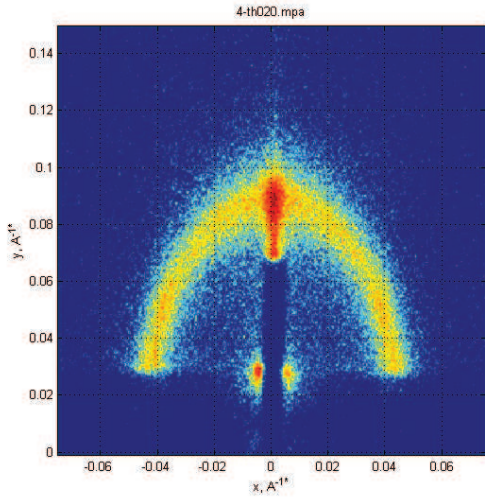


Sub = 60% ; HR = 80%

Le thiophène non substitué



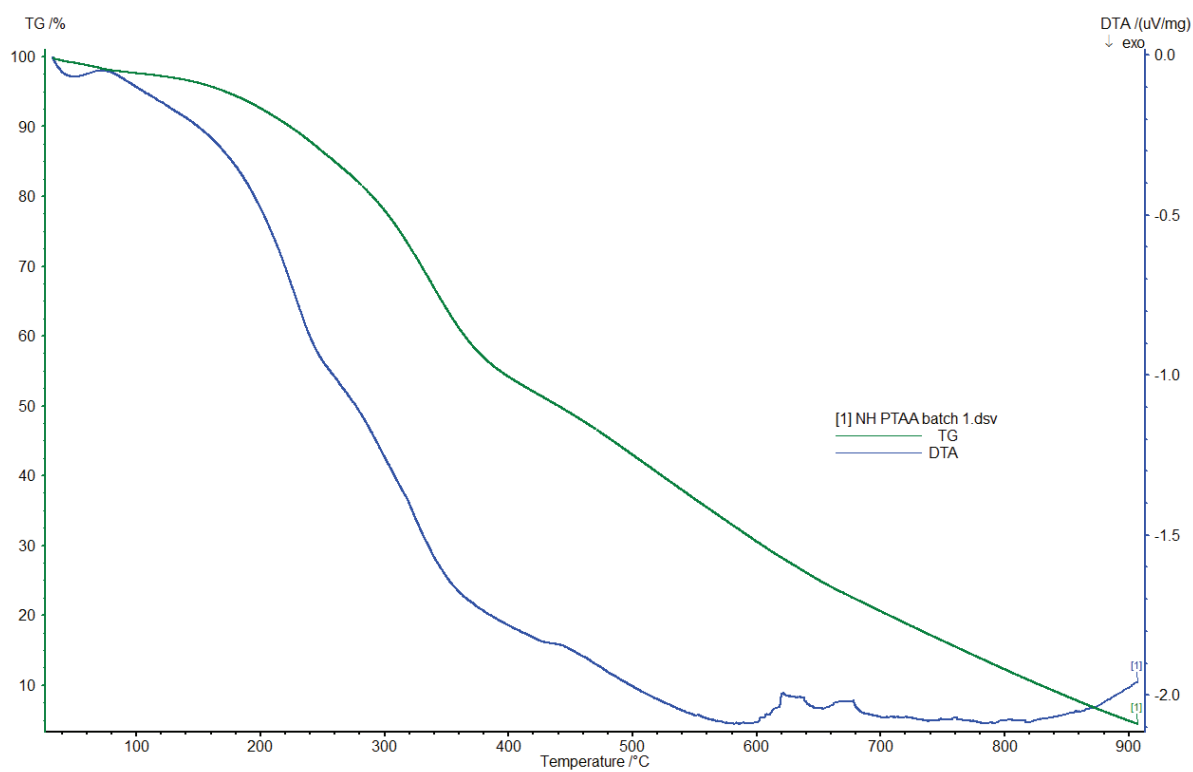
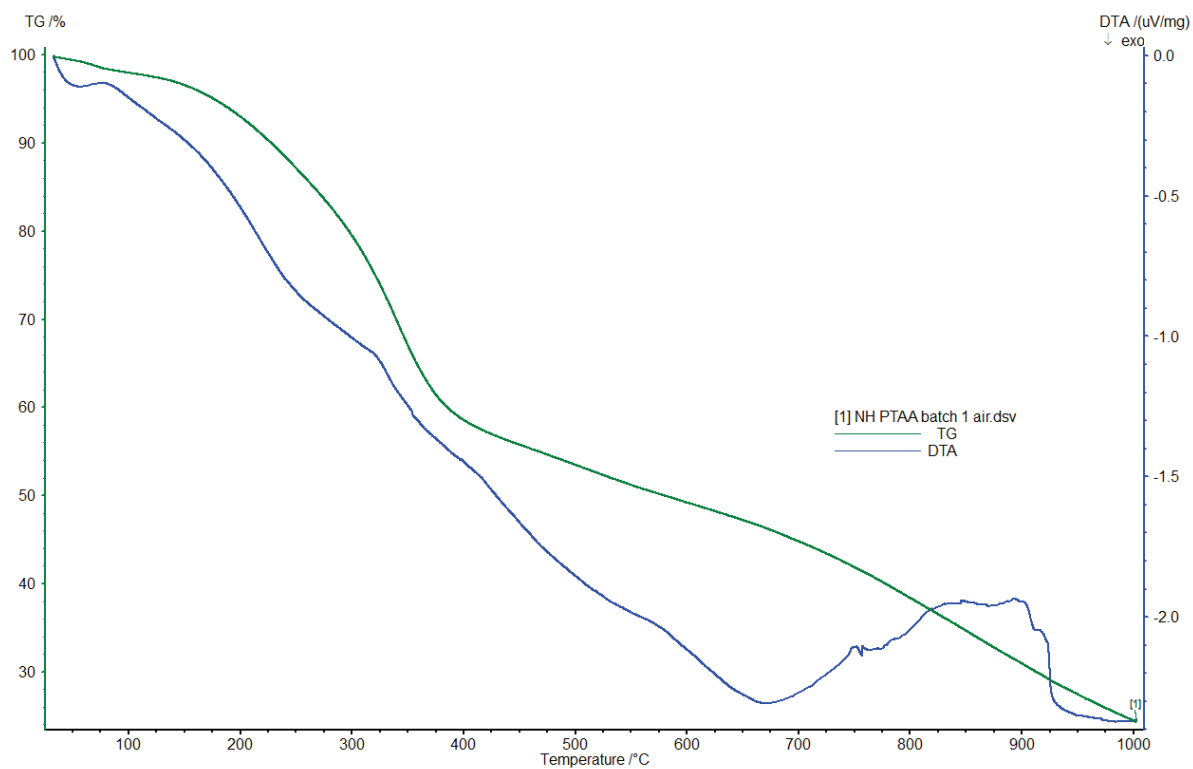
Sub = 60% ; HR = 20%



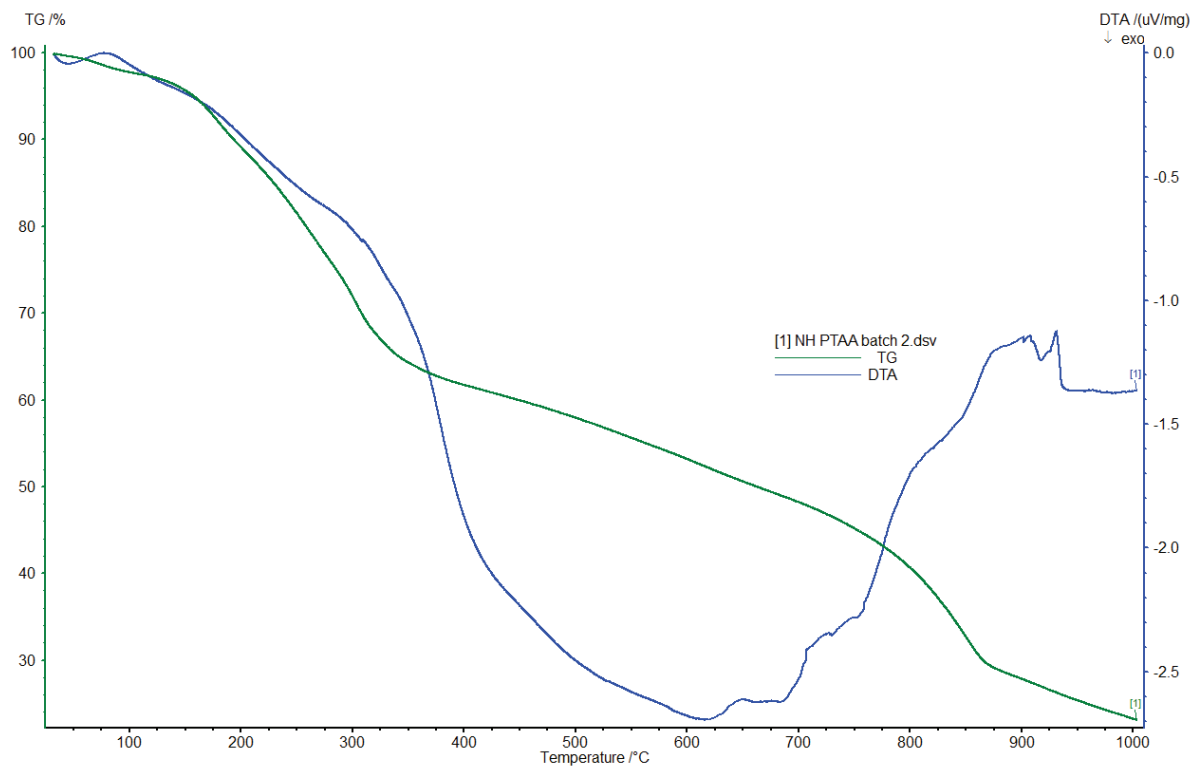
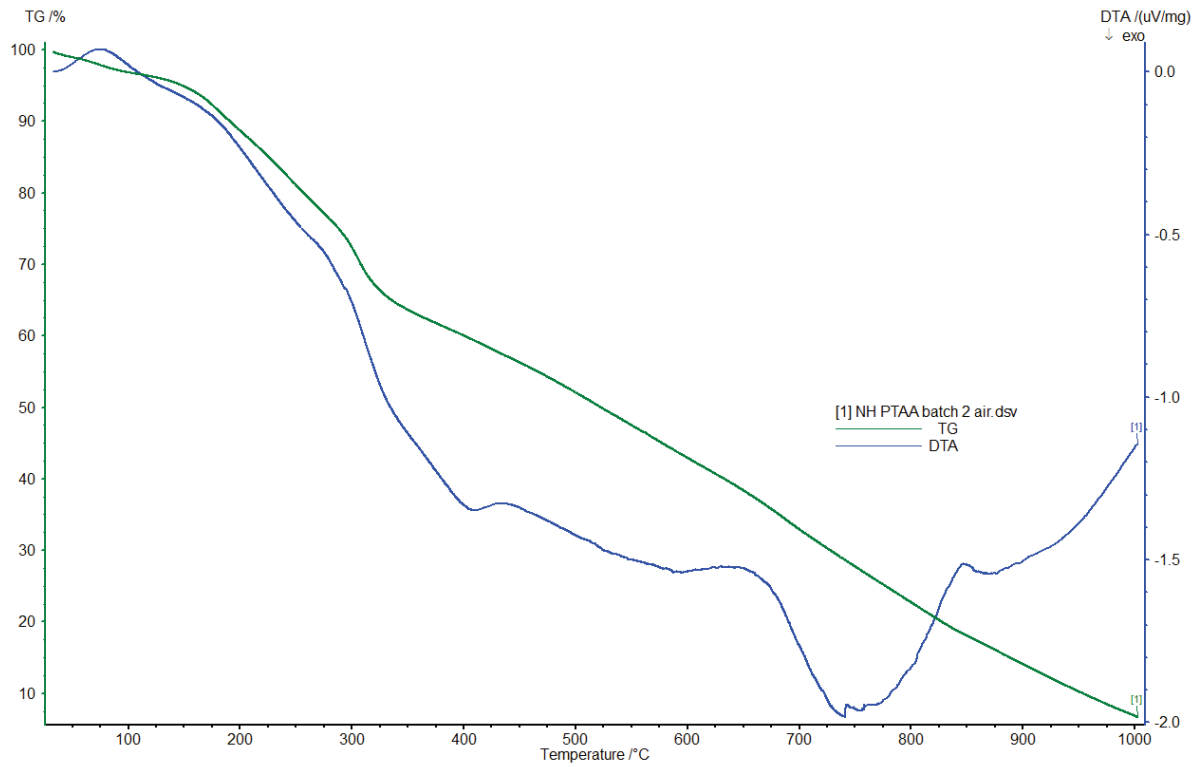
Sub = 60% ; HR = 80%

Annexe III : Analyses ATG du PTAA et spectre UV du P3HT

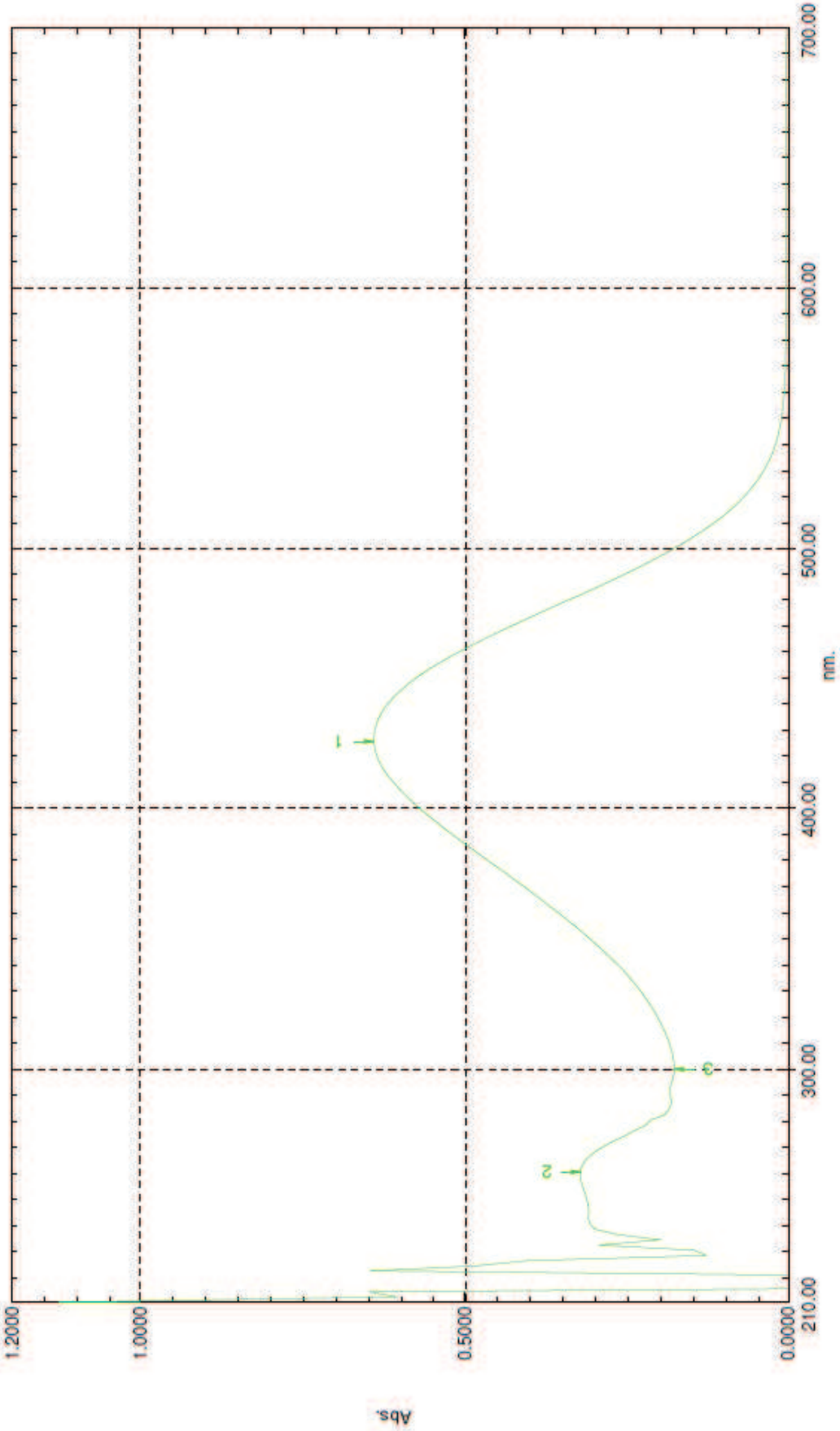
Analyses ATG sur PTAA Batch 1 : Sous air (dessus) et sous azote (dessous)



Analyses ATG sur PTAA batch 2 : Sous air (dessus) et sous azote (dessous)



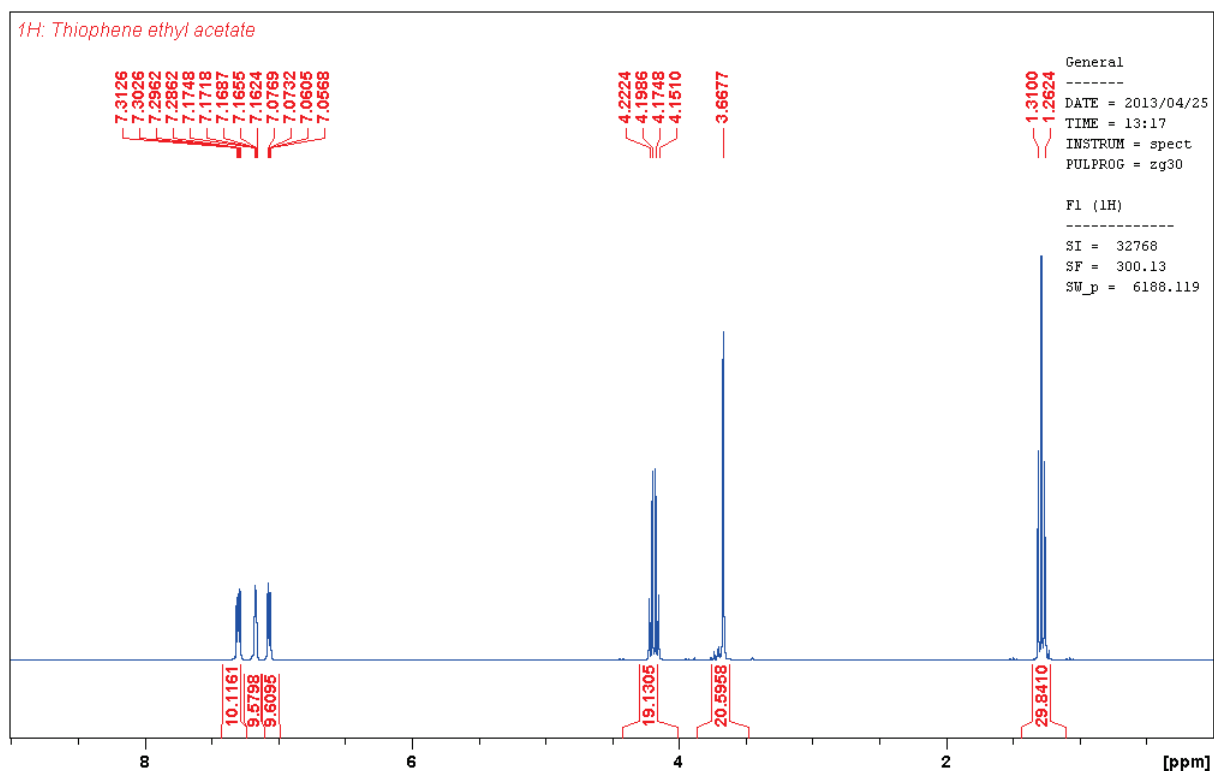
Spectre UV visible du P3HT en solution dans le CHCl₃



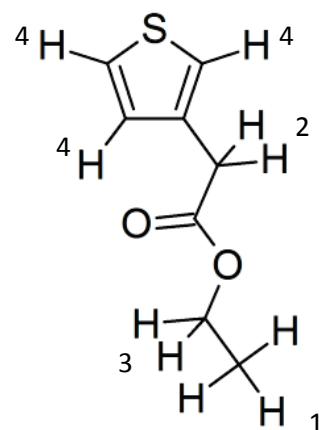
Annexe IV : Spectres RMN des produits synthétisés

Spectres des monomères

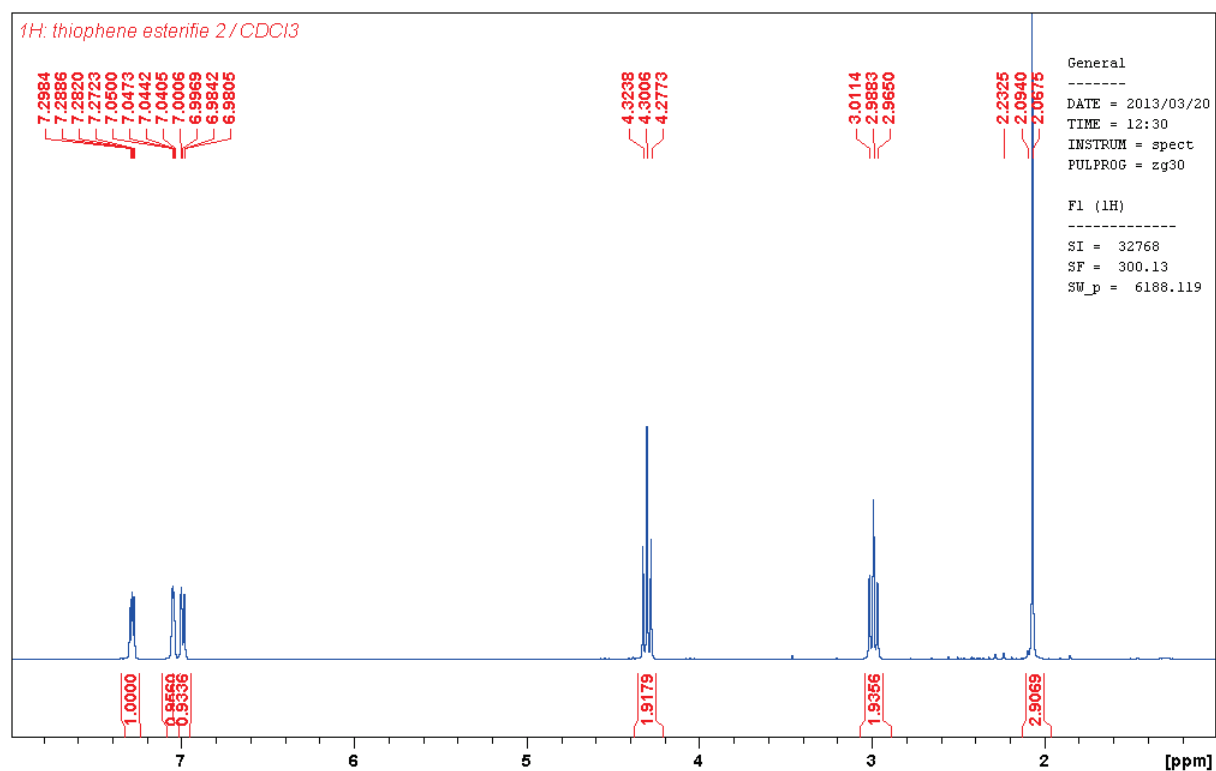
Thiophène acide acétique estérifié



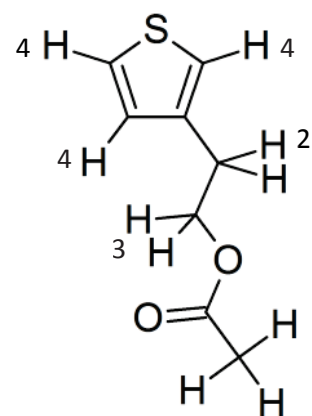
Numéro du pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration
1	1,28	T	3
2	3,66	S	2
3	4,18	Q	2
4	7,07	M	1
4	7,16	M	1
4	7,30	M	1



Thiophène éthanol estérifié

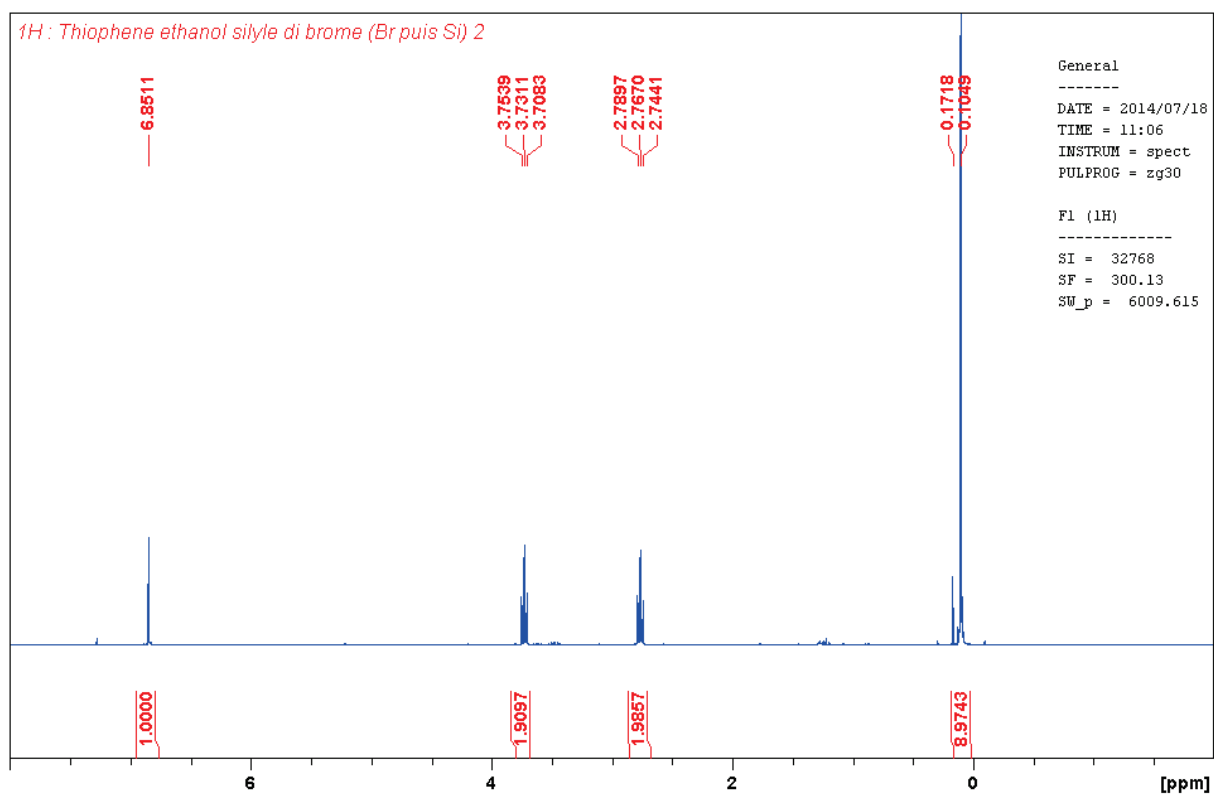


Numéro du pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration
1	2,08	S	3
2	2,99	T	2
3	4,30	T	2
4	6,98	M	1
4	7,04	M	1
4	7,29	M	1

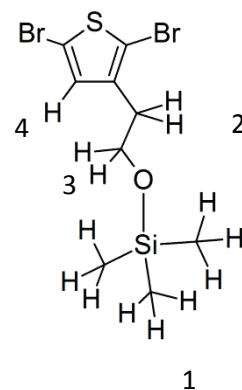


1

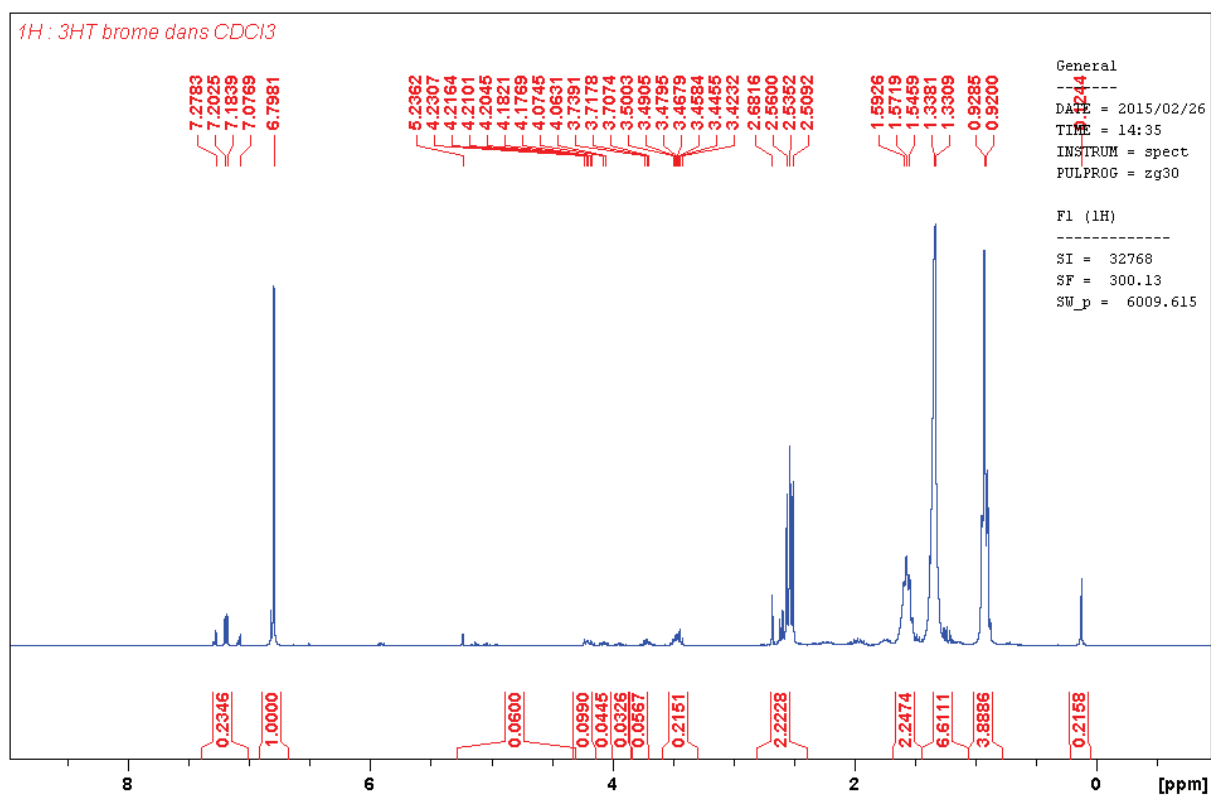
3-thiophène éthanol dibromé puis silylé



Numéro du pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration
1	0,1	S	9
2	2,76	T	2
3	3,73	T	2
4	6,85	M	1

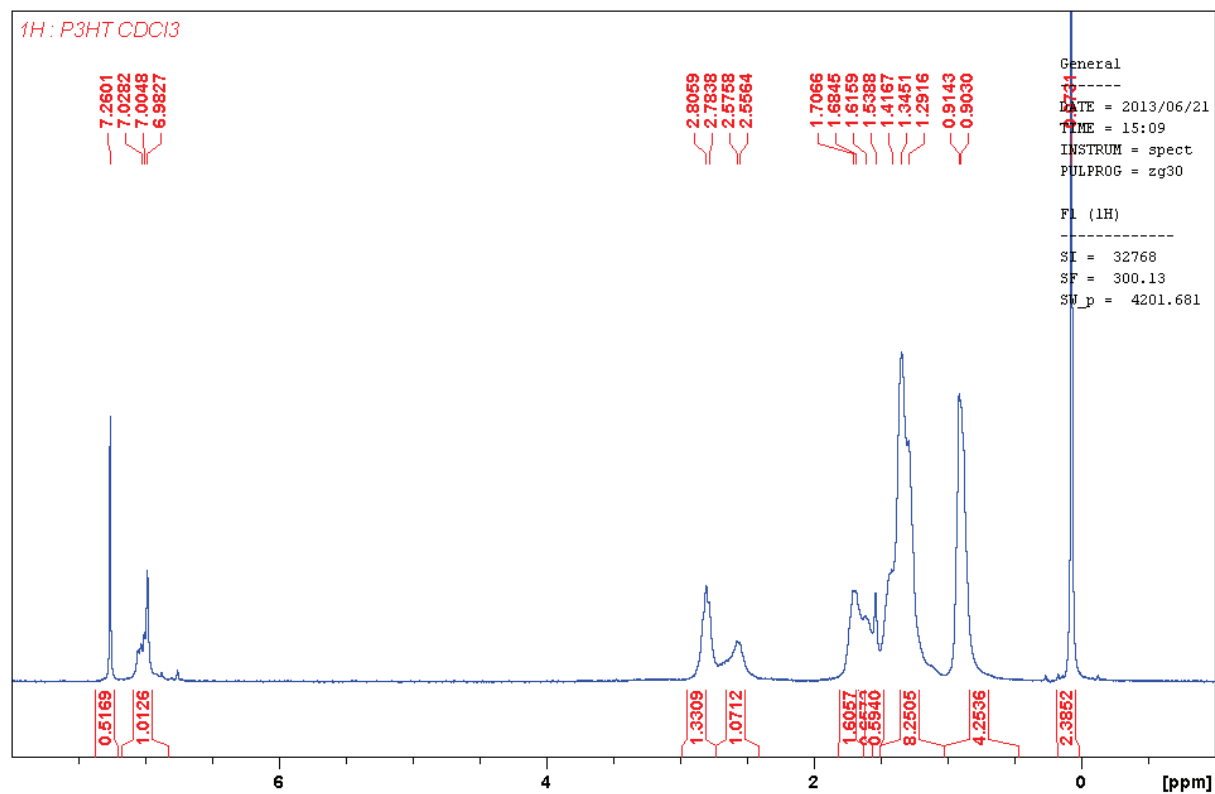


3-hexylthiophène dibromé



Numéro du pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Interprétation
1	0,92	T ?	3,8	Chaîne hexyl (14,8 H ; 13 attendus)
2	1,33	D ?	6,6	
3	1,58	T	2,2	
4	2,53	T	2,2	
5	6,79	S	1	Proton aromatique

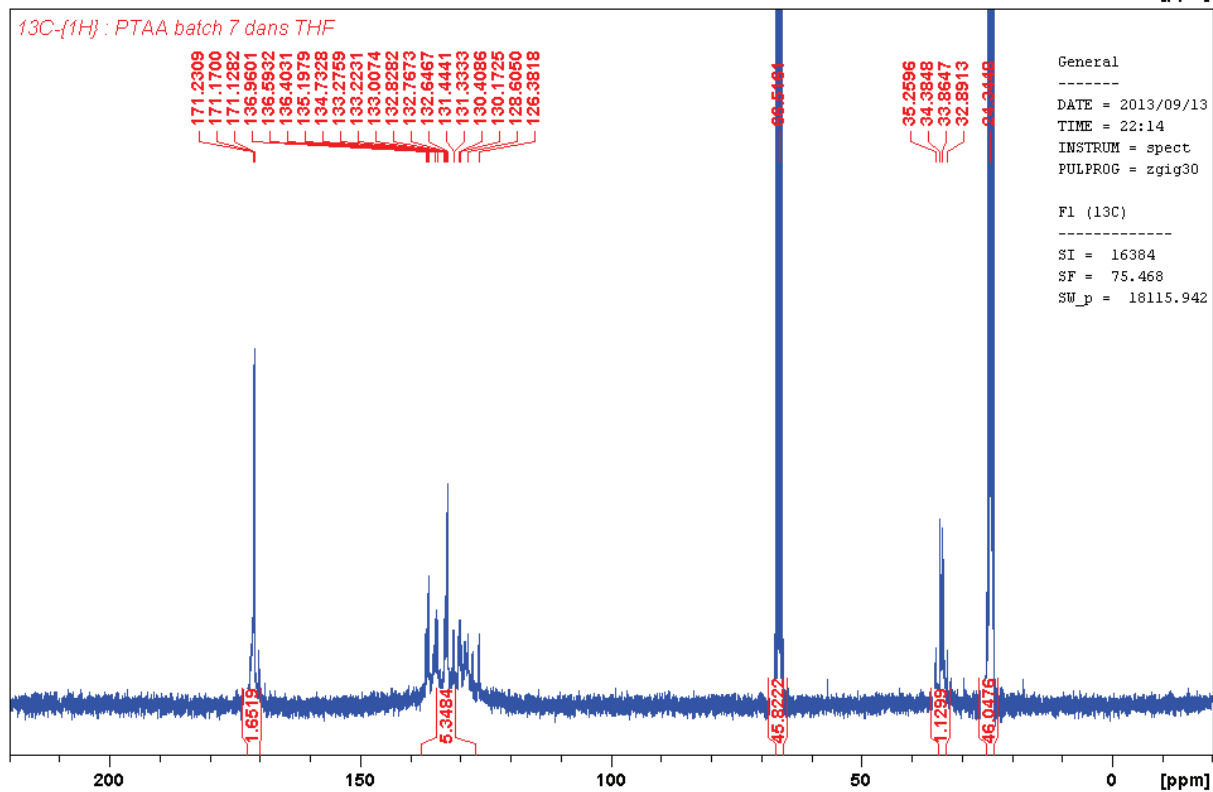
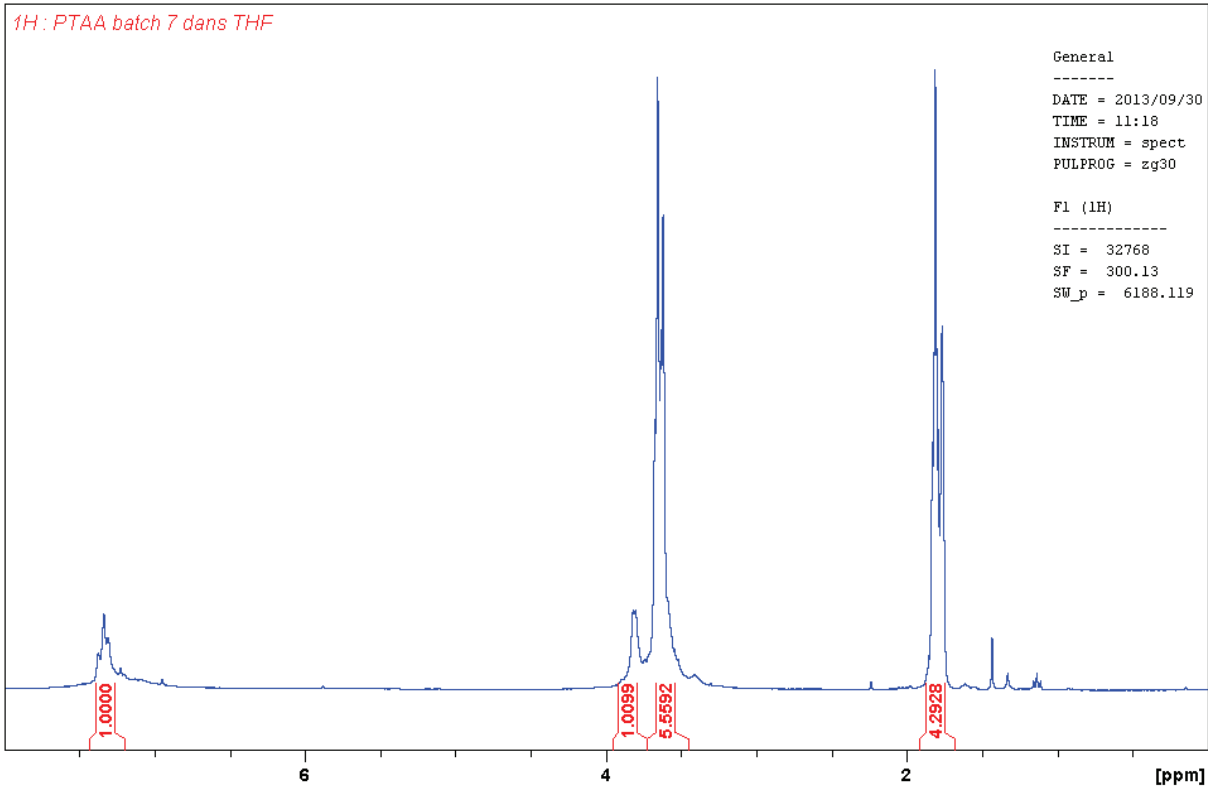
Poly(3-hexylthiophène)



Numéro du pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Interprétation
1	0,07	S ?	2,4	Graisse silicone ?
2	0,90	?	4,25	Chaîne hexyl (~17 H ; 13 attendus)
3	1,34	?	8,25	
4	1,53	?	~2,2	
5	1,68	?		
6	2,56	?	1,07	
7	2,79	?	1,33	
8	7,00	?	1,01	Proton du cycle aromatique
9	7,26	S	/	Pic du CDCl ₃

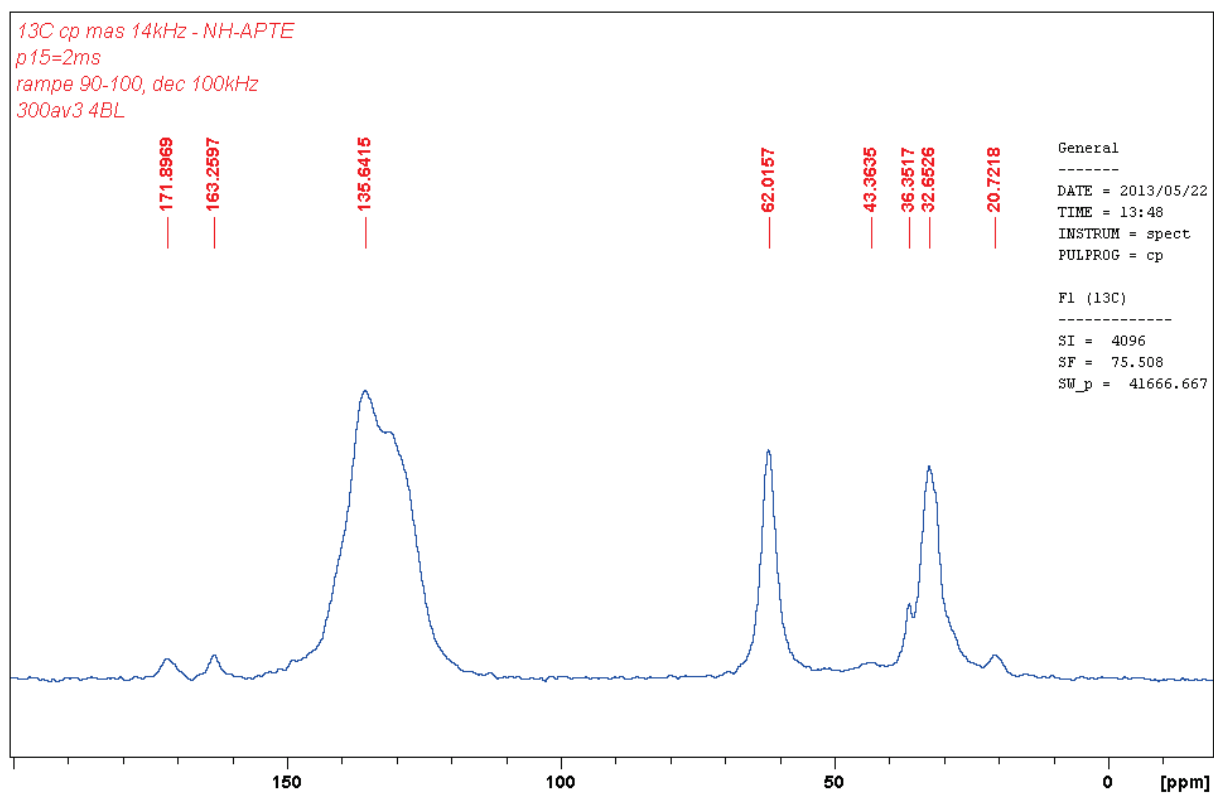
Poly(thiophène-3-acide acétique)

Numéro du pic (Spectre ¹ H)	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Interprétation
1	~1,9	?	/	Pics du THF deutéré (solvant)
2	~2,8	?	/	
3	~2,9	?	1 ?	Protons en α du cycle aromatique
4	~7,4	?	1	Protons du cycle aromatique

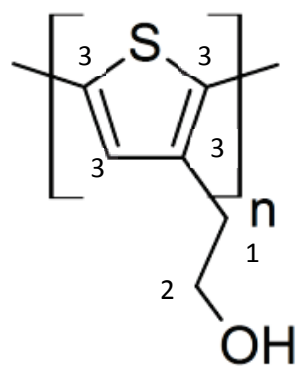


Numéro du pic (spectre ¹³ C)	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Interprétation
1 et 3	24 et 66	S	/	Pics du THF
2	34	S	/	C en α de l'acide
4	131	M	/	C aromatiques
5	171	S	/	C acide

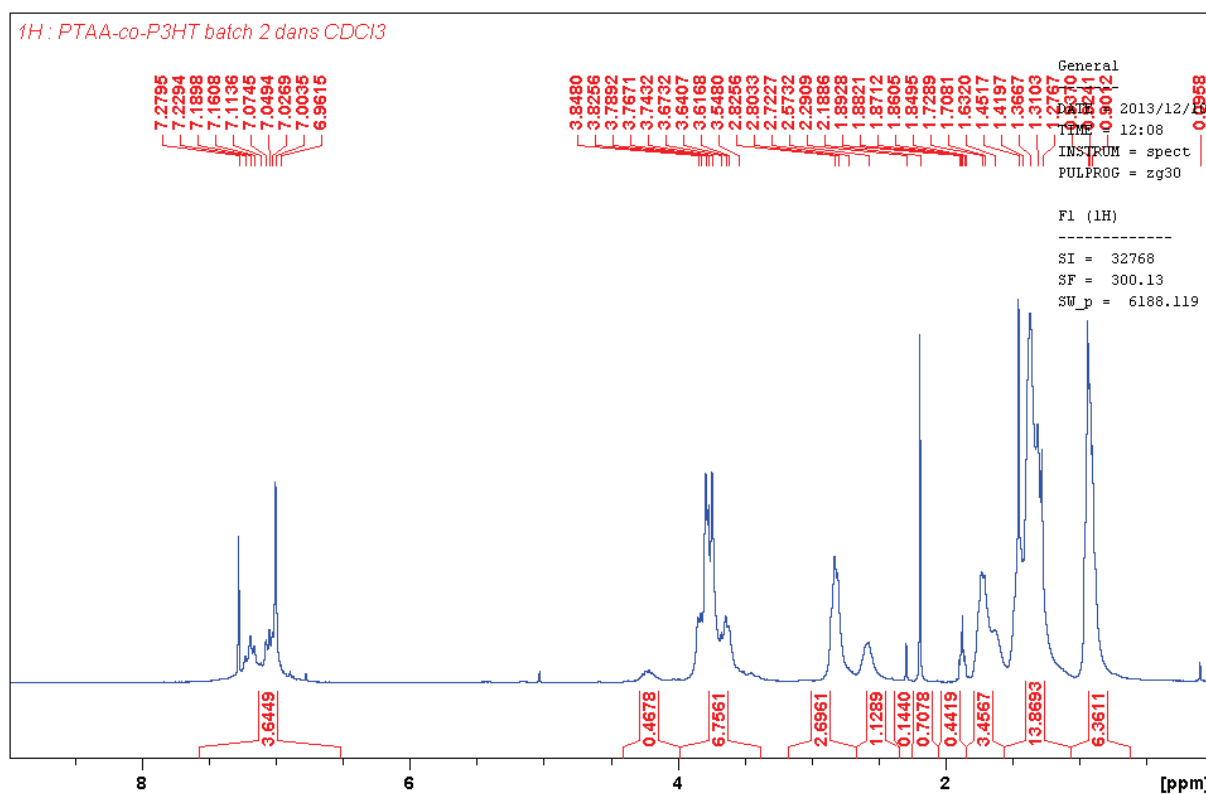
Poly(thiophène 3-éthanol) par RMN solide



Numéro du pic (spectre ^{13}C)	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration
1	32	?	/
2	62	?	/
3	135	?	/



Poly(3-hexylthiophène)-co-poly(3-thiophène acide acétique) [statistique 1-1]



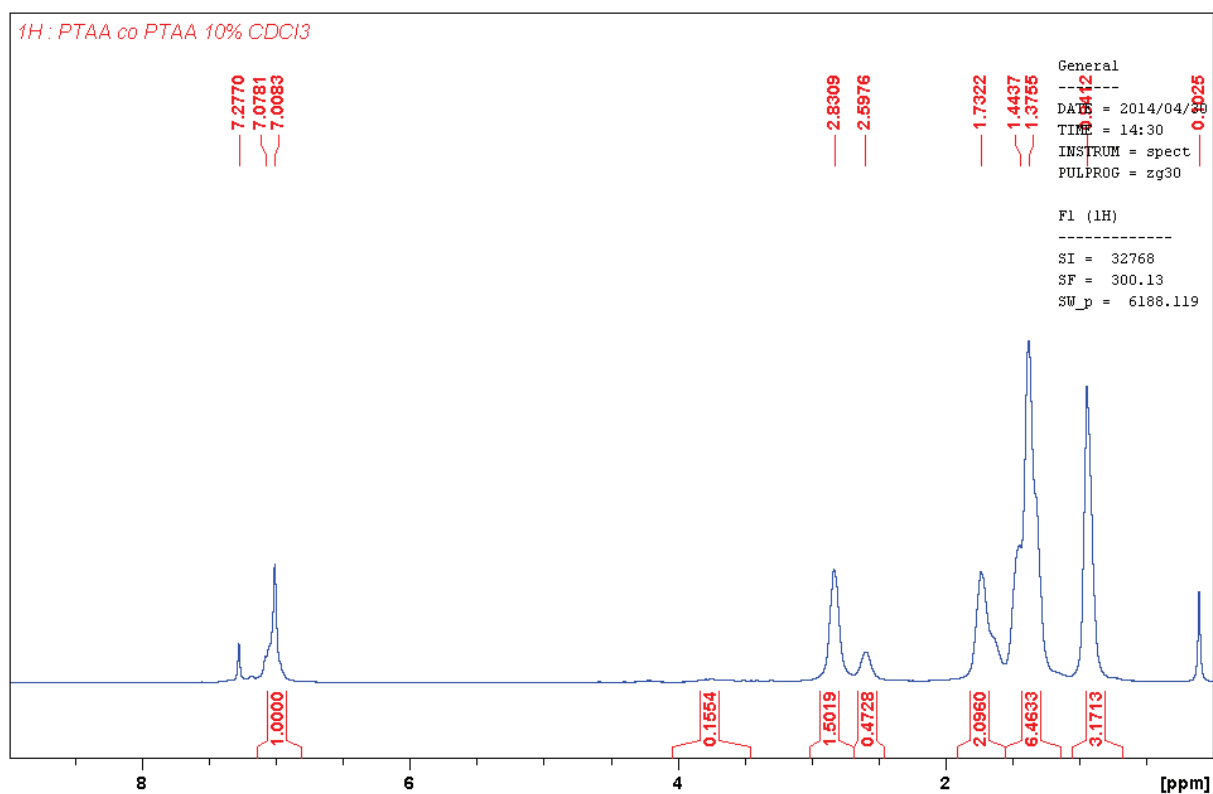
Numéro du pic	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Intégration	Interprétation
1	0,001	S ?	/	Graisse silicone ?
2	1,36-2,82	?	22,25	Chaine hexyl (~17 H ; 13 attendus)
3	3,8	?	6,75	Protons en α de l'acide (2 attendus)
8	6,96-7,22	M	3,64	Protons des cycles aromatiques
9	7,26	S	/	Pic du CDCl ₃

En comparant les intégrations de la chaine hexyl on trouve le rapport de monomères suivants :

$$22,25/13 = 1,7 = 1H_{\text{hexyl}} ; 6,75/2 = 3,375 = 1H_{\text{acide}} ; \text{ donc on a } 1,98 \text{ acide/hexyl}$$

Cependant en comparant avec l'intégration du pic aromatique on trouve un excès de protons présents sur la chaine par rapport aux protons aromatiques

Poly(3-hexylthiophène)-co-poly(3-thiophène acide acétique) [statistique 9-1]



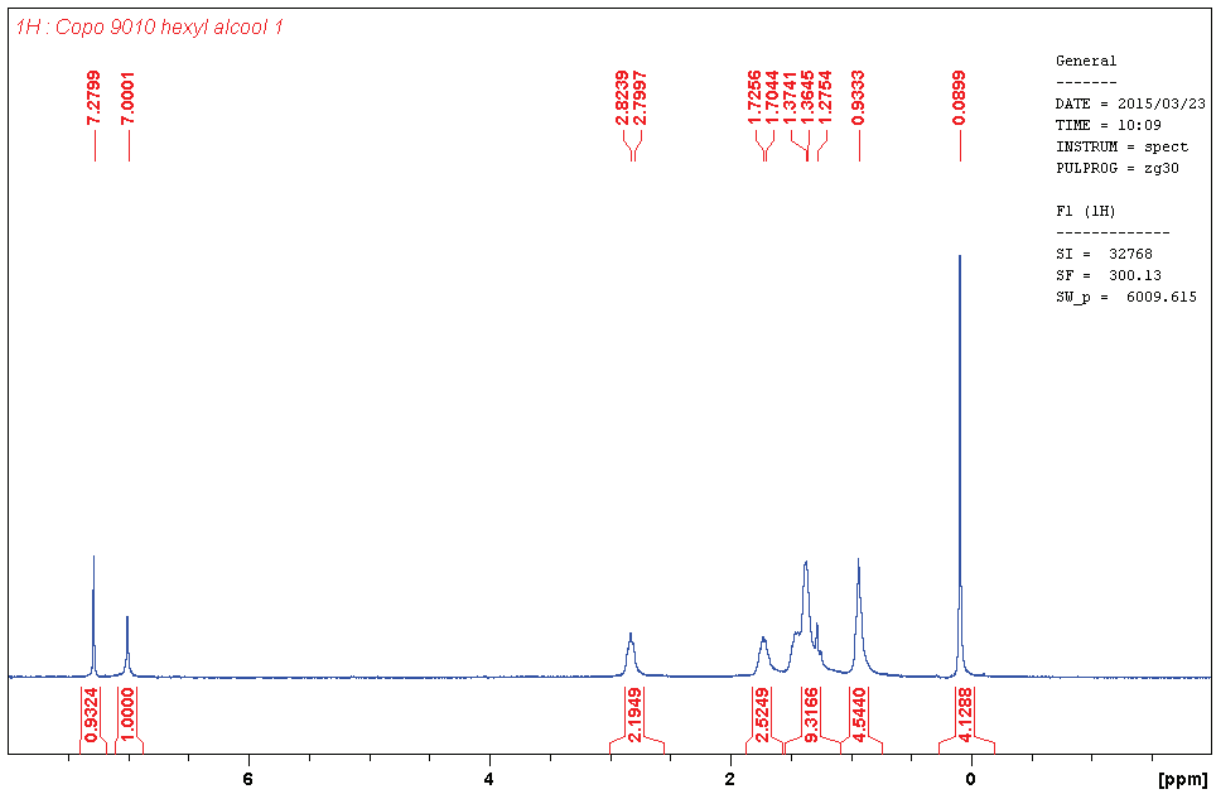
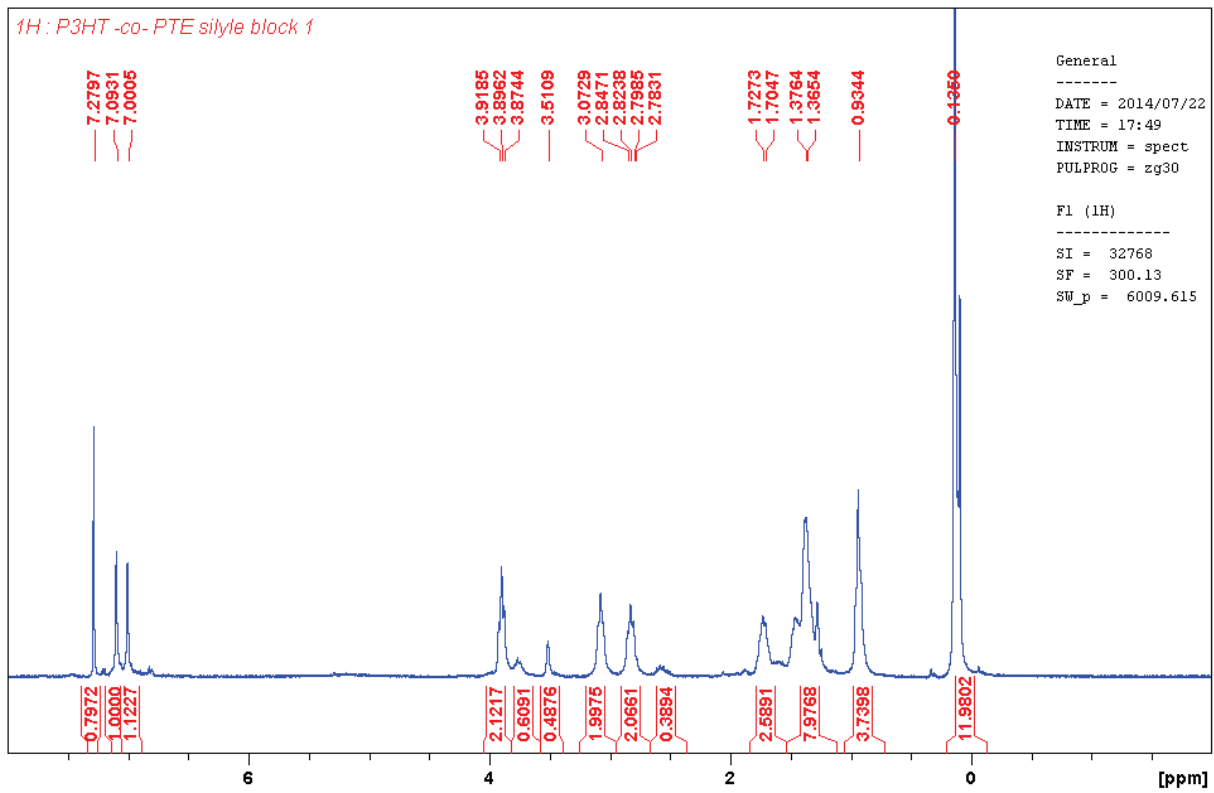
Numéro du pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Interprétation
1	0,10	S ?	2,4	Graisse silicone ?
2	0,94	?	4,25	Chaîne hexyl (~13,6 H ; 13 attendus)
3	1,37	?	8,25	
4	1,44	?	~2,2	
5	1,73	?		
6	2,59	?	1,07	
7	2,83	?	1,33	
8	7,00	?	1,01	Proton du cycle aromatique
9	7,26	S	/	Pic du CDCl ₃

En comparant les intégrations de la chaîne hexyl on trouve le rapport de monomères suivants :

$13,6/13 = 1,04 = 1H_{\text{hexyl}}$; $0,15/2 = 0,075 = 1H_{\text{acide}}$; donc on a 0,07 acide/hexyl

On retombe à peu près sur le rapport 1/9 attendu.

Poly(3-hexylthiophène)-co-poly(3-thiophène ethanol) silylé à blocs (cf chapitre II)



Annexe V : Modes opératoires

Préparation des monomères

Estérification du 3-thiophène éthanol

Réactifs :

- 3-thiophène éthanol (d = 1,16 ; M = 128,19 g/mol)
- Chlorure d'acétyle (d = 1,11 ; M = 78,498 g/mol)
- Triéthylamine (d = 0,749 ; M = 101,19 g/mol)

Protocole :

1,28g (10 mmol; 1 eq) de TE sont dissout dans 25 ml de CH₂Cl₂ et 1,11g (11 mmol ; 1,1 eq) de Et₃N sont ajouté. Le mélange est placé sous atmosphère inerte et refroidi à 0°C. 0,78g (10 mmol ; 1 eq) de Chlorure d'éthanoyle est ajouté goutte à goutte et le mélange est agité 24h à TA. Le mélange est filtré sur Büchner et 100 ml d'Et₂O sont ajoutés au filtrat : apparition d'un précipité blanc. Le mélange est lavé avec 37 ml d'HCl à 1% (disparition du précipité), la phase organique est lavée avec 30 ml de NaHCO₃ à 5% puis 30 ml de H₂O. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Une huile jaune est obtenue (m = 0.98g ; rdt = 57.6%)

Estérification du 3-thiophène acide acétique

Réactifs

- 3-thiophène acide acétique (M = 142,18 g/mol)
- H₂SO₄ concentré (d = 1,84 ; M = 198,1 g/mol)

Protocole

Dans un ballon de 50 ml sont placés 10 ml d'éthanol, 2g (14mmol ; 1eq) de TAA et 1 ml de H₂SO₄ concentré. Le mélange est porté à reflux pendant 1 nuit puis le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est dissout dans 10 ml d'Et₂O puis lavé par 2x10 ml d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est obtenu sous forme d'une huile brune (m = 0.9g ; rdt = 37,7%)

Bromation du 3-hexylthiophène (1)

Réactifs

- 3-hexylthiophène (d = 0,936; M = 168 g/mol)
- N-bromo-succinimide (M = 177,98 g/mol)

Protocole

Dans un schlenk sec sous argon sont ajoutés 40 ml de THF sec et 8,52 g (48 mmol ; 2,01 eq) de NBS, le mélange est refroidit à 0°C puis 4 g (23,8 mmol ; 1 eq) de 3-hexylthiophène sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 2h à 0°C puis il est laissé remonter à température ambiante sous agitation pendant 2h. Le mélange est ensuite quenché par addition de 40 ml de NaHCO₃ saturé. Le mélange est extrait par 80 ml de Et₂O et la phase organique est lavée avec 80 ml d'eau puis 80 ml de NaCl saturé. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Une huile orange est obtenue, le produit est récupéré par distillation sous pression réduite (fraction sortant à 100°C environ). Une huile incolore est obtenue (m = 5,84g ; rdt = 75%). Le produit est stocké en boîte à gants à l'abri de la lumière.

Bromation du 3-thiophène éthanol

Réactifs

- 3-thiophène éthanol (d = 1,16 ; M = 128,19 g/mol)
- N-bromo-succinimide (M = 177,98 g/mol)

Protocole

Dans un schlenk sec sous argon sont ajoutés 30 ml de THF sec et 5,83 g (32,8 mmol ; 2,1 eq) de NBS, le mélange est refroidit à 0°C puis 2 g (15,6 mmol ; 1 eq) de 3-thiophène éthanol sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 2h à 0°C puis il est laissé remonter à température ambiante sous agitation pendant 2h. Le mélange est ensuite quenché par addition de 30 ml de NaHCO₃ saturé. Le mélange est extrait par 60 ml de Et₂O et la phase organique est lavée avec 60 ml d'eau puis 60 ml de NaCl saturé. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Le produit est directement engagé dans la réaction suivante. (2,1 g ; rdt = 47%)

Protection du 2-5-dibromo-3-thiophène éthanol (3)

Réactifs

- 3-thiophène ethanol trimethylsilyl ether (**2**) (M = 286 g/mol)
- Triéthylamine (d = 0,749 ; M = 101,19 g/mol)
- Chlorure de trimethylsilyle Me₃SiCl (d = 0,856 ; M = 108,64 g/mol)

Protocole

Dans un schlenk sec sous argon sont ajoutés 6 ml de Et₂O et 6 ml de Et₃N et 2,1 g (7,3 mmol ; 1 eq) de **2**, le mélange est refroidit à 0°C puis 9,3 ml (73 mmol ; 10 eq) de Me₃SiCl sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est agité 2h à 0°C puis 1 nuit à TA. 40 ml de NaHCO₃ saturé et le mélange est extrait par 2x15 ml d'Et₂O. les phases organiques sont rassemblées puis lavées par 15 ml d'eau et 15 ml de NaCl saturé. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Le produit est obtenu sous forme d'une huile jaune (m = 2,45 g ; rdt = 94%)

Synthèse des polymères

P3HT

Réactifs

- 3-hexylthiophène (d = 0,936; M = 168 g/mol)
- Chlorure de fer III anhydre (4 eq ; M = 62,5 g/mol)

Protocole

Dans un ballon sont placés 7,73 g (47,6 mmol ; 4 eq) de FeCl_3 et 200 ml de chloroforme, le mélange est agité et 2 g (11,9 mmol ; 1 eq) de 3HT sont rajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est versé dans un excès de MeOH puis filtré. Le précipité obtenu est placé dans une cartouche de cellulose puis lavé avec MeOH à l'aire d'un montage de Soxhlet pendant 24h. Le produit résiduel est ensuite extrait dans un montage de Soxhlet pendant 24h avec du chloroforme puis le solvant est évaporé. Le P3HT est obtenu sous forme d'un solide souple noir avec des reflets verts (m = 1,34 g ; rdt = 67%)

PTAA

Réactifs

- Chlorure de fer III anhydre (M = 162,5 g/mol)
- 3-thiophène acide acétique (M = 142,18 g/mol)

Protocole

Dans un ballon sont placés 18,2 g (112 mmol ; 4 eq) de FeCl_3 et 200 ml de chloroforme, le mélange est agité et 4 g (28 mmol ; 1 eq) de TAA est rajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Le volume de solvant est réduit par évaporation à environ 1/5 du volume initial, puis 200 ml d'une solution aqueuse de soude 10M sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 1h puis filtré. Le filtrat est acidifié jusqu'à précipitation du polymère. Le PTAA est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché, le produit est obtenu sous forme d'une poudre noire (m = 2,54 g ; rdt = 63,5%)

PMOT

Réactifs

- Chlorure de fer III anhydre (M = 162,5 g/mol)
- 3-méthoxythiophène (d = 1,143 ; M = 114,17 g/mol)

Protocole

Dans un ballon sont placés 11,3g (180 mmol ; 10 eq) de FeCl_3 et 200 ml de chloroforme, le mélange est agité et 2 g (17,5 mmol ; 1 eq) de MOT sont rajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est versé dans un excès de méthanol et le précipité est récupéré par filtration, le précipité est lavé avec Et₂O jusqu'à obtenir un solvant de lavage quasi incolore. Le précipité obtenu est séché sous vide pour donner une poudre bleu foncé.

PTE

Réactifs

- Chlorure de fer III anhydre (M = 162,5 g/mol)
- Acétate de 3 thiophène éthanol (M = 170 g/mol)

Protocole

Dans un ballon sont placés 1,89 g (11,6 mmol) de FeCl_3 et 3 ml de chloroforme, le mélange est agité et 0,5 g (2,9 mmol) de TE protégé sont rajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est versé dans un excès de MeOH puis filtré. Le précipité obtenu est placé dans une cartouche de cellulose puis lavé avec MeOH à l'aire d'un montage de Soxhlet pendant 24h. Le produit restant dans la cartouche est récupéré sous forme d'une poudre noire insoluble dans les solvants organiques classiques (m = 0,13g ; rdt = 26%)

P3HT-co-PTAA 1-1

Réactifs

- Chlorure de fer III anhydre (M = 162,5 g/mol)
- 3-hexylthiophène (d = 0,936; M = 168 g/mol)
- 3-thiophène acide acétique (M = 142,18 g/mol)

Protocole

Dans un ballon sont placés 20 ml de chloroforme, 0,498 g (3,5 mmol ; 1 eq) de TAA et 0,589 g (3,5 mmol ; 1 eq) de 3HT. 5,68 g (35 mmol ; 10 eq) de FeCl_3 dispersés dans 130 ml de CHCl_3 sont ajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est versé dans un excès de MeOH puis filtré. Le précipité est lavé 3 fois au méthanol, puis mis à agiter dans du méthanol pendant 30 minutes, séparé par filtration et séché. Un solide noir est obtenu (m = 0,64 g ; rdt = 59%)

P3HT-co-PTAA 9-1

Réactifs

- Chlorure de fer III anhydre (M = 162,5 g/mol)
- 3-hexylthiophène (d = 0,936; M = 168 g/mol)
- 3-thiophène acide acétique (M = 142,18 g/mol)

Protocole

Dans un ballon sont placés 20 ml de chloroforme, 0,142 g (1 mmol ; 1 eq) de TAA et 1,512 g (9 mmol ; 9 eq) de 3HT. 6,5 g (40 mmol ; 40 eq) de FeCl_3 dispersés dans 130 ml de CHCl_3 sont ajoutés. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est versé dans un excès de MeOH puis filtré. Le précipité obtenu est placé dans une cartouche de cellulose puis lavé avec MeOH à l'aire d'un montage de Soxhlet pendant 24h. Le produit résiduel est ensuite extrait dans un montage de Soxhlet pendant 24h avec du chloroforme puis le solvant est évaporé. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide noir mou (m = 0,97 ; rdt = 58,6%)

P3HT-co-PTE silylé a blocs 1-1

Réactifs

- 3-hexylthiophène (d = 0,936; M = 168 g/mol)
- Monomère **3** (M = 358 g/mol)
- tBuMgCl 2M dans de l'hexane
- Ni(dppp)Cl₂ (M = 542,05 g/mol)

Protocole

Dans deux schlenks secs et sous argon sont placés (1) 15 ml de THF sec et 1,1 g de monomère **3** ; (2) 25 ml de THF sec et 1 g de monomère 3HT bromé. Les deux schlenks sont placés dans des bains de glace et 1,53 ml de tBuMgCl à 2M sont ajoutés dans le schlenk (1) et 1,53 ml dans le schlenk (2). Les deux mélanges sont agités et chauffés à 60°C pendant 1h puis 16 mg de Ni(dppp)Cl₂ dilué dans un petit volume de THF sec est rajouté au schlenk (1). Le mélange est agité à TA pendant 1h, puis le contenu du schlenk (2) est transféré dans le schlenk (1) par canule. Le mélange est agité pendant 2h puis 60 ml de MeOH sont ajoutés. Le précipité apparue est récupéré par filtration et lavé avec MeOH. Le précipité obtenu est séché et identifié par RMN ¹H (m = 0,6 g ; rdt = 28,6%)

Déprotection du copolymère à blocs

Réactifs

- Fluorure de tetrabutylammonium (M = 261,46 g/mol)

Protocole

Le 0,6 g de polymère sont placés dans 40 ml de THF à reflux, du solvant est ajouté jusqu'à dissolution complète du polymère. 1 g de TBAF et 1 ml d'eau sont ajoutés et le mélange est laissé sous reflux pendant 4h. Le solvant est évaporé et le polymère est lavé plusieurs fois avec du méthanol puis séché.

Synthèse sol-gel

Protocole

La quantité de solvant nécessaire à la préparation de la solution à déposer est placée dans un flacon. Si la composition de la solution nécessite la présence d'un polythiophène ce dernier est ajouté. Une fois que la dissolution du polymère conducteur est complète sont ajoutés l'eau puis le tensioactif. Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète du tensioactif. Ensuite le précurseur inorganique stabilisé est ajouté et le mélange est agité jusqu'à ce qu'il soit homogène.

Le précurseur inorganique stabilisé est préparé à part : le stabilisant est ajouté au précurseur inorganique sous agitation et éventuellement dans un bain de glace. Le précurseur stabilisé peut être utilisé directement ou conservé pendant quelques semaines.

Les films sont préparés par dip-coating, pour cela les substrats sont nettoyés : par trempage pendant 30 secondes dans HCl 12 M pour l'ITO et par un simple rinçage avec de l'éthanol pour le silicium et le verre. La solution à déposer est placée dans le dip-coater, La chambre du dip-coateur peut être placée à humidité contrôlée, le substrat est descendu dans la solution puis remonté à une vitesse constante. L'échantillon est laissé dans la chambre jusqu'à disparition des franges d'interférences sur le dépôt puis placé à humidité et à température contrôlée. Après un premier vieillissement le reste des traitements thermiques sera effectuée.

Electropolymérisation

Protocole

Un réacteur en téflon possédant une vitre en quartz est rempli d'une solution de sel de fond dans l'acétonitrile (en général TBAP 0,1M) et le mélange est dégazé 10 minutes. Le monomère de thiophène est ensuite ajouté pour avoir une concentration de 0,1 mol/L, le mélange est homogénéisé et les trois électrodes sont insérées dans la solution. L'électrode de travail peut être en platine massif, une couche mince de platine déposée sur du mica ou encore une lame de verre recouverte d'ITO avec éventuellement un film de TiO_2 déposé par sol-gel ; l'électrode de référence est un fil d'argent (en réalité il s'agit d'une pseudo-référence) et la contre électrode est une grille de platine. La polymérisation se réalise alors par voltampérométrie ou chronoampérométrie.