

**République Algérienne Démocratique Et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



Département Génie de l'Environnement

Laboratoire de Couches Minces et Applications du Centre de Recherche en Technologie des  
Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE)

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

---

# Application du poly thiophène et dérivés comme contre-électrode pour cellules solaires à colorant

---

Présenté par

**AOUALI Ibtissam**

**BENOUARET Samir**

Soutenue publiquement le : 02/07/2019, devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Mr. R.KERBACHI	Professeur	ENP
<b>Promotrices :</b>	Mme. S.BELHOUSSE	Maitre de recherche A	CRTSE
	Mme. N.BELHANECHÉ	Professeur	ENP
<b>Examineurs :</b>	Mr. A.M.CHERGUI	Professeur	ENP
	Mme. F.Z.TIGHILT	Maitre de recherche A	CRTSE



**République Algérienne Démocratique Et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



Département Génie de l'Environnement

Laboratoire de Couches Minces et Applications du Centre de Recherche en Technologie des  
Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE)

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

---

# Application du poly thiophène et dérivés comme contre-électrode pour cellules solaires à colorant

---

Présenté par

**AOUALI Ibtissam**

**BENOUARET Samir**

Soutenue publiquement le : 02/07/2019, devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Mr. R.KERBACHI	Professeur	ENP
<b>Promotrices :</b>	Mme. S.BELHOUSSE	Maitre de recherche A	CRTSE
	Mme. N.BELHANECHÉ	Professeur	ENP
<b>Examineurs :</b>	Mr. A.M.CHERGUI	Professeur	ENP
	Mme. F.Z.TIGHILT	Maitre de recherche A	CRTSE

# *Dédicaces*

*A*

*Nos chers parents*

*Nos sœurs*

*Nos frères*

*Nos amis*

*Ibtissam Et Samir*

# *Remerciements*

Tous les travaux de recherche qui ont fait l'objet de notre travail ont été réalisés au laboratoire de Couches Minces et Applications du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude en premier lieu, à notre promotrice madame BELHOUSSE Samia pour son accompagnement tout au long de la période de notre stage, pour son aide, son investissement scientifique et humain et tous les efforts inestimables fournis de sa part pour notre bien être.

Nos chaleureux remerciements vont en second lieu, à notre Co-promotrice Mme BELHANECHÉ, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils, qui nous ont été toujours précieux.

Un remerciement spécial à Mr Omar MANSERI, Melle Sabrina SAM et Mme TIGHILT Fatma Zohra, qui ont suivi notre travail avec grand intérêt, et qui n'ont hésité aucune seconde à nous conseiller, nous aider et orienter lors de l'élaboration de notre travail.

Je souhaite remercier les membres du jury, Pr.CHERGUI et Dr. THIGHILT en qualité d'examineurs, ainsi que Pr. KERBACHI qui nous a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Merci pour le temps que vous avez consacré à juger ces travaux de thèse, à vos remarques constructives.

Nos vifs remerciements et notre sincère reconnaissance vont aux personnels du laboratoire à savoir: Sabrina, Hayet, Khaled, pour avoir mis en notre disposition le matériel nécessaire à la réalisation de cette étude.

Nous témoignons toute notre gratitude à l'ensemble de nos professeurs de l'école nationale polytechniques d'Alger qui nous ont accompagnés durant toutes ces longues années d'études.

Nous remercions d'une façon très particulière nos parents pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ainsi que toute notre famille et nos amis(e).

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## ملخص

في الوقت الحاضر ، تعتبر الخلايا الكهروضوئية مشكلة رئيسية في الطاقات المتجددة ، حيث يوفر السيليكون حاليًا أفضل أداء لهذه الخلايا الشمسية ، لكن عملية التصنيع الخاصة بها تعتبر شديدة السمية على البيئة ومكلفة للغاية. لهذا من الضروري إيجاد حلول بديلة باستخدام أشباه الموصلات الأخرى. تقنيات التحويل الكهروضوئية التي جذبت انتباه الباحثين في السنوات الأخيرة تشمل الخلايا الشمسية الصبغية. يتكون هذا النوع من الخلايا من رمز ضوئي ، والكتروليت وقطب مضاد.

يتكون القطب المضاد بشكل عام من طبقة رقيقة من محفز Pt مطبق على أكسيد زجاج موصل شفاف (TCO) يتمتع بقدرة عالية على الأداء لعملية التحفيز بالكهرباء ، ويسمح بنقل الشحنة. فعالة في واجهات القطب / المنحل بالكهرباء. ومع ذلك ، فإن استخدام Pt ليس خيارًا مناسبًا نظرًا لتكلفته المرتفعة. لتصنيع الخلايا الشمسية غير المكلفة ، من المرغوب فيه استبدال Pt بمواد تحفيزية غير مكلفة. توفر الأقطاب المضادة القائمة على البوليمر بديلًا بسبب مقاومتها للتآكل ، وموصلها الكهربائي الكبير والتكلفة التي لا تزال معقولة. سيتألف عملنا من تطوير أقطاب مضادة على أساس مشتقات PT (P3HT و PProDOT) وتوصيفها من أجل تحسين الظروف الجيدة للإيداع والحصول على أداء جيد للخلية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أفضل الخلايا أداءً هي الخلية المستندة قطب مضاد على أساس الPProDOT ذات المردود 1.5٪.

**الكلمات الدالة :** الطاقة المتجددة ، الخلايا الشمسية الصبغية ، الأنود ، المنحل بالكهرباء ، قطب كهربائي مضاد .PProDOT ، P3HT ، PT ، TCO ، Pt

## Abstract

Nowadays, photovoltaic is a major issue in renewable energies, silicon currently offers the best efficiency for these solar cells, but its manufacturing process is very toxic to the environment and very expensive. For this, it's essential to find an alternative solutions by using others semiconductors. Among the photovoltaic conversion technologies that have attracted the attention of researchers in recent years are dye solar cells. These cells consists of a photo-anode, an electrolyte and a counter electrode. The counter electrode is generally composed of a fine layer of catalyzer of Pt applied on a transparent conductor oxide-glass (TCO) that have a high performance of catalytic process at  $I_3^-$  in the electrolyte, and allows efficient charge transfer at the electrode / electrolyte interfaces.

However, the use of Pt is not an appropriate option due to its higher price. To manufacture less expensive solar cells, it is suitable to replace the PT by less expensive catalytic materials. The against-electrodes based on polymer offers an alternative due to their corrosion resistance, their electric conductivity considerably higher and the price that still affordable. Our work will consist in developing counter electrodes based on polythiophene derivatives (P3HT and PProDOT) and characterizing them in order to optimize the well deposit conditions and to obtain a good efficiency of the cell. The results obtained show that the best performing cell is the one based on the counter electrode in ProDOT with an efficiency of 1.5%.

**Keywords :** renewable energy , dye solar cells , photo-anode, electrolyte, against electrode, TCO, Pt, polythiophene ,P3HT, PProDOT.

## Résumé

De nos jours, le photovoltaïque représente un enjeu important dans les énergies renouvelables, le silicium offre actuellement le meilleur rendement pour ces cellules solaires, mais son procédé de fabrication est très toxique pour l'environnement et très couteux. Pour cela il est indispensable de trouver des solutions alternatives en utilisant d'autres semi conducteurs. Parmi les technologies de conversion photovoltaïque qui ont attiré ces dernières années l'attention des chercheurs, on trouve les cellules solaires

à colorant. ce type de cellule est constituée d'une photo-anode, d'un électrolyte et d'une contre électrode.

Une CE est généralement composée d'une fine couche de catalyseur au Pt appliquée sur du verre-oxyde transparent conducteur (TCO) qui a une capacité de haute performance pour le processus catalytique à  $I_3^-$  dans l'électrolyte, et permet un transfert de charge efficace aux interfaces électrode/électrolyte. Cependant, l'utilisation du Pt n'est pas une option appropriée en raison de son coût élevé. Pour fabriquer des cellules solaires peu coûteuses, il est souhaitable de remplacer le Pt par des matériaux catalytiques peu coûteux. Les contre-électrodes à base de polymère offrent une alternative en raison de leur résistance à la corrosion, de leur conductivité électrique considérablement élevée et du coût qui reste abordable. Notre travail, consistera à élaborer des CEs à base de dérivés de polythiophène (P3HT et PProDOT) et les caractériser afin d'optimiser les bonnes conditions de dépôt et d'obtenir un bon rendement de la cellule. Les résultats obtenus montrent que la cellule la plus performante est celle à base de la CE en PProDOT avec un rendement de 1,5% .

**Mots clés :** énergies renouvelables, cellules solaires à colorant, photo-anode, électrolyte, contre électrode, TCO, Pt, polythiophène ,P3HT, PProDOT.

## Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....	14
I.1 Les cellules solaires sensibilisées par colorant .....	17
I.1.1 Matériaux constituant les cellules de Grätzel .....	17
I.1.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.....	20
I.2 La contre électrode .....	21
I.2.1 Les différents type de contre électrode.....	22
I.3 Les semi-conducteurs organiques .....	29
I.3.1 Historique .....	29
I.3.2 Définition des polymères conducteurs .....	29
I.3.3 Structure électronique des polymères conducteurs .....	30
I.3.4 Dopage.....	31
I.3.5 Conduction et mobilité .....	32
I.3.6 Applications des polymères semi-conducteurs.....	32
I.3.7 Polythiophène et ses dérivés.....	33
II Méthodologie expérimentale .....	40
II.1 Introduction.....	40
II.2 Produits chimiques.....	40
II.3 Elaboration de la contre électrode.....	41
II.3.1 Préparation des échantillons .....	41
II.3.2 Electropolymérisation du 3,4-propylenedioxythiophene et 3-héxylthiophène .....	41
II.3.3 Mode opératoire .....	42
II.4 Techniques d'analyses et de caractérisations.....	45
II.4.1 Microscopie électronique à balayage .....	45
II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	46
II.4.3 Angle de contact.....	47
II.5 Fabrication de la CSC .....	49
III Résultats Et Discussions.....	52
III.1 Introduction .....	52
III.2 Première partie.....	52
III.2.1 Synthèse duP3HT par voie électrochimique.....	52

III.2.2	Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR du P3HT sur le verre-FTO .....	57
III.2.3	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage .....	58
III.2.4	Caractérisation du P3HT par analyse élémentaire .....	62
III.2.5	Etude de l'angle de contact.....	63
III.2.6	Etude électrocatalytique de la contre électrode.....	64
III.3	Deuxième partie.....	66
III.3.1	Elaboration du PProDOT par voie électrochimique .....	66
III.3.2	Caractérisation optique du PProDOT par spectroscopie FTIR.....	69
III.3.3	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage .....	70
III.3.4	Mesure de l'angle de contact .....	71
III.3.5	Etude électrocatalytique.....	72
III.4	Troisième partie.....	74
III.4.1	Caractérisation du courant-tension (I-V) de la cellule .....	74
III.5	Quatrième partie .....	78
	Etude comparative des CEs .....	78
	Conclusion générale .....	79
	Bibliographie.....	81

## Liste des tableaux

<b>Tableau II. 1:</b> Produits chimiques utilisés.....	40
<b>Tableau III. 1:</b> Caractéristiques des cellules à base de ProDOT.....	77

## Liste des figures

<b>Figure I. 1:</b> Structures chimiques des colorants à base du Ruthénium (N3 et N719).....	19
<b>Figure I. 2:</b> Schéma de fonctionnement d'une cellule de Graetzel.....	20
<b>Figure I. 3:</b> Schéma énergétique de la cellule solaire nanocristalline à colorant.....	21
<b>Figure I.4:</b> Structures chimiques de quelques polymères conducteurs [31].....	29
<b>Figure I.5 :</b> Structure de bandes des polymères conducteurs [31].....	30
<b>Figure I.6:</b> Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [35].....	31
<b>Figure I.7:</b> Structure du thiophène [31].....	33
<b>Figure I.8:</b> Modification de la structure de bandes du PT résultant du dopage P [37].....	34
<b>Figure I.9:</b> Unité de répétition monomère d'un poly (3- alkylthiophène) [38].....	35
<b>Figure I.10:</b> Différents couplages pour un motif monomère asymétrique, exemple du 3-alkylthiophène.....	35
<b>Figure I.11:</b> Schéma de la structure moléculaire du ProDOT.....	36
<b>Figure I.12:</b> Synthèse de poly(3-alkylthiophène) par étape d'insertion du magnésium [34].....	36
<b>Figure I.13:</b> Réaction générale de la polymérisation oxydative par chlorure ferrique [33].....	37
<b>Figure I.14:</b> Première étape d'une électropolymérisation du thiophène [37].....	38
<b>Figure II. 1:</b> Schéma du potentiostat .....	42
<b>Figure II. 2:</b> Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution.....	43
<b>Figure II. 3:</b> Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.....	45
<b>Figure II. 4:</b> Schéma illustrant le principe de l'ATR.....	47
<b>Figure II. 5:</b> Schéma décrivant l'angle de Young formé par une goutte de liquide déposée sur un solide (vue de côté et vue de dessus de la goutte) [44].....	48
<b>Figure II. 6:</b> Caractéristiques courant-tension et grandeurs physiques associées.....	49
<b>Figure III. 1:</b> Voltamogramme cyclique du 3HT 0,01M sur la surface verre-FTO à une vitesse de balayage de 50mv/s.....	52
<b>Figure III. 2:</b> Voltamogrammes cycliques du 3HT 0,01 M sur le verre-FTO à une vitesse de balayage de 50 mv/s.....	53
<b>Figure III. 3:</b> Etude électrochimique du P3HT dans une solution (LiClO <sub>4</sub> 0.1M et acétonitrile), vitesse de balayage 50 mV/s .....	55
<b>Figure III. 4:</b> Chronoampérogramme de l'oxydation du 3HT 0,01 M sur le verre-FTO sous 50 mv/s pendant 5 s.....	56

<b>Figure III. 5:</b> Chronoampérogramme de réduction 3HT 0,01 M sur le verre-FTO à de 50 mv/s pendant 5 s.....	57
<b>Figure III. 6:</b> Spectre FTIR-ATR du P3HT déposé sur le verre-FTO.....	58
<b>Figure III. 7:</b> Image MEB du P3HT déposées sur le verre-FTO sous différents grossissements (a) : 100 nm (b) : 1 $\mu$ m .....	58
<b>Figure III. 8:</b> Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pendant 2s.....	59
<b>Figure III. 9:</b> Images MEB du P3HT (0.05M) déposé sur le verre-FTO pendant 2s.....	59
Figure III. 10: Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pendant 10s sous différents grossissements : (a) 1 $\mu$ m et (b) : 100 nm.....	60
<b>Figure III. 11:</b> Images MEB du P3HT (0.05M) déposé sur le verre-FTO pendant 10s sous différents grossissements : (a) 1 $\mu$ m et (b) : 100 nm.....	60
<b>Figure III. 12:</b> Image MEB d'un film de P3HT déposé sur le verre-FTO pendant 10s pour une concentration de 0,05M du 3HT sous un grossissement de 1 $\mu$ m.....	61
<b>Figure III. 13:</b> Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pour une temps....	61
<b>Figure III. 14:</b> Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pour un temps de 10s sous grossissement (a) : 1 $\mu$ m et de (b) : 100 nm.....	62
<b>Figure III. 15:</b> Images MEB du P3HT synthétisé par plusieurs CV pour 0,01M de 3HT.....	62
<b>Figure III. 16:</b> Image de la goutte d'eau déposée sur la surface de P3HT/FTO, (a): de 0,05M et (b): de 0,01M.....	63
<b>Figure III. 1:</b> Image de la goutte d'eau déposée sur la surface de P3HT/FTO, (a): de 0,05M et (b): de 0,01M.....	63
<b>Figure III. 18:</b> Cyclovoltamogrammes de P3HT sous différentes vitesses de balayage.....	64
<b>Figure III. 19:</b> Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage.....	65
<b>Figure III. 20:</b> Voltamogramme cyclique du ProDOT (0,05M) sur la surface verre-FTO...	66
<b>Figure III. 21:</b> Voltamogrammes cycliques du PProDOT (0,05) M sur le verre-FTO.....	67
<b>Figure III. 22:</b> Caractérisation électrochimique du PProDOT dans une solution (TBAP 0,1M et acétonitrile), vitesse de balayage 50 mV/s.....	68
<b>Figure III. 23:</b> Chronoampérogramme de l'oxydation du ProDOT ProDOT (0,05 M).....	69
<b>Figure III. 24:</b> Spectre FTIR-ATR du PProDOT.....	70
<b>Figure III. 25:</b> Images MEB du PProDOT sur le verre-FTO pour 0.05M à différents temps de polymérisation: (a) 1s (b) 2s.....	70
<b>Figure III. 26:</b> Images MEB d'un film de PProDOT synthétisé par CV pour une concentration 0.05M sous différents grossissements : (a) 5 $\mu$ m et (b) 10 $\mu$ m.....	71
<b>Figure III. 27:</b> Image de la goutte d'eau déposée sur la surface PProDOT/FTO.....	71

<b>Figure III. 28:</b> Voltamogrammes cycliques de PProDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution contenant le couple $I_3^- / I^-$ .....	72
<b>Figure III. 29:</b> Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage.....	73
<b>Figure III. 30:</b> caractéristique I(V) de la cellule à base de CE en P3HT (0.01M,2s)/ sous éclaircissement.....	74
<b>Figure III. 31:</b> Caractéristique I(V) et puissance de la cellule à base de CE en ProDOT/1s..	75
<b>Figure III. 32:</b> Caractéristique I(V) et puissance de la cellule à base de CE en ProDOT/2s..	76

## Liste des abréviations

**3HT** 3-hexylthiophène

**CE** Contre électrode

**CH<sub>3</sub>CN** Acétonitrile

**CSC** Cellule solaire à colorant

**CV** Voltamétrie cyclique

**EDS** L'analyse élémentaire par microsonde

**E<sub>inf</sub>** Potentiel inférieur

**ENH** Electrode normale à hydrogène

**E<sub>sup</sub>** Potentiel supérieur

**ET** Electrode de travail

**FF** Facteur de forme

**FTIR-ATR** Spectroscopie infra-rouge a transformé de fourrier (Attenuated Total Reflectance)

**FTO** Oxyde d'étain dopé au fluor

**I** Courant

**I<sub>cc</sub>** Le courant de court-circuit I<sub>cc</sub>

**I<sub>max</sub>** Le courant maximal

**ITO** Oxyde d'indium et d'étain

**J<sub>cc</sub>** Le flux du courant

**LiClO<sub>4</sub>** Perchlorate de Lithium

**MEB** Microscopieélectronique à balayage

**P3HT** Poly 3-hexylthiophène

**PCE** Efficacité de puissance de conversion (Puissance Conversion Efficacy)

**P<sub>in</sub>** L'énergie lumineuse incidente

**P<sub>max</sub>** La puissance maximale de la cellule

**ProDOT** Propylenedioxythiophène

**Ref** Electrode de référence

**TBAP** Tetrabutylammonium Perchlorate

**TCO** Oxyde transparent conducteur

**V** La tension

**V<sub>co</sub>** La tension de circuit ouvert

**V<sub>max</sub>** La tension maximale

**Y<sub>θ</sub>** Angle de contact ou Angle de Young

**η %** Rendement de conversion en puissance

**θ<sub>R</sub>** Angle de contact de retrait

### Introduction générale

La consommation mondiale d'énergie ne cesse de croître étant donné la forte croissance démographique dans le monde et un mode de vie toujours plus énergivore. Face à cette situation, d'autres voies de production d'énergie ont été explorées. Mis à part, les énergies fossiles qui s'épuisent progressivement et sont une source de pollution importante, la recherche de source d'énergies renouvelables et non polluantes a constitué un des enjeux technologiques majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle [1].

Le soleil représente une source d'énergie inépuisable, sa conversion en énergie représente le défi du monde actuel. De nos jours, le photovoltaïque représente un enjeu important dans les énergies renouvelables, le silicium offre actuellement le meilleur rendement pour ces cellules solaires, mais sa purification et son traitement conduisent à des coûts très élevés ainsi qu'à un procédé de fabrication très toxique pour l'environnement et très coûteux. Tout ceci constitue un frein important au développement du photovoltaïque. C'est pourquoi des solutions alternatives sont en développement utilisant des matériaux semi-conducteurs autres que le silicium [2].

Inspirées de la photosynthèse végétale, les cellules à pigment photosensible, appelées aussi cellules solaires à colorant (CSC) ont attiré, ces dernières années, l'attention de plusieurs chercheurs, en raison de leur efficacité prometteuse dans la conversion de l'énergie solaire en électricité, énergie propre, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre avec un faible coût technologies à basse température et dispositifs souples [3].

Cette technologie a été développée par O'Regan et Grätzel en 1991 [4]. Ces cellules constituées de trois composants principaux : l'électrode de travail (ET), l'électrolyte à couple redox et la contre-électrode (CE) ont atteint des rendements supérieurs à 13% [5].

Bien que beaucoup d'efforts aient été faits sur l'électrode de travail, la contre-électrode joue également un rôle clé en catalysant la réduction de l'espèce redox. Une CSC haute performance exige que la contre-électrode soit hautement catalytique et hautement conductrice. Par conséquent, le platine (Pt) qui est un bon catalyseur pour la réduction des espèces redox est habituellement utilisé comme contre-électrode du CSC. Cependant, le noble Pt augmente considérablement le coût du CSC. De plus, la meilleure contre-électrode de platine de la CSC est produite par un processus

d'hydrolyse à haute température. Ce processus n'est pas adapté lorsque le substrat est flexible. Ainsi, d'autres matériaux ont été étudiés pour remplacer le Pt, tels que le noir de carbone, les polymères conducteurs et les composites (polymère / platine) [6,7].

En effet, Les matériaux organiques semi-conducteurs présentent des facilités de fabrication et de mise en œuvre qui permettraient de diminuer fortement les coûts de production, et d'obtenir également des cellules légères et de grandes surfaces. D'autre part, cette filière pourrait conduire au développement de cellules sur substrats flexibles ouvrant ainsi la place à de nouvelles applications [8].

Notre travail consiste à élaborer des CEs à base de dérivé de polythiophène et à les caractériser afin d'optimiser les bonnes conditions de dépôt. Le choix des polymères conducteurs à base de thiophène pour l'élaboration de la CE a été motivé et justifié par leurs propriétés spécifiques très intéressantes: excellente stabilité thermique, conductivité élevée, et possibilité d'être synthétisés par voie électrochimique.

Le mémoire est divisé en trois chapitres:

Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique des matériaux constituant la cellule Graetzel et son principe de fonctionnement, des polymères organiques conducteurs conjugués, plus particulièrement, le poly(3-héxylthiophène) et le poly(3,4-propylenedioxythiophène): leurs méthodes de synthèse chimique et électrochimique, le mécanisme d'électro polymérisation et leurs applications.

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes et techniques de synthèse, d'analyse et de caractérisation des CEs, utilisées au cours de ce travail.

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, par chronoampérométrie, et par différentes méthodes de caractérisation sont présentés dans le troisième chapitre.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale.

*Chapitre I*  
*Etude Théorique*

### I.1 Les cellules solaires sensibilisées par colorant

La cellule solaire de type Grätzel ou cellule solaire sensibilisée par colorant porte le nom de son créateur, le chimiste suisse Michael Grätzel, professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Ce type de cellules est une nouvelle technologie photovoltaïque dont la fabrication est beaucoup moins coûteuse et plus propre pour l'environnement. Des rendements de conversion de plus de 11% ont été mesurés et certifiés suite à d'intenses recherches de ces quinze dernières années. Cette cellule repose sur un semi-conducteur à large bande interdite sensibilisée par un colorant [1].

#### I.1.1 Matériaux constituant les cellules de Grätzel

##### I.1.1.1 Le Verre conducteur

Ce sont des verres transparents sur lesquels il y a une fine couche d'oxyde métallique conductrice et transparente. Ce verre doit avoir une grande transparence à la lumière et avoir une faible résistance électrique pour que les électrons puissent circuler facilement et pour pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule [9].

Dans le cas des CSC, les deux TCO les plus utilisés sont:

- L'ITO (Indium tin oxide) contenant 90% en poids d' $\text{In}_2\text{O}_3$  et 10% en poids de  $\text{SnO}_2$
- Le FTO (Fluoride doped tin oxide) [10].

##### I.1.1.1.2 Le semi-conducteur

Le semi-conducteur est une couche nanocristalline poreuse déposée sur le verre conducteur. Le semi-conducteur doit avoir :

- D'un point de vue structural, une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorants. En effet, plus cette surface est grande, et plus le nombre de photons réagissant avec le colorant, qui sont adsorbés à la surface du semi-conducteur, sera élevé. On pourra donc s'attendre à ce qu'un maximum d'électrons soient éjectés du colorant et donc que le rendement de la cellule soit plus élevé [10,11].
- Un large gap ( $\geq 3\text{e.V}$ ) afin de ne pas avoir de recouvrement entre son absorption et le spectre solaire [12].

De nombreux semi-conducteurs ont été utilisés et testés dans le domaine des cellules solaires à colorant. Seuls quelques semi-conducteurs oxy-métalliques tels que le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  ou le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  répondent à ces conditions et sont stables au contact de certains électrolytes (problèmes de corrosion et d'oxydation) [1].

### I.1.1.3 La contre électrode

La contre-électrode est un composant important du CSC. Son rôle est de récupérer les électrons et de catalyser la régénération de la forme réduite des espèces rédox utilisées en tant que médiateur fermant, ainsi, le circuit électrique de la CSC. Donc la CE assume trois fonctions:

(1) En tant que catalyseur, elle favorise l'achèvement du processus, c'est-à-dire le couple redox oxydé est réduit en acceptant des électrons à la surface de la CE, c'est-à-dire que le colorant oxydé est réduit en collectant des électrons via des matériaux de transport ionique dans la CSC à l'état solide.

(2) En tant qu'électrode positive, elle collecte les électrons du circuit externe et les transmet dans la cellule. Ainsi, la fonction ultime de la CE est de renvoyer les électrons de la charge externe dans la «Circulation» dans la cellule.

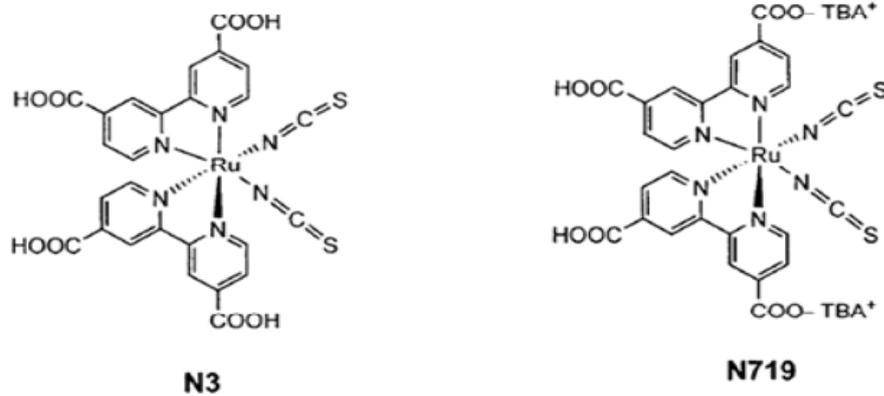
(3) En tant que miroir, elle reflète la lumière non absorbée de la cellule vers la cellule pour améliorer l'utilisation de la lumière solaire [1].

### I.1.1.4 Le colorant

Le colorant constitue l'élément clef de la cellule Grätzel car c'est la source des électrons, il doit remplir quelques critères:

- Son spectre d'absorption doit être le plus large possible et se situer dans le visible.
- Il doit pouvoir transférer ses électrons excités à la bande de conduction du semi-conducteur, c'est-à-dire que les orbitales moléculaires mises en jeu doivent avoir un bon recouvrement et son potentiel d'oxydation doit être supérieur à l'affinité électronique du semi-conducteur.
- Le colorant doit pouvoir assurer des centaines de millions de cycles d'oxydoréduction sans se dégrader.
- Il doit porter des groupes carboxylate ou phosphonate pour pouvoir se greffer de façon efficace à la surface de la couche poreuse du semi-conducteur.

Les colorants les plus utilisés pour l'élaboration de cellules solaires sont des complexes organométalliques à base de ruthénium avec des ligands de type bipyridine (Figure I.1) [1,13].



**Figure I. 1:** Structures chimiques des colorants à base du Ruthénium (N3 et N719)

Des colorants organiques sont également utilisés. Ils possèdent l'avantage de ne pas contenir de métal. Ils sont donc à priori moins chers et plus facilement recyclables. Un autre avantage des colorants organiques correspond à leur très fort coefficient d'absorption comparé aux complexes métallo-organiques [10].

#### I.1.1.5 L'électrolyte

L'électrolyte est constitué d'un couple redox en solution dans un solvant auquel on ajoute, parfois, des additifs.

Cet électrolyte joue un rôle important dans le fonctionnement de la cellule puisqu'il assure la régénération du colorant. Il doit remplir un certain nombre de conditions pour que les cellules soient stables. Ainsi il ne doit pas être toxique, il doit avoir une tension de vapeur faible, un point d'ébullition supérieur à 70°C, être peu réactif, stable et peu onéreux [1].

Le couple redox le plus utilisé est le couple  $I_3^-/I^-$  car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération du colorant. D'autres couples redox ont été testés, tels que  $(Br^{3-}/Br)$ , cependant, ces systèmes ne se sont pas révélés aussi efficaces.

Le choix du solvant est aussi un paramètre important lors de la conception de l'électrolyte. Celui-ci doit être suffisamment polaire pour pouvoir dissoudre les sels du couple redox. Il ne doit pas être trop volatil et doit être stable chimiquement. Le solvant va aussi influencer les rendements des cellules. C'est l'acétonitrile qui est classiquement utilisé comme solvant dans les cellules solaires à colorants [9,12].

### I.1.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Une cellule de Graetzel (figure I.2) est composée d'une cathode (contre électrode) et d'une anode, en verre conducteur, sur laquelle se trouve un film de semi-conducteur possédant une grande surface spécifique pour adsorber le colorant ou le sensibilisateur (le colorant est greffé sur la surface de semi-conducteur), entre les deux plaques se trouve un électrolyte contenant un couple redox [9].

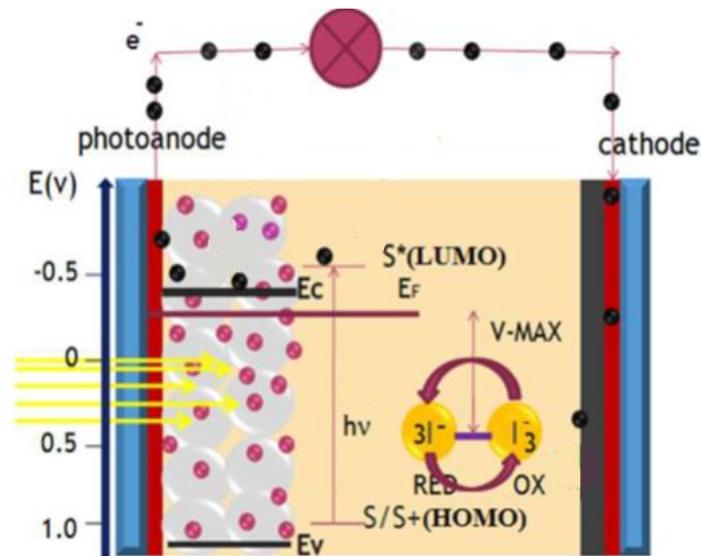


Figure I. 2: Schéma de fonctionnement d'une cellule de Graetzel.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant est inspiré de la photosynthèse naturelle. Son principe est basé sur plusieurs étapes :

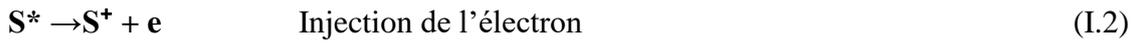
- **absorption des rayons solaires par le colorant**

Le colorant greffé à la surface du semi-conducteur sous forme de couches mono moléculaires permet de capter la lumière. L'absorption des photons incidents porte le colorant à un état électroniquement excité  $S^*$ , perd son électron et devient  $S^+$  [14].



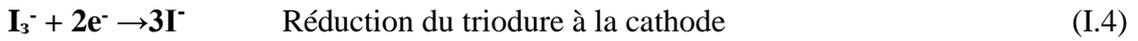
- **injection de l'électron dans le semi-conducteur**

L'électron produit par le colorant sera injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cette injection n'est possible que si l'énergie de l'électron est élevée et correspond à celle de la bande de conduction du semi-conducteur comme le montre la figure I.3. L'électron injecté traverse la couche de semi-conducteur et le verre conducteur jusqu'à l'anode et passe dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode [9,12]



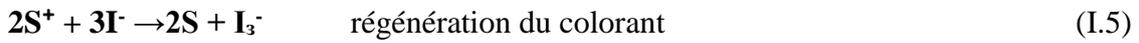
▪ **Recombinaison de l'électrolyte**

L'électron se recombine au réducteur de l'électrolyte. Dans ce cas l'électrolyte utilisé est le couple redox iodure/tri iodure ( $I_3^-/I^-$ ), l'ion triiodure sera réduit pour former l'ion iodure  $I^-$  [1].



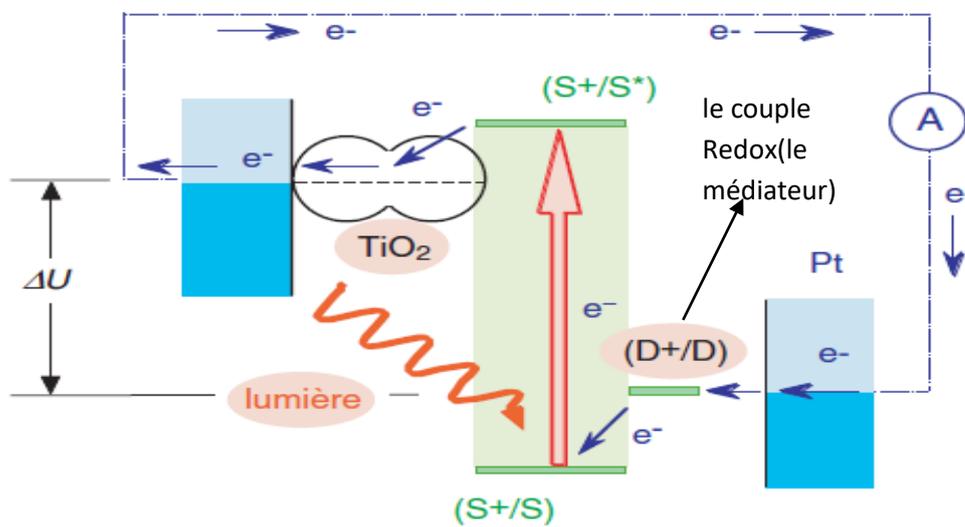
▪ **Régénération du colorant à l'anode**

Le colorant oxydé réagira avec  $I^-$  et lui fournira un électron, ce qui fait revenir le système à son état initial.



La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur oxydé et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

Le fonctionnement de la cellule est un cycle régénératif puisqu'aucune substance n'a été consommée ou produite durant le processus [12].



**Figure I. 3:** Schéma énergétique de la cellule solaire nanocristalline à colorant.

**I.2 La contre électrode**

Une CE est généralement composée d'une fine couche de catalyseur au Pt appliquée sur du verre-oxyde transparent conducteur (TCO) qui a une capacité de haute performance pour le processus catalytique à  $I_3^-$  dans l'électrolyte, et permet un transfert de charge efficace aux interfaces électrode/électrolyte [1, 15-17]. Cependant,

l'utilisation du Pt n'est peut-être pas une option appropriée en raison de son coût élevé. Pour fabriquer des cellules solaires peu coûteuses, il est souhaitable de remplacer le Pt par des matériaux catalytiques peu coûteux. Ces matériaux comprennent le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le graphite, le graphène et les polymères conducteurs [7].

Selon les fonctions de base de la contre électrode, la CE optimale doit posséder les qualités suivantes, selon les besoins: activité catalytique élevée, conductivité élevée, réflectivité élevée, faible coût, surface élevée, épaisseur optimale, stabilité électrochimique et mécanique, résistance à la corrosion chimique, niveau d'énergie correspondant au potentiel du rédox couple électrolyte, bonne adhésion avec TCO, etc... [17].

### **I.2.1 Les différents type de contre électrode**

#### **I.2.1.1 Contre-électrode en métal et alliage**

##### **I.2.1.1.1 Contre électrode en platine**

Le platine est un matériau résistant à la corrosion, même à haute températures, il est donc considéré comme un métal noble. Le Pt possède d'excellentes propriétés physiques et chimiques telles que conductivité électrique, conductivité thermique et activité catalytique, qui rendent le matériel utile dans une large gamme d'applications.

En raison de sa haute conductivité électrique, son activité catalytique vers la réduction de triiodure et de ses propriétés réfléchissantes élevées. Le platine a d'abord été sélectionné comme matériau de contre-électrode des CSC et a été utilisé depuis 1991 [4]. La contre-électrode fréquemment utilisée pour les CSC est la pulvérisation de Pt sur FTO, qui a une épaisseur d'environ 0,2–2 mm [19]. La résistance au transfert de charge à l'interface électrolyte/CE n'a pas changé remarquablement avec l'augmentation de l'épaisseur du film de platine et l'épaisseur du film du Pt n'a pas d'influence notable sur la performance des CSC. Une épaisseur de 2 nm pour le film de Pt était suffisante pour obtenir de bonne activité catalytique vers la réduction des triiodures.

Outre la pulvérisation cathodique, il existe de nombreuses techniques pour préparer des CEs en Pt, telles que le dépôt électrochimique, la pyrolyse par pulvérisation, la réduction électrochimique, la décomposition thermique, etc.

Le platine est un matériau actif CE préféré pour les CSC en raison de son excellente conductivité et de son activité catalytique. Cependant, le platine coûte cher, est rare dans la nature et peut ne pas être stable pendant de longues périodes dans l'électrolyte contenant les couples rédox  $I^-/I_3^-$  susceptibles de subir une oxydation et dissolution formant  $PtI_4$  ou  $H_2PtI_6$  [17].

### I.2.1.1.2 Autres contre-électrodes en métal

Le ruthénium (Ru) est un métal noble du groupe du platine, moins coûteux que le platine, qui présente une faible résistivité et une fonction de travail élevée. De plus, il possède une excellente conductivité thermique et des propriétés chimiques stables.

Il a été constaté que les valeurs d'activité catalytique et de résistance au transfert de charge des CE en Ru dépendent de leur épaisseur et ont des tendances de changement différentes de celles des CE en Pt [20].

L'iridium (Ir) a beaucoup attiré l'attention en raison de sa résistivité plus faible et un coût moindre que le Pt avec une activité électro-catalytique similaire.

Le titane (Ti) possède une résistance et une durabilité supérieures. Le Ti est le métal le plus stable et le plus résistant à la corrosion en raison de la formation d'un oxyde de passivation naturel à sa surface. Le PCE du CSC avec le CE à bicouche Ti / Ru était de 2,40 % et l'augmentation de l'efficacité était de 1,48 fois supérieure à celle avec 100 nm Ru seulement.

L'argent (Ag) présente la conductivité électrique la plus élevée, la conductivité thermique et la réflectivité de tout métal. L'argent montre une forte résistance à la corrosion et la stabilité dans l'air pur et dans l'eau et est donc utilisé comme matériau CE dans les CSC. Dans les CSC à l'état solide, les électrodes en métaux nobles tels que Au et Ag sont aussi importantes que les catalyseurs au Pt dans les CSC [17,20, 21].

### I.2.1.2 Alliage électrodes

Dans certains cas, une combinaison de métaux peut réduire le coût global du matériau tout en préservant des propriétés importantes. Dans d'autres cas, la combinaison de métaux confère des effets synergiques aux matériaux en alliage. Ces deux objectifs doivent être ciblés pour les contre-électrodes en alliage utilisées dans les CSC. Dans le but de réduire le coût des CE et d'améliorer les performances des dispositifs CSC, de nombreux CE en alliage ont été étudiés, notamment les CE en

alliage de Pt: Pt<sub>0.02</sub>Co, PtCo<sub>2</sub>, PtCo, PtCo<sub>0.50</sub>, PtNi<sub>0.50</sub>, PtNi<sub>0.75</sub>, Pt<sub>3</sub>Ni, PtNi, PtFe, Pt<sub>0.96</sub>Ni<sub>0.04</sub>, PtMo, PtMn<sub>0.05</sub>, PtCr<sub>0.05</sub>, PtPd<sub>1.25</sub>, PtRu<sub>3</sub>, PtRu, PtAu; free-Pt alloy CEs: CoNi<sub>0.25</sub>, CoNi, FeCo<sub>2</sub>, FeSe, FeNi, Co<sub>0.85</sub>Se, CoSe, Ni<sub>0.85</sub>Se, NiSe, MoSe, Cu<sub>0.50</sub>Se, Ru<sub>0.33</sub>Se etc...[22]

Un alliage avec du Ni pourrait non seulement réduire la quantité requise de métaux à base de Pt, mais également faciliter le transfert d'électrons entre les paires CE et redox, on a obtenu un PCE de 9.15% avec une CE en Pt<sub>3</sub>Ni, montrant une amélioration évidente par rapport au Pt pur conventionnel (8,33%). La stabilité de la cellule est également évidemment accrue avec la contre-électrode Pt<sub>3</sub>Ni [17].

Avec un alliage CoPt<sub>0.02</sub>, la CE a atteint un impressionnant PCE de 10,23% en comparaison à 6,52% avec une CE en Pt pur. L'efficacité de conversion élevée, le faible coût, la préparation simple et l'évolutivité démontrent l'application potentielle des CE en alliage CoPt dans les CSC [17].

Les avantages profonds associés à un faible coût, à une synthèse douce et à des matériaux évolutifs font que les CE en alliage binaire sans Pt sont des candidats puissants pour les CSC robustes [17].

### I.2.1.3 Contre-électrodes de carbone

Les matériaux en carbone sont des candidats très attrayants en tant que matériaux CE dans les CSC pour le remplacement du Pt conventionnel et les matériaux coûteux en raison de leurs avantages tels que leur faible coût, leur surface spécifique, l'activité catalytique élevée, la conductivité électrique élevée, la stabilité thermique élevée, la bonne résistance à la corrosion vis-à-vis de l'iode, haute réactivité pour la réduction des triiodures, etc. Plusieurs substances carbonées des matériaux tels que le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le charbon actif, le graphite et le noir de carbone ont été utilisés avec succès comme contre-électrodes [17].

En 1996, le groupe Graetzel a exploré pour la première fois un mélange graphite-noir de carbone en tant que matériau CE et a obtenu un PCE de 6,67 % sur une série de modules photovoltaïques connectés [23]. Les nanoparticules de noir de carbone sont comparativement moins chères que d'autres nanostructures et présentent une excellente capacité catalytique. Cependant, ils sont cancérigènes et causent des problèmes de santé [15]. Les nanotubes de carbone (CNT) sont des allotropes de carbone ayant une nanostructure cylindrique. En raison de la résistance exceptionnelle du matériau et sa rigidité, de leur extraordinaire conductivité électrique, leur utilisation comme CE dans

les CSC, on atteint un PCE de 4,5% [24]. Bien que les nanotubes de carbone présentent une excellente conductivité et propriété catalytique, leur coût de production actuel par rapport à d'autres nanostructures de carbone est très élevé.

### I.2.1.3.1 Graphène

Le graphène est formé à partir d'une monocouche plate d'atomes de carbone qui sont densément emballés dans un réseau en nids d'abeille en 2 dimensions. Il possède de nombreuses propriétés inhabituelles, comme la grande mobilité des porteurs ( $\sim 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la surface spécifique ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), l'excellente conductivité thermique ( $\sim 3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), la transparence optique élevée (97,7%). En raison de ces caractéristiques, il n'est pas surprenant que les matériaux de graphène ont été rapidement appliqués dans les CSC. Wang et Gratzel ont préparé une CE de graphène en utilisant un assemblage couche par couche d'oxyde de graphène chargé négativement et de poly (chlorure de diallyldiméthylammonium) chargé positivement, et un suivi par une procédure de réduction électrochimique. Les CSC utilisant la CE en graphène a produit un PCE élevé de 9,54%, dépassant les CSC utilisant une CE en Pt (9,14%) [17].

Le graphène présente une capacité prometteuse de remplacement du platine dans la CE des CSC; cependant, la synthèse du graphène implique des produits chimiques toxiques [25].

### I.2.1.4 Contre-électrodes à composé de métal de transition

En guise d'alternative aux métaux nobles, des composés de métaux de transition (CMT), tels que les carbures et les nitrures, ont été utilisés dans les domaines de la synthèse et de la décomposition de l'ammoniac, l'hydrogénolyse, l'isomérisation, la méthanation, l'hydrotraitement, entre autres. Ceci est dû au fait que ces composés de métaux de transition ont des structures électroniques similaires à celles du Pt en métal noble, avec des phases interstitielles ou des composés interstitiels, et présentent un comportement semblable à celui du Pt [26]. Par conséquent, il n'est pas surprenant que certains CMT remplacent le platine en tant que matériaux CE dans les CSC. Depuis 2009, certains composés métalliques, notamment les carbures, les nitrures, les chalcogénures, les oxydes, les phosphures, etc., ont été appliqués dans les CSC en tant que CE pour remplacer la coûteuse CE en Pt [17].

### I.2.1.4.1 Carbures et nitrures

L'activité catalytique des carbures a été explorée pour la première fois entre 1960 et 1970. Les applications potentielles des nitrures et des carbures de métaux de transition ont été largement explorées dans la chimie des matériaux, en vertu de leurs propriétés physiques et chimiques uniques, telles qu'une conductivité électrique et thermique élevée, une bonne stabilité chimique, une bonne activité catalytique ainsi qu'une supraconductivité à basse température. La première fois, ce sont des nanotubes de TiN qui ont été utilisés comme CE dans les CSC, leur PCE a atteint 7,73%, tandis que la cellule avec une CE en FTO conventionnel / Pt atteint un PCE de 7,45% [17].

### I.2.1.4.2 Chalcogénures

Le terme chalcogénure est plus communément réservé aux sulfures, aux séléniures et aux tellurures plutôt que des oxydes.

Les chalcogénures métalliques ont diverses compositions, structures moléculaires et propriétés distinctives, ce qui en fait de bons catalyseurs prometteur. Ils sont également largement utilisés en tant que CE dans les CSC. En 2009, des recherches ont montré que le dépôt du CoS sur le film ITO et l'utilisation du sulfure comme CE dans les CSC pour la première fois à abouti a une efficacité de 6,5% [27]. En utilisant le nanofilm MoS<sub>2</sub> en tant que CE, la CSC a réalisé un PCE de 8,3%, ce qui est supérieur à celui d'une électrode à base du platine (7,53%) [17].

### I.2.1.5 Contre électrodes hybrides

Afin d'améliorer les performances et l'adaptabilité des CE, une grande attention a été portée au développement de CE hybrides ou composites. Les hybrides sont des matériaux composés de deux composants ou plus. Les performances des hybrides pourraient être améliorées en tirant parti des effets synergiques produits par différents composants des hybrides. Actuellement, les hybrides sont devenus les CE les plus populaires. En tant que CE pour les CSC, les hybrides peuvent être divisés en Hybrides chargés et sans platine. Pour les CE hybrides sans Pt, les matériaux à base de carbone, les polymères conducteurs et les composés de métaux de transition (CMT) sont souvent utilisés comme composants de base d'hybrides. Il existe, généralement, trois classes d'hybrides à deux composants (CMT/carbone, carbone/polymères et polymères/ CMT) [17].

### I.2.1.6 Contre électrodes en polymère

Les polymères conducteurs sont des polymères organiques conducteurs d'électricité. La structure moléculaire de ces polymères est constituée de doubles liaisons conjuguées ce qui génère une conduction. Les polymères conducteurs sont utilisés comme des CEs sans Pt dans les CSC en raison de leur synthèse facile, de leur structure poreuse, de leur conductivité électrique, de leur faible coût, de leur abondance et de leurs propriétés catalytiques favorables [17].

#### I.2.1.6.1 Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)

Dans les années 1980, un nouveau dérivé de polythiophène, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ou PEDOT, a été synthétisé au laboratoire Bayer. Bien que le PEDOT soit un polymère insoluble, il présente une excellente conductivité ( $300\text{--}500\text{ S cm}^{-1}$ ), qui est beaucoup plus élevée que celle de la polyaniline, du polypyrrole et du polythiophène. De plus, son problème de solubilité a été résolu par dopage avec du polystyrène sulfonate (PSS). En raison de sa haute conductivité, son excellente transparence à la lumière visible et sa stabilité remarquable, le PEDOT est un matériau prometteur pour les technologies antistatiques, électroniques et applications optoélectroniques. Le PEDOT: PSS est devenu le leader de l'industrie des polymères conducteurs transparents. Récemment, il a été signalé que la conductivité de PEDOT: PSS atteignait plus de  $4600\text{ S.cm}^{-1}$  [15]. Bien que l'efficacité de cette cellule solaire a été faible, elle a démontré l'activité catalytique du PEDOT pour la réduction du triiodure. Ce qui montre la faisabilité du PEDOT en tant que CE pour les CSC. En raison de sa conductivité élevée, de son activité catalytique, de sa réversibilité électrochimique et de sa stabilité thermique et chimique significative, Saito et al. [28] ont d'abord exploré le PEDOT en tant que CE pour les CSC en polymérisant chimiquement PEDOT sur du FTO. Ils ont également préparé du PEDOT dopé au p-toluènesulfonate (TsO) et du PEDOT dopé au PSS. Le PCE des CSC avec la CE en PEDOT-TsO était presque identique à celui de la cellule avec la CE en Pt. Les résultats ont montré qu'un temps de dépôt de cinq secondes était suffisant pour obtenir un film PEDOT très efficace et transparent. Les CSC utilisant cette CE et un électrolyte liquide organique produisent un PCE élevé de 8,0% [17]. Toutefois, la méthode de dépôt physique ne forme pas des structures stables avec le temps.

### I.2.1.6.2 Polyaniline

Parmi les différents polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) est l'un des matériaux de contre-électrode les plus étudiés en raison de son faible coût, de sa synthèse facile, de sa conductivité élevée, de sa grande stabilité thermique et chimique et de ses propriétés rédox intéressantes. Différentes variétés de PANI ont été synthétisées et utilisées comme CE pour les CSC. En général, la nanostructure PANI synthétisée devrait être une structure poreuse de grande surface. De plus, la PANI électrodéposée présente des performances supérieures en raison de sa structure bien connectée. En 2008, le groupe Wu a signalé pour la première fois l'utilisation de la PANI en tant que CE pour les CSC [29]. Ils ont synthétisé des nanoparticules de la PANI microporeuses (NP) de diamètres de taille de 100 nm par une réaction de polymérisation oxydante aqueuse, avec de l'acide perchlorure comme dopant en présence de persulfate d'ammonium. La CE à base de PANI présentait des performances électrocatalytiques supérieures pour la réaction rédox  $I_3^- / I^-$  par rapport à l'électrode de Pt et atteignait un PCE de 7,15 %, supérieur de plus de 0,25 % à la valeur de PCE de la CE à base de Pt [17].

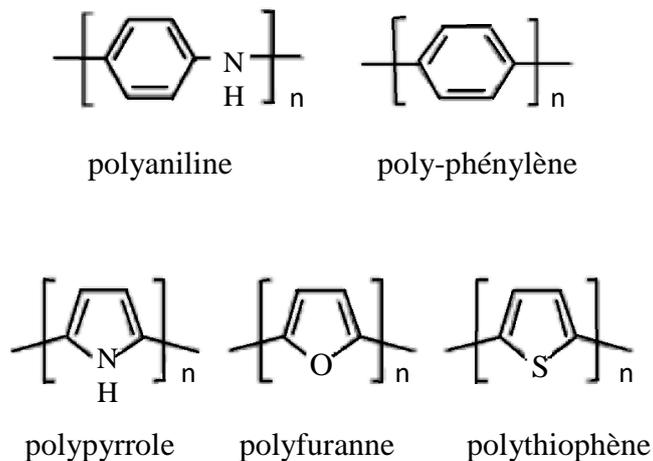
### I.2.1.6.3 Polypyrrole

Le PPy est un isolant, mais ses dérivés oxydés sont de bons conducteurs électriques. La conductivité du matériau dépend des conditions et des réactifs utilisés lors de l'oxydation. La conductivité varie de 2 à 100 S.cm<sup>-1</sup>. Le PPy est principalement appliqué aux appareils électroniques. Le PPy est un candidat potentiel pour remplacer la CE en Pt en raison de sa synthèse facile, de sa bonne activité catalytique, de son faible coût, de son rendement de polymérisation élevé et de sa stabilité environnementale considérable [15]. Wu et al. ont d'abord signalé l'application de PPy en tant que CE dans les CSC en 2008 [30]. Dans les travaux de Wu [30], les nanoparticules de PPy ont été synthétisées par polymérisation chimique en utilisant l'iode comme initiateur. Le PPy préparé a été appliqué sur du FTO pour construire la CE en PPy. Les images au MEB montrent que le PPy avec une morphologie poreuse et un diamètre de particules compris entre 40 et 60 nm était recouvert de manière uniforme et étroite sur le FTO. Les voltamogrammes cycliques ont révélé que l'électrode PPy présente une activité électrocatalytique supérieure à celle de l'électrode Pt. La CSC avec la CE en PPy a atteint un PCE de 7,66%, tandis que le dispositif avec une CE en Pt a atteint un PCE de 6,90% [17].

### I.3 Les semi-conducteurs organiques

#### I.3.1 Historique

L'année 1977 a été marquée par la naissance d'un nouveau secteur dans le domaine des semi-conducteurs, les semi-conducteurs organiques, grâce aux travaux des professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa qui ont eu le prix nobel de chimie en 2000 [9]. En effet, ils mettent en évidence les propriétés conductrices de films de poly (acétylène), dopés avec une quantité contrôlée d'accepteurs d'électrons comme  $I_2$  ou  $AsF_5$  [31], ce dernier possédait une conductivité de type métallique de l'ordre de  $10^3$  S/cm. Cependant, il présentait une faible stabilité environnementale et thermique limitant son utilisation technique, À la suite de ces observations, de nombreux polymères conjugués aromatiques ont été étudiés tels le poly(para-phénylène) (PPP), le polythiophène (PT),le polypyrrole et la polyaniline (PANI). Actuellement, de nombreux polymères conjugués inspirés de ces structures sont synthétisés et commercialisés tels le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), le poly(3-hexylthiophène),...etc [32]. La figure I. 4 illustre les structures chimiques de quelques polymères conducteurs.



**Figure I.4:** Structures chimiques de quelques polymères conducteurs [31]

#### I.3.2 Définition des polymères conducteurs

Le terme polymère conducteur est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, [31]. Les polymères conjugués possèdent tous une caractéristique structurale commune, soit la présence d'un système  $\pi$ -conjugué le long de la chaîne principale. Ces liaisons  $\pi$ , vont engendrer la formation d'un nuage d'électrons ' $\pi$ ' qui ont la faculté de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, et qui sont en fait responsables des propriétés fascinantes des

polymères organiques conjugués. Ainsi, l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbones confère à ce type de polymère une grande rigidité rendant la plupart de ces matériaux infusibles et pratiquement insolubles dans les solvants organiques usuels. Les matériaux sont dits semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-7}$  S/cm. Toutefois, l'introduction de groupements latéraux flexibles, ce qu'on appelle « dopage » a permis de contrecarrer ce problème de solubilité en améliorant les interactions polymère-solvant, ainsi que l'augmentation de la conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur allant jusqu'à  $10^5$  S/cm [33].

### I.3.3 Structure électronique des polymères conducteurs

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [34]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Figure I.5). Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4eV environ [31].

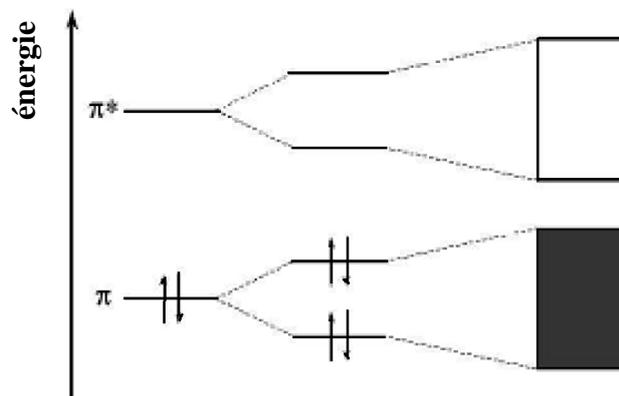


Figure I.5 : Structure de bandes des polymères conducteurs [31].

### I.3.4 Dopage

Le dopage d'un semi-conducteur intrinsèque inorganique consiste à modifier la densité des porteurs de charges par addition délibérée d'impuretés, soit en augmentant le nombre d'électrons (dopage n), soit en augmentant le nombre de trous (dopage p). Les atomes d'impuretés occupent des positions de substitution dans le réseau cristallin du semi-conducteur. Le terme de dopage a été étendu aux polymères conducteurs puisque c'est lors de l'introduction « d'impuretés », les contre-ions, qu'ils passent de l'état semi-conducteur (neutre) à l'état conducteur. Le dopage correspond ici à une oxydation ou à une réduction du polymère. Il est donc de nature différente et réalisé à des taux d'impuretés de 10 à 30 %, contre quelques ppm pour les semi-conducteurs inorganiques. Dans ce cas, on parle donc de dopage chimique ou électrochimique. Il est important de préciser que les polymères conducteurs rivalisent avec les métaux pour certaines applications. En effet, des valeurs de conductivité comprises entre 100 et  $10^6$  S.cm<sup>-1</sup> sont reportées sachant que celle du cuivre est de l'ordre de  $10^6$  S.cm<sup>-1</sup> (Figure I.6) [35].

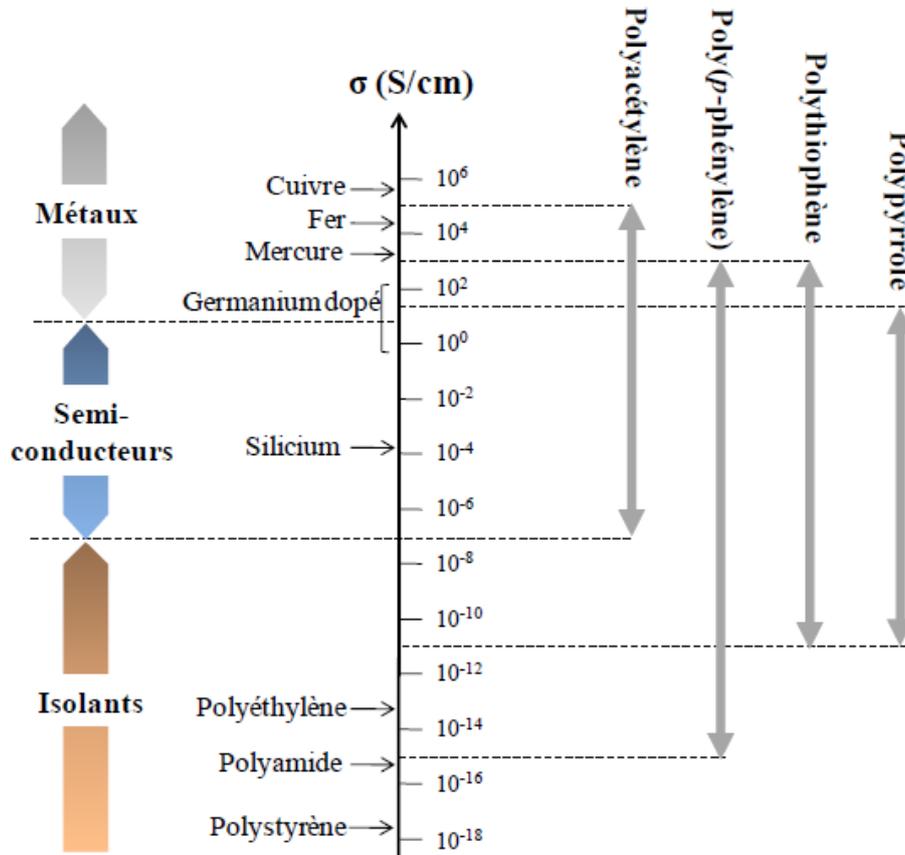


Figure I.6: Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [35].

### I.3.5 Conduction et mobilité

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semi-conducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait ensuite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci. Or, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semi-conducteurs classiques. Elles sont comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^{-8}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , en comparaison aux valeurs pour les semi-conducteurs classiques comprises entre  $10^3$  et  $10^6$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique. Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-11}$   $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée) [31].

### I.3.6 Applications des polymères semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs ont l'avantage de combiner les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés mécaniques des polymères comme la plasticité. Grâce à ces propriétés, les polymères semi-conducteurs sont particulièrement intéressants dans plusieurs domaines d'applications commerciales :

- Dans l'optoélectronique, les polymères semi-conducteurs sont entrés comme matériaux actifs dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED). Ces diodes peuvent être utilisées dans les dispositifs d'affichage. Elles émettent de la lumière après une excitation électrique.
- Dans le domaine de l'électronique, on trouve des applications des polymères semi-conducteurs dans les transistors organiques.
- Dans le domaine des capteurs, les polymères semi-conducteurs sont utilisés comme capteurs chimiques ou biologiques. Ils peuvent détecter des molécules biologiques ou des ions chimiques.

- Dans la protection anticorrosion, on trouve les polymères semi-conducteurs dans les peintures.
- Dans le domaine des dispositifs électrochromes, certains polymères conducteurs changent de couleur en fonction de leur état d'oxydation. Par exemple, la polyaniline bleue à l'état neutre devient verte à l'état dopé. D'autres polymères conducteurs à base de dérivé du pyrrole et du thiophène sont utilisés en électrochimie.
- Dans les cellules photovoltaïques, les polymères semi-conducteurs trouvent leur place comme remplaçants de l'électrode d'ITO et comme matériaux actifs pour les cellules solaires [34].

### I.3.7 Polythiophène et ses dérivés

Le polythiophène fait partie de la famille des polymères conducteurs hétérocycliques, c'est-à-dire qu'un atome différent de l'atome de carbone est présent dans son cycle. Il s'agit d'un atome de soufre (Figure I.7), son énergie de résonance est de 32 Kcal/mol. Les polymères à base de thiophène sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés comme matériaux  $\pi$ -conjugués. Les travaux sur le thiophène et ses dérivés représentent une part importante des recherches sur les polymères conducteurs. Les études portant sur ces composés en tant que polymères conducteurs ont commencé au début des années 80.

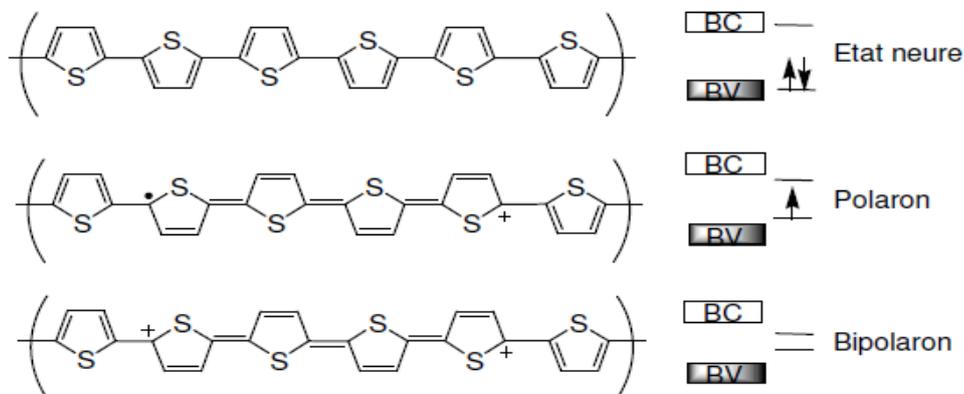


**Figure I.7:** Structure du thiophène [31]

En 1986, Elsenbaumer et al. rendirent le polythiophène soluble [37], ce qui en fait le premier polymère conjugué hétérocyclique soluble et donc pouvant être mis en forme. Cette étape, décisive pour les applications technologiques, fut suivie en 1988 par l'utilisation de ce polymère dans la fabrication du premier véritable transistor à effet de champ à base de matériaux organiques [31].

Les polythiophènes (PT) ont acquis rapidement une position prédominante parmi les polymères conducteurs grâce à la combinaison de différentes propriétés spécifiques: stabilité, conductivité élevée, versatilité structurale, et possibilité d'être synthétisés par voie électrochimique [37].

L'état fondamental du PTh est non dégénéré et présente deux structures mésomères (aromatique et quinoïque) d'énergies différentes. L'oxydation conduit à la formation d'un cation radical ou polaron délocalisé sur plusieurs motifs thiophène et la chaîne adopte alors une structure quinoïque.



**Figure I.8:** Modification de la structure de bandes du PT résultant du dopage P [37].

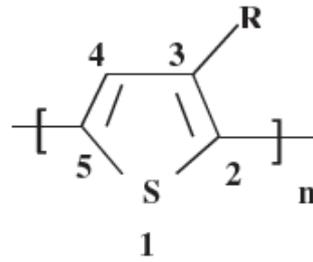
A taux d'oxydation ou de dopage plus élevé les polarons se combinent pour former des dications ou bipolarons, qui ont été proposés comme l'espèce chargée dominante. Afin de développer de nouveaux matériaux organiques semi-conducteurs, il est nécessaire de contrôler la bande interdite du matériau et donc l'écart entre le niveau de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) de la molécule constituant l'unité de base [37].

### I.3.7.1 Poly (3-hexylthiophène) ou P3HT

La famille des polythiophènes comporte plusieurs polymères synthétisés à partir de thiophène substitué par différents groupements donneurs ou attracteurs d'électrons. Certains polymères de cette famille sont utilisés dans les cellules solaires [34].

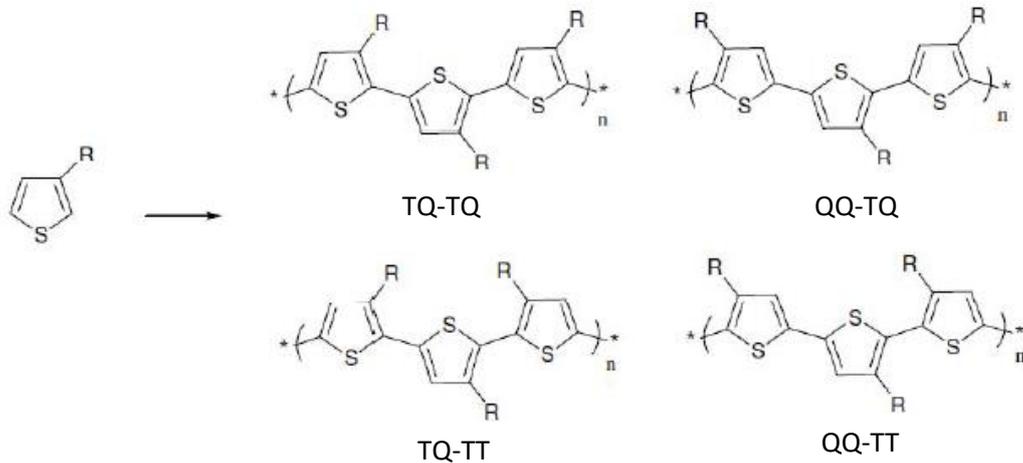
Les poly (3-alkylthiophènes) ou P3ATs, sont obtenus par greffage de chaînes alkyl  $C_nH_{2n+1}$  sur le squelette de polythiophène.





**Figure I.9:** Unité de répétition monomère d'un poly (3- alkylthiophène) [38].

Le poly(3-hexylthiophène), noté P3HT est chimiquement stable, possède une bande interdite assez faible de l'ordre de 1,9 à 2 eV et la mobilité des trous dans ce matériau (0,1 cm<sup>2</sup>/v.s) est relativement élevée. Lors de la polymérisation du P3HT, le couplage de deux hexylthiophènes adjacents se produit entre les positions 2 et 5 comme le montre la figure I.9 [38].

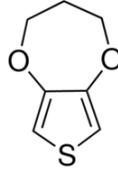


**Figure I.10:** Différents couplages pour un motif monomère asymétrique, exemple du 3-alkylthiophène.

Lorsque le polymère comporte des motifs asymétriques, l'enchaînement de ces motifs peut se faire suivant différentes manières : couplage Tête-Queue-Tête-Tête (TQ-TT), couplage Queue-Queue-Tête-Queue (QQ-TQ), couplage Tête-Queue-Tête-Queue (TQ-TQ), couplage Queue-Queue-Tête-Tête (QQ-TT) (FigureI.10). La conductivité maximale est atteinte lorsque le couplage est totalement de type (TQ-TQ), car la structure du polymère dans ce cas là est plane, ce qui conduit à une longueur de conjugaison importante. Une conductivité de l'ordre de 1000 S/cm a été atteinte pour un couplage 100% (TQ-TQ) [34].

### I.3.7.2 Poly(3,4-propylenedioxythiophene)

Dans les années 1980, des scientifiques des laboratoires de recherche de Bayer en Allemagne ont synthétisé un nouveau dérivé de polythiophène, le poly(3,4-propylenedioxythiophene) qui a la structure principale illustrée en figure I.11 [1].



**Figure I.11:** Schéma de la structure moléculaire du ProDOT.

Le PProDOT, du fait de ses propriétés électroniques remarquables, a acquis une position prédominante parmi les polymères conducteurs. Le PProDOT présente une combinaison unique de propriétés : un gap modéré (1,65 eV), un bas potentiel d'oxydation (-0,1 V) associés à une grande stabilité et une bonne transparence à l'état oxydé. Grâce à ces propriétés, le PProDOT est utilisé dans des OLEDs, dans des cellules solaires ou pour diverses applications telles que les films antistatiques et les électrodes des super condensateurs. Le PProDOT est obtenu soit par oxydation chimique soit par voie électrochimique de ProDOT [39].

### I.3.7.3 Synthèse des polythiophènes

Les polythiophènes peuvent être obtenus par différentes méthodes de polymérisation : polymérisation électrochimique, polymérisation par couplage chimique (type polycondensation) ou polymérisation par voie chimique en présence d'un oxydant.

#### I.3.7.3.1 Synthèse chimique

Les polythiophènes peuvent être classés en deux groupes principaux: les PTs non substitués et les PTs fonctionnalisés en position 3 par différents groupements alkyles.

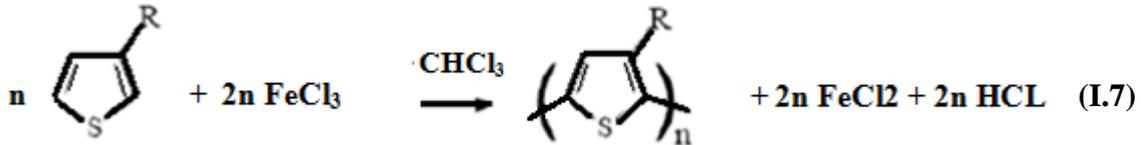


**Figure I.12:** Synthèse de poly(3-alkylthiophène) par étape d'insertion du magnésium [34].

Une autre méthode de synthèse est la polymérisation oxydante à l'aide de  $\text{FeCl}_3$  proposée par Sugimoto et Yoshino. Cette méthode est surtout utilisée pour la synthèse de PATs. Les PATs ont suscité un grand intérêt lié à leur grande solubilité dans les

solvants courants apportée par les chaînes alkyles. La première synthèse de poly(3-alkylthiophènes) (PAT) a été rapportée par le groupe d'Elsenbaumer en 1985.

Les PATs sont le plus souvent synthétisés par polymérisation oxydante à l'aide de  $\text{FeCl}_3$  [33]. Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80%. La réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible [34].



**Figure I.13:** Réaction générale de la polymérisation oxydative par chlorure ferrique [33].

### I.3.7.3.2 Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique présente de nombreux avantages: absence de catalyseur, rapidité, simplicité, greffage direct du PT à la surface d'une électrode et possibilité de caractériser in situ le polymère formé par des techniques électrochimiques ou spectroscopiques et bien sûr possibilité de contrôler l'épaisseur du film par la charge déposée.

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel. La polymérisation a lieu à partir d'une cellule électrochimique constituée d'une solution électrolytique contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

Le mécanisme : l'électropolymérisation du thiophène est illustré en figure I.14

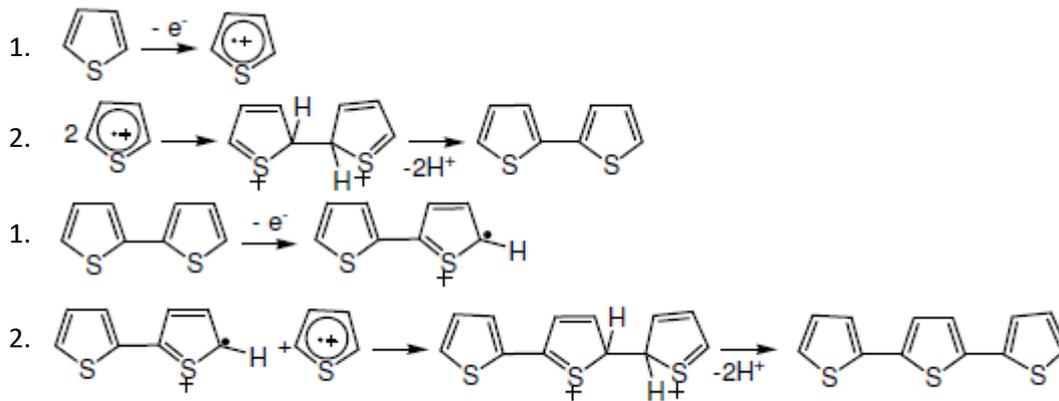


Figure I.14: Première étape d'une électropolymérisation du thiophène [37].

La première étape électrochimique (1) consiste en l'oxydation du thiophène en radical cation qui va se coupler pour former un dihydrodimère. Ce dernier va perdre deux protons et par réaromatisation former le dimère neutre. En fait la réaromatisation constitue la force motrice de l'étape chimique (2). Le dimère, plus facilement oxydable que le monomère est rapidement converti en cation radical et la polymérisation se poursuit par la succession d'étapes électrochimiques et chimiques. et ainsi de suite se forment alors sur la surface de l'électrode les chaînes sous forme d'un film. Cependant, plus le film est épais, plus la chute ohmique est importante entre le potentiel fourni et le potentiel réel à l'interface électrode/solution. La réaction s'achève lorsque cette chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation. L'état final des chaînes de polythiophène formées par électropolymérisation dépend de nombreux facteurs : la nature de l'électrode, la température, le solvant utilisé, la concentration en monomère et l'intensité du courant [35,37].

*Chapitre II*  
*Méthodologie Expérimentale*

## II Méthodologie expérimentale

### II.1 Introduction

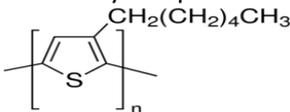
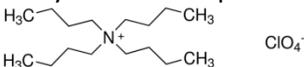
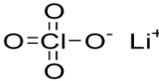
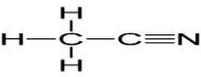
Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule ainsi que les méthodes de synthèses et d'analyses utilisés qui sont: la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Nous présentons aussi les différentes techniques de caractérisation structurale et chimique utilisées qui sont: la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'angle de contact. Ces techniques sont utilisées pour caractériser la contre électrode élaborée à base du polymère conducteur (P3HT et PProEDOT).

### II.2 Produits chimiques

Dans notre étude, nous avons utilisé des produits et des réactifs chimiques commerciaux. Les structures chimiques des produits, leur pureté et leur fournisseur, sont regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II. 1:** Produits chimiques utilisés

Structure chimique des produits utilisés	Pureté	Fabricant
3,4-propylenedioxythiophene 	≥99%	Sigma Aldrich
3-Héxylthiophène 	≥99%	Aldrich
Tetrabutylammonium perchlorate 	≥99%	Sigma Aldrich
Perchlorate de Lithium 	≥95%	Sigma Aldrich
Acétonirile 	≥99.5%	Sigma Aldrich

### II.3 Elaboration de la contre électrode

#### II.3.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape incontournable et cruciale pour l'élaboration de la contre électrode. Dans notre travail, elle consiste au nettoyage des lamelles du verre-FTO afin d'éliminer toute trace de graisse et de poussière présentes à la surface. Cette étape est indispensable à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats et son uniformité.

Les lamelles sont nettoyées selon le protocole suivant [40] :

- Dégraissage avec de l'eau savonnée.
- Rinçage à l'eau dionisée sous ultrasons pendant 10 minutes.
- Immersion des échantillons dans l'acétone sous ultrasons pendant 10 min.
- Immersion des échantillons dans l'éthanol sous ultrasons pendant 10 min.
- Séchage avec l'azote.

#### II.3.2 Electropolymérisation du 3,4-propylenedioxythiophene et 3-héxylthiophène

##### II.3.2.1 Cellule électrochimique et électrodes

L'étude électrochimique a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes: une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

Dans notre étude la cellule électrochimique à trois électrodes est:

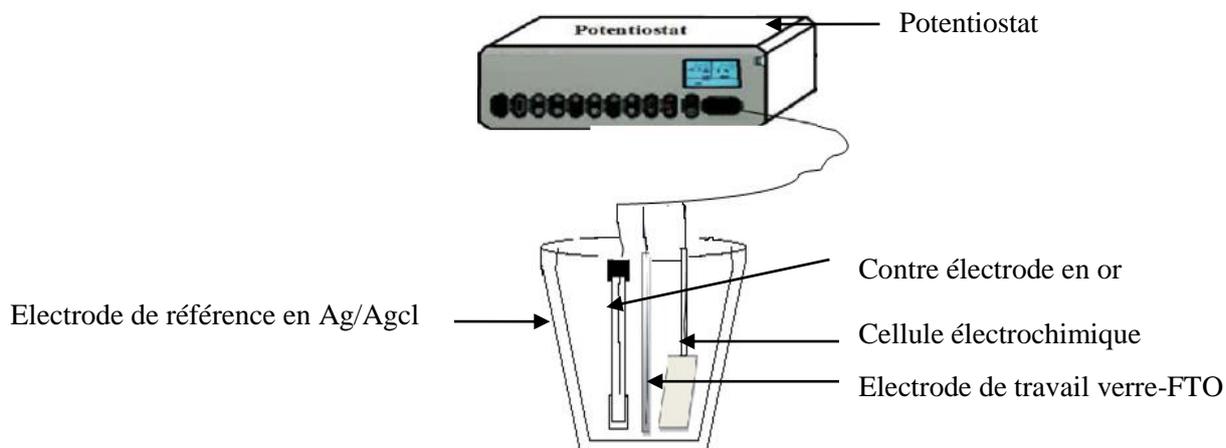
- L'électrode de référence en Ag/AgCl dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,222 V.
- La contre électrode est un fil en or.
- L'électrode de travail est l'oxyde d'étain dopé (FTO) déposé sur du verre.

##### II.3.2.2 Potentiostat

Son principe est d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence et de mesurer le courant traversant la contre électrode (CE) et l'électrode de travail (ET). Un galvanostat impose un courant  $I$  entre la contre électrode et l'électrode de travail et mesure le potentiel  $E$  entre l'électrode de référence (Ref) et l'électrode de travail (Figure II.1).

Le potentiostat utilisé est un appareil de marque AUTOLAB doté du logiciel d'exploitation NOVA permettant de réaliser les différentes expériences pour

synthétiser et caractériser les systèmes étudiés par chronoampérométrie et par voltammétrie cyclique de notre système.



**Figure II. 1:** Schéma du potentiostat

### II.3.3 Mode opératoire

Le choix de la synthèse électrochimique a été motivé par les raisons suivantes :

- Aucune utilisation de catalyseurs.
- Contrôle aisé de l'épaisseur du film.
- Adhérence directe du film de polymère sur l'électrode permettant des caractérisations in-situ.

L'électropolymérisation du 3-hexylthiophène et du 3,4 propylendioxythiophène sur le substrat verre-FTO est réalisée au moyen d'une synthèse voltampérométrique cyclique et par chronoampérométrie à l'aide d'un analyseur électrochimique contrôlé par ordinateur. Après l'électropolymérisation, les CE ont été rincées avec l'acétonitrile puis à l'eau désionisée et séchées avec l'azote.

#### II.3.3.1 Préparation des solutions

Dans nos expériences, nous avons varié la concentration du monomère 3-héxylthiophène et le 3,4 propylendioxythiophène de 0,01M à 0,05M.

Nous avons utilisé principalement deux sels porteurs distincts, le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) et le tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) pour l'électropolymérisation du 3HT et du ProDOT, respectivement.

Le solvant utilisé est l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) qui est l'un des solvants polaires aprotiques les plus utilisés aussi bien lors d'une oxydation que d'une réduction. Ce dernier est un excellent solvant pour plusieurs substrats organiques et pour des sels

organiques et inorganiques. Il est miscible avec l'eau et permet une grande conductivité due à une grande constante diélectrique. Son seul inconvénient est sa toxicité.

### II.3.3.2 La voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) est une méthode utilisée pour mesurer les variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule électrochimique. Son principe est basé sur l'application d'un potentiel variant entre deux valeurs  $E_{inf}$  et  $E_{sup}$  choisies par le manipulateur entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et enregistrement de la réponse du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode [41].

La voltampérométrie cyclique (VC) nous renseigne sur le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence [31]. Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution de la tension a pour expression :

$$E(t) = E_0 \pm v(t) \quad (II.1)$$

Le signe plus dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

$E_0$ : est la valeur initiale de la tension d'électrode.

$v$  : est la vitesse de balayage en tension.

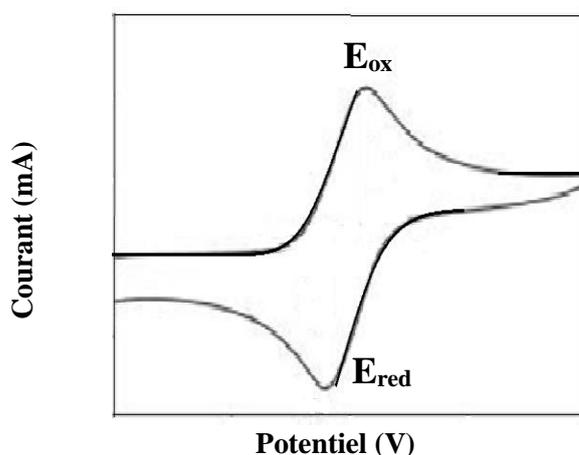


Figure II. 2: Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution.

Le courant augmente lorsque la valeur du potentiel d'oxydation de la substance à analyser est atteinte, puis diminue à mesure que la concentration de l'analyte baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé et dès que la valeur de potentiel permettant de réduire le produit formé dans la première réaction d'oxydation est atteinte, un pic de courant de polarité inversée apparaît (Figure II.2) [41].

### II.3.3.3 La chronoampérométrie

Le principe de la chronoampérométrie est d'imposer une valeur fixe du potentiel de l'électrode de travail et de suivre la réponse du courant en fonction de temps. Si une espèce électroactive est oxydée ou réduite au potentiel appliqué, une variation de la densité de courant est remarquée en fonction du temps.

La courbe de chronoampérométrie représente la quantité totale d'électricité (Q) passant par l'interface. Cette charge est exprimée en coulomb et est liée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse. Cette méthode nous donne des informations sur les propriétés de diffusion des espèces électrochimiques et sur la cinétique des réactions transitoires [41].

### II.3.3.4 Conditions opératoires

Après plusieurs essais opératoires nous avons remarqué l'appariation des pics d'oxydation des monomères (3HT et ProDOT) et des pics de réduction des polymères (P3HT et PProDOT) dans un intervalle de potentiel compris entre -2,5 V et 3,5V.

- Les voltamogrammes cycliques, réalisés par voltamétrie cyclique, sont enregistrés dans une gamme de potentiel allant de -2,5 à 3,5V à une vitesse de balayage constante 50mV/s.
- Les dépôts de polymère sur des lamelles du verre-FTO par analyse chronoampérométrie, sont effectuées en imposant un potentiel proche du potentiel d'oxydation du monomère, qui varie entre 1 seconde et 10 secondes lors de nos expériences.

### II.4 Techniques d'analyses et de caractérisations

#### II.4.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces qui permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le principe de cette technique est simple : un faisceau très fin et monocinétique d'électrons primaires balaye la surface de l'échantillon générant ainsi des électrons secondaires qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Cette technique permet de révéler plusieurs informations sur l'échantillon, notamment la morphologie externe ou la texture, la composition chimique, la structure cristalline ou encore l'orientation des matériaux constituant l'échantillon à analyser [41].

La figure II.3 présente une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé, le JSM-7610F Plus, qui intègre un ensemble de détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et est équipé d'un spectromètre EDS de marque BrukerQuantax200. Ce MEB de dernière génération permet de réaliser des analyses microstructurales sur les échantillons issus des domaines de nanotechnologies et des sciences des matériaux. La résolution spatiale maximale est de 0,8nm en électrons secondaires à une tension d'accélération de 15kV (échantillon réf Au/C).



**Figure II. 3:** Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.

### ▪ Analyse chimique élémentaire

L'analyse élémentaire par microsonde EDS consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon. Le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon. De la sorte, les transitions radiatives propres à chaque élément peuvent être identifiées par des pics sur le spectre. La surface de chacun des pics est corrélée à la teneur de l'élément dans le composé et à l'énergie du faisceau primaire.

### II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

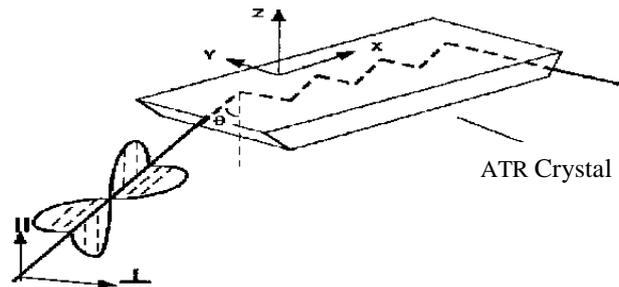
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu qui dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant exposer cet échantillon à un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique, elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépendent de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier [42].

Grâce aux différentes réflexions (spéculaire, diffuse ou réflexion totale atténuée), il est possible d'analyser divers types de matériaux : transparents, opaques, lisses, rugueux, etc. Nous nous sommes essentiellement intéressés à la réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance – ATR) [43].

L'ATR nécessite l'utilisation d'un cristal (diamant, Ge, ZnSe, etc.) en contact avec l'échantillon à analyser. Le principe de cette technique se base sur la possibilité de générer à l'interface cristal/échantillon une onde dite « évanescente » dont le champ

électrique s'atténue le long de la normale à la surface (Figure II.4). Ce champ peut se coupler avec les modes de vibration du matériau et donner lieu à une absorption. Des dispositifs ATR possèdent parfois plusieurs réflexions à l'interface cristal/échantillon permettant ainsi au matériau d'absorber plus de rayonnement. La qualité du contact entre le cristal et l'échantillon joue un rôle important sur la qualité du spectre : un mauvais contact réduit la réflexion totale atténuée et favorise des artefacts comme des lignes de base irrégulières et entraîne l'observation de peu de bandes vibrationnelles



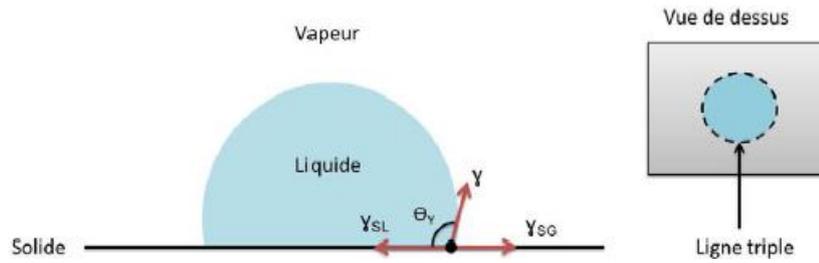
**Figure II. 4:** Schéma illustrant le principe de l'ATR

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des contre électrodes a été réalisée avec un spectromètre (ALPHA)FTIR de la marque BRUKER pilotée par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste qui est conçu pour faciliter de façon significative les analyses.

### II.4.3 Angle de contact

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles [44].

Lorsque le liquide est déposé sur la surface solide, un équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse s'établit et le système liquide pourra prendre la forme d'une goutte sphérique dont la tangente à la goutte au point de contact entre les trois phases (la zone de contact entre les trois phases est appelée ligne triple ou ligne de contact) forme un angle appelé angle de contact ou angle de Young  $Y_0$  (Figure II.5) [44,45].



**Figure II. 5:** Schéma décrivant l'angle de Young formé par une goutte de liquide déposée sur un solide (vue de côté et vue de dessus de la goutte) [44].

Thomas Young fut le premier à s'intéresser à ce phénomène en 1805 [41]. La valeur de l'angle de contact donnée par la relation de Young s'obtient par la somme des forces interfaciales sur l'axe horizontal à l'équilibre [41] :

$$\text{Cos}(\theta_Y) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (\text{II.2})$$

$\gamma_{SG}$ : La tension interfaciale solide-vapeur

$\gamma_{SL}$ : La tension interfaciale solide-liquide

$\gamma$ : La tension interfaciale liquide-vapeur

Différentes situations peuvent alors avoir lieu selon les valeurs de l'angle de contact :

$\theta_Y = 0^\circ$ : le liquide s'étale complètement sur la surface solide sous forme de film et la forme de goutte n'est pas obtenue, le mouillage est dit total.

$\theta_Y = 180^\circ$  : le mouillage est dit nul.

$0^\circ < \theta_Y < 180^\circ$  le mouillage est partiel et la surface est dite mouillante pour  $\theta_Y < 90^\circ$  et non-mouillante pour  $\theta_Y > 90^\circ$ .

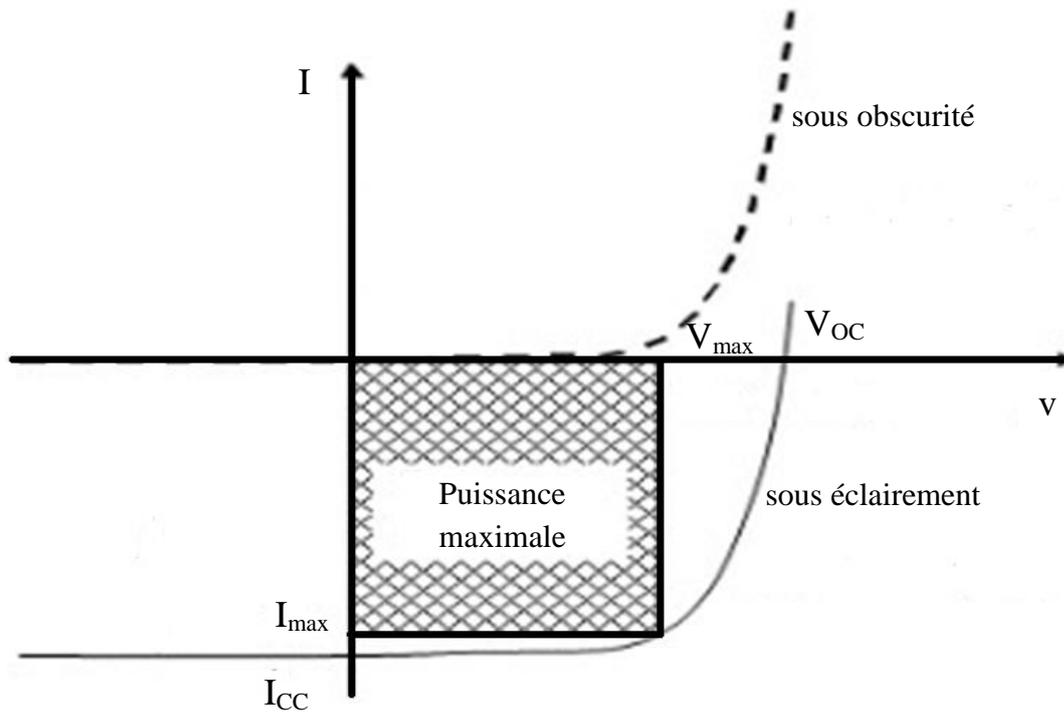
cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan.

## II.5 Fabrication de la CSC

Les photoanodes de  $\text{TiO}_2$  revêtues de colorant et divers CE à base des polymères conducteurs 3-héxylthiophène et 3,4-propylendioxythiophène ont été scellés avec un thermoplastique (parafilm) de sorte que le côté conducteur des CE soit face aux photoanodes à base de  $\text{TiO}_2$ , et l'électrolyte composé de 0,6M méthyl-propyl imidazolium iodide, 0,1M LiI, 0,05M  $\text{I}_2$ , et 0,5M 4-tertbutylpyridine dans de l'acetonitrile, a été injecté dans la cellule à travers les trous pré-perçés qui étaient encore scellés après l'injection d'électrolyte. Ainsi, les CSC structurés FTO /  $\text{TiO}_2$  / colorant / électrolyte / Polymère / FTO ont été fabriqués.

La capacité d'une cellule à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension (Figure II.6).

A partir de cette caractéristique, on peut obtenir certains paramètres qui vont nous renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu dans la cellule.



**Figure II. 6:** Caractéristiques courant-tension et grandeurs physiques associées.

**Le courant de court-circuit  $I_{CC}$ :** Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue.

**La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  :** Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir, lorsque le courant est nul. Dans le cas des cellules de Grätzel, le  $V_{oc}$  correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur oxydé et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

**Le facteur de forme  $FF$ :** Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (II.3)$$

Où  $I_{max}$  et  $V_{max}$  représentent le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme théorique est compris entre 0,25 et 1. Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode.

Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela traduit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

**Rendement de conversion en puissance  $\eta$ :** Il est défini par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule  $P_{max}$  et l'énergie lumineuse incidente  $P_{in}$  :

$$\eta = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (II.4)$$

Le test photovoltaïque des CSC a été réalisé en mesurant les courbes de caractère photocourant-phototension (I-V) sous irradiation de lumière blanche à partir de 100  $mW.cm^{-2}$  avec un simulateur solaire dans l'atmosphère ambiante et un système de mesure électrochimique contrôlée par ordinateur.

*Chapitre III*  
*Résultats Et Discussion*

### III Résultats Et Discussions

#### III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner les résultats des différentes méthodes de synthèse du P3HT et ProDOT par électropolymérisation et d'étudier l'influence de la concentration et du temps sur les films polymériques déposés sur le verre-FTO. Ensuite, nous présentons la caractérisation par spectroscopie FTIR, les caractéristiques morphologiques, les caractéristiques physico-chimiques des polymères élaborés et les résultats de l'étude de leur activité électrocatalytique.

Enfin, nous présentons les résultats de la caractérisation I-V des différentes cellules à colorant réalisées à base du P3HT et ProDOT, puis une étude comparative entre ces deux polymères.

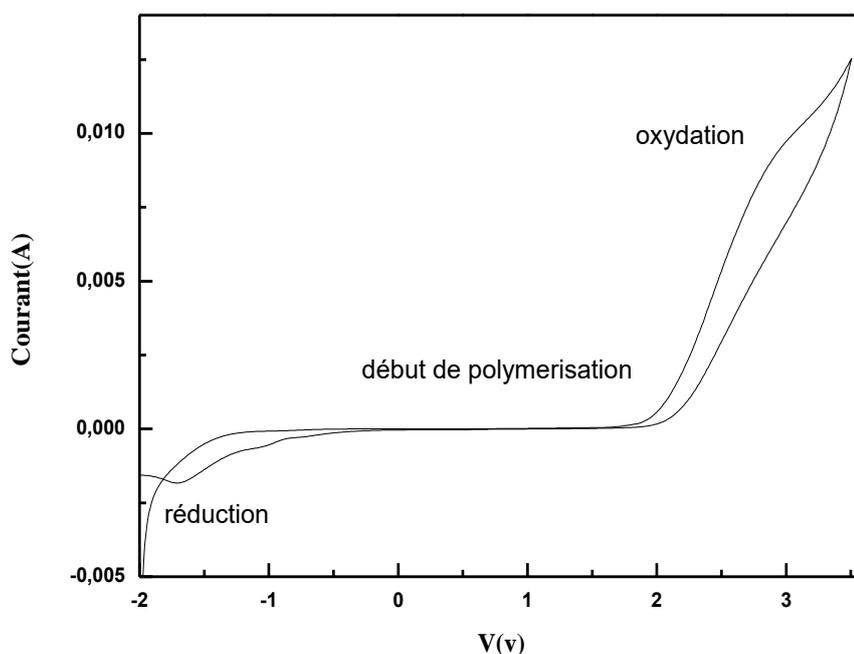
#### III.2 Première partie

##### III.2.1 Synthèse du P3HT par voie électrochimique

###### III.2.1.1 Croissance par voltamétrie cyclique du monomère

L'étude voltampérométrique du 3HT de concentration 0.01M a été réalisée dans une solution d'acétonitrile contenant 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  [46,47].

La figure III.1 représente la courbe d'électropolymérisation du 3HT enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -2 à +3,5 V à une vitesse de balayage de 50 mv/s.

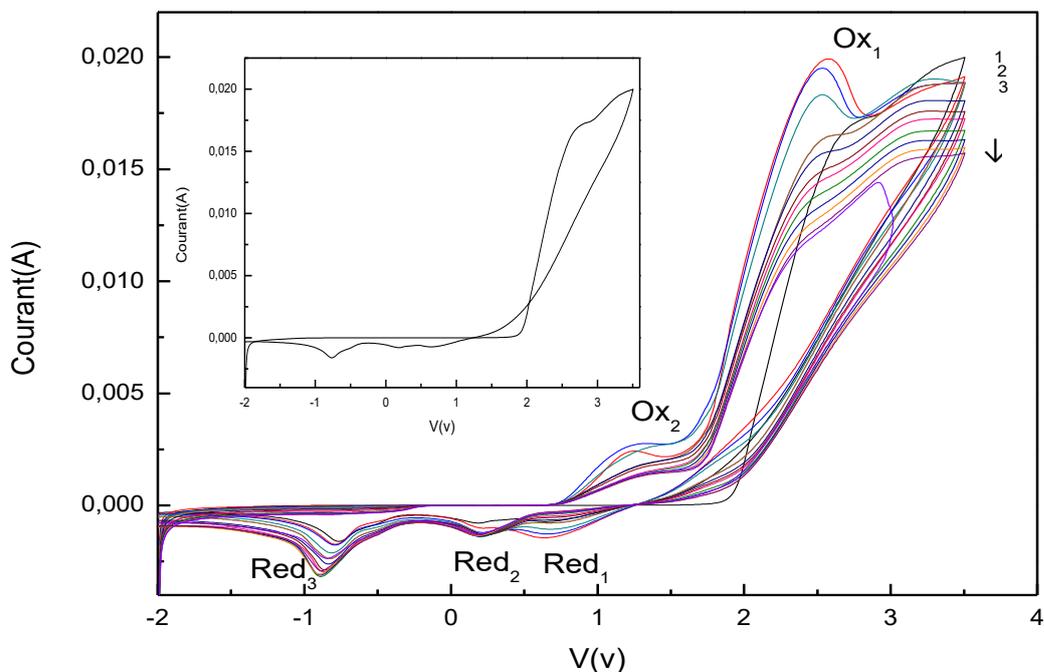


**Figure III. 2:** Voltamogramme cyclique du 3HT 0,01M sur la surface verre-FTO à une vitesse de balayage de 50mv/s.

Lors d'un balayage voltamétrique, il arrive un moment où une valeur seuil est atteinte qui déclenche une réaction de transfert entre l'électrode de travail qui est notre échantillon (FTO) et le milieu électrolytique passant par l'électrode en or. Il s'établit alors quasi-instantanément un gradient de concentration en monomères (suite à la réduction ou l'oxydation de ces derniers).

La figure III.1 présente un pic d'oxydation autour de 2,8V qui correspond à l'oxydation maximale du 3HT en radical cation et un deuxième pic à -1,7 V qui correspond à la réduction du polymère. Ce pic est lié à la réponse du polymère formé à la surface de l'électrode. La synthèse du polymère est privilégiée que lorsque la limite supérieure du potentiel de l'électrode reste proche du potentiel du premier pic d'oxydation du monomère. Toutefois, il est possible d'obtenir un polymère pour des potentiels inférieurs à 2,8V (le pic d'oxydation), à partir de 1,96V comme montré sur la figure III.1. Au cours de ces balayages, nous avons observé la formation d'une fine couche de couleur bleu nuit sur le FTO à partir d'un potentiel de 1,96V, cette dernière devient orangée aux potentiels de réduction.

Afin d'étudier l'évolution de la polymérisation du P3HT, plusieurs balayages récurrents de potentiel entre -2 V et 3,5 V ont été effectués, comme le montre la Figure III.2.

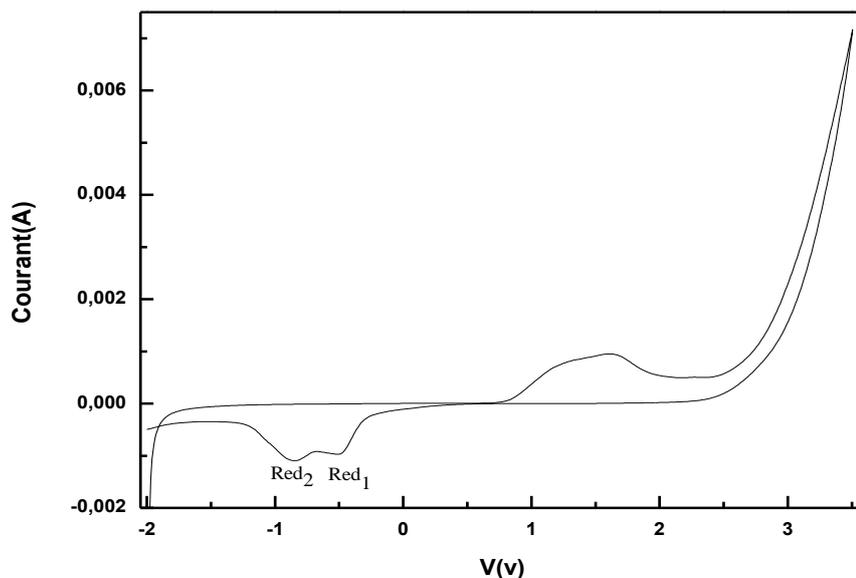


**Figure III. 3:** Voltammogrammes cycliques du 3HT 0,01 M sur le verre-FTO à une vitesse de balayage de 50 mv/s.

La figure III.2 montre l'enregistrement successif de voltamogrammes cycliques du 3HT. Nous observons sur le premier cycle, l'apparition d'un seul pic d'oxydation à  $Ox_1=2,73$  V qui correspond à l'oxydation du monomère en radical cation. Lors du deuxième balayage, cette valeur se décale à une valeur de 2,57V, ceci est dû au changement d'état de la surface. La valeur de ce pic diminue après chaque balayage jusqu'à une valeur de 2,32V. Nous remarquons, également, une diminution considérable de l'intensité de ce pic avec le nombre de balayages appliqués, ce qui traduit bien la diminution des monomères en solution. Toutefois, l'apparition d'un deuxième pic est observée à  $Ox_2=1,21$  V qui correspond à l'oxydation du polymère formé sur la surface FTO, cette valeur se décale jusqu'à 1,4V avec le nombre de balayages, ce décalage est dû aux changements d'état de surface après chaque balayage. L'évolution de ce pic augmente avec le nombre de balayages c'est-à-dire avec l'évolution de la chaîne polymérique. Concernant la réduction, nous observons trois pics de réductions :  $Red_1=0,65$ V,  $Red_2=0,19$  V et  $Red_3=-0,77$ V sur le premier cycle, qui correspondent à la réduction du monomère et de l'oligomère voire le polymère formé lors de ce premier balayage, ces valeurs se décalent avec le nombre de balayage jusqu'à des valeurs de  $Red_2=0,22$ V et  $Red_3=-0,87$ V.

Après plusieurs balayages récurrents, l'électrode de FTO, recouverte d'une couche de polymère, est retirée de la cellule de travail et l'ensemble électrode- polymère est rincé avec de l'acétonitrile, l'eau désionisée et séché à l'azote.

L'étude de la caractéristique du polymère greffé est réalisée par électrochimie dans une solution qui ne contient que le milieu électrolytique (sel  $LiClO_4$  et l'acétonitrile), sans le monomère. La réponse à l'application d'une plage de potentiel comprise entre -2V et 3,5V est représentée dans le voltamogramme de la Figure III.3.



**Figure III. 4:** Etude électrochimique du P3HT dans une solution ( $\text{LiClO}_4$  0.1M et acétonitrile), vitesse de balayage 50 mV/s

Nous constatons sur la figure III.3 que la matrice polymérique a un comportement électrochimique. En effet, nous enregistrons un pic d'oxydation autour de 1,6V qui correspond à l'oxydation du polymère et deux pics de réduction  $\text{Red}_1 = -0,5\text{V}$  et  $\text{Red}_2 = -0,85\text{V}$  qui correspondent à la réduction de la couche polymérique. On peut déduire que les deux pics de réduction  $\text{Red}_1 = 0,65\text{V}$  et  $\text{Red}_2 = 0,19\text{V}$  de la figure III.2 correspondent à la réduction du monomère.

Nous avons observé que le greffage du P3HT réalisé par CV n'était pas très homogène et que l'épaisseur de la couche est assez conséquente, d'ailleurs une partie de cette dernière se dissout en solution.

Pour cela et afin de mieux gérer l'épaisseur de la couche, nous avons choisi la chronoampérométrie comme méthode d'élaboration du polymère.

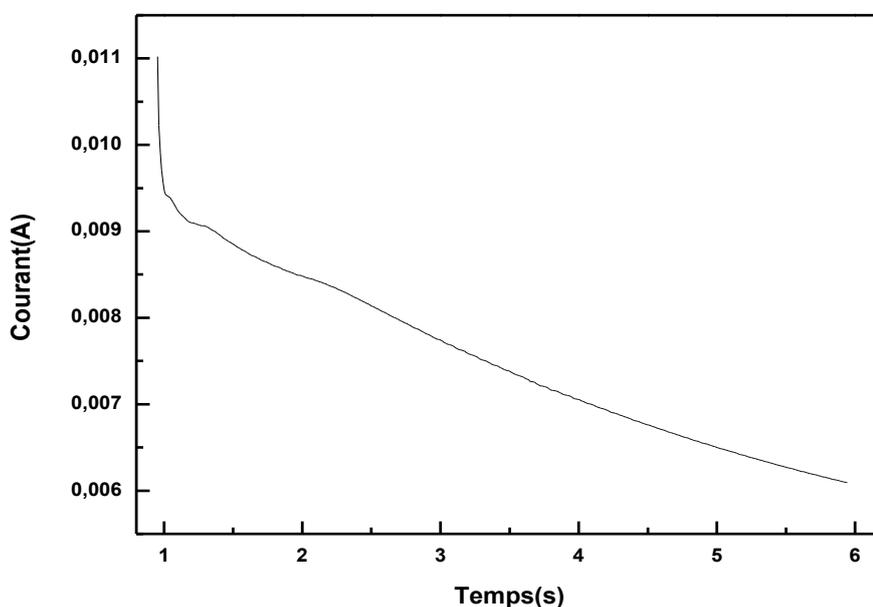
**Remarque :** Nous avons observé que les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction du 3HT sont différents (figure III.1 et figure III.2), ceci est dû au FTO utilisé. Le FTO que nous avons utilisé pour obtenir la CV de la figure III.1 est différent de celui utilisé pour obtenir la figure III.2. Ceci implique que les valeurs d'oxy-réduction dépendent de la nature du FTO (conductivité).

### III.2.1.2 Elaboration du P3HT par chronoampérométrie

L'électrodeposition du polymère sur FTO a été réalisée par chronoampérométrie afin de mieux contrôler l'épaisseur de la couche. Cette dernière a été réalisée dans une solution contenant de monomère, le sel ( $\text{LiClO}_4$ ) et l'acétonitrile.

Nous avons étudié l'effet de la concentration du monomère et l'effet du temps appliqué sur la polymérisation.

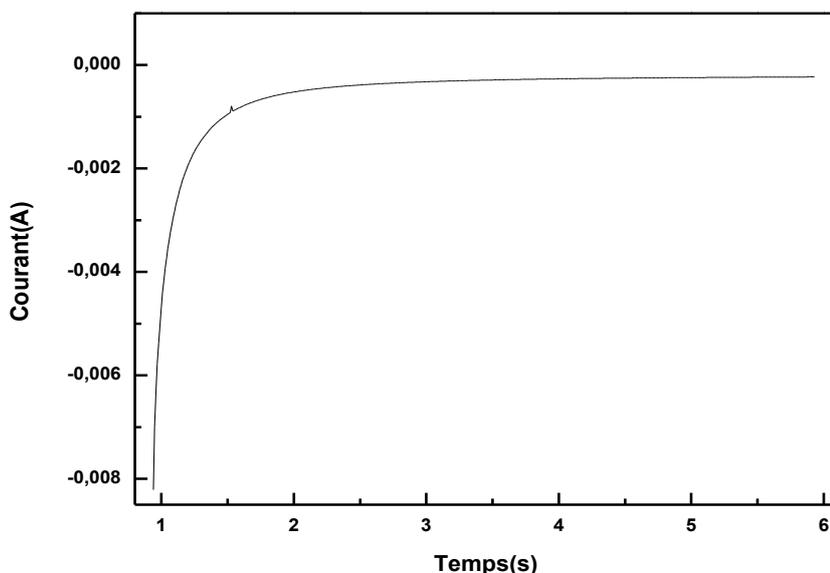
L'étude électrochimique par CV a révélé que le 3HT s'oxyde à un potentiel de 2,8V. Nous avons donc fixé le potentiel à 3 V pendant 5 secondes (Figure III.4).



**Figure III. 5:** Chronoampérogramme de l'oxydation du 3HT 0,01 M sur le verre-FTO sous 50 mv/s pendant 5 s.

Sur la figure III.4, on peut voir que la variation du courant en fonction du temps décroît. En effet, au début de la polymérisation, la valeur du courant anodique est de 0,011 A, puis il décroît très rapidement jusqu'à atteindre une valeur de 0,06 A. Cette diminution est due à l'oxydation du 3HT. Cette méthode conduit à la formation d'un film homogène et uniforme et elle nous permet de contrôler l'épaisseur de la couche polymérique formée par la diffusion du monomère vers la surface de l'électrode FTO.

Cependant, nous avons obtenu une couche qui n'est pas très conductrice (couleur bleue nuit). Pour cela, nous avons réalisé une réduction dans une solution qui ne contient que le sel ( $\text{LiClO}_4$ ) et l'acétonitrile, sans monomère en appliquant un potentiel de réduction de -2 V car la forme réduite du P3HT est plus conductrice (orange).



**Figure III. 6:** Chronoampérométrie de réduction 3HT 0,01 M sur le verre-FTO à de 50 mv/s pendant 5 s.

A partir de la figure III.5, on constate que le courant croît avec le temps. En effet, au début de la réduction, la valeur du courant cathodique est -0,008 A, puis il croît de façon exponentielle jusqu'à atteindre un courant nul. Cette augmentation est due à la réduction du P3HT.

Nous pouvons conclure que la synthèse du P3HT par oxydation électrochimique des monomères de 3HT conduit à la formation d'un film peu conducteur sur la surface de l'électrode. Ce film de polymère peut être réversiblement cyclé entre un état oxydé (forme peu conductrice) et un état réduit (forme conductrice).

### III.2.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR du P3HT sur le verre-FTO

La figure III.6 montre le spectre FTIR-ATR de la surface P3HT sur du FTO. Les bandes d'absorption à  $3400\text{cm}^{-1}$  et  $2937\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des liaisons C-H du groupement aliphatique (héxyl) [48]. La bande autour de  $2360\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de la molécule  $\text{CO}_2$ . Les bandes entre  $1629\text{cm}^{-1}$  et  $1327\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons C=C et C-C [48,49]. La bande intense à  $1075\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation C-H du cycle [48] et la bande autour de  $867\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison C-S. Ces bandes de vibrations confirment le greffage du polymère P3HT sur la surface verre-FTO.

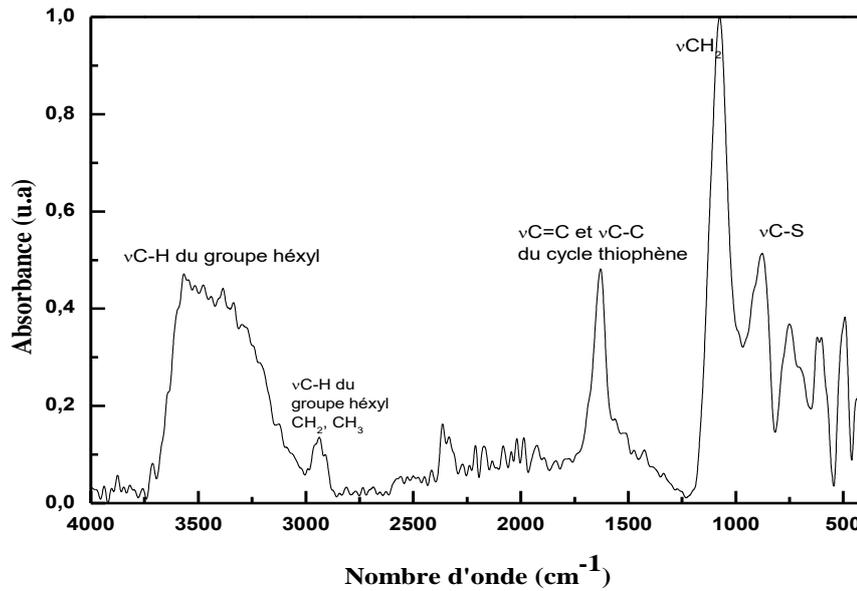


Figure III. 7: Spectre FTIR-ATR du P3HT déposé sur le verre-FTO

### III.2.3 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

L'analyse par MEB permet de visualiser l'aspect morphologique des couches formées à savoir l'uniformité, la porosité, la répartition des grains et leurs tailles approximatives.

Les photos illustrés dans la figure III.7 représentent la morphologie en surface du P3HT. L'observation au MEB montre une surface homogène, texturisée et sans défauts.

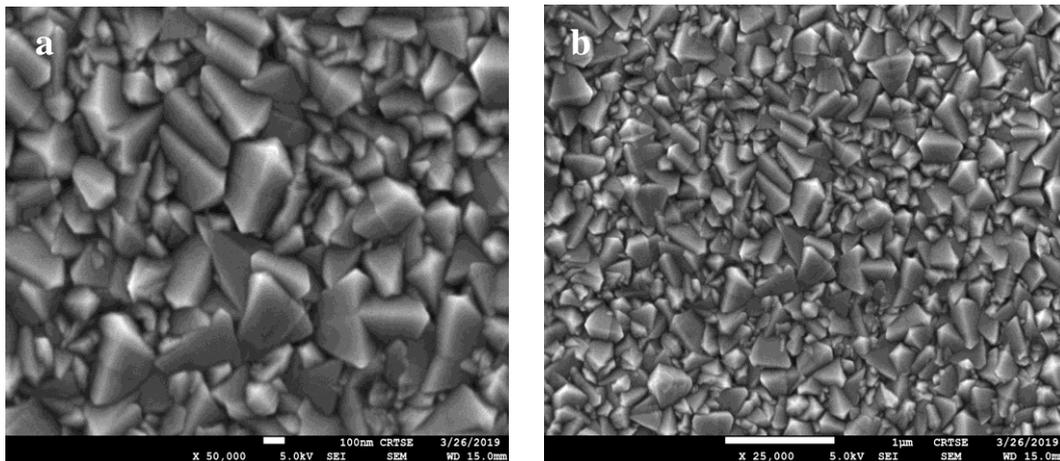


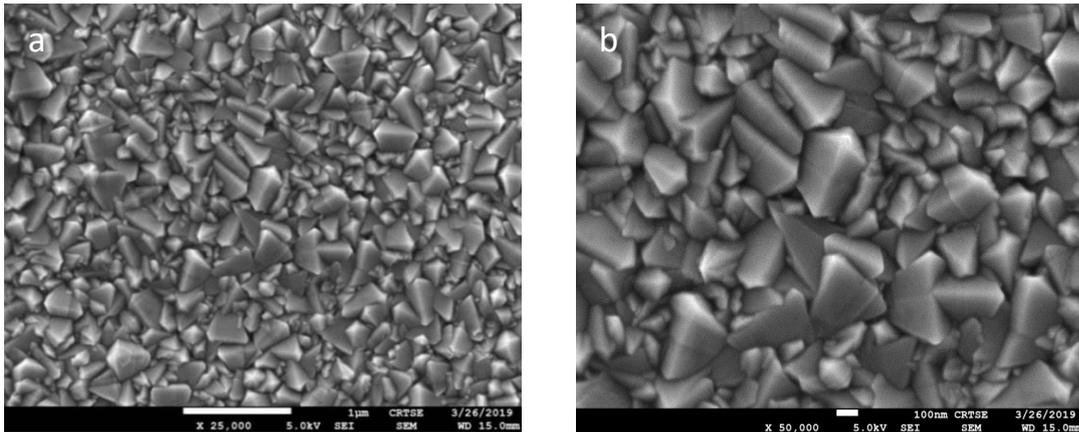
Figure III. 8: Image MEB du P3HT déposées sur le verre-FTO sous différents grossissements (a) : 100 nm (b) : 1 μm

L'image III.7.a, montre des formes géométriques quelques unes sous forme pyramidale de cotés compris entre 300 et 400 nm ce qui confirme la structure nanométrique de notre couche.

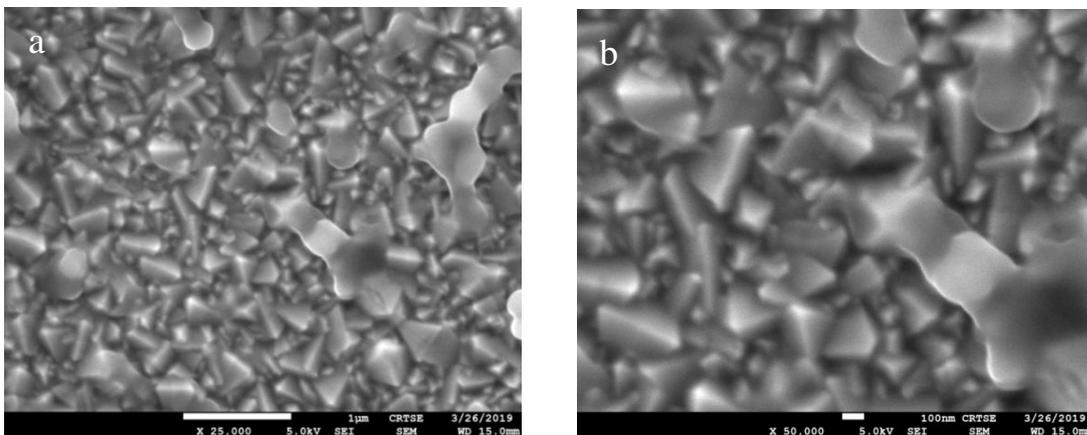
### III.2.3.1 Effet de la concentration

Une série d'expériences a été menée en variant la concentration du 3HT (0,01M, 0,05M) et en fixant le temps imposé pour la polymérisation. Les images MEB correspondant aux films synthétisés à différentes valeurs de concentration de 3HT sont représentées par les figures III.8, III.9, III.10 et III.11.

- Pour un temps de 2s



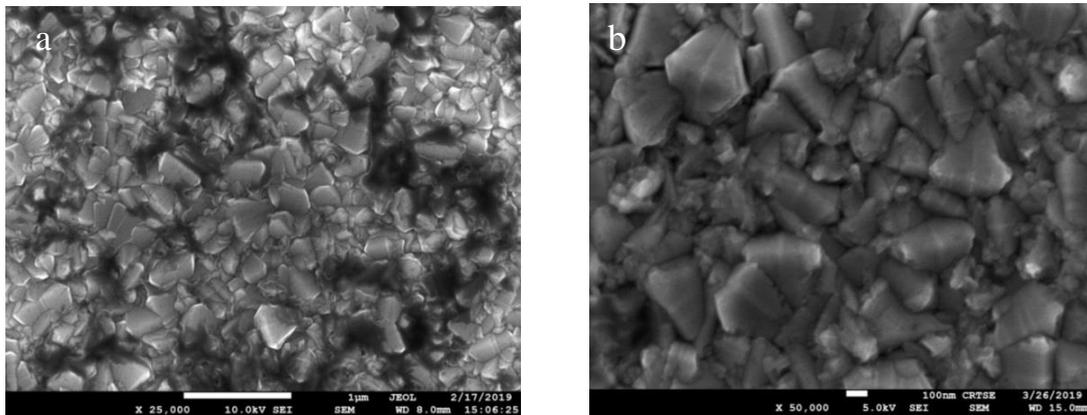
**Figure III. 9:** Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pendant 2s sous un grossissement : (a) 1 $\mu$ m (b) : 100 nm



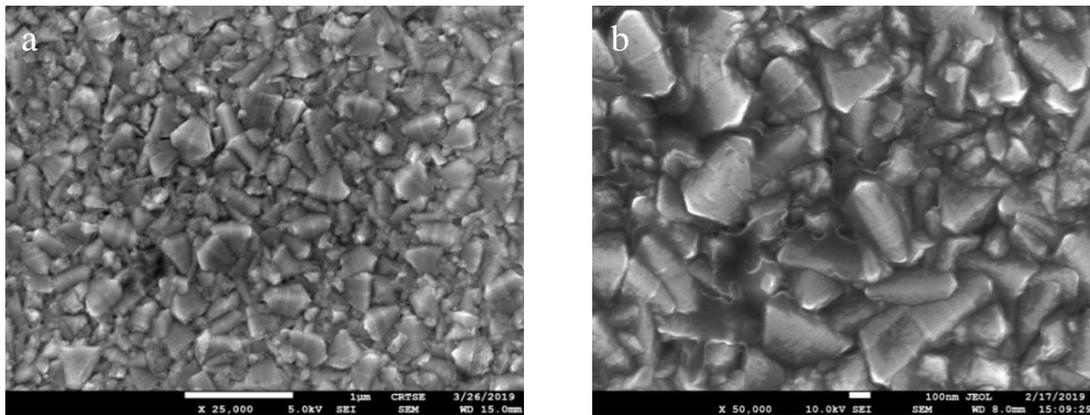
**Figure III. 10:** Images MEB du P3HT (0.05M) déposé sur le verre-FTO pendant 2s sous un grossissement : (a) 1 $\mu$ m (b) : 100 nm

▪ Pour un temps de 10 s

Nous avons fait la même chose que précédemment pour un temps de 10s



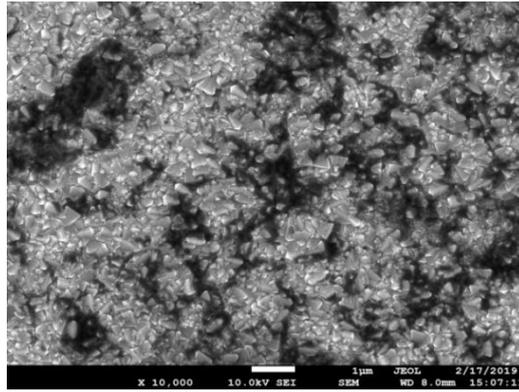
**Figure III. 11:** Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pendant 10s sous différents grossissements : (a) 1  $\mu\text{m}$  et (b) : 100 nm



**Figure III. 12:** Images MEB du P3HT (0.05M) déposé sur le verre-FTO pendant 10s sous différents grossissements : (a) 1  $\mu\text{m}$  et (b) : 100 nm

Les images MEB montrent l'influence de la concentration du monomère sur la structure et la morphologie du P3HT déposés sur le verre-FTO. Pour les deux concentrations on obtient la même structure géométrique (entre les figures III.8 et III.9 et entre les figures III.10 et III.11). Toutefois, on observe la formation d'un film recouvrant les formes géométriques pour une concentration 0,05M. Ce film augmente et recouvre la majorité de la surface avec l'augmentation du temps imposé pour la polymérisation (figure III.11).

Nous avons également noté que l'épaisseur du film synthétisé augmente avec l'augmentation de la concentration du 3HT. En effet, on constate un empilement des couches formées (figure III.12).



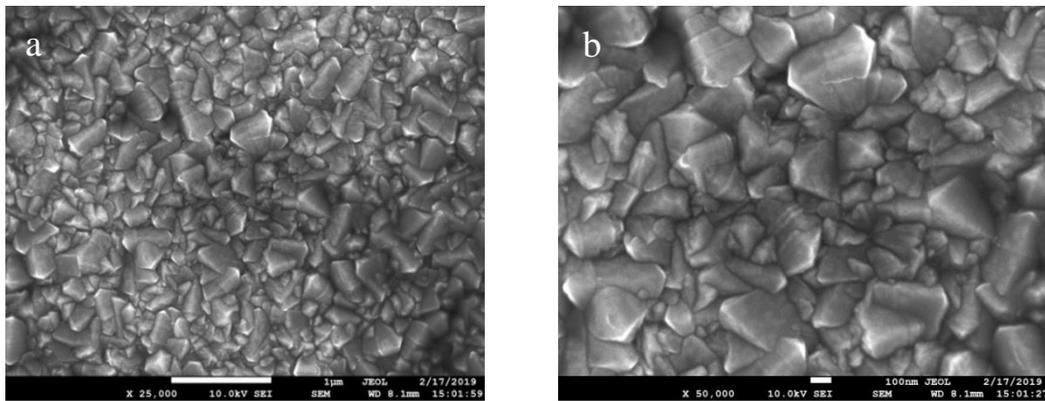
**Figure III. 13:** Image MEB d'un film de P3HT déposé sur le verre-FTO pendant 10s pour une concentration de 0,05M du 3HT sous un grossissement de 1µm

### III.2.3.2 Effet de temps

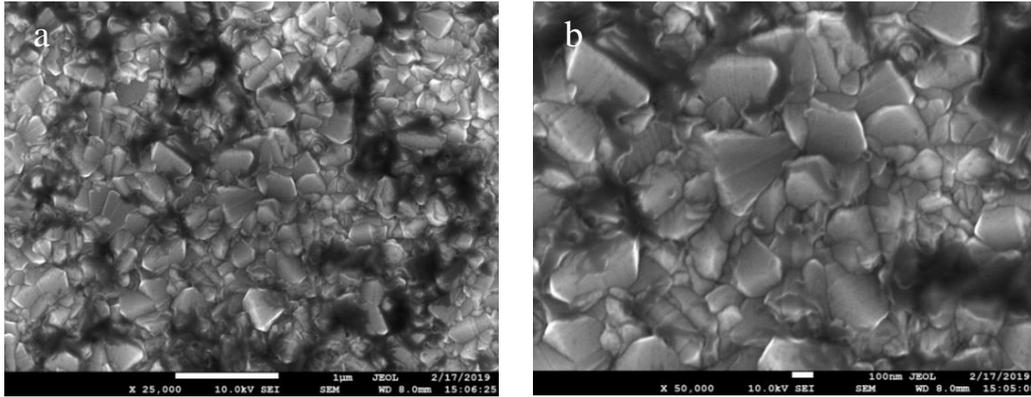
Dans cette partie, on fixe la concentration du monomère et on fait varier le temps appliqué pour la polymérisation.

Ces images montrent que la morphologie reste la même. Toutefois on note la présence d'un film pour des temps de polymérisation longs. De plus, on observe la formation de multicouches pour des temps de polymérisation importants comme le montrent la figure III.14.

- **Pour une concentration de 0.01M**



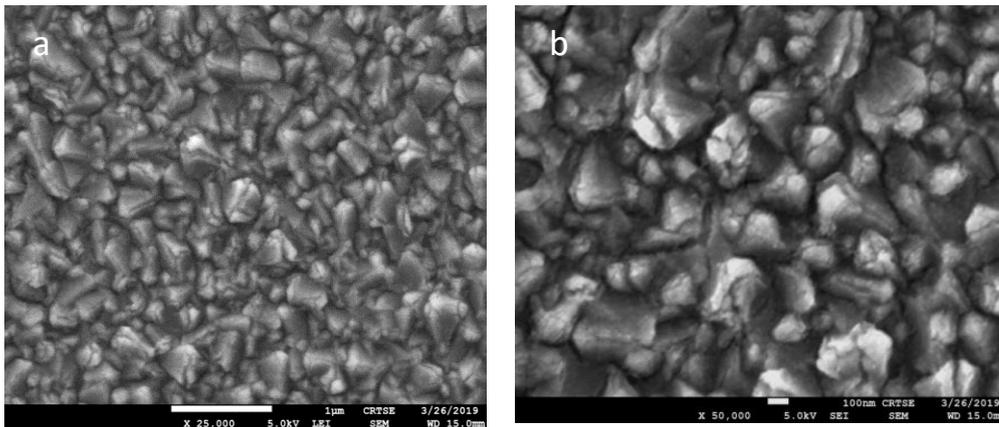
**Figure III. 14:** Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pour une temps de 2s sous grossissement (a) : 1µm et de (b) : 100 nm



**Figure III. 15:** Images MEB du P3HT (0.01M) déposé sur le verre-FTO pour un temps de 10s sous grossissement (a) : 1 $\mu$ m et de (b) : 100 nm

### III.2.3.3 Effet de nombre de balayages

La Figure III.16 présente une structure géométrique comme auparavant. Toutefois, on observe une couche du P3HT assez importante en densité et en épaisseur qui recouvre les structures géométriques. Cette couche est proportionnelle au nombre de balayages.



**Figure III. 17:** Images MEB du P3HT synthétisé par plusieurs CV pour 0,01M de 3HT sous différents grossissements : (a) : 1 $\mu$ m et(b) 100 nm

### III.2.4 Caractérisation du P3HT par analyse élémentaire

Les films de P3HT synthétisés dans les conditions précédemment explicitées ont été caractérisés par analyse élémentaire afin de déterminer et d'identifier les éléments présents dans les films. La figure III.16 montre le spectre obtenu pour les films élaborés. On note la présence des éléments suivants : soufre, oxygène et le carbone, ce qui confirme bien la présence du P3HT en surface du FTO.

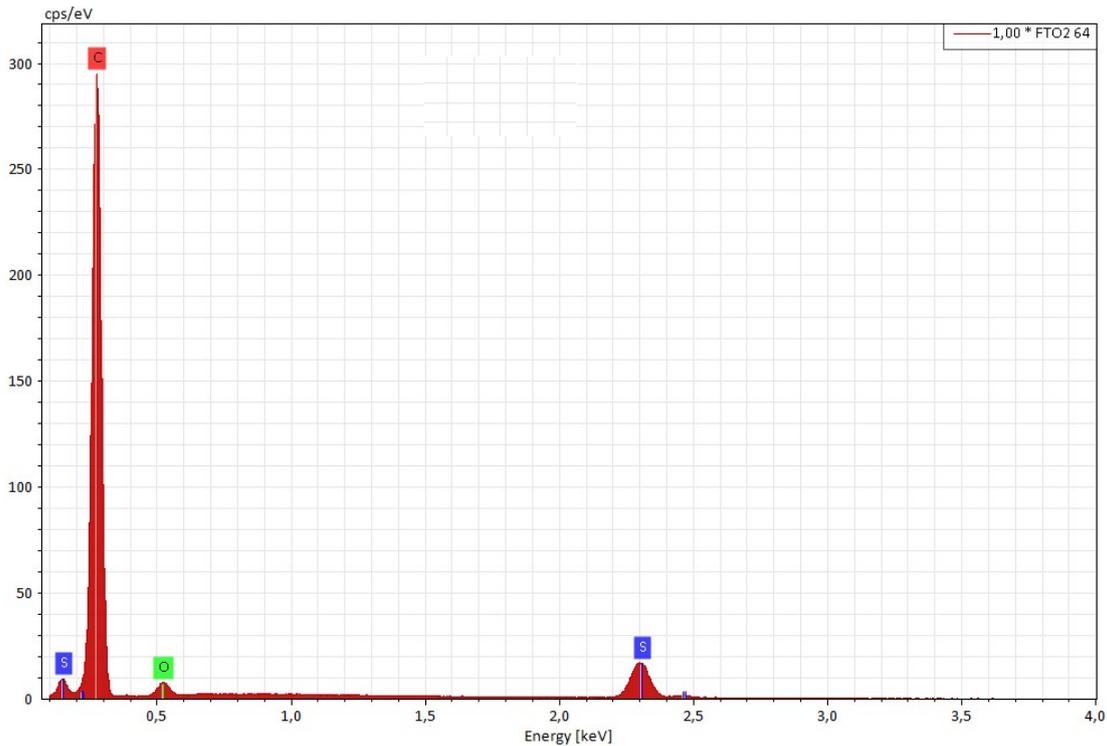


Figure III. 16: Spectre de l'analyse élémentaire des films de P3HT.

### III.2.5 Etude de l'angle de contact

Cette mesure permet d'étudier l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de la surface. Nous avons mesuré l'angle de contact pour chaque surface réalisée (P3HT/FTO). Nous avons obtenu un angle d'une moyenne de  $90^\circ$  (figure III.17.a) pour une concentration de 0,05M, et une valeur moyenne de  $71^\circ$  (figure III.17.b) pour une concentration de 0,01M. Ces résultats montrent le caractère hydrophile de la surface qui est plus prononcé pour les surfaces réalisées à partir d'une concentration de 0,01M. Cette variation de valeur est probablement due au film formé au-dessus des structures géométriques qui peut augmenter l'hydrophobicité de la surface.

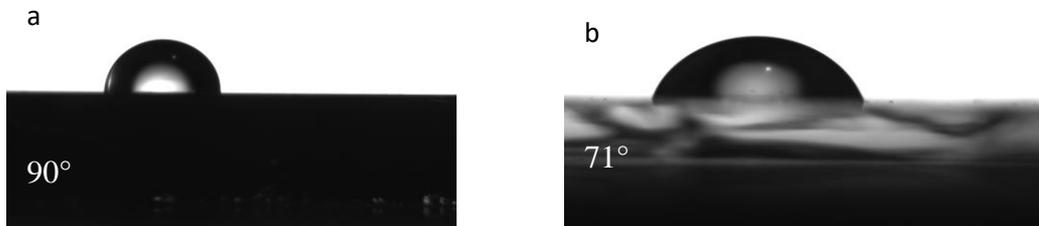
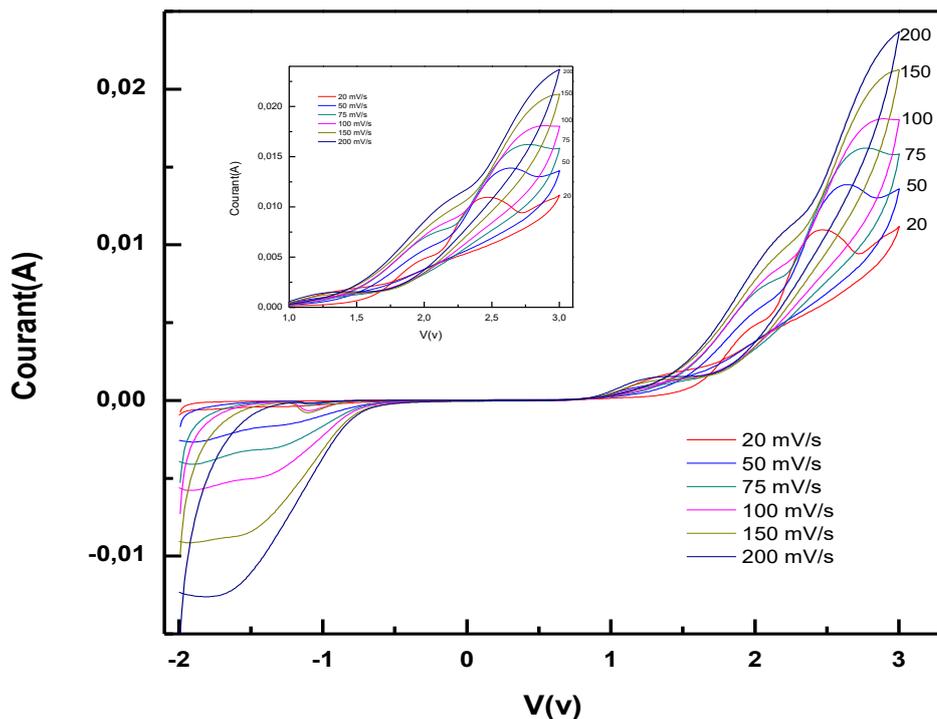


Figure III. 18: Image de la goutte d'eau déposée sur la surface de P3HT/FTO, (a): de 0,05M et (b): de 0,01M

### III.2.6 Etude électrocatalytique de la contre électrode

La régénération des espèces rédox  $I_3^- / I^-$  se fait par réduction de  $I_3^-$  sur les CE des DSSC. Pour étudier l'activité électrocatalytique de la CE envers la réduction de  $I_3^-$ , nous avons réalisé des CV sous différentes vitesses de balayages ( $20-200 \text{ mV.s}^{-1}$ ) dans une solution électrolytique composée d'iodure de lithium ( $0,05\text{M}$ ), de diiode ( $0,01\text{M}$ ) et de perchlorate de lithium ( $0,5\text{M}$ ) [15, 50].

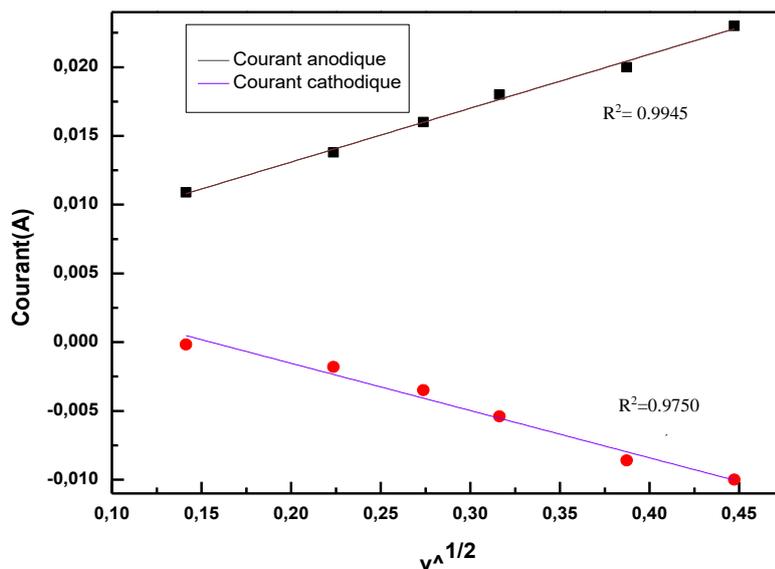


**Figure III. 19:** Cyclovoltamogrammes de P3HT sous différentes vitesses de balayage dans une solution électrolytique contenant le couple redox ( $I_3^- / I^-$ ).

A partir de la figure III.18, on observe l'apparition des pics redox pour les médiateurs redox  $I_3^- / I^-$  par une étude voltampérométrique qui correspondent aux deux réactions suivantes:



Ces pics montrent que la CE est électroactive dans la solution électrolytique. Nous constatons également un élargissement et un décalage des pics cathodiques et anodiques en augmentant la vitesse de balayage.



**Figure III. 20:** Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage

La figure III.19 représente la variation du courant anodique et cathodique en fonction de la vitesse. On observe un comportement linéaire entre les courants maximal (courant anodique, courant cathodique) et la racine carrée de la vitesse de balayage, indiquant que la réaction de réduction des couples redox  $I/I_3^-$  à la surface de la contre électrode est contrôlée par la diffusion des espèces à cette dernière et à l'absence d'interaction spécifique entre le couple redox  $I_3^- / I^-$  et la CE où le courant des pics est proportionnel à la  $v^{1/2}$ . Les coefficients de régressions du courant anodique et du courant cathodique sont respectivement  $R^2=0.9945$  et de  $R^2=0.9750$ . Ces coefficients présentent de bonnes valeurs ce qui traduit un bon transfert de charge.

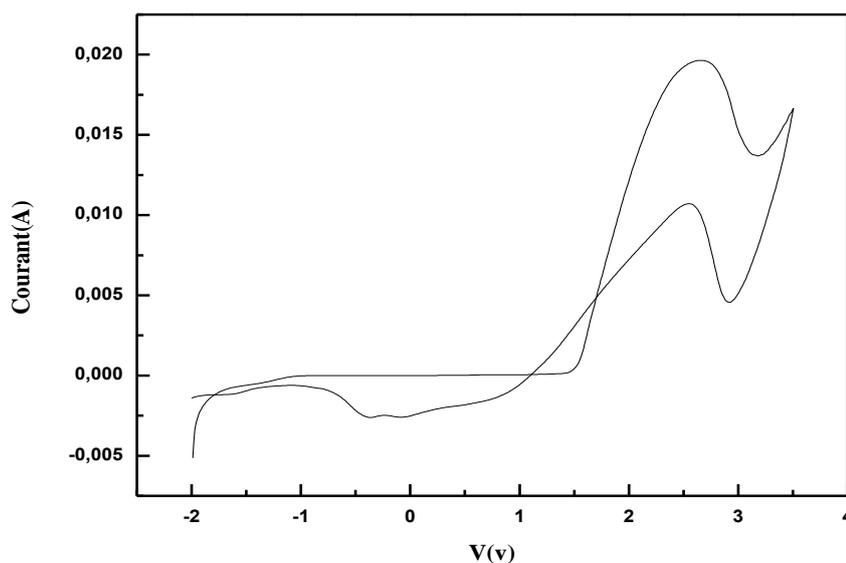
### III.3 Deuxième partie

#### III.3.1 Elaboration du PProDOT par voie électrochimique

##### III.3.1.1 Croissance par voltamétrie cyclique du monomère

La figure III.20, représente l'enregistrement du voltamogramme cyclique relatif à une solution de CH<sub>3</sub>CN/TBAP (10<sup>-1</sup>M) [51,52] contenant 0,05M de ProDOT sur une électrode de verre-FTO obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -2V et 3,5 V, sous une vitesse de balayage de 50 mV/s.

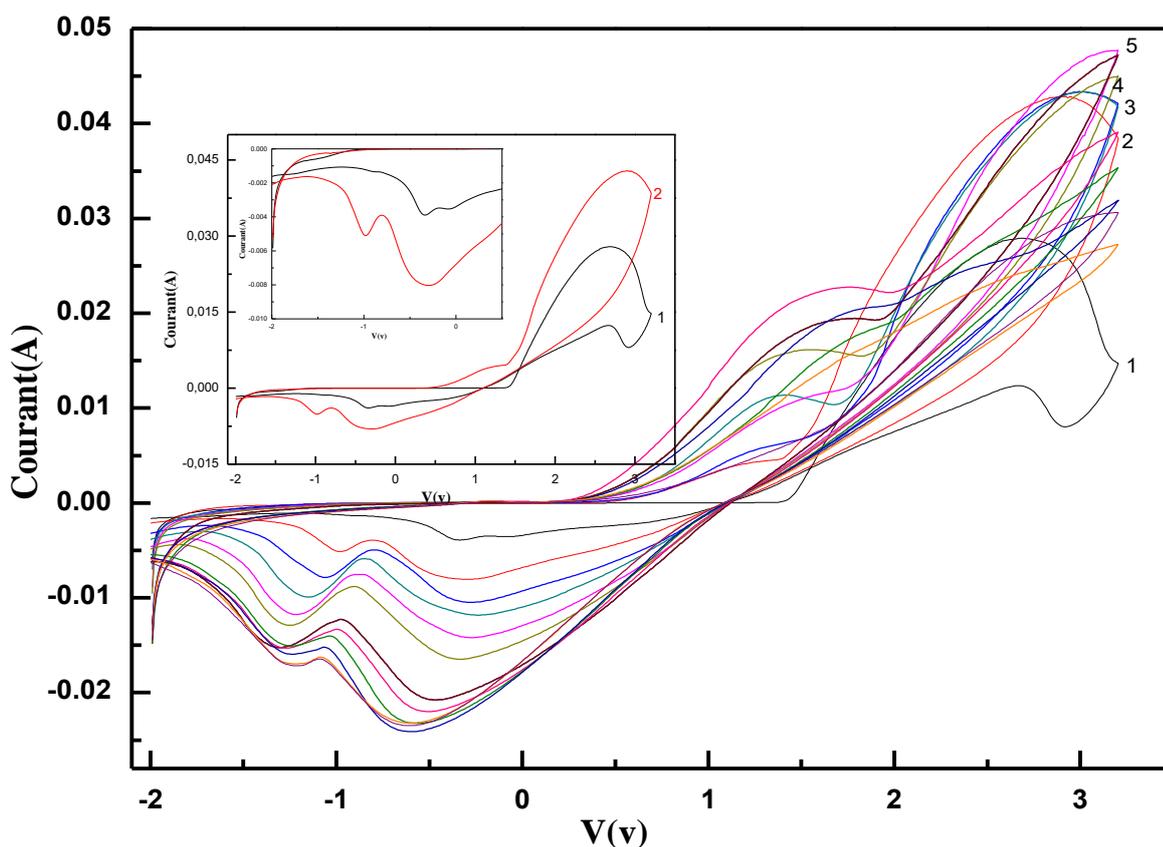
On observe lors du balayage, l'apparition d'un pic d'oxydation autour de 2,6 V qui correspond à l'oxydation maximale du ProDOT en radical cation. Au retour, on remarque un pic de réduction autour de -0,36 V qui correspond à la réduction du polymère et/ou l'oligomère formé sur la surface du FTO.



**Figure III. 21:** Voltamogramme cyclique du ProDOT (0,05M) sur la surface verre-FTO à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

##### III.3.1.2 Croissance par voltamétrie cyclique du polymère PProDOT

La figure III.21 représente la courbe d'électropolymérisation par cyclovoltamétrie du ProDOT à 0,05M, dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1M de TBAP, sur la surface du verre-FTO, enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -2 à 3V sous une vitesse de balayage de 50 mV/s.



**Figure III. 22:** Voltamogrammes cycliques du PProDOT 0,05 M sur le verre-FTO sous une vitesse de balayage de 50 mv/s

Lors du deuxième cycle de balayage on observe deux pics d'oxydation, un autour de 2,88V qui correspond à l'oxydation du monomère, la valeur est légèrement décalée comparée à la valeur  $Ox_1$ , et le deuxième pic d'oxydation à  $Ox_2=1.40$  V correspond à l'oxydation d'oligomère voir de polymère formé sur la surface FTO. Ce pic d'oxydation augmente avec le nombre de balayages. Ceci est du à la croissance de la chaîne polymérique.

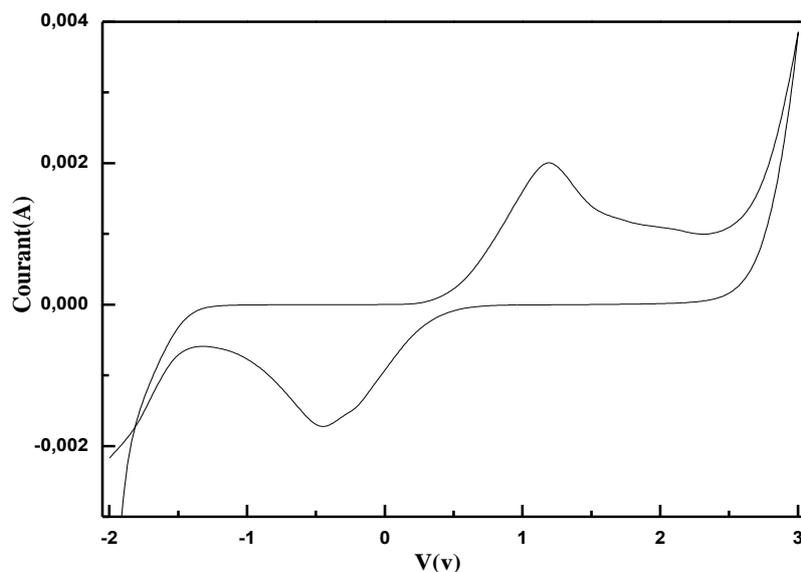
Au retour, on constate l'apparition de deux pics de réductions  $Red_1=-0,06$ V et  $Red_2=-0,33$  V sur le premier cycle qui correspondent à la réduction du monomère et du polymère déposé sur l'électrode. À partir du deuxième cycle, on note  $Red_1=-0,33$ V et  $Red_2=-0,98$ V, ces valeurs sont décalées avec l'augmentation du nombre de balayage étant donné que la surface change après chaque cycle, les valeurs varient jusqu'à  $Red_1=-0,64$ V et  $Red_2=-1,33$ V. Ceci signifie clairement que les valeurs de l'oxydation

et de la réduction du polymère dépendent de son épaisseur. De plus ce comportement indique clairement l'évolution de la polymérisation sur l'électrode.

### III.3.1.3 Caractérisation électrochimique du polymère

Cette étude nous permet de déterminer les caractéristiques électrochimiques du polymère PProDOT greffé (potentiel d'oxydation et de réduction). Nous avons caractérisé par voltampérométrie cyclique, dans une solution électrolytique (sel TBAPetacétonitrile) en absence du monomère, une couche fine de PProDOT greffé sur le verre-FTO. L'échantillon a été au préalable rincé à l'acétonitrile et à l'eau désionisée et séché sous azote.

La figure III.22, représente la réponse du polymère à l'application d'un balayage de potentiel compris entre -2V et 3V. A partir de cette figure, on remarque un pic d'oxydation autour de 1,2V qui correspond à l'oxydation du film polymérique et un pic de réduction de valeur de -0,44V qui correspond à la réduction du polymère. Ces valeurs confirment l'interprétation de la courbe figure III.21.

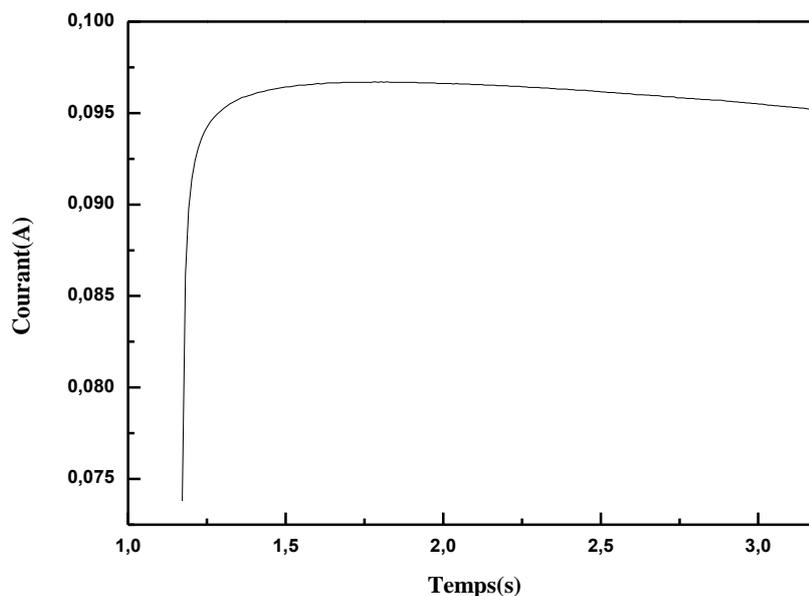


**Figure III. 23:** Caractérisation électrochimique du PProDOT dans une solution (TBAP 0,1M et acétonitrile), vitesse de balayage 50 mV/s

### III.3.1.4 Synthèse du PProDOT par chronoampérométrie

Afin de mieux contrôler l'épaisseur du polymère, nous avons réalisé la chronoampérométrie du ProDOT de concentration 0,05M dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1M TBAP. Nous avons fixé le potentiel à ,8 V et on a varié le temps appliqué pour la polymérisation de 1s à 5s.

Temps appliqué à la polymérisation= 2s



**Figure III. 24:** Chronoampérogramme de l'oxydation du ProDOT (0,05 M) sur le verre-FTO à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 2 secondes.

A partir de la figure III.23, on remarque que le courant croît rapidement avec le potentiel appliqué. En effet, au début de la polymérisation, la valeur du courant anodique est 0,073 A, puis il croît exponentiellement jusqu'à atteindre une valeur constante de 0,096 A.

### III.3.2 Caractérisation optique du PProDOT par spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR-ATR de la figure III.24 représente la surface du PProDOT greffé électrochimiquement sur le FTO. Nous observons, une bande à  $1631\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de la double liaison C=C [53], la vibration de cette liaison est également présentée par une bande autour de  $1490\text{ cm}^{-1}$  [53,54]. Une bande à  $1276\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de la structure quonidale [54]. La vibration d'élongation de la liaison C-O est représentée par la bande à  $1159\text{ cm}^{-1}$  [54].

et la bande à 1121  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-S [53]. La vibration de la liaison C-S apparaît également à 872  $\text{cm}^{-1}$  [54].

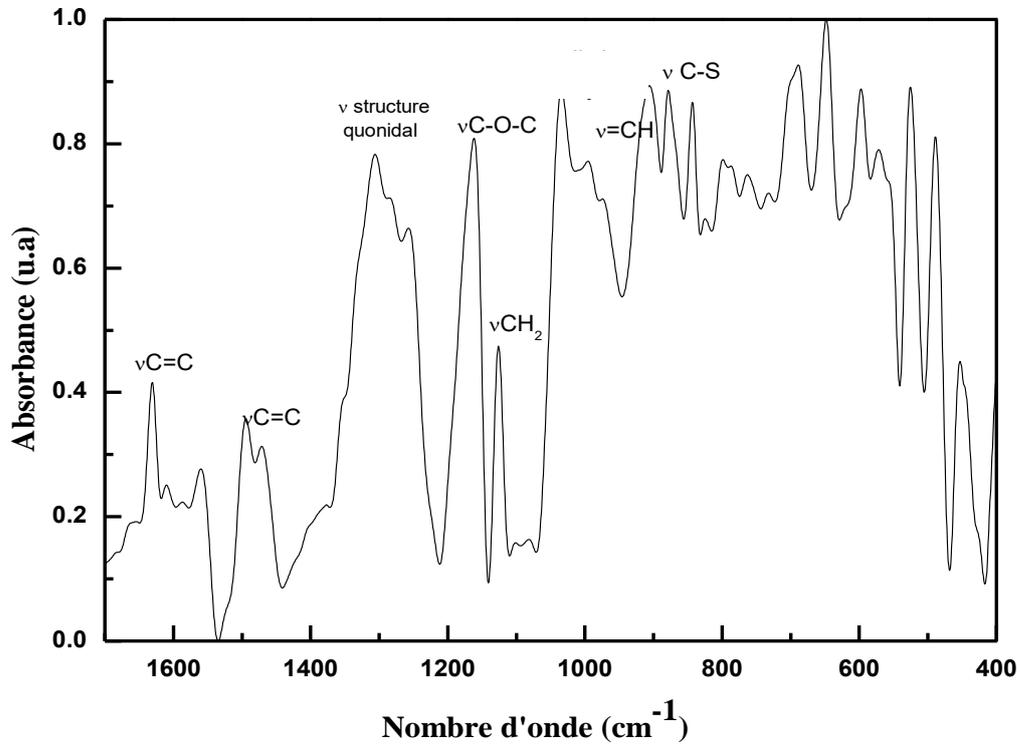


Figure III. 25: Spectre FTIR-ATR du PProDOT

### III.3.3 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Les photos illustrées dans les figures III.25.a et III.25.b représentent la morphologie en surface du PProDOT pour des temps de dépôt de 1s et 2s.

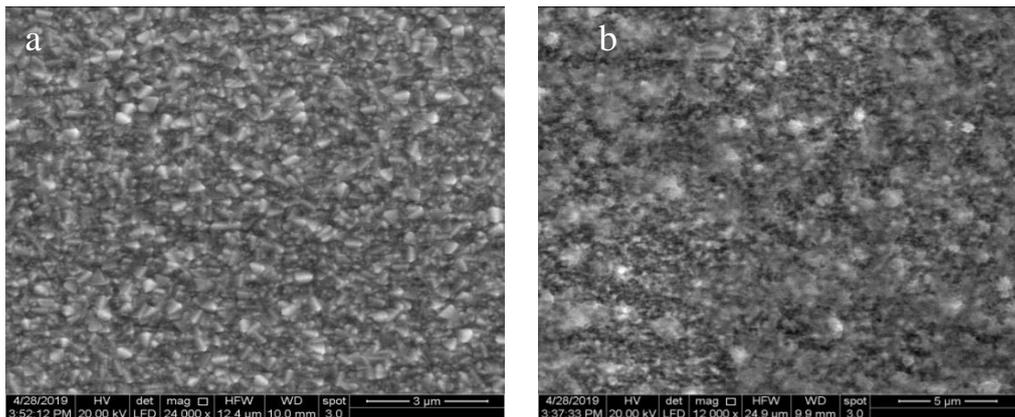
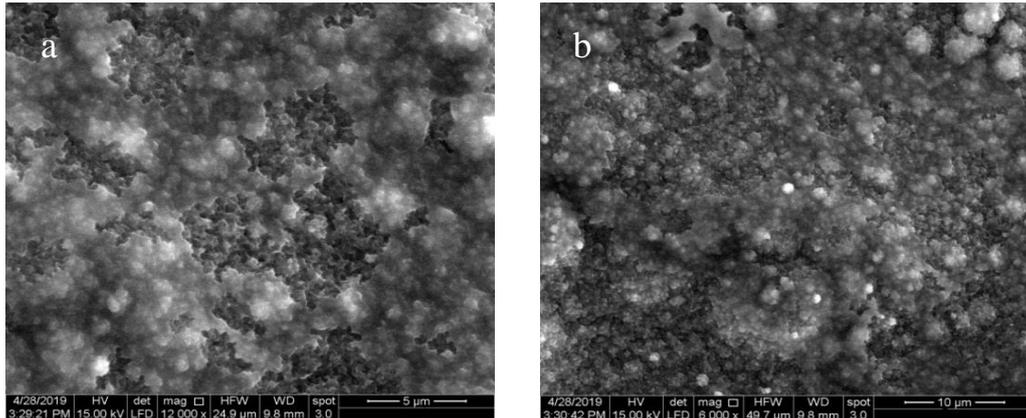


Figure III. 26: Images MEB du PProDOT sur le verre-FTO pour 0.05M à différents temps de polymérisation: (a) 1s (b) 2s

La figure III.25.a montre que le film synthétisé a une structure géométrique pour un temps de polymérisation de 1 seconde. Cette morphologie change pour un temps de polymérisation de 2s. En effet, le polymère présente un aspect poreux. Ces images montrent clairement l'influence du temps de polymérisation sur la morphologie du polymère formé sur le verre-FTO. Ceci est traduit par l'augmentation de la surface spécifique qui entraîne une large gamme d'absorbance (figure III.25.b).

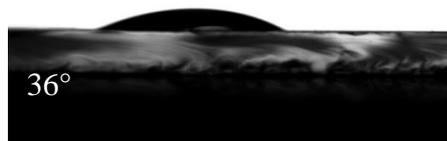


**Figure III. 27:** Images MEB d'un film de PProDOT synthétisé par CV pour une concentration 0.05M sous différents grossissements : (a) 5μm et (b) 10μm

A partir de la figure III.26.a et la figure III.26.b, nous constatons que la structure du PProDOT présente une structure poreuse. On note aussi que le film synthétisé est plus épais que celui élaboré par chronampérométrie (Figure III.25.a et figure III.25.b).

### III.3.4 Mesure de l'angle de contact

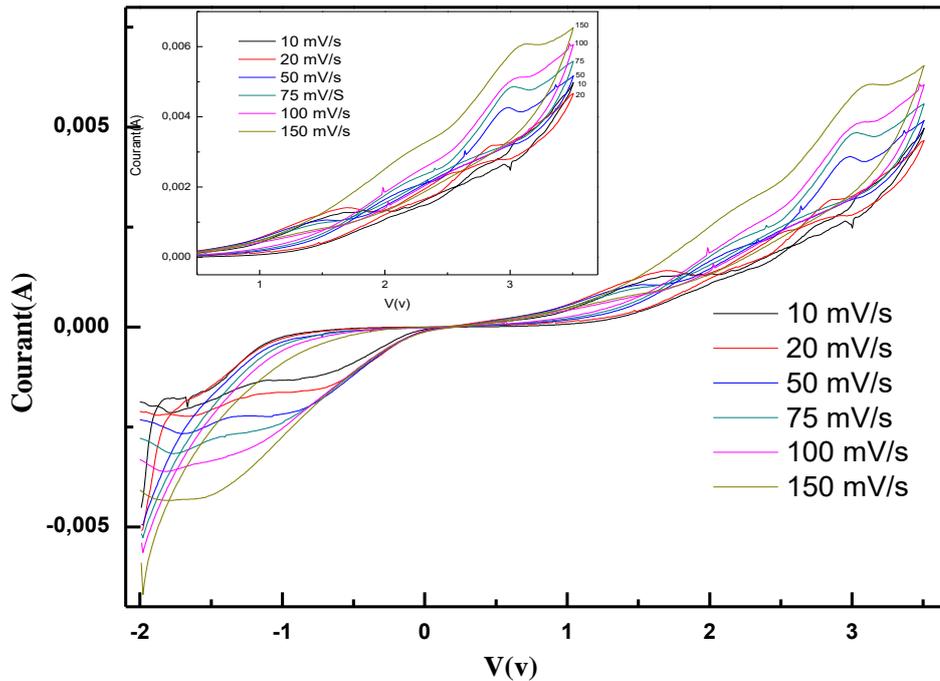
Des mesures d'angles de contact ont été réalisées sur différentes surfaces de PEDOT/FTO. Nous avons obtenu un angle d'une moyenne de  $36^{\circ}$  pour une concentration de 0,05M. Sachant que la valeur de l'angle de contact de la surface FTO est de  $77^{\circ}$ , nous pouvons conclure qu'il y a bien eu un changement de composition de la surface. Cette mesure montre le caractère hydrophile de la surface de la CE, ce qui favorise une diffusion et un transfert de charge plus facile avec l'électrolyte.



**Figure III. 28:** Image de la goutte d'eau déposée sur la surface PProDOT/FTO.

### III.3.5 Etude électrocatalytique

Nous allons visualiser le comportement de la contre électrode en contact avec la solution électrolytique en réalisant plusieurs CV sous différentes vitesses de balayage (10-150 mV.s<sup>-1</sup>) dans une solution composée d'iodure de lithium 0.05M, de diiode 0,01M et de perchlorate de lithium 0,5M [15].



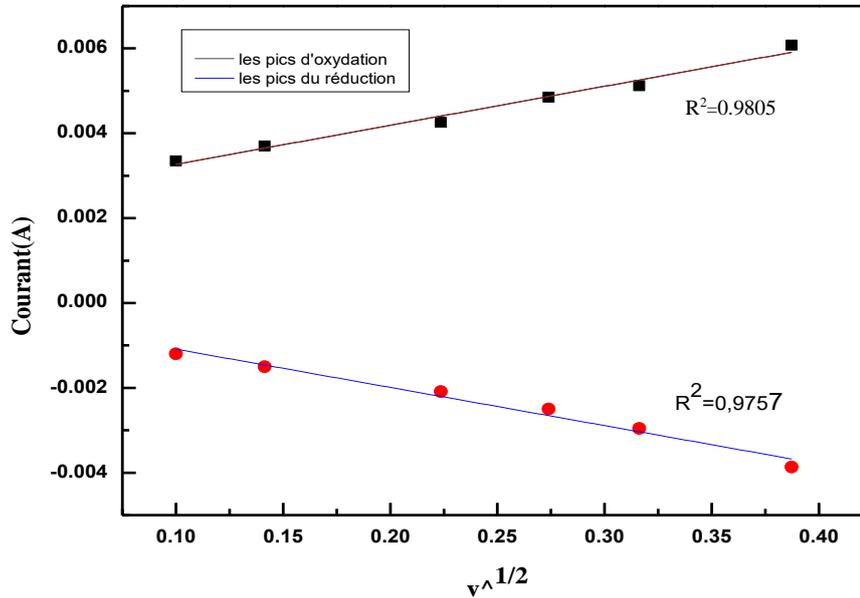
**Figure III. 29:** Voltammogrammes cycliques de PProDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution contenant le couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/ I<sup>-</sup>

La figure III.28 montre les voltammogrammes cycliques du comportement de l'électrode PProDOT/FTO dans l'électrolyte I<sub>3</sub><sup>-</sup>/ I<sup>-</sup>. Les réactions possibles lors du balayage : réaction de réduction de I<sub>3</sub><sup>-</sup> (équations (3) et (4)) et la paire la plus positive à la réaction d'oxydation de I<sup>-</sup> (équations (5) et (6)):



Dans la CSC, des électrons sont injectés dans un colorant photo-oxydé à partir d'ions I<sup>-</sup> présents dans l'électrolyte (équations (5) et (6)), et les ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> produits sont réduits sur la contre-électrode (équations (3) et (4)).

Nous constatons, sur la figure III.28, un élargissement du pic anodique et du pic cathodique en augmentant la vitesse de balayage. Ceci suggère une vitesse de réaction plus rapide sur l'électrode ProDOT/ FTO en augmentant la vitesse de balayage.



**Figure III. 30:** Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage

La figure III.29 montre que le tracé de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction maximale en fonction de  $v^{1/2}$  est linéaire, suggérant un processus électrochimique en solution (contrôlé par la diffusion des espèces à l'électrode) où le courant des pics est proportionnel à  $v^{1/2}$ .

Les coefficients de régression sont:

$R^2 = 0.9805$  pour le courant anodique

$R^2 = 0.9757$  pour le courant cathodique

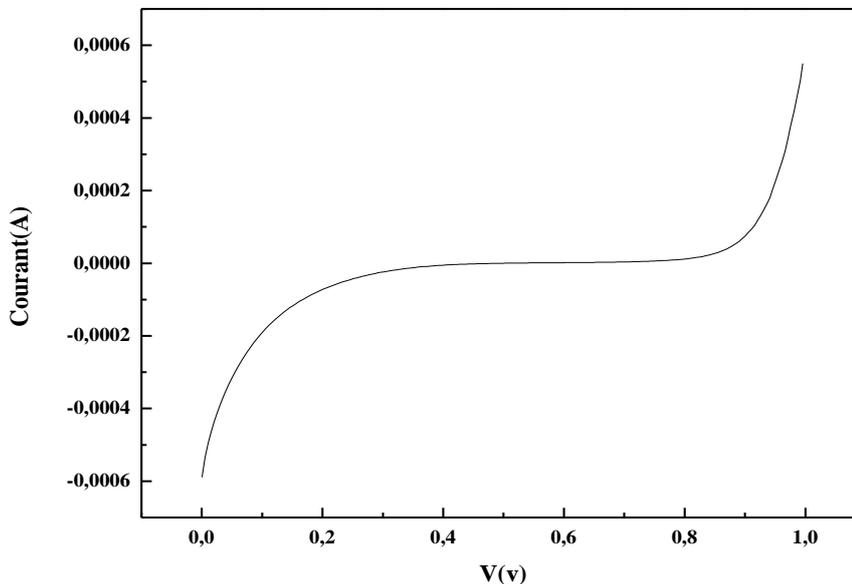
### III.4 Troisième partie

#### III.4.1 Caractérisation du courant-tension (I-V) de la cellule

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de caractérisation I-V des cellules réalisées avec les paramètres optimaux (concentration, temps). Cette caractérisation nous permet de déterminer les différents paramètres ( $I_{max}$ ,  $V_{max}$ ,  $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ ) et de calculer le rendement de la cellule. Pour cela, la cellule est soumise à un balayage de tension, sous l'éclairement d'une lampe de  $100 \text{ mw/cm}^2$  afin de mesurer le courant généré. Lorsque la cellule est en mode production de courant, I et V sont de signes opposés (car la puissance fournie doit être négative). Néanmoins, par convention, on trace après la mesure, la caractéristique I-V dans le premier quadrant du plan (I et V positifs).

##### III.4.1.1 Cellules à base de CE en P3HT

La figure III.30 montre que la cellule à base de CE en P3HT ne présente pas de bonnes caractéristique électriques.



**Figure III. 31:** caractéristique I(V) de la cellule à base de CE en P3HT (0.01M,2s)/sous éclairement

Une cellule photovoltaïque tandem est un empilement de deux cellules simples. En combinant deux cellules absorbant dans des domaines spectraux différents, on améliore le rendement théorique par rapport à des cellules simples distinctes, qu'elles

soient amorphes, cristallines ou microcristallines. Elle a une sensibilité élevée sur une large plage de longueur d'onde, et un rendement élevé. Son coût est cependant plus élevé et sa réalisation est plus complexe.

### III.4.1.2 Cellules à base de CE en ProDOT

Les figures III. 31 et III. 32 représentent les caractéristiques I(V) et puissance des cellules à base de CE en PProDOT.

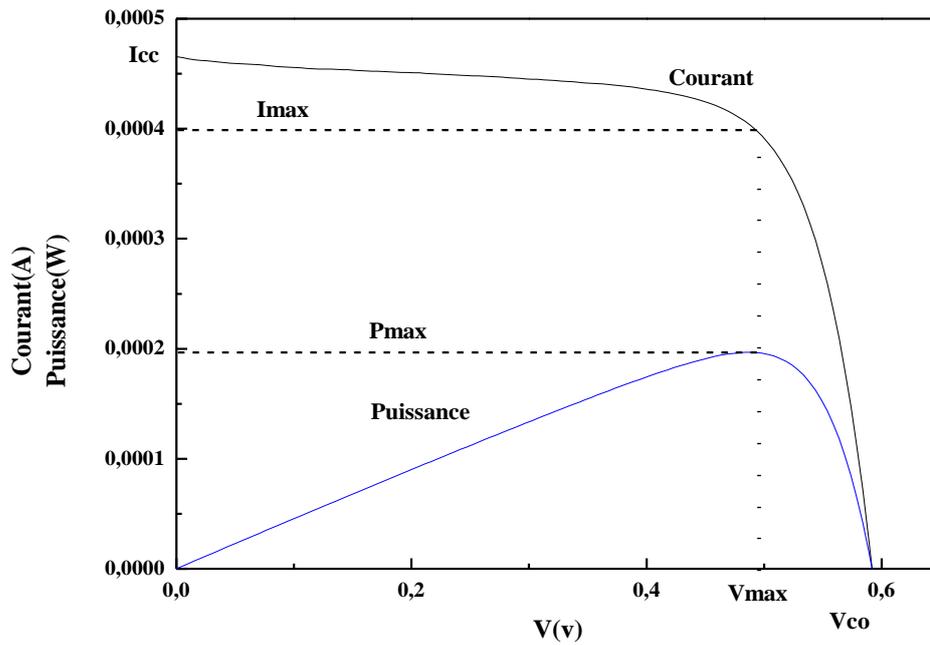
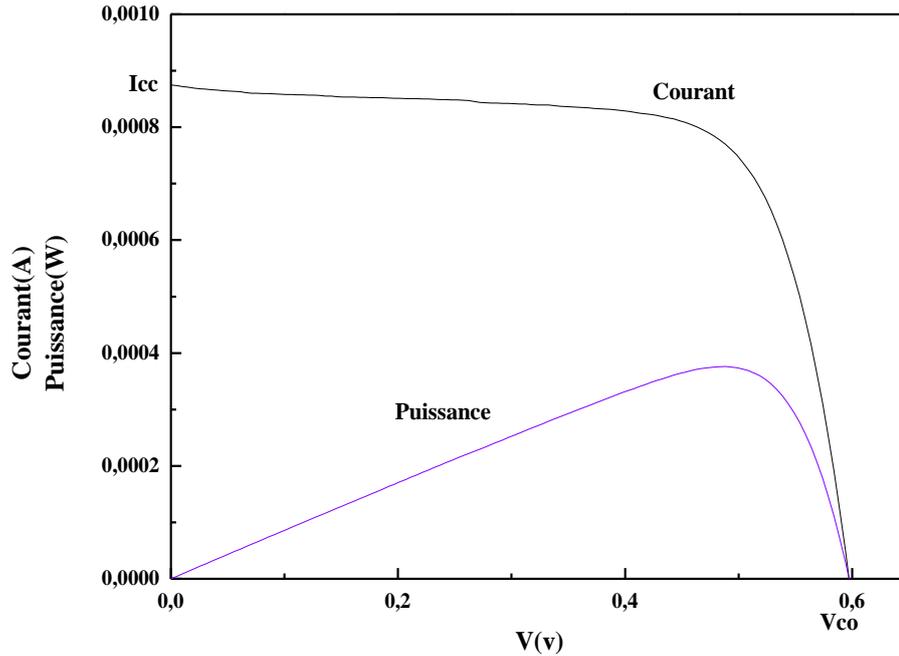


Figure III. 32: Caractéristique I(V) et puissance de la cellule à base de CE en ProDOT/1s



**Figure III. 33:** Caractéristique I(V) et puissance de la cellule à base de CE en ProDOT/2s

A partir de chaque figure, on détermine les différents paramètres( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $P_{max}$ ,  $I_{max}$ ,  $V_{max}$ ) de chaque cellule.

#### Exemple de calcul de rendement de conversion en puissance

A partir de la figure III.31, on détermine les différents paramètres.

**$I_{cc}$**  : Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul.

$$I_{cc}=0,465 \text{ mA}$$

**$V_{co}$**  : Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir lorsque le courant est nul.

$$V_{co}= 0,59\text{V}$$

A partir de la courbe P-V, on détermine  $P_{max}$ , puis on fait une projection verticale et horizontale sur la courbe I(V) et on obtient :

$$P_{max}= 0,198\text{mW}$$

$$V_{max}=0,49 \text{ V}$$

$$I_{max}=0,4 \text{ mA}$$

- On calcule le facteur de forme :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

$$FF=0,000198 / (0,000465 * 0,59)=0,72$$

$$FF=0,72$$

- On calcule le rendement de la cellule :

$$\eta = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}}$$

Jcc=Icc/S , tel que:

**Jcc** :flux du courant(A.cm<sup>2</sup>)

**S** : surface de la contre électrode (0,25 cm<sup>2</sup>)

**Pin** : énergie lumineuse incidente(100 mW.cm<sup>-2</sup>)

$$\eta = (0,72 * 0,000465 * 0,59) / (0,1 * 0,25)$$

$$\eta = 0,79 \%$$

**Tableau III. 1:** Caractéristiques des cellules à base de ProDOT

Cellule	Icc (mA)	Vco (V)	Pmax (W)	Imax (mA)	Vmax (V)	FF	η %
1s	0,465	0,590	0,198	0,400	0,490	0,720	0.79
2s	0,874	0,597	0,374	0,765	0,490	0,716	1.50

Les caractéristiques courant-tension des cellules à base de ProDOT montrent que la cellule de 2s est plus performante que celle de 1s. Ceci est dû à la morphologie des films polymériques formés sur le verre-FTO. On a remarqué précédemment par MEB que la couche de la cellule de 2 s a une structure poreuse, ceci favorise une large gamme d'absorption(grande surface spécifique). Par contre, la structure de la cellule de 1s n'est pas poreuse, ce qui entraîne une faible absorbance.

### III.5 Quatrième partie

#### Etude comparative des CEs

Au cours de la réalisation des CEs, nous avons relevé des différences entre les CE élaborées à base de P3HT et à base de PProDOT :

- A partir de la caractérisation MEB, nous avons constaté que la morphologie de la surface de la CE en P3HT présente une structure semblable à celle du Pt [55]. Toutefois, la caractérisation électrique I-V que nous avons obtenue de la CE en P3HT est loin d'être aussi parfaite que celle de la CE en Pt. Dans notre cas (CE en P3HT), nous avons obtenu une I-V similaire au modèle des cellules TANDEM.
- Les images obtenues par (MEB) ont montré un greffage homogène des deux polymères (P3HT et le PProDOT). Toutefois, la morphologie du P3HT est géométrique quelle que soit l'épaisseur de la couche, alors que la surface du PProDOT est poreuse. Ces résultats indiquent que les CEs en PProDOT ont une surface spécifique importante et donc une large gamme d'absorbance.
- De plus, les mesures d'angles de contact réalisées sur différentes surfaces de PProDOT/FTO et de P3HT/FTO, ont montré que la surface de la CE en PProDOT présente une hydrophilicité plus importante que la surface de la CE en P3HT, ce qui favorise la diffusion et un bon transfert de charge.
- La cellule à base de PProDOT/FTO donne le meilleur rendement (1,5 %), avec un facteur de forme de 0,72.
- Cette étude montre que le PProDOT est le meilleur candidat par rapport au P3HT pour l'élaboration de la CE.

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élaboration des contres électrodes à base du P3HT et du PProDOT pour les cellules solaires sensibilisées par colorant.

L'étude électrochimique nous a permis de déterminer le potentiel d'oxydation et de réduction des monomères utilisés (3HT, ProDOT) et des polymères élaborés (P3HT, ProDOT).

L'électropolymérisation du P3HT et du PProDOT a été réalisée à partir d'une solution contenant le monomère (3HT ou ProDOT), l'acétonitrile et le sel approprié.

La synthèse du P3HT et du PProDOT sur le verre-FTO par CV a donné des couches épaisses et peu homogène. Pour cela, nous avons procédé à la chronoampérométrie afin de mieux contrôler l'épaisseur des couches greffées.

L'oxydation chronoampérométrique du 3HT a permis d'obtenir une couche polymérique homogène et uniforme de couleur bleue nuit mais peu conductrice. Pour cela, nous avons réduit cette couche et nous avons obtenu une surface de couleur orangée de nature plus conductrice.

La composition chimique du polymère déposé sur le verre- FTO a été déterminée grâce à la spectroscopie FTIR-ATR.

L'observation par MEB de la CE en P3HT a montré la présence d'une structure nanométrique et géométrique. Cette structure est recouverte par un film pour des concentrations élevées en monomère et pour des temps imposés importants (10s) pour la polymérisation

En ce qui concerne le ProDOT, la caractérisation par MEB a montré une structure peu géométrique, cette dernière devient poreuse pour un temps de polymérisation de 2s, ce qui génère une grande surface spécifique favorisant une large gamme d'absorbance.

L'analyse élémentaire du P3HT a montré la présence de soufre, d'oxygène et de carbone, ce qui confirme la présence du P3HT en surface du FTO.

Les mesures d'angles de contact effectuées sur les surfaces PProDOT/FTO et P3HT/FTO, ont permis de conclure que la surface en PProDOT/FTO est plus active avec le milieu électrolytique que la surface P3HT/FTO.

L'étude électro-catalytique des contres électrodes (P3HT, PProDOT) a été effectuée dans une solution contenant un couple redox ( $I^- / I_3^-$ ). Cette étude nous a montré que les contres électrodes sont électroactives (apparition des pics d'oxydation et de la réduction).

Les caractéristiques photovoltaïques des cellules ont été déterminées par les mesures I-V sous illumination ( $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ). Ces caractéristiques ont montré que la courbe I-V de la cellule à base de la CE en P3HT est similaire au modèle des cellules de type TANDEM et que la cellule la plus performante est celle à base de la CE en ProDOT avec un rendement de 1,5% et un facteur de forme de 0,72.

Le choix du polymère pour l'élaboration de la CE pour les cellules solaires à colorant est un paramètre important car cette CE a une influence sur le rendement de la cellule.

### Les perspectives

- ✓ Améliorer la porosité et la conductivité du polymère (PProDOT) en le fonctionnalisant.
- ✓ Améliorer la conductivité du polymère (PProDOT) par un dopant telle que le  $\text{FeCl}_3$ , ou par copolymerisation.

## Bibliographie

- [1] HOURI,N. Mise en oeuvre d'une cellule solaire de type Grätzel à partir de l'optimisation des couches minces:TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO et du colorant. 76 p. Mémoire de magister: Physique. Université d'Oran des Sciences et de la Technologie, Algérie: 2014.
- [2] BECQUEREL, E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques. C.R. Acad. Sci, (1839), 145-149.
- [3] Fakharuddin, A. Jose, R. Brown, T. Fabregat-Santiago, F. and Bisquert, J. A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. Energy Environ.Sci, (2014),3952–3981.
- [4] O'Regan, B. and Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature, (1991), 737–740.
- [5] Mathew,S. Yella,A. Gao,P. Humphry-Baker,R. Curchod,B.F. Ashari-Astani, N. Tavernelli,I. Rothlisberger,U. Nazeeruddin,M.K and Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. Nat. Chem, (2014),242–247.
- [6] Fan, B. Mei, X. Sun,K and Ouyang.J. Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells. Appl. Phys. Lett, (2008).
- [7] Maiaugree, W. Lowpa, S. Towannang, M. Rutphonsan, Tangtrakarn, A. Pimanpang. Pimanpang,S. Maiaugree,P. Ratchapolthavisin,N. Sang-aroon,P. Jarernboon ,W. and Amornkitbamrung, V. A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste. Sci. Rep, (2015).
- [8] MAKHA, M. Utilisation de diverses électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïquesorganiques, optimisation de l'interface à l'aide descouches tampons. 175 p. Thèse de Doctorat: Matériaux dense, Matériaux et composantes: Université Angers,France: 2014.
- [9] BOUGHNIM, N. TRIPOUL, D. AUDIBERT, J. Cellule photovoltaïque de Graetzel : Quels sont les facteurs majeurs influant sur le rendement ?, [Consulté le 20 mars]. Disponible sur <<http://physique.unice.fr/sem6/2012013/PagesWeb/PT/Graetzel/compte%20rendu%20final%20SITE.pdf>>.

- [10] HAMROUNI,A. Elaboration et Caractérisation d'une photo-électrode pour cellules hybrides. 62 p. Mémoire de Master: Génie des procédés. Université Blida, Algérie:2018.
- [11] LE BAHERS, T. Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience. 186 p. Thèse de doctorat: Chimie physique et analytique: Université PIERRE et MARIE CURIE, France:2011.
- [12] BELARBI, M. Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant. 166p. Thèse de Doctorat: Energies Renouvelables: Université Tlemcen, Algérie: 2016.
- [13] GIRAULT,C. JAMES, E . MONFORT,A. Les cellules Grätzel : L'avenir de la filière photovoltaïque?, [consulté le 20 mars 2019]. Disponible sur <<https://docplayer.fr/7244092-Les-cellules-gratzel-l-avenir-de-la-filiere-photovoltaique.html>>
- [14] Graetzel, M. Les nouvelles cellules solaires nanocristallines. EDP Sciences, (2007), 56-59.
- [15] Lin, J-Y. Wang, W-Y and Lin, Y-T. Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells. Surf Coat Technol, (2013), 171–175.
- [16] GenTian, Y. JiHuai, W. YaoMing, X. JianMing, L. MiaoLiang, H. LeQing, F et al. A dyesensitized solar cell based on PEDOT:PSS counter electrode. Chin sci Bull, (2013) , 559-566.
- [17] Wu, J. Lan, Z. Lin, J. Huang, M. Huang, Y. Fan, L. et al. Counter electrodes in dyesensitized solar cells. Chem Soc Rev, (2017), 5975-6023.
- [18] Fang, X. Ma, T. Guan, G. Akiyama, M., Kida, T. and E. Abe, J. Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell Electroanal. Chem., (2004), 257–263.
- [19] Eom, T. Sari, W. Choi, K. Shin, W. Kim, J. Lee, D. Kim, K. Sohn, H and Kim, S. Low Temperature Atomic Layer Deposition of Ruthenium Thin Films Using Isopropylmethylbenzene-Cyclohexadiene-Ruthenium and O<sub>2</sub>. Electrochem, Solid-State Lett, (2009), 85–97.
- [20] Snaith, H. Moule, A. Klein, C. Meerholz, K. Friend, R and Gratzel, M. Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture. Nano Lett, (2007), 3372–3376.

- [21] Street, R. Wong, W. Ready, S. Chabinyk, M. Arias, A. Limb, S. Salleo, A and Lujan, R. Jet printing flexible displays. *Mater.Today*, (2006), 32–37.
- [22] Tang, Q. Duan, J. Duan, Y. He, B and Yua, L. Recent advances in alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells. A critical review. *Electrochim. Acta*, (2015), 886–899.
- [23] Kay, A and Gratzel, M. Sol. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Energy Mater. Sol. Cells*, (1996), 99–117.
- [24] Suzuki, K. Yamaguchi, M. Kumagai, M and Yanagida, S. Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells. *Chem.Lett*, (2003), 28–29.
- [25] Poudel, P and Qiao, Q. Carbon nanostructure counter electrodes for low cost and stable dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, (2014), 157–175.
- [26] Levy, R. and Boudart, M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science*, (1973), 547–549.
- [27] Wang, M. Anghel, A. Marsan, B. Ha, C. Pootrakulchote, N. Zakeeruddin, S and Gratzel, M. CoS Supersedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc*, (2009), 15976–15977.
- [28] Saito, Y. Kitamura, T. Wada, Y and Yanagida, S. Application of Poly(3,4ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Lett*, (2002), 1060–1061.
- [29] Li, Q. Wu, J. Tang, Q. Lan, Z. Li, P. Lin, J and Fan, L. Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochem. Commun*, (2008), 1299–1302.
- [30] Wu, J. Li, Q. Fan, L. Lan, Z. Li, P. Lin, J and Hao, S. Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Power Sources*, (2008), 172–176.
- [31] LAMIRI, L. Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne). 63 p. Mémoire de Magister: Génie électrochimique: Université ABBAS Ferhat Setif, Algérie: 2011.

- [32] ISMAILI, J. Synthèse de nouveaux polymères pour l'élaboration d'un papier semi conducteur. 166 p. Thèse de Doctorat: chimie des substances naturelles: Université de Limoges, France: 2016.
- [33] BELHOUSSE, S. Fonctionnalisation de nanostructures. Electrodétection de polluants organiques. génie de l'environnement. 156 p. Thèse de Doctorat: Génie de l'environnement: Ecole Nationale Polytechnique Alger, Algérie: 2015.
- [34] CHARBA, A. Synthèse de Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques. 168 p. Thèse de Doctorat: Génie des Polymères: Ecole doctorale des sciences chimiques Bordeaux, France: 2011.
- [35] URIEN, M. Cellules photovoltaïques organiques à base. 229 p. Thèse de doctorat: Génie des Polymères: Université Bordeaux I, France: 2008.
- [36] Elsenbaumer, R. L. Jen, K. Y and Oboodi. R. Processible and environmentally stable conducting polymers. Synth. Met, (1986), 169-174.
- [37] Demeter, D. Nouveaux systèmes conjugués fonctionnels dérivés du thiophène. 118 p. Thèse de Doctorat: Chimie organique: Ecole doctorale d'Angers, France: 2008.
- [38] SALEM, D. L'effet d'interfaces électrodes couche active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM. 123 p. Mémoire de Magister: électronique: Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie: 2013.
- [39] BELHADJI, Dj. Synthèse et caractérisation de composites polyethylenedioxyde thiophène/ magnite-Fe. 66 p. Mémoire de Magister : chimie des polymères : Université d'Oran ES-SENIA, Algérie : 2010.
- [40] TIGHILT. F. Z. Synthèse et greffage de polymères sur les semi-conducteurs. Applications dans le domaine de l'environnement. 204 p. Thèse de Doctorat: Génie de l'environnement; Ecole Nationale Polytechnique Alger, Algérie: 2013.
- [41] FAKHRY, A. Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support : applications aux (bio)capteurs. 225 p. Thèse de Doctorat: Chimie des matériaux: Université Pierre et Marie Curie, France : 2014.
- [42] Sahli, M.). Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. 114 p. Thèse de Doctorat: Physique Energétique: Université des frères MENTOURI Constantine, Algérie: 2015.

- [43] Daher, C. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. 196 p. Thèse de Doctorat: Chimie physique et analytique: Université Pierre et Marie Curie, France : 2012.
- [44] Virgilio, C. Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique. 202 p. Thèse de Doctorat: Micro et nano technologies, acoustique et télécommunications: Université de Valenciennes et du Hainaut- Cambrésis, France: 2017.
- [45] Badre, C. Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés. 123 p. Thèse de Doctorat: Chimie physique et analytique: Université Pierre et Marie Curie , France: 2009
- [46] Cervantes , T. Bento , D. Rodrigues Maia , E. MorozinZaia , D. Laureto , E. da Silva, M.A.T Moore , G.J. de Santana, H. In situ and ex situ spectroscopic study of poly(3-hexylthiophene) electrochemically synthesized ,Mater Sci: Mater Electron, (2012), 1916–1921.
- [47] Ahmad, S. Berger, R. Ullah Khan, H and Butt. H. Electrical field assisted growth of poly(3-hexylthiophene) layers employing ionic liquids: microstructure elucidated by scanning force and electron microscop. Materials Chemistry, (2010), 5325–5334.
- [48] Azhar Ansari, M. Shaikh, M. Kandemirli, F and Imran Malik, M. Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap. RSC advances, (2018), 8319–8328.
- [49] Hussein, A. Sultan, A. Obeid, M. Abdulnabi, A and Ali, T. Synthesis and Characterization of poly(3-hexylthiophene). IJSEAS, (2015), 34-38
- [50] Endrődi, B. Samu, G. Azam, M. Janáky, v and Visy, C. Electrochemical synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene)/single-walled carbon nanotube array hybrid material. Solid State Electrochemistry, (2016), 3179–3187.
- [51] CherikkattilRaghavan, S. ChannegowdaShivaprakash, N. Nair Sindhu, S. Synthesis of solution-processable poly(3,4propylenedioxythiophene) nanobelts for electrochromic device applications. OPT MATER, (2017), 56-63.

- [52] Sahoo, H. Park, J. Cardona, R and Santiago-Avilés, J. Electrochemical characterization of poly (3,4propylenedioxythiophene) pseudo-capacitor, *Journal of Physics: Conference Series*, (2013).
- [53] Ali, A. Weiweishao, R. Rahman, A. Osman, Y. Abdiryim, T. Structure and properties of solid-state synthesized poly (3,4-propylenedioxythiophene)/nano-ZnO composite. *PRO NAT SCI-MATER*, (2013), 524–531.
- [54] Guler, F. G. Sarac, A. S. Electrochemical synthesis of Poly[3, 4-Propylenedioxythiophene-co-N-PhenylsulfonylPyrrole]:Morphological, electrochemical and spectroscopic characterization. *EXPRESS Polym. Lett*, (2011), 493–505.
- [55] Wu, M. Ma, T. Recent Progress of Counter Electrode Catalysts in Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys Chem*, (2014), 16727-16742.