

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



**Département** : Génie de l'Environnement

Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique

## MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

### THÈME

**Elaboration et caractérisation de contre-électrodes flexibles à base de PProDOT et PEDOT pour les cellules solaires à colorant**

Présenté par :

**AOUBIDA Djouhar**

**SAIGHI Nabila**

Soutenu le 02/09/2020, devant le jury composé de :

Président :	Mr. A.M. CHERGUI	Professeur à l'ENP
Promotrices :	Mme. S. BELHOUSSE	Maitre de Recherche A au CRTSE
	Mme. N. BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Examineurs :	Mr. Y. KERCHICH	Maitre de Conférence A à l'ENP
	Mme. F.Z. TIGHILT	Maitre de Recherche A au CRTSE



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



**Département** : Génie de l'Environnement

Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique

## MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

### THÈME

**Elaboration et caractérisation de contre-électrodes flexibles à base de PProDOT et PEDOT pour les cellules solaires à colorant**

Présenté par :

**AOUBIDA Djouhar**

**SAIGHI Nabila**

Soutenu le 02/09/2020, devant le jury composé de :

Président :	Mr. A.M. CHERGUI	Professeur à l'ENP
Promotrices :	Mme. S. BELHOUSSE	Maitre de Recherche A au CRTSE
	Mme. N. BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Examineurs :	Mr. Y. KERCHICH	Maitre de Conférence A à l'ENP
	Mme. F.Z. TIGHILT	Maitre de Recherche A au CRTSE

## ملخص

تعد الخلية الشمسية من نوع Grätzel أو الخلايا الشمسية الحساسة للصبغة تقنية كهروضوئية جديدة ، وهي أرخص بكثير في التصنيع وأنظف للبيئة. تم قياس كفاءات التحويل التي تزيد عن 13% واعتمادها بعد بحث مكثف على مدار الخمسة عشر عامًا الماضية. يتكون هذا النوع من الخلايا من أنود ضوئي وإلكتروليت وإلكترود مضاد. تلعب المفوضية الأوروبية دورًا رئيسيًا في الخلايا الشمسية ، فهي تعتمد على الزجاج أو الركائز البلاستيكية المرنة. تعد مادة البولي إيثيلين تيريفثاليت (PET) وفتالات البولي إيثيلين (PEN) أكثر الركائز البلاستيكية شيوعًا في CCS المرنة. هذه الركائز لها مزايا عديدة على الزجاج. توفر الأقطاب الكهربائية المضادة المرنة القائمة على البوليمر بديلاً بسبب مقاومتها للتآكل والموصلية الكهربائية العالية والقدرة على تحمل التكاليف. سينتكون عملنا من تطوير هذه الخراطيم المرنة القائمة على البوليثيوفين (PEDOT و PProDOT) وتوصيفها من أجل تحسين ظروف الترسيب الجيدة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذين البوليمرين لهما نشاط تحفيزي ممتاز. علاوة على ذلك ، فإن PEDOT لها خصائص أفضل قليلاً من PProDOT ، خاصة من حيث الشكل.

**الكلمات الرئيسية:** خلية شمسية من النوع Grätzel ، خلية شمسية حساسة للصبغة ، مهبط ضوئي ، إلكتروليت ، قطب كهربائي مضاد ، PEDOT ، PProDOT ، PEN ، PET ،

## Abstract

The Grätzel-type solar cell or dye-sensitized solar cell is a new photovoltaic technology, which is much cheaper to manufacture and cleaner for the environment. Conversion efficiencies of more than 13% have been measured and certified following intensive research over the last 15 years. This type of cell consists of a photo-anode, an electrolyte and a counter-electrode. The EC plays a key role in solar cells, it is based on glass or flexible plastic substrates. Polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthalate (PEN) are the most common plastic substrates in flexible CCS. These substrates have many advantages over glass. Polymer-based flexible counter-electrodes offer an alternative because of their corrosion resistance, considerably high electrical conductivity and affordability. Our work will consist of developing these flexible polythiophene-based hoses (PEDOT and PProDOT) and characterizing them in order to optimize good deposition conditions. The results obtained show that these two polymers have an excellent catalytic activity. Moreover, PEDOT has slightly better properties

than PProDOT, especially in terms of morphology.

**Keywords:** Grätzel-type solar cell, dye-sensitized solar cell, photo-anode, electrolyte, counter electrode, PET, PEN, PProDOT, PEDOT.

## Résumé

La cellule solaire de type Grätzel ou cellule solaire sensibilisée par colorant 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 13% ont été mesurés et certifiés suite à d'intenses recherches ces quinze dernières années. Ce type de cellule est constitué d'une photo-anode, d'un électrolyte et d'une contre-électrode.

La CE joue un rôle clé dans les cellules solaires. Elle se repose sur des substrats en verre ou flexible en plastique. Le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphthalate (PEN) sont les substrats plastiques les plus courants dans les CSC flexibles. Ces substrats présentent beaucoup d'avantages comparés au verre.

Les contre-électrodes flexibles à base de polymère offrent une alternative en raison de leur résistance à la corrosion, de leur conductivité électrique considérablement élevée et du coût abordable. Notre travail a consisté à élaborer des CE flexibles à base de dérivés de polythiophène (PEDOT et PProDOT) et à les caractériser afin d'optimiser les bonnes conditions de dépôt. Les résultats obtenus ont montré que ces deux polymères ont une excellente activité catalytique. De plus, le PEDOT a présenté des propriétés légèrement meilleures que le PProDOT surtout sur le plan morphologique.

**Mots clés :** cellule solaire de type Grätzel, cellule solaire sensibilisée par colorant, photo-anode, électrolyte, contre-électrode, PET, PEN, PProDOT, PEDOT.

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au laboratoire de la division des Couches Minces Surfaces et Interfaces du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Nos remerciements vont en premier lieu à notre encadreur Dr. BELHOUSSE Samia, Maitre de Recherche A au CRTSE, pour la gentillesse et la patience qu'elle a manifestées à notre égard, pour son aide, ses conseils et pour le temps qu'elle a consacré à ce projet malgré ses nombreuses responsabilités. Merci pour son investissement scientifique et humain et tous les efforts inestimables fournis de sa part pour notre bien-être.

Nous remercions Pr. BELHANECHÉ Naima de nous avoir fait l'honneur de co-encadrer ce projet, pour sa disponibilité, son écoute et ses précieux conseils. Qu'elle reçoit l'expression de notre gratitude et de nos remerciements les plus sincères

Nous remercions Mr A. MANSERI de nous avoir effectué les analyses de caractérisation du MEB et de l'EDX.

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

Nous souhaitons remercier les membres du jury, Mr CHRGUI en qualité de président, ainsi que Mr KERCHICH et Mme TIGHIT qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce mémoire. 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, plus particulièrement Hayet, 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'Ecole Nationale Polytechniques d'Alger qui nous ont accompagnés durant toutes ces longues années d'études.

Enfin, nous remercions d'une façon très particulière nos famille pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ainsi que tous nos amis.

# *Dédicaces*

*Grâce à la volonté du bon Dieu et à un dur labeur, nous avons  
pu réaliser ce modeste travail que nous dédions :*

*A nos familles, nos amis et toutes les personnes qui ont participé  
de près ou de loin à sa réalisation.*

## Sommaire

Liste des figures	
Liste des tables	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	15
Chapitre I : Etude bibliographique .....	18
I.1. Génération des cellules solaires photovoltaïques .....	18
I.2. Cellules solaires à colorant CSC .....	21
I.2.1. Historique des cellules de Grätzel .....	21
I.2.2. Composition de la cellule solaire à colorant .....	22
I.3. Différents types de contre-électrodes .....	25
I.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée par colorant .....	29
I.5. Applications possibles des cellules Grätzel .....	31
I.6. Polymères .....	33
I.7. Polymérisation.....	33
I.8. Polymères conducteurs.....	34
I.8.1. Historique des polymères conducteurs : .....	34
I.8.2. Structure des polymères conducteurs .....	35
I.8.3. Mode de croissance des polymères lors du dépôt .....	36
I.8.4. Structure électronique des polymères .....	37
I.8.5. Dopage des polymères .....	38
I.8.6. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs : .....	39
I.9. Généralités sur le polythiophène et ses dérivés.....	39
I.10. Domaine d'applications des polymères conducteurs .....	43
I.11. Techniques de dépôt et de greffage : .....	45
I.11.1. Procédés physiques .....	45
I.11.2. Procédés chimiques .....	46
I.11.3. Procédés électrochimiques .....	46
Chapitre II : Méthodologie expérimentale .....	49
II.1. Introduction .....	49
II.2. Produits utilisés .....	49
II.3. Elaboration de la contre-électrode.....	50
II.3.1. Préparation du substrat flexible.....	50

II.3.2. Electropolymérisation du 3,4-propylène dioxythiophene et 3,4-éthylène-dioxythiophene .....	50
II.3.2.1. Cellule électrochimique.....	50
II.3.2.2. Potentiostat .....	51
II.4. Mode opératoire .....	52
II.4.1. Préparation des solutions.....	52
II.4.2. Techniques de caractérisation et de synthèse électrochimique .....	52
II.4.3. Conditions opératoires.....	54
II.4.3.1. Electrodeposition par voltammétrie cyclique (CV) .....	54
II.4.3.2. Electrodeposition par Chronoampérométrie (CA) .....	54
II.4.4. Etude de l'activité électrocatalytique de la contre-électrode avec l'électrolyte...	55
II.5. Méthodes de caractérisations morphologiques .....	55
II.5.1. Microscopie électronique à balayage .....	55
II.5.2. Analyse par dispersion d'énergie de rayon X (EDX) .....	56
II.5.3. Angle de contact.....	56
II.5.4. Mesure d'épaisseur par profilomètre mécanique .....	57
II.5.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	57
Chapitre III : Résultats et discussions .....	60
III.1. Caractérisation de l'ITO-PET par voltamétrie cyclique.....	60
III.2. Contre-électrode à base de poly (3,4 propylene dioxythiophène) PProDOT.....	61
III.2.1. Synthèse du PProDOT par voltamétrie cyclique à partir du monomère .....	61
III.2.2. Croissance par voltamétrie cyclique du polymère PProDOT .....	62
III.2.3. Caractérisation électrochimique du polymère.....	63
III.2.4. Synthèse du PProDOT par chronoampérometrie .....	64
III.2.5. Influence des paramètres de dépôt du PProDOT : .....	65
III.2.6. Caractérisation morphologique du PProDOT par microscopie électronique à balayage .....	69
III.2.7. Caractérisation du PProDOT par analyse élémentaire EDX.....	72
III.2.8. Etude de la mouillabilité de la surface ITO-PET/PProDOT par mesure des angles de contact .....	73
III.2.9. Etude électrocatalytique .....	75
III.3. Contre-électrode à base de poly (3,4 ethylene dioxythiophène) PEDOT .....	78
III.3.1. Synthèse du PEDOT par voltamétrie cyclique à partir du monomère .....	78
III.3.2. Caractérisation électrochimique du polymère.....	81

III.3.3.	Synthèse du PEDOT par chronoampérométrie .....	81
III.3.4.	Influence des paramètres de dépôt du PEDOT .....	82
III.3.5.	Caractérisation optique du PEDOT par spectroscopie FTIR .....	85
III.3.6.	Caractérisation morphologique du PEDOT par microscopie électronique à balayage .....	86
III.3.7.	Caractérisation du PEDOT par analyse élémentaire EDX.....	89
III.3.8.	Etude de la mouillabilité de la surface ITO-PET/PEDOT par mesure des angles de contact.....	90
III.3.9.	Etude électrocatalytique .....	92
	Conclusion générale .....	95
	Références : .....	97

## Liste des figures

Figure I-1: Cellule solaire de première génération [8] .....	18
Figure I-2: Cellules solaires de deuxième génération [8] .....	19
Figure I-3: Les cellules photovoltaïques organiques [8] .....	19
Figure I-4: Cellule tandem [8].....	20
Figure I-5: Panneau solaire à concentration [8]. .....	20
Figure I-6: Une cellule photovoltaïque de type Grätzel[1]. .....	21
Figure I-7: Structures chimiques des colorants à base de Ruthénium (N3 et N 719)[ 1].....	24
Figure I-8: Schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel [37].....	29
Figure I-9: Transferts électroniques dans une cellule Grätzel [37]......	30
Figure I-10: Panneaux solaires intégrés à l'habitat [37]. .....	31
Figure I-11: Panneaux solaires intégrés à l'habitat [37]. .....	31
Figure I-12: Voiture solaire à l'étude par Fiat et Solarprint[17]......	32
Figure I-13: Clavier solaire sans fil K760 [39]. .....	32
Figure I-14: Housses de protection pour tablette numérique avec clavier solaire intégré Folio[39]......	32
Figure I-15: Chargeur d'appareil mobile fonctionnant à l'aide de cellules Grätzel, incorporées dans des lunettes[37]. .....	33
Figure I-16: Cellules Grätzel intégrées sur un sac à dos[37]. .....	33
Figure I-17: Structure des polymère conjugués les plus utilisés[46]. .....	35
Figure I-18: Arrangements possibles au sein d'une triade. ....	36
Figure I-19: Croissance Stranski-Krastanov (SK) .....	36
Figure I-20: Diagramme des orbitales moléculaires (niveaux $\pi$ ) [41]. .....	37
Figure I-21: Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [49]. .....	38
Figure I-22: Le thiophène.....	40
Figure I-23: Réaction de polymérisation chimique par l'oxydation directe du monomère par le chlorure de fer (FeCl <sub>3</sub> ) [51]. .....	40
Figure I-24: Premières étapes d'une électropolymérisation du thiophène. ....	41
Figure I-25: Structure du PEDOT [10]. .....	42
Figure I-26 : Electro polymérisation du PEDOT. ....	42
Figure I-27: Dopage du PEDOT. ....	42
Figure I-28: Electro-polymerisation du 3,4-propylenedioxythiophene[37]. .....	43
Figure I-29: Electro-polymerisation et dopage du 3,4-propylenedioxythiophene [37].....	43

Figure I-30: : Illustration sur les techniques de dépôt physiques (a) sol-gel/ (b) évaporation sous vide / (c)étalement[21,53,54] .....	45
Figure II-1: Schéma du électrochimique utilisé lors de la polymerisation.....	51
Figure II-2: : Potentiostat AUTOLAB. ....	52
Figure II-3 : Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution.....	53
Figure II-4: Chronoampérométrie – Variation du courant en fonction du temps. ....	54
Figure II-5: Appareil MEB.....	56
Figure II-6 : Dispositif pour la mesure de l'angle de contact.....	57
Figure II-7: Profilomètre tencor D600. ....	57
Figure III-1: Voltamogramme cyclique relatif à une solution de CH <sub>3</sub> CN/LiCLO <sub>4</sub> (0,01M) sur une électrode ITO-PET. ....	61
Figure III-2: Voltamogramme cyclique du ProDOT (0,01M) sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s.....	62
Figure III-3: Voltamogrammes cycliques du PProDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s .....	62
Figure III-4: Caractérisation électrochimique du PProDOT dans une solution (TBAP 0,1M et acétonitrile), vitesse de balayage 50 mV/s .....	64
Figure III-5: Chronoampérogramme de l'oxydation du ProDOT (0,01 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes. ....	65
Figure III-6: Electrode de travail a plusieurs temps de dépôts.....	66
Figure III-7: profilométrie du PProDOT sur plastique ITO-PEN montrant la rugosité du film .....	66
Figure III-8: Chronoampérogramme de l'oxydation du ProDOT (0,05 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes. ....	67
Figure III-9: Voltamogrammes cycliques du PProDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sousune vitesse de balayage de 150 mv/s. ....	68
Figure III-10: Voltamogrammes cycliques du PProDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sousune vitesse de balayage de 350 mv/s. ....	69
Figure III-11: Electrode de travail a plusieurs vitesses de balayage (a) :50mV/s ; (b) :150mV/s ; (c) :350mV/s.....	69
Figure III-12: Images MEB du PProDOT déposées par CA sur de l'ITO-PET pendant 5s à un grossissement de 100 nm.....	70
Figure III-13: Image MEB du PProDOT déposées sur de l'ITO-PET sous grossissement 10 µm : (a) 0.01 M, (b) 0.05 M. ....	71

Figure III-14: Image MEB du PProDOT déposées sur de l'ITO-PET sous grossissement 1 $\mu\text{m}$ : (a) 0.01 M, (b) 0.05 M.....	71
Figure III-15: Image MEB du PProDOT déposées sur de l'ITO-PET sous grossissement 1 $\mu\text{m}$ : (a) 0.01 M, (b) 0.05 M.....	71
Figure III-16: Spectre de l'analyse élémentaire des films de PProDOT.....	72
Figure III-17: Cyclovoltammogrammes de PProDOT sous différentes vitesses de balayage ...	75
Figure III-18: Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage.....	76
Figure III-19: Cyclovoltammogrammes de PProDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution électrolytique contenant le couple redox (I3- / I-) et tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse.....	77
Figure III-20: Voltammogramme cyclique de l'EDOT (0,01M) sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s.....	79
Figure III-21: Mécanisme de polymérisation de l'EDOT sur l'ITO-PET.....	79
Figure III-22: Voltammogrammes cycliques de l'EDOT (0,01 M) sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s. ....	80
Figure III-23: Caractérisation électrochimique du PEDOT dans une solution (LiClO <sub>4</sub> 0,1M). .....	81
Figure III-24: Chronoampérogramme de l'oxydation du PEDOT (0,01 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes. ....	82
Figure III-25: Electrode de travail a plusieurs temps de dépôts.....	82
Figure III-26: Chronoampérogramme de l'oxydation du PEDOT (0,05 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes. ....	83
Figure III-27: Voltammogrammes cycliques du PEDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sous différentes vitesses de balayage de (10, 50, 100, 300, 600 mv/s).....	84
Figure III-28: Electrode de travail a plusieurs vitesses de balayage (a) :10mV/s ; (b) : 50mV/s ; (c) :100mV/s; (d):300;(e):600. ....	84
Figure III-29: Spectre FTIR-ATR du PEDOT déposé sur l'ITO-PET.....	86
Figure III-30: Images MEB du PEDOT déposées par CA sur de l'ITO-PET pendant 1s à un grossissement de 100 nm.....	87
Figure III-31: Images MEB du PEDOT déposées par CV sur de l'ITO-PET sous 10mV/s à des grossissements de : (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b)1 $\mu\text{m}$ , (c) 1 $\mu\text{m}$ et (d) 100nm. mettez sur les figures abcd. ..	88
Figure III-32: Images MEB du PEDOT déposées par CV sur de l'ITO-PET sous 600mV/s à des grossissements de : (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 1 $\mu\text{m}$ .....	88

Figure III-33: Spectre de l'analyse élémentaire des films de PEDOT.....	90
Figure III-34: Cyclovoltammogrammes du PEDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution électrolytique contenant le couple redox (I3 <sup>-</sup> / I <sup>-</sup> ).....	92
Figure III-35: Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage.....	93
Figure III-36: Cyclovoltammogrammes de PEDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution électrolytique contenant le couple redox (I3 <sup>-</sup> / I <sup>-</sup> ) et tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse.....	94

## Liste des tables

Tableau II-1: Liste des produits chimiques utilisés.....	49
Tableau III-1 : Valeurs des épaisseurs (ITO-PET/PProDOT) en fonction du temps de dépôt.	66
Tableau III-2: Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO-PET/PProDOT) en fonction du temps de dépôt. ....	74
Tableau III-3: Valeurs des épaisseurs (ITO-PET/PEDOT) en fonction du temps de dépôt. ...	83
Tableau III-4: Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO-PET/PEDOT) en fonction du temps de dépôt. ....	91

## Liste des abréviations

- BC** Bande de conduction
- BV** Bande de valence
- CA** Chronoampérométrie
- CE** Contre-électrode
- CH<sub>3</sub>CN** Acétonitrile
- CSC** Cellule solaire à colorant
- CV** Voltamétrie cyclique
- DSSC** Dye-Sensitized Solar Cell (Cellule solaire à colorant)
- EDOT** ethylènedioxythiophène
- Einf** Potentiel inférieur
- ENH** Electrode normale à hydrogène
- ER** Electrode de référence
- Esup** Potentiel supérieur
- ET** Electrode de travail
- FTIR-ATR** Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance)
- FTO** Oxyde d'étain dopé au fluor
- GN** Graphène
- HOMO** Highest Occupied Molecular Orbitals (niveaux de plus haute énergie occupés)
- ITO** Oxyde d'indium et d'étain
- LiClO<sub>4</sub>** Perchlorate de Lithium
- LUMO** Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (niveaux de plus basse énergie inoccupés)
- MEB** Microscopie électronique à balayage
- OLEDs** Organic Field-Effect Transistor
- PANI** Polyaniline
- PCE** Power Conversion Efficacy (Efficacité de puissance de conversion)
- PEDOT** Polyethylènedioxythiophène
- PEG** Polyéthylène glycol
- PEN** Polyéthylène naphtalate
- PET** Polyéthylène téréphtalate

**PProDOT** Polypropylenedioxythiophène

**PPy** Polypyrrole

**ProDOT** Propylenedioxythiophène

**PSS** Poly (styrène sulfonate) de sodium

**Pt** Platine

**PTh** Polythiophène

**TBAP** Tetrabutylammonium Perchlorate

**TCO** Oxyde transparent conducteur

**TiO<sub>2</sub>** Oxyde de titane

**V** Tension

## **Introduction générale**

L'épuisement progressif des réserves naturelles en énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) associé aux besoins énergétiques croissants des populations humaines, notamment dans les pays émergents, conduit à une augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation de ces énergies [1]. En outre, leur utilisation massive et quasi-exclusive à l'échelle planétaire engendre des problèmes environnementaux aigus et toujours plus nombreux (pollution de l'air, des océans, des nappes phréatiques, effet de serre etc....) affectant les conditions de vie et la santé des populations. La recherche de sources d'énergies renouvelables et non polluantes constitue donc un des enjeux technologiques majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle [2].

La conversion efficace de l'énergie solaire en électricité est une solution attrayante qui permettrait de résoudre une grande partie des problèmes énergétiques de la planète.

De nos jours, le photovoltaïque représente un enjeu important dans les énergies renouvelables. Les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium avec des rendements atteignant 25% en laboratoire (cellules de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> générations) [3]. Cependant, les méthodes de fabrication de ces cellules sont très coûteuses et peu respectueuses de l'environnement, d'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux moins coûteux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes peu onéreuses. Une nouvelle génération de cellules (3<sup>ème</sup> génération) dont la fabrication est beaucoup moins coûteuse et plus propre pour l'environnement voit actuellement le jour, elle inclut les cellules Grätzel.

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. Elles ont été développées 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].

La CE joue un rôle clé en catalysant la réduction de l'espèce redox. Une cellule à haute performance exige que la CE soit hautement catalytique et hautement conductrice. Le platine (Pt) qui est un bon catalyseur pour la réduction des espèces redox est habituellement utilisé comme CE. Cependant, ce noble métal augmente considérablement le coût de la cellule. Ainsi, d'autres matériaux ont été étudiés pour remplacer le Pt tels que: le substrat en verre, le substrat flexible, le noir de carbone et les composites (polymère / platine) [6].

Les CSC flexibles offrent certains avantages par rapport aux CSC rigides classiques tels que: la flexibilité qui leur permettrait de s'adapter à différentes formes de surfaces et la légèreté qui servirait de source d'énergie mobile pour les appareils électroniques portables [6].

Récemment, les polymères conducteurs ont été utilisés comme des CE sans Pt dans les CSC flexibles en raison de leur synthèse facile, leur structure poreuse, leur conductivité électrique, leur faible coût, l'abondance et de leurs propriétés catalytiques favorables [6].

Notre travail consistera à élaborer des CE à base de polymères conducteurs sur de l'ITO flexible 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.

Ce présent mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre donne une étude bibliographique sur l'état de l'art des différentes générations des cellules photovoltaïques, notamment la cellule solaire à colorant (matériaux constituants, principe de fonctionnement et domaines d'application). Il traite également des notions sur les polymères organiques conducteurs conjugués, leurs méthodes de synthèse chimique et électrochimique et leurs applications, plus particulièrement, le polythiophène (Pth), le poly (3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT) et le poly (3,4-propylène dioxythiophène)(PProDOT).

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes et techniques de synthèse, d'analyse et de caractérisation des CE, 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 BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Etude bibliographique

### I.1. Génération des cellules solaires photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques et les panneaux solaires utilisent l'effet photoélectrique pour générer directement de l'énergie électrique à partir de la lumière du soleil. Le terme photovoltaïque vient du grec « phos, photos » qui désigne la lumière et de « voltaïque », mot dérivé du physicien italien VOLTA connu pour ses travaux sur l'électricité.

Le classement de ces cellules est basé sur leur technique de fabrication, elles sont classées en trois générations [7] :

#### I.1.1. Première génération : cellules cristallines

Ce sont des cellules (Figure I-1) qui demandent beaucoup d'énergie. Elles sont obtenues après fusion, découpage, dopage et traitement de surface du silicium. Cette génération comprend les cellules photovoltaïques en silicium monocristallin et les cellules photovoltaïques en silicium poly cristallin. Elles ont un rendement de 15 à 20%.

Leurs principaux inconvénients sont : le coût élevé, le rendement plus faible sous éclaircissement réduit, et les électrons porteurs de charge générés par la lumière du soleil qui sont partiellement perdus dans le volume du silicium à cause de la présence d'impuretés résiduelles [8]. Elles exigent un traitement d'entretien et leurs produits de dégradation sont difficiles à traiter.



Figure I-1: Cellule solaire de première génération [8]

#### I.1.2. Deuxième génération : cellules à couches minces

Les cellules de deuxième génération (Figure I-2) sont caractérisées par une épaisseur considérablement réduite, ce qui explique la facilité des constructeurs à créer des panneaux photovoltaïques très souples, légers et faciles à installer [8]. On peut dénombrer plusieurs matériaux différents dans cette nouvelle génération tels que le silicium amorphe (substance

minérale non cristallisée, c'est à dire ne possédant pas de structure atomique ordonnée), le cuivre, le gallium, le sélénium, le zinc etc.

Ces cellules sont moins coûteuses que la première génération puisqu'elles consomment moins de matériaux semi-conducteurs, sont moins polluantes à la fabrication, fonctionnent avec un éclairage faible et sont moins sensibles à l'ombrage et aux élévations de température [9].

Les principaux inconvénients de ces cellules sont la diminution croissante de la performance de la cellule et le faible rendement à cause de la difficulté de déplacement de l'énergie due à l'organisation des atomes [8].

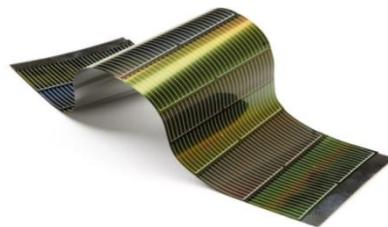


Figure I-2: Cellules solaires de deuxième génération [8]

### I.1.3. Troisième génération

Les cellules de troisième génération sont plus souples, ultra-fines, et donc plus « agiles » que les panneaux en silicium. On distingue :

#### I.1.3.1. Cellules photovoltaïques organiques

Les OPVCs «*Organic Photo Voltaic Cells*» (Figure I-3) possèdent la particularité d'utiliser de petites molécules organiques ou des polymères conjugués comme le polyacétylène, capables de transporter des porteurs de charges et pouvant être déposés soit par évaporation, soit par dépôt liquide [8].

La première cellule photovoltaïque organique a fait son apparition en 1985 et avait un pourcentage d'efficacité d'environ 1 %. Ce sont des cellules plus fines, flexibles, faciles et moins chères à produire, tout en étant résistantes. Leur rendement est de 8 à 10%. Leur seul inconvénient est que la longévité n'est pas maîtrisée [10].

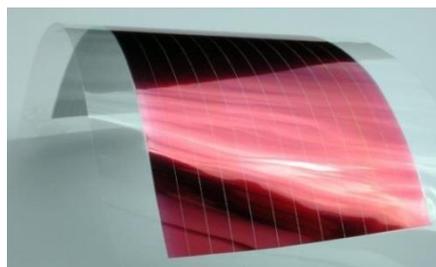


Figure I-3: Les cellules photovoltaïques organiques [8]

### I.1.3.2. Cellules photovoltaïques multi jonctions (cellules tandem)

Les cellules multi-jonctions (Figure I-4) sont composées d'un grand nombre de semi-conducteurs possédant chacun un spectre limité. Si l'on choisit des matériaux qui possèdent des longueurs d'ondes très proches, cela permettra aux cellules d'absorber un spectre plus grand et complet qui permettrait d'obtenir un rendement jusqu'à 50%. Ce type de cellules a été développé pour les applications spatiales et il n'est pas encore commercialisable car il nécessite l'utilisation de métaux rares et leur coût de fabrication est élevé [8].

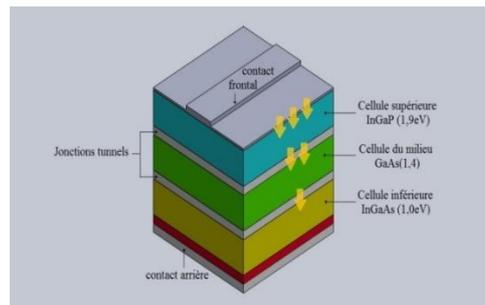


Figure I-4: Cellule tandem [8]

### I.1.3.3. Panneau solaire à concentration

Cette technologie a d'abord été réservée aux satellites et à l'exploration spatiale. Puis elle a été testée dans quelques prototypes et opérations pilotes.

Les centrales photovoltaïques à concentration (Figure I-5) utilisent des lentilles optiques qui concentrent la lumière sur de petites cellules photovoltaïques à haute performance. Elles présentent un rendement supérieur à 50% [9].

Les principaux inconvénients de cette technologie reposent sur le fait qu'elle ne soit économiquement viable que dans les zones où l'ensoleillement est très important, et il faut que la lumière concentrée soit bien focalisée sur la cellule. Les panneaux sont également plus complexes, plus fragiles, plus délicats à transporter et à monter, et nécessitent de faire appel à des métaux précieux [8].



Figure I-5: Panneau solaire à concentration [8].

#### I.1.3.4. Cellules solaires sensibilisées par colorant ou cellules de Grätzel

On définit ici des cellules hybrides, alliant des matériaux organiques ou métallo-organiques qui sont greffés sur des matériaux inorganiques et un électrolyte, ceci permettant de générer et de conduire des charges vers un circuit extérieur sous illumination. Ces cellules sont nommées DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cells*) ou "cellules de Grätzel" (Figure I-6) du nom de leur créateur, le chimiste suisse Michael Grätzel, professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne [2].

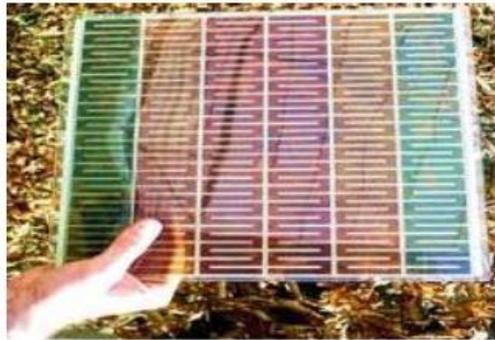


Figure I-6: Une cellule photovoltaïque de type Grätzel[1].

## I.2. Cellules solaires à colorant CSC

### I.2.1. Historique des cellules de Grätzel

L'histoire de la cellule à colorant commence à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle avec le principe de la photographie. Il a été découvert que certaines molécules de colorants organiques pouvaient être utilisées sur un film photographique à base de chlorure d'argent.

Depuis les années 1970, des tentatives ont été faites pour créer une cellule solaire basée sur la photosynthèse. Cette cellule était alors constituée d'une couche cristalline de semi-conducteur et d'une couche de chlorophylle. Cependant, dans ce type de structure les électrons ont peu de mobilité. Ainsi l'efficacité de la première cellule était d'environ 0.01% [2].

En 1991 Michael Grätzel et son équipe ont créé un nouveau type de cellule photoélectrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, qui combine l'emploi de matériaux organiques et inorganiques [4]. Pour cette invention, Michael Grätzel a déjà remporté de nombreux prix, notamment le Millennium Technology Prize en 2010 ou le prix Balzan en 2009. Cette nouvelle technologie s'appuie sur la combinaison de deux matériaux : un colorant ou « *Dye* » et un semi-conducteur [2,11]. La cellule présentée dans ce travail permettait d'obtenir un rendement de conversion de l'ordre de 11% pour un spectre solaire de type terrestre standard AM1.5G [2]. Cette découverte de principe a permis à la technologie des cellules solaires à colorant de se développer de manière incroyable.

En effet, les matériaux rigides, tel que le verre, utilisés dans les contre-électrodes et les photo-anodes des DSSC 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.

Compte tenu de la fragilité du verre et de ses restrictions de forme, les substrats flexibles à base de polymères peuvent remplacer le substrat en verre pour offrir plus de flexibilité dans les DSSC. Ces substrats en plastique sont légers et minces, ce qui offre des avantages supplémentaires tels que la robustesse, la transparence, la flexibilité, une meilleure résistance aux chocs, un coût moindre et la possibilité de les rouler lorsqu'ils ne sont pas utilisés. En outre, les substrats plastiques associés à des procédés de dépôt en solution ouvrent la possibilité d'une production commerciale à grande échelle de DSSC en utilisant soit le procédé rouleau à rouleau, soit le procédé de revêtement à grande vitesse. En effet, l'utilisation de ces procédés successifs rentables permettra à son tour de réduire considérablement le coût du dispositif par rapport au procédé de fabrication des DSSC rigides [6].

### **I.2.2. Composition de la cellule solaire à colorant**

La cellule DSSC se compose d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. L'anode et la cathode se reposent sur des substrats en verre ou sur du flexible en plastique.

#### **a. Les substrats plastiques en polymères conducteurs**

Ce sont des substrats sur lesquels il y a une fine couche d'oxyde métallique conductrice et transparente (TCO). Dans le cas des cellules solaires à colorant, les deux TCO les plus utilisés sont [15] :

- L'ITO (Indium Tin Oxide) ou oxyde d'indium et d'étain
- Le FTO (Fluoride Doped Tin Oxide) ou fluorure dopé à l'oxyde d'étain

Le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphthalate (PEN) sont les substrats plastiques les plus courants dans les CSC flexibles. Ils présentent une grande transparence (>80 %) dans le spectre visible, une faible résistance de feuille pour que les électrons puissent circuler facilement et pour pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule [15], une grande thermostabilité, une faible perméabilité à l'humidité et une grande stabilité chimique [16]. Par rapport au substrat PET, le substrat PEN présente une meilleure résistance à la chaleur, à l'eau et aux radiations.

Les substrats polymères conducteurs commerciaux utilisés dans les contre-électrodes et les photo anodes des CSC: ITO/PET et ITO/PEN sont préparés par pulvérisation d'ITO sur les substrats PET et PEN, puis sont recuits à haute température [16].

### **b. Les semi-conducteurs**

Le semi-conducteur présent sur l'anode d'une cellule DSSC doit avoir :

- D'un point de vue structural, une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorant. 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 [12,13].
- Un large gap [ $\geq 3\text{e.V}$ ] afin de ne pas avoir de recouvrement entre son absorption et le spectre solaire [14].

Il existe plusieurs types de semi-conducteurs : les oxydes de titane ( $\text{TiO}_2$ ), d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), de tungstène ( $\text{W}_2\text{O}_3$ ), de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) ou d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). A ce jour, le  $\text{TiO}_2$  est l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances. Tout d'abord, il existe un fort couplage entre sa surface et les colorants métallo-organiques ou organiques du fait du caractère de la bande de conduction (BC) de  $\text{TiO}_2$  favorisant les interactions d- $\pi^*$ . Ensuite la masse effective élevée des électrons du  $\text{TiO}_2$  défavorise le piégeage des électrons dans des états intermédiaires, phénomène favorable aux interactions avec le colorant ou le médiateur oxydé, et donc limite les phénomènes de recombinaison [2].

### **c. Le colorant**

Le colorant est l'élément photo-actif qui absorbe la lumière incidente et génère par la suite la paire électron-trou de charges libres. Le colorant idéal doit absorber la plus grande partie du spectre solaire et permettre une injection efficace de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (pour cela, l'état excité de la molécule de colorant absorbante devrait être positionné au-dessus du bord de la bande de conduction du semi-conducteur) tout en présentant une grande stabilité photochimique. En outre, il doit aussi porter des groupes carboxylate ou phosphonate pour pouvoir se greffer de façon efficace à la surface de la couche poreuse du semi-conducteur. Dans l'idéal, un colorant efficace doit présenter une densité électronique dans l'état excité localisée vers le groupement d'ancrage, de sorte à orienter favorablement l'injection électronique vers l'oxyde métallique [2].

Il existe plusieurs types de colorant, nous citons les colorants métallo-organiques comme le ruthénium et l'osmium et les colorants organiques comme : les anthocyanines, coumarine et dérivés [2].

Les colorants les plus utilisés pour l'élaboration des cellules solaires sont des complexes organométalliques à base de ruthénium (Figure I-7) avec des ligands de type bipyridine [1].

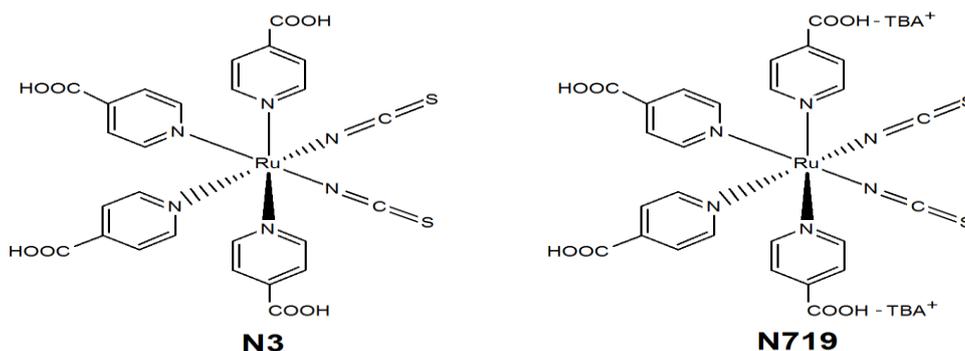


Figure I-7: Structures chimiques des colorants à base de Ruthénium (N3 et N 719)[ 1].

#### d. L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle essentiel 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. Les systèmes aqueux répondent à ces critères mais l'eau provoque généralement la désorption du colorant et peut réagir avec les médiateurs usuels. Par conséquent, des solvants organiques sont généralement utilisés tels que l'éthanol, l'acétonitrile et le carbonate propylène [2].

Le médiateur le plus couramment employé et le plus efficace est le couple iode/iodure ( $I^3/I^-$ ) car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération du colorant. D'autres couples redox ont été testés, tel que ( $Br^3^-/Br^-$ ). Cependant, ces systèmes ne se sont pas révélés aussi efficaces. Afin de pallier aux problèmes de fuites liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide, des électrolytes solides ou quasi-solides à base de polymères ont été développés. La simple gélification de l'électrolyte avec du PEG a permis d'atteindre un rendement de 7,2% [2]. Des liquides ioniques ont aussi été utilisés du fait de leur stabilité, comme le mélange d'iodure de 1-propyl-3-méthyl-imidazolium et de tétracyanoborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, des rendements atteignant 7,8 % ont ainsi été rapportés, ainsi que des transporteurs de trous solides comme le CuI ou encore le spiro-MeOTAD [1]. Ce dernier système a permis d'atteindre 5,1%

de rendement sous illumination AM1.5 à  $126 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Cependant, les performances des cellules contenant ces électrolytes solides ou quasi-solides ne dépassent jamais celles observées avec des électrolytes liquides du fait de la moindre pénétration dans les pores et/ou de la diffusion plus lente du médiateur dans ces systèmes plus visqueux [17].

### **e. La contre-électrode**

La contre-électrode va fermer la DSSC. Son rôle est de récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant et de régénérer la forme réduite de la paire redox de l'électrolyte à partir de la forme oxydée fermant, ainsi, le circuit électrique de la DSSC.

Dans les DSSC, la contre-électrode est construite en déposant différents types de matériaux conducteurs sur un substrat conducteur, par conséquent, les substrats doivent répondre aux quatre exigences suivantes : une conductivité élevée, une bonne transmission de la lumière sur au moins une face, une résistance mécanique adéquate pour soutenir le corps de la cellule afin de former un dispositif stable et étanche et une bonne activité catalytique vis-à-vis du couple redox. Selon ces exigences, trois types de matériaux peuvent être candidats pour les substrats d'électrode dans les DSSC : le verre conducteur, le plastique conducteur et le substrat métallique [18].

### **f. La photo-anode**

La photo-anode (ou photo-électrode) est composée de trois éléments : un substrat transparent, une couche transparente et conductrice sur laquelle est déposée une couche de semi-conducteur sensibilisée par un colorant.

## **I.3. Différents types de contre-électrodes**

### **I.3.1. Contre-électrode en métal et alliage**

#### **a. Contre-électrode en platine (Pt)**

Le platine (Pt) est la contre-électrode la plus utilisée, en raison de sa forte activité catalytique et de son rendement élevé [18]. Les nanoparticules de Pt ont d'excellentes propriétés telles qu'une grande surface spécifique, une haute transmittance, une faible résistance au transfert de charge, une conductivité électrique élevée et une résistance à la corrosion supérieures à tout autre métal noble [19]. Wu et al [16] ont utilisé le Pt dans les CE flexibles pulvérisé sur de l'ITO/PEN. Ils ont obtenu un rendement de 8,1%. Cependant, le Pt est confronté au problème de son coût excessif et de la rareté de ses ressources, c'est pour contourner ces problèmes que les chercheurs se sont penchés vers d'autres matériaux.

### **b. Autres contre-électrodes en métal**

Le ruthénium (Ru) est un métal noble du groupe du platine, moins coûteux que le Pt, qui présente une faible résistivité et une fonction de travail élevée. De plus, il possède une excellente conductivité thermique et des propriétés chimiques stables [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 [16].

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 [20].

### **I.3.2. Contre-électrodes en alliage**

Dans le but de réduire le coût des CEs en métal et d'améliorer les performances des dispositifs de la CSC, de nombreuses CE en alliage ont été étudiées, notamment les CE en alliage de Pt, Ni, Fe et Se [21].

Utilisant un alliage de « 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 [16]. 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.

### **I.3.3. 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 le faible coût, la 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 et la haute réactivité pour la réduction des triiodures [16]. Plusieurs substances carbonées ont été utilisées en tant que CE tels que le noir de carbone [22], la nanoparticule de carbone [23], le charbon actif [24], le nanotube de carbone en graphite, simple, double et à parois multiples [19] et le graphène [25]. Cependant, ils présentent des inconvénients en ce qui concerne la faible activité électrocatalytique. Toutefois, ils peuvent être compensés en augmentant la surface active de la couche catalytique en déposant des films épais et poreux sur le substrat [26].

### **I.3.4. Contre-électrodes à Composé de Métal de Transition (CMT)**

Depuis 2009, certains composés métalliques, notamment les carbures [27], les nitrures, les chalcogénures [28,29], les oxydes [30] ont été appliqués dans les CSC en tant que CE pour remplacer la coûteuse CE en Pt. Ceci est dû au fait que ces composés de métaux de transition ont des structures électroniques similaires à celles du Pt en métal noble [31]. Wang et al [28] ont déposé du CoS sur des films flexibles ITO/PEN. Ils ont utilisé le sulfure comme CE dans des DSSC pour la première fois et ils ont obtenu un rendement de 6,5 %.

Shinde et al [29] ont déposé un film mince de NiS nanostructuré, hautement cristallin et bien défini, sur un substrat PET flexible par un dépôt simple et efficace. Ils ont obtenu un PCE élevé de 9,50% contre 8,97% pour le dispositif avec le Pt comme CE sur le flexible aussi et dans les mêmes conditions.

### **I.3.5. Contre-électrodes hybrides**

Actuellement, les CEs hybrides sont devenues les plus populaires dans les CSC. Pour les CEs 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) [16].

### **I.3.6. Contre-électrode flexible à base de polymère**

Récemment, les polymères conducteurs tels que la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène, le poly (3,4 propylène dioxythiophène) et le poly (3,4 éthylène dioxythiophène) sont devenus une autre alternative prometteuse en raison de leur structure variée (flexibilité), conductivité élevée, bonne stabilité chimique, synthèse rapide, faible coût, non-toxicité et de leur fabrication à grande échelle [16].

#### **a. Polythiophene (PTh)**

Le polythiophène (PTh) peut également être utilisé comme matériau pour la réalisation d'une CE dans les DSSC. Bora et al [33] ont préparé un composite PTh/graphène et l'ont utilisé comme CE pour les DSSC. L'électrode composite a montré une activité électrocatalytique plus élevée par rapport à l'électrode PTh vierge pour la réduction du triiodure, cela peut être attribué à l'incorporation de feuilles GR qui augmente considérablement le processus de transport d'électrons dans le PTh en réduisant la résistance, ce qui offre une grande surface active et un meilleur transport de charge. Les DSSC à électrode composite ont atteint une PCE de 4,8% par contre l'électrode en Pt conventionnelle a atteint une PCE de 5,1% dans les mêmes conditions.

### **b. Poly (3,4 éthylène dioxythiophène) (PEDOT)**

Le PEDOT est un polymère insoluble. Il présente une excellente conductivité ( $300\text{--}500 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [16], qui est beaucoup plus élevée que celle de la polyaniline, du polypyrrole et du polythiophène. Son problème de la solubilité a été résolu en utilisant un polyélectrolyte hydrosoluble, le poly (styrène sulfonique) (acide) (PSS) comme dopant d'équilibrage de charge pendant la polymérisation pour produire des PEDOT/PSS. Cette combinaison a permis d'obtenir, dans un système de polyélectrolytes hydrosolubles ayant de bonnes propriétés filmogènes, une conductivité élevée, une transmissivité de la lumière visible et une excellente stabilité [18].

Pringle et al [34] ont exploré le PEDOT en tant que CE pour les CSC en polymérisation électrochimique sur du (ITO-PEN) flexible. Les résultats ont montré qu'un temps de dépôt de cinq secondes était suffisant pour obtenir un film PEDOT très efficace, les rendements obtenus sont équivalents à ceux obtenus à l'aide d'électrodes en verre FTO platinées (8% en utilisant un électrolyte à base d'acétonitrile), tandis que le dispositif à base de Pt/FTO a donné un PCE de 7,9% dans les mêmes conditions.

### **c. Poly (3,4 propylène dioxythiophène) PProDOT**

Le poly (3,4-propylène dioxythiophène) (PProDOT) présente des propriétés de commutation redox favorables grâce à son caractère riche en électrons et sa stabilité. En outre, le poly (2,2-diméthyl-3,4-propylène dioxythiophène) (PProDOT-Me<sub>2</sub>) et le poly (3,3-diéthyl-3,4-dihydro-2H-thiéno-[3,4-b] [1,4] dioxépine) (PProDOT-Et<sub>2</sub>) ont également été étudiés et ont donné des résultats compétitifs en tant que contre-électrodes dans le DSSC [18]. Parmi celles-ci, l'utilisation du PProDOT-Et<sub>2</sub> a donné un PCE plus élevé par rapport au PEDOT ou au PProDOT, principalement en raison de la grande surface qui augmente les propriétés catalytiques. Yun et al [18] ont étudié les performances du PProDOT en utilisant une gamme de liquides ioniques hydrophobes comme milieu de croissance pour l'électropolymérisation. Ils ont rapporté un PCE de plus de 9%, supérieur à celui des polymères conducteurs étudiés précédemment.

### **d. Polyaniline (PANI)**

La polyaniline 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 redox intéressantes [35]. Différentes variétés de PANI ont été synthétisées et utilisées comme CE pour les CSC [16].

Pour améliorer la propriété photoélectrique de la contre-électrode en polyaniline (PANI) pour les cellules solaires flexibles sensibilisées par un colorant (DSSC), du graphène (GN) a été utilisé pour doper des films PANI recouverts sur un substrat conducteur flexible par la méthode électrochimique en une seule étape [32]. Les résultats ont montré que les molécules PANI peuvent être électrodéposées sur la surface des feuilles GN lorsque le potentiel s'élève à 2,0 V. Cela a formé une structure lamellaire PANI-GN-PANI unique grâce à la forte interaction de l'électron  $\pi$  conjugué entre le GN et le PANI, ce qui se traduit par une conductivité et une performance catalytique supérieures de l'électrode GN/PANI. L'efficacité de conversion maximale d'une cellule solaire sensibilisée par colorant avec cette contre-électrode atteint 4,31 %, ce qui est beaucoup plus élevé que celui de la contre-électrode PANI sans GN qui présente un rendement de 1,75 %.

#### e. Polypyrrole (PPy)

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 [16]. Différentes variétés de CE à base de PPy ont été synthétisées et utilisées dans les CSC [36].

#### I.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Contrairement au photovoltaïque conventionnel, l'absorption de la lumière et le transport des charges sont deux tâches dissociées dans les cellules Grätzel, dont le fonctionnement s'inspire de la photosynthèse (Figure I-8). La lumière est absorbée par un pigment photosensible, appelé dye, déposé à la surface des nanoparticules d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  qui est déposé sur l'anode. Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, généralement, une solution d'ions iodure et triiodure ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ), assurant la conduction jusqu'aux électrodes [37].

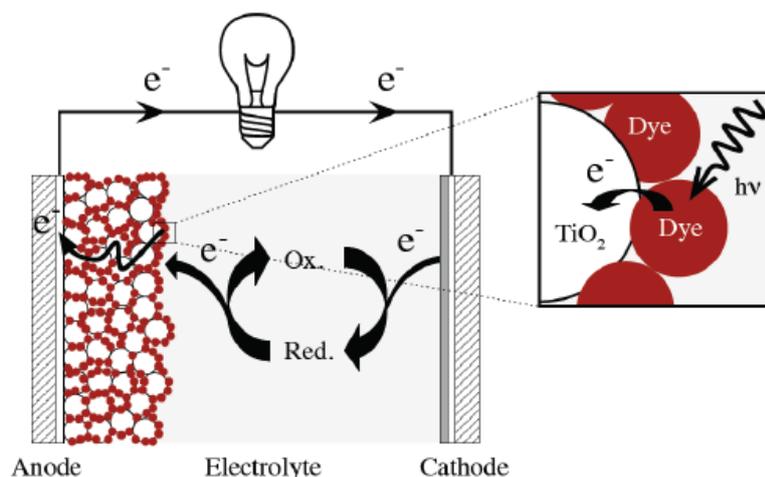


Figure I-8: Schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel [37].

Le colorant « *dye* », adsorbé à la surface du TiO<sub>2</sub>, absorbe les photons d'énergie  $h\nu$  qui le font passer d'un état électronique S à un état excité S\* (Figure I-9) [17]. La relaxation se fait par transfert de l'électron excité à la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons ainsi injectés traversent la fine couche de TiO<sub>2</sub> jusqu'à une électrode, l'anode, et circulent dans un circuit électrique externe. Le colorant a donc perdu un électron et se trouve dans un état S<sup>+</sup> : il peut capter un électron et constitue donc un oxydant. Il réagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure. Ce médiateur oxydé, l'ion triiodure, est finalement réduit à une électrode, la cathode, ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial jusqu'au nouveau photon [37].

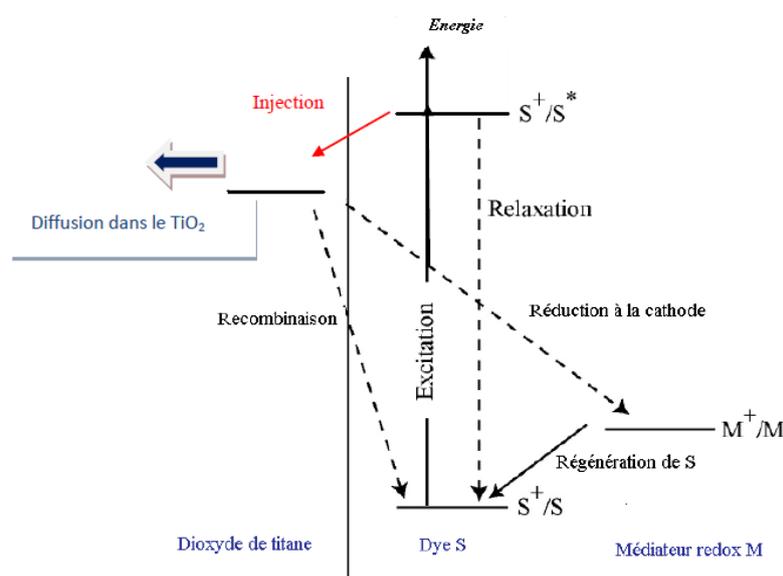
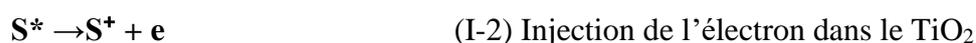


Figure I-9: Transferts électroniques dans une cellule Grätzel [37].

Le temps de recombinaison de l'électron, injecté précédemment dans la bande de conduction du dioxyde de titane, est plus faible que le temps de réaction entre S<sup>+</sup> et le réducteur de la solution (de l'ordre de la nanoseconde). Ce différentiel de vitesse empêche toute recombinaison une fois l'électron injecté dans le semi-conducteur et assure une bonne séparation des charges [17, 37].

L'ensemble du cycle redox est résumé par les équations chimiques suivantes :



### I.5. Applications possibles des cellules Grätzel

Depuis leur découverte il y a une vingtaine d'années, les cellules Grätzel ont subi de nombreuses améliorations en termes de stabilité et de performance, fruits des travaux de plusieurs laboratoires de recherche. Les rendements à l'échelle du module ont atteint des valeurs de l'ordre de 13 %.

Les cellules à colorants sont en cours de commercialisation. Grâce à leurs nombreux avantages leur apparitions pourraient être très diverses et plus variées que les cellules classiques.

Quelques applications des panneaux solaires à colorants, aux stades de recherche mais aussi de commercialisation sont données ci-dessous [17, 37, 38] :

#### ➤ Le bâtiment et la production d'électricité

Les panneaux solaires photovoltaïques de type Grätzel posés sur les toits d'habitations (Figure I-10) ou de locaux d'entreprises (Figure I-11) sont utilisés afin de produire de l'électricité.



Figure I-10: Panneaux solaires intégrés à l'habitat [37].



Figure I-11: Panneaux solaires intégrés à l'habitat [37].

### ➤ L'automobile

Certains projets concernant l'automobile sont également en cours de développement. Par ailleurs, le premier véhicule tirant exclusivement son énergie de cellules Grätzel a récemment participé à une compétition dédiée aux véhicules solaires (Figure I-12), avec des résultats honorables. Les possibilités d'application à plus grande échelle sont donc bien réelles, bien que dans un avenir relativement lointain [17].



Figure I-12: Voiture solaire à l'étude par Fiat et Solarprint[17].

### ➤ Domaine de l'électronique

Les sociétés G24i et Logitech ont collaboré pour créer et commercialiser un clavier sans fil autoalimenté par des DSSC (Figure 1-13) et la première housse pour tablette numérique (iPad et iPad2) à clavier photovoltaïque intégré (Fig1-14). Ces produits représentent la première application à grande échelle de la technologie des DSSC dans le domaine de l'électronique grand public.



Figure I-13: Clavier solaire sans fil K760 [39].



Figure I-14: Housse de protection pour tablette numérique avec clavier solaire intégré Folio[39].

### ➤ Les applications mobiles

Les cellules Grätzel sont de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles (Figure I-15), (Figure I-16). D'une part, leur faible poids et leur flexibilité mécanique permettent un transport aisé, d'autre part, leur rendement correct en lumière diffuse permet une utilisation en intérieur ou en cas de faible ensoleillement.



Figure I-15: Chargeur d'appareil mobile fonctionnant à l'aide de cellules Grätzel, incorporées dans des lunettes[37].



Figure I-16: Cellules Grätzel intégrées sur un sac à dos[37].

## I.6. Polymères

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) liées par des liaisons covalentes [40].

## I.7. Polymérisation

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) [40].

## I.8. Polymères conducteurs

Le terme polymère conducteur est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués. La grande majorité des polymères conjugués est constituée d'une alternance de simple (type  $\sigma$ ) et de double (type  $\pi$ ) liaisons carbonées, qui assurent des fonctions différentes [41] :

- la configuration  $\sigma$  permet de maintenir la cohérence de la structure.
- la liaison  $\pi$  permet une délocalisation des électrons sur la macromolécule qui ont la facilité de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, et qui sont en fait responsables des propriétés fascinantes des polymères organiques conjugués.

Même si dans cette configuration, les états électroniques attendus sont étendus, le matériau reste semi-conducteur et leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-7}$  S/cm. Par une opération de dopage, nous pouvons augmenter leurs valeurs de conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur [39]. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux conventionnels ( $10^5$  S/cm pour les meilleurs polymères conducteurs) [41].

### I.8.1. Historique des polymères conducteurs :

Le premier polymère conducteur découvert en 1956 est le polynitrure de soufre (SN)<sub>x</sub>. Ce polymère présente à température ambiante une conductivité proche de celle des métaux (de l'ordre de 1000 S/cm) [42]. Cette propriété remarquable a suscité l'intérêt d'étudier d'autres polymères qui peuvent présenter des propriétés électriques analogues.

En 1967, un étudiant de Shirakawa à l'institut de Technologie de Tokyo a tenté de synthétiser le polyacétylène. Un film argenté a été produit à la suite d'une erreur, expliquée par l'utilisation en excès d'un catalyseur. L'analyse de ce film a révélé le même niveau de conductivité que les semi-conducteurs conventionnels [43].

En 1972 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont découvert qu'en traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode ou de brome ou avec le fluorure d'arsenic, il était possible d'augmenter sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre la conductivité des métaux comme le cuivre et l'argent [10,44]. Ce travail a été récompensé par un prix Nobel en 2000.

Après le polyacétylène, plusieurs polymères présentant des structures conjuguées ont été étudiés. A commencer par les poly hétérocycles conjugués (polypyrrole, polyaniline, etc.) à partir des années 1980. Les polyhétérocycles ont été trouvés moins conducteurs mais beaucoup plus stables à l'air que le polyacétylène. C'est ainsi que le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le polythiophène (PT), le poly (para-phénylène) (PPP) et le polyfluorène (Figure I-17) ont été développés. Un des polymères les plus étudiés depuis ces 30 dernières années est le poly (3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT) dont la conductivité peut atteindre 300 S/cm [10, 40].

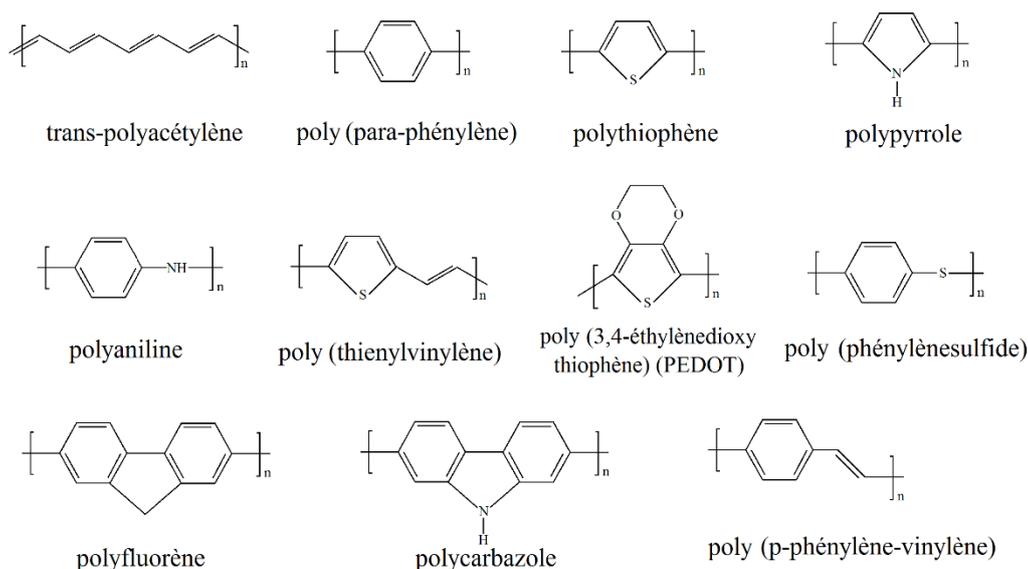


Figure I-17: Structure des polymère conjugués les plus utilisés[46].

Nous allons développer dans cette partie théorique les deux polymères que nous avons utilisés pour la réalisation de contre-électrode par électrochimie sur un semi-conducteur flexible : le poly (3,4-propylène dioxythiophène) (PProDOT) et le poly (3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT) qui sont des dérivés de polythiophène.

### I.8.2. Structure des polymères conducteurs

La régiorégularité des chaînes a une influence directe sur la délocalisation des électrons et donc sur la conjugaison le long de la macromolécule. Celle-ci est maximale lorsque tous les motifs monomères sont en conformation planaire [46].

Les polymères peuvent présenter trois enchaînements variables (Figure I-18) :

- Enchaînement tête-à-queue (TQ) ;
- Enchaînement queue-à-queue (QQ) ;
- Enchaînement tête-à-tête (TT);

L'enchaînement de type tête à queue est, le plus souvent, énergétiquement favorisé au cours de la réaction de polymérisation ; il correspond à la formation d'un polymère dit régulier [47]. C'est pour cela que l'importance des irrégularités d'enchaînements ne sera pas négligée dans le présent mémoire.

En effet, le polymère obtenu peut alors être statistique (non régiorégulier) ou régiorégulier avec un taux de régiorégularité qui dépend de la méthode de synthèse. 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) [45], ce qui est, bien évidemment, très difficile à atteindre.

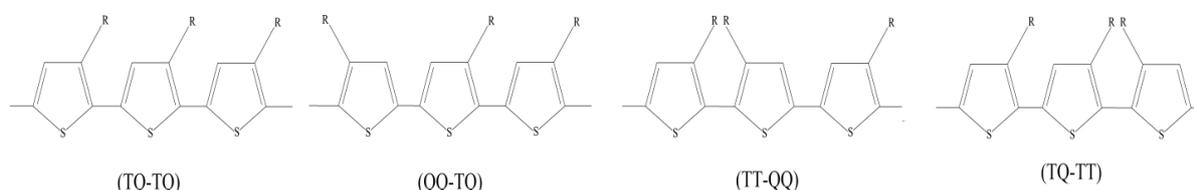


Figure I-18: Arrangements possibles au sein d'une triade.

### I.8.3. Mode de croissance des polymères lors du dépôt

La croissance initiale du film correspond à un mécanisme 2D instantané résultant de la croissance d'oligomères solubles et du dépôt ultérieur d'oligomères sur l'électrode à une certaine longueur de chaîne critique pour former un film compact. Ce film est ensuite suivi d'une nucléation et d'une croissance 3D progressive qui résulte probablement de la formation d'un polymère plus ramifié, ce qui donne la morphologie du grain [48].

Ce mode de croissance est nommé Stranski-Krastanov (SK) (Figure I-19). La transition d'un mode de croissance 2D vers 3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées [48].

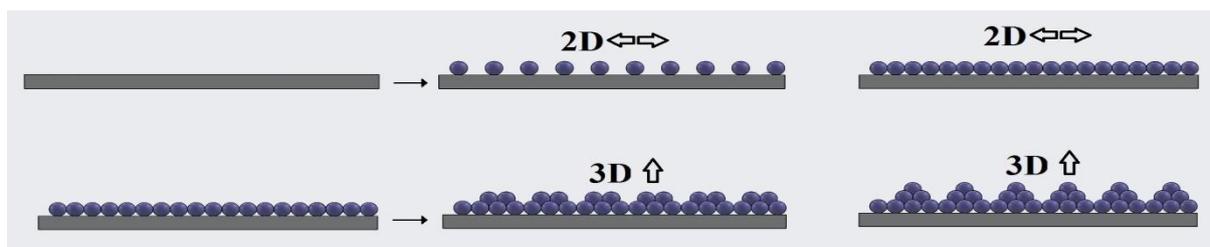


Figure I-19: Croissance Stranski-Krastanov (SK)

### I.8.4. Structure électronique des polymères

Les niveaux des orbitales moléculaires d'une macromolécule dépendent de sa longueur (effective) de conjugaison, c'est à dire du nombre de répétition  $n$  du monomère (unité de répétition de base). La figure I-20 montre l'évolution des niveaux d'énergies HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals : niveaux de plus haute énergie occupés) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals : niveaux de plus basse énergie inoccupés) d'un système en fonction de  $n$ . [41]

Ainsi lorsque  $n$  devient grand (limite de la chaîne infinie), il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergies. D'une suite discrète de niveaux, on passe à une situation où les niveaux sont regroupés en deux bandes, au sein desquelles ils constituent un quasi continuum :

- la bande de valence (BV) regroupe les états HOMO.
- la bande de conduction (BC) regroupe les états LUMO.

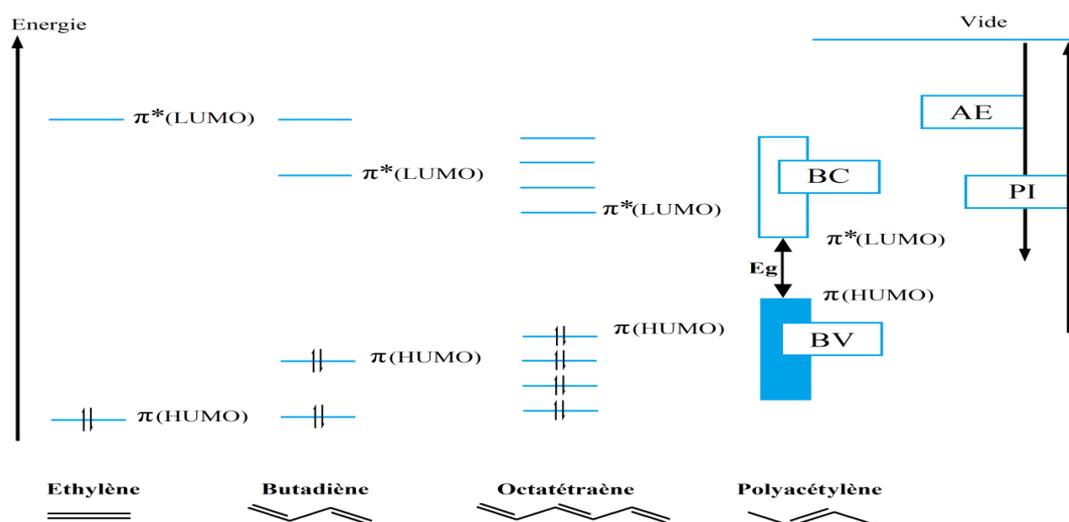


Figure I-20: Diagramme des orbitales moléculaires (niveaux  $\pi$ ) [41].

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite « gap », elle est caractérisée par sa largeur  $E_g$ . Il n'y a pas de niveau permis dans cette bande. Elle peut aussi être décrite comme la différence entre le Potentiel d'ionisation (PI : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'Affinité Electronique (AE : énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le plus bas état LUMO) [41].

Rappelons que dans les matériaux en général, une distinction qualitative est faite entre les isolants et les semi-conducteurs (Figure I-21).

- Les semi-conducteurs : la largeur de gap est comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. A température nulle, la BV est complètement remplie et la BC est vide. Les porteurs de charge peuvent être activés par diverses stimulations, notamment thermiques et optiques.
- Les isolants : la largeur de gap est supérieure à 4 eV. Compte tenu de la largeur de gap, l'excitation par voie thermique des porteurs dans la BC est très difficile.

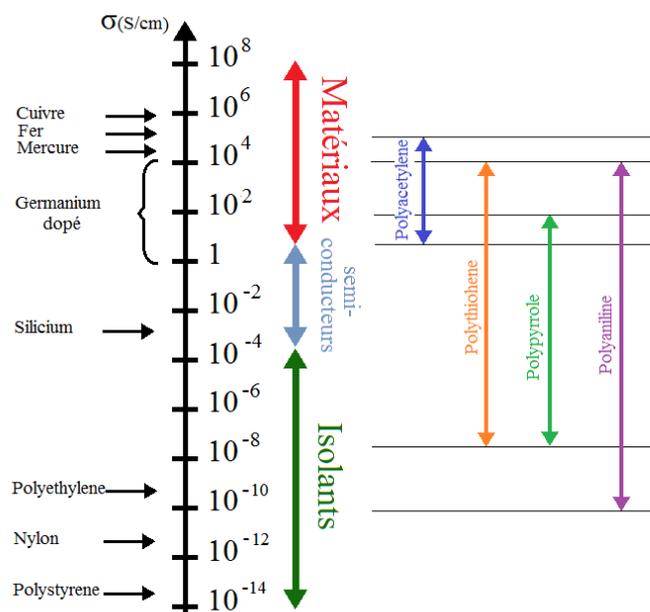


Figure I-21: Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [49].

### I.8.5. Dopage des polymères

Le dopage a pour effet d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la conductivité du semi-conducteur à température ambiante en incorporant de manière contrôlée des impuretés de type donneur ou accepteur d'électrons. Le dopage d'un polymère correspond à l'oxydation (dopage p) ou à la réduction (dopage n) de la matrice qui va devenir conductrice [41]. Ceci revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un électron (ou un trou) délocalisé. Le dopage p correspond à une conduction par mobilité des trous lorsque les impuretés sont des halogènes ( $I_2$ ,  $Br_2$ ) ou des sels de métaux de transition ( $FeCl_3$ ) tandis que le dopage n correspond à une mobilité des électrons dans le polymère lorsque les dopants sont de type métaux alcalins, les alcalino-terreux ou des composés organo-alcalins. En effet, les impuretés dopantes sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs inorganiques. En fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une augmentation considérable de la conductivité et donc

le passage d'un matériau isolant vers un matériau conducteur voire dans certains cas d'un isolant à un métal [46] (Figure I.21).

Le dopage n est beaucoup moins fréquent que le dopage p car il est systématiquement neutralisé en présence d'espèces oxydantes qui retirent les électrons en excès du polymère.

Ainsi, le dopage n est instable à l'air à cause de la présence de l'oxygène. Ces réductions ou oxydations sont parfaitement réversibles et sont mises en œuvre par voie chimique ou électrochimique. Pour la mise en œuvre électrochimique, que nous utiliserons, le transfert d'électrons a lieu entre le polymère et l'électrode de travail [51].

### **I.8.6. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs :**

Pendant les dernières décennies plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer le mécanisme de conduction dans les polymères conjugués. Cependant, le manque de régularité à long terme dans la plupart des systèmes conjugués ne permet pas d'expliquer complètement le mécanisme de conduction. Cela est dû au fait que différents systèmes polymères contiennent différents types de défauts structuraux et électroniques.

La description de ces modèles requiert quelques définitions, notamment sur le taux de transition entre états localisés. En effet, à l'état fondamental, les états peuvent être considérés comme localisés et le transport électronique se fait par saut « *hopping* ». Ils dépendent à la fois du processus élastique, d'effet tunnel et des interactions inélastiques entre phonons et porteurs de charge. Kilvelson a été le premier à proposer un modèle [46] dans lequel le transport de charge se fait par saut (*hopping*) entre un état de soliton neutre et un état de soliton chargé. Ce modèle a été modifié pour les matériaux non dégénérés qui ont une conductivité par saut inter-polaronique. D'autres modèles sont largement utilisés pour expliquer les données de la conductivité des polymères conjugués qui sont « *Fluctuation Induced Tunnelling* » (FIT) et « *Mott's Variable range Hopping* » (VRH) (VRH ou sauts à portée variable) où le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés [46].

### **I.9. Généralités sur le polythiophène et ses dérivés**

Le polythiophène (PTh) 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-22), son énergie de résonance est de 32 Kcal/mol. 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 [15]. 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. Les études portant sur ces composés en tant que polymères conducteurs ont commencé au début des années 80 [46].



Figure I-22: Le thiophène.

Les PTh ont acquis rapidement une position prédominante parmi les polymères conducteurs grâce à la combinaison de différentes propriétés spécifiques: stabilité, conductivité élevée, porosité et possibilité d'être synthétisés par voie électrochimique.

### I.9.1. Synthèse du polythiophène :

Il existe différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour le polythiophène, étudiées et optimisées depuis une vingtaine d'années.

#### a. Polymérisations chimiques :

Les premières publications de synthèses chimiques du polythiophène datent du début des années 80. Le principe de la synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (diodé ou dibromé) en présence de magnésium et catalysé par un métal de transition [50].

La réaction se passe sous atmosphère inerte dans un solvant anhydre, les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S.cm<sup>-1</sup> lorsqu'ils sont dopés.

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) [50] (Figure I-23). Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80%

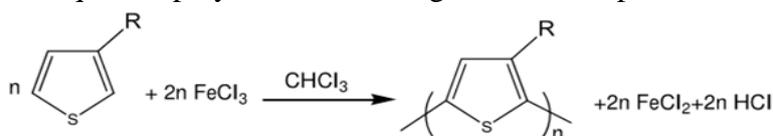


Figure I-23: Réaction de polymérisation chimique par l'oxydation directe du monomère par le chlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) [51].

La réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant tel que le tétrachlorométhane, le chloroforme ou le dichlorométhane.

D'autres méthodes chimiques de polymérisation telles que l'oxydation par le  $\text{CuClO}_4$ , en milieux organiques ou encore par le  $\text{AsF}_5$  en phase gazeuse sont utilisées.

### b. Polymérisations électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques de synthèse des polythiophènes sont très utilisées. Elles permettent une grande précision de contrôle de la réaction et donc des propriétés des polymères obtenus. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques [50].

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel.

L'oxydation électrochimique de monomères à la surface de l'électrode de travail produit un radical cation (étape d'amorçage) (Figure I-24), qui peut être apparié avec un second radical cation pour former un dimère dication, ou avec un autre monomère pour produire un dimère cationique radicalaire et ainsi de suite se forment alors sur la surface de l'électrode les chaînes sous forme d'un film.

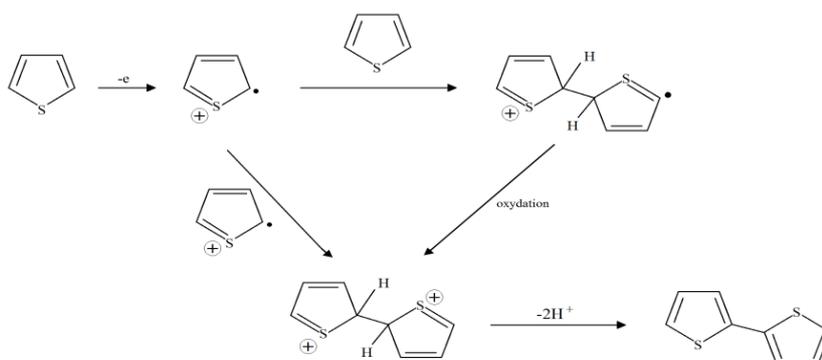


Figure I-24: Premières étapes d'une électropolymérisation du thiophène.

Cependant, plus le film est épais et 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. En effet, le potentiel requis pour l'oxydation du monomère dépend de la densité électronique dans le système  $\pi$  du cycle du thiophène. Les

groupes donneurs d'électrons abaissent le potentiel d'oxydation, les groupes accepteurs l'augmentant [46].

### I.9.2. Exemples de dérivés du polythiophène :

Au cours de la seconde moitié des années 1980, les scientifiques des laboratoires de recherche de Bayer AG en Allemagne ont mis au point deux nouveaux dérivés du polythiophène, le PEDOT : poly (3,4-éthylène dioxythiophène) et le PProDOT : poly (3,4- propylène dioxythiophène).

#### a. Poly (3,4-éthylène dioxythiophène) PEDOT:

Le PEDOT (Figure I-25), commercialisé par Bayer, est caractérisé par sa couleur transparente bleu foncé à l'état neutre qui devient bleu ciel à l'état dopé, chose que nous avons constatée lors des manipulations. Les propriétés du PEDOT, et surtout sa stabilité et sa transparence, font l'objet d'applications potentielles dans le domaine de l'électrochromisme et des cellules solaires [10]. Les mécanismes de polymérisation et du dopage du PEDOT sont présentés dans les Figures I-26 et I-27.

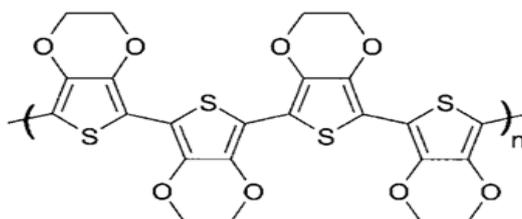


Figure I-26: Structure du PEDOT [10].

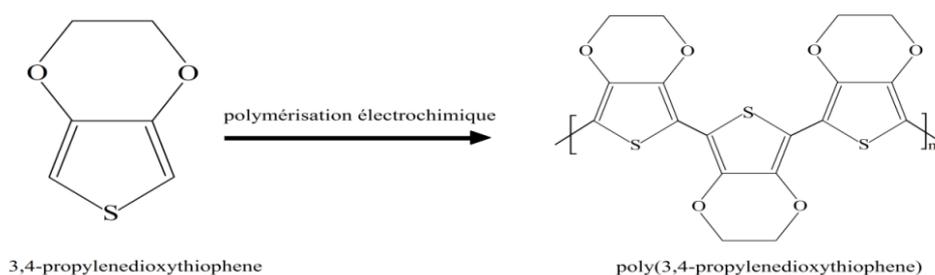


Figure I-25 : Electro polymérisation du PEDOT.

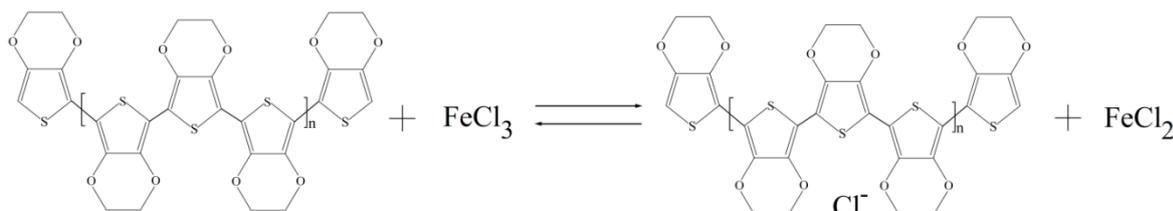


Figure I-27: Dopage du PEDOT.

### b. Poly (3,4- propylène dioxythiophene) PProDOT

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 (Organic Field-Effet Transistors), 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 [15]. Les mécanismes de polymérisation et du dopage du PProDOT sont présentés dans les Figures I-28 et I-29.

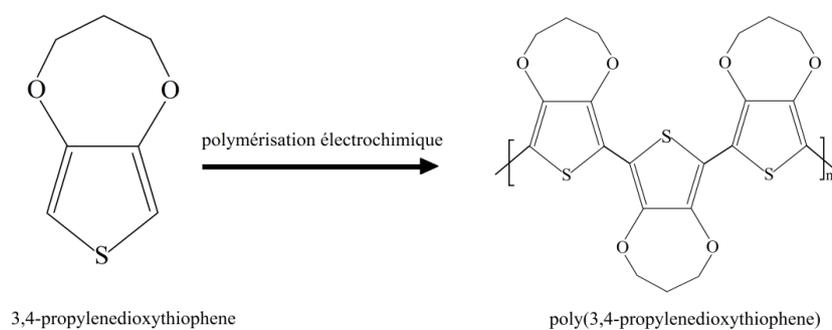


Figure I-28: Electro-polymerisation du 3,4-propylènedioxythiophène[37].

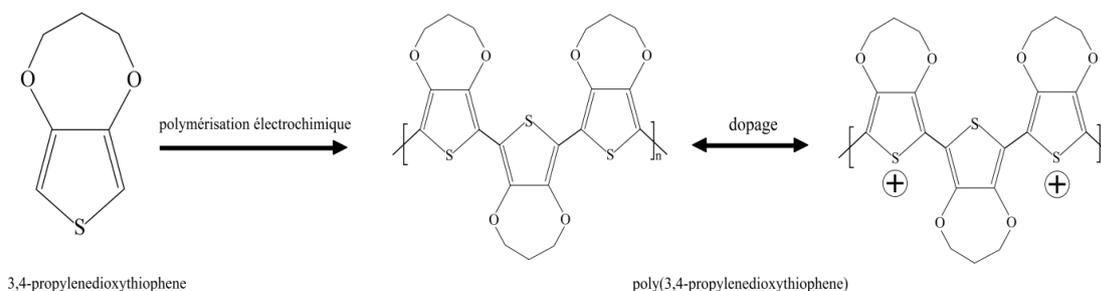


Figure I-29: Electro-polymerisation et dopage du 3,4-propylènedioxythiophène [37].

### I.10. Domaine d'applications des polymères conducteurs

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes. Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semi-conducteurs classiques et peuvent, à ce titre, être utilisés dans différents dispositifs électroniques. Nous pouvons citer par exemple : les diodes électroluminescentes (Organic

---

Light-Emitting Diodes), les transistors à effet de champs (Organic Field-Effet Transistors), les cellules photovoltaïques (Organic Solar Cells), les lasers polymères [49].

Les propriétés des polymères conjugués dopés sont mises à profit pour de multiples applications, étant donnée leur capacité à transporter les charges et à changer d'état d'oxydation. Les principales applications potentielles sont [14, 49, 52]:

- Batteries et piles : dans le cas des batteries rechargeables, l'utilisation de lithium (Li) comme électrode dans l'électrolyte.
- En électrocatalyse : les films de polymères électro-générés sont également utilisés pour améliorer la sélectivité des capteurs ampérométriques et réduire les interférences résultantes de la présence, dans le milieu d'analyse, de substances électroactives au potentiel de travail des capteurs.
- En électronique : on trouve les polymères dans les circuits de commande pour l'affichage (écrans plats et flexibles), étiquettes intelligentes, papier électronique, etc.
- Cellules photovoltaïques : les polymères semi-conducteurs trouvent leur place comme remplaçants de l'électrode d'ITO et comme matériaux actifs pour les cellules solaires.
- Inhibiteur de corrosion : on trouve les polymères semi-conducteurs dans les peintures [39].
- Blindage électromagnétique : Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, ayant une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et un constant diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques.
- Condensateurs : les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans les condensateurs métal-oxyde. Le polymère remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable.
- Dans les capteurs : Les polymères semi-conducteurs sont utilisés comme capteurs chimiques ou biologiques. Ils peuvent détecter des molécules biologiques, des ions chimiques comme les ions de potassium ou d'argent, des molécules de méthanol ou d'autres liquides ou vapeurs. Ils sont aussi utilisés dans la détection de pH.

## I.11. Techniques de dépôt et de greffage :

### I.11.1. Procédés physiques

#### a) La méthode sol-gel

Ce procédé utilise deux techniques de dépôt (Figure I-30 (a)) [34]:

- La centrifugation (*spin-coating*) : consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation. Le liquide en excès s'étale sur le substrat sous l'action de la force centrifuge.
- L'immersion (*dip-coating*) : consiste à tremper puis retirer avec une vitesse constante le substrat dans une solution.

Bien que cette technique présente plusieurs avantages tel que l'homogénéité et la grande pureté des couches minces obtenues, les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs. Ils nécessitent l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux, et donc il ne peut pas être retenu pour des applications industrielles à grande échelle [21].

#### b) Dépôt par évaporation sous vide

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat (Figure I-30 (b)). C'est la méthode qui est la plus adaptée au dépôt de petites molécules. Cette technique permet de bien contrôler l'épaisseur du film, toutefois, elle nécessite une mise au point difficile pour obtenir de bonnes performances. L'autre inconvénient du dépôt par évaporation sous vide est la limitation de la taille des surfaces couvertes [53].

#### c) Dépôt par étalement (*spreading method*)

Cette méthode consiste à déposer une goutte de la solution organique sur l'échantillon solide inorganique et le mettre au four afin d'évaporer toutes traces de solvant (Figure I-30(c)) [54].

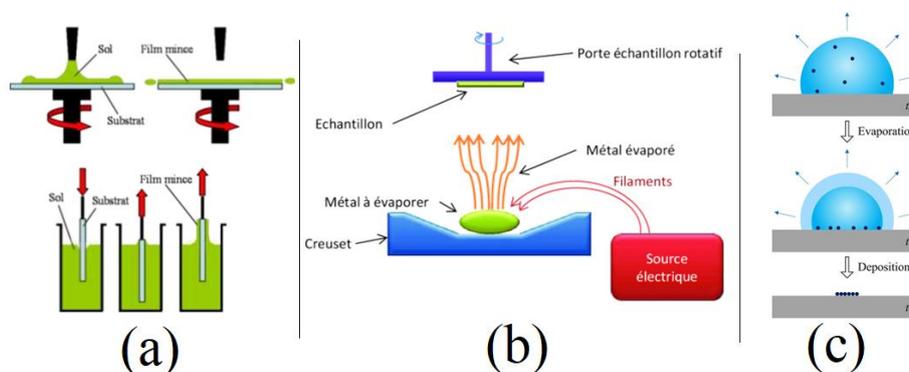


Figure I-30: : Illustration sur les techniques de dépôt physiques (a) sol-gel/ (b) évaporation sous vide / (c)étalement[21,53,54]

### **I.11.2.Procédés chimiques**

#### **a) Dépôt par la Technique de Langmuir- Blodgett (LB)**

Elle est basée sur le principe qu'une goutte d'huile, molécule amphiphile (c'est à dire, possédant une extrémité hydrophile (fonction acide) et une extrémité hydrophobe (chaîne carbonée)) déposée sur une surface statique d'eau, s'étale jusqu'à former un film monomoléculaire. Ce film, moyennant quelques précautions, pourra être récupéré sur une surface propre et présente des propriétés tout à fait remarquables telle que la mobilité. Toutefois, cette technique s'avère très contraignante car elle n'est applicable que pour des molécules amphiphiles et nécessite donc de modifier la structure des matériaux classiquement utilisés.

#### **b) Dépôt/greffage par réaction chimique**

La réaction chimique doit s'effectuer sous des conditions bien précises, elles sont déterminées par les propriétés de la matière organique. Si la réaction s'effectue directement sur la surface inorganique on parlera de dépôt mais si la surface inorganique est préalablement traitée afin d'obtenir une surface capable de réagir avec la partie organique et de créer des liaisons covalentes, alors on parlera de greffage.

### **I.11.3.Procédés électrochimiques**

Le dépôt/greffage par méthode électrochimique (électrodéposition) est un procédé électrochimique qui consiste à déposer une fine couche de la matière organique sur le solide inorganique. Cette méthode est conçue surtout pour les polymères semi-conducteurs ou conducteurs. Si l'électrodéposition est directe sur la surface inorganique, on parlera de dépôt, par contre si la surface inorganique est traitée, alors on parlera de greffage.

C'est une méthode peu coûteuse qui permet la production de couches de bonne qualité. Elle est rapide, simple et propre. Elle permet également de contrôler le taux de croissance et, par conséquent, l'épaisseur du film de polymère et une excellente adhérence.

La qualité des films de polymère déposés électrochimiquement dépend de plusieurs paramètres. En effet, la nature du solvant, l'électrolyte support, la température du milieu, la nature des électrodes et la densité de courant ou encore le potentiel imposé pour l'électropolymérisation. De plus, l'électrodéposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et elle est bien établie dans l'industrie électronique [55].

Le dépôt par voie électrochimique offre une alternative avantageuse du point de vue économique et surtout de la possibilité d'utiliser des substrats de grande surface, ce qui a motivé notre choix de dépôt de polymère par voie électrochimique pour la conception de la CE.

**CHAPITRE II**

**METHODOLIGIE EXPERIMETALE**

## II. Méthodologie expérimentale

### II.1. Introduction

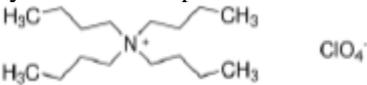
Nous décrirons dans ce chapitre la nature et les concentrations des produits chimiques ainsi que les procédés expérimentaux utilisés pour la réalisation des contre-électrodes à base de polymères conducteurs. Nous évoquerons la synthèse et l'analyse des polymères que nous avons choisis (le PEDOT et PProDOT) nous procurant ainsi des contre-électrodes flexibles.

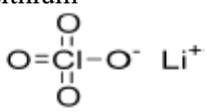
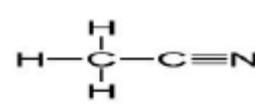
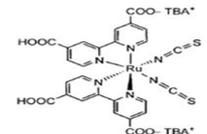
Dans ce chapitre, nous présenterons également les méthodes de synthèses et d'analyses utilisées qui sont : la voltammétrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA) ainsi que les techniques de caractérisation utilisées, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par dispersion de rayon X (EDX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le profilomètre et l'angle de contact. Ces méthodes vont nous permettre de caractériser les contre-électrodes élaborées à base des polymères conducteurs (PEDOT, PProDOT) et de déterminer leurs performances des contre-électrodes réalisées.

### II.2. Produits utilisés

Le tableau II-1 regroupe les produits chimiques utilisés lors de nos manipulations.

Tableau II-1: Liste des produits chimiques utilisés.

Structure chimique des produits utilisés	Pureté	Fabricant
3,4-propylène dioxythiophene 	≥97%	Sigma Aldrich
3,4-éthylène dioxythiophene 	≥97%	Sigma Aldrich
Tetrabutyl ammonium perchlorate 	≥99%	Sigma Aldrich
Iode (I <sub>2</sub> )	≥99,8%	Sigma-Aldrich
Iodure de lithium (LiI)	99%	Sigma-Aldrich

Perchlorate de Lithium 	≥95%	Sigma Aldrich Sigma Aldrich
Acétonirile 	≥99,5%	Sigma Aldrich
Colorant N719 	95%	Sigma-Aldrich

### II.3. Elaboration de la contre-électrode

#### II.3.1. Préparation du substrat flexible

Pour l'élaboration de la contre-électrode, des échantillons flexibles (PET) recouverts d'une fine couche d'oxyde d'indium-étain « ITO » de (2,5cm x 2,5 cm) sont découpés à l'aide d'un ciseau.

Une mesure de la résistivité doit être effectuée après avoir enlevé la fine couche protectrice de nos échantillons. Nous avons travaillé avec des résistivités comprises entre 150 et 170 Ohms.

#### II.3.2. Electropolymérisation du 3,4-propylène dioxythiophene et 3,4-ethylène-dioxythiophene

##### II.3.2.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système formé de trois électrodes : électrode de travail (ET), contre-électrode (électrode auxiliaire) (CE) et électrode de référence (ER). L'ET et la CE doivent être déposées en parallèle afin d'obtenir de bons résultats. Le tout est plongé dans un bécher en verre qui contient l'électrolyte d'étude (Figure II-1).

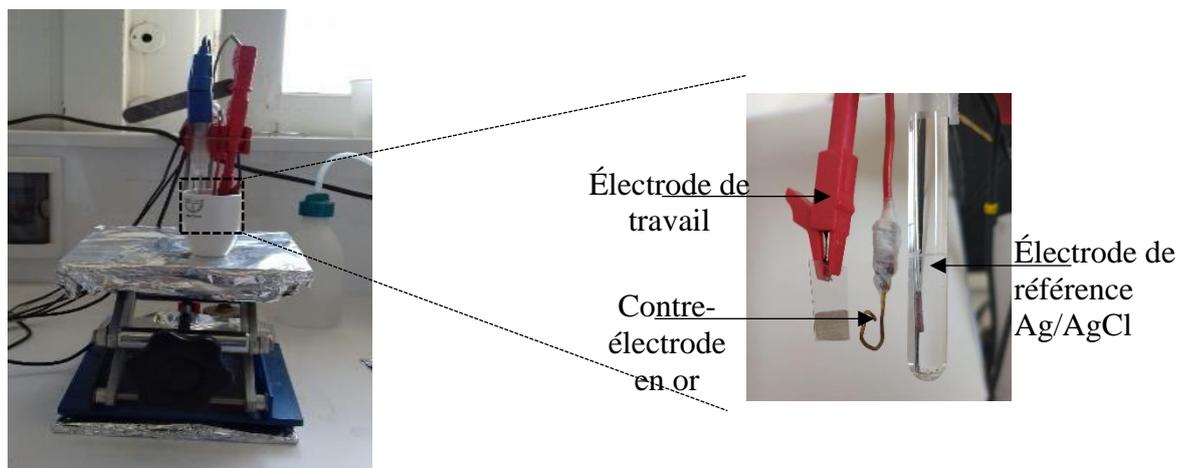


Figure II-1: Schéma du dispositif électrochimique utilisé lors de la polymérisation.

#### a. Electrode de travail

L'électrode de travail utilisée est définie par l'échantillon étudié. Dans notre travail, il s'agit d'oxyde d'indium-étain « ITO » sur du flexible PET.

#### b. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode d'argent Ag/AgCl dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,222 V. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte.

#### c. Electrode auxiliaire (Contre-électrode CE)

La contre-électrode est un fil en or. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.

### II.3.2.2. Potentiostat

Le potentiostat utilisé est un modèle de marque AUTOLAB (Figure II.2) doté du logiciel d'exploitation NOVA, nous permettant de réaliser les différentes expériences pour caractériser les systèmes étudiés par chronoampérométrie (CA) et par voltammétrie cyclique (CV) dans un large domaine de vitesses de balayage.



Figure II-2: : Potentiostat AUTOLAB.

## II.4. Mode opératoire

L'électropolymérisation du 3,4-ethylene dioxythiophene et du 3,4 propylene dioxythiophene sur le substrat flexible ITO-PET est réalisée par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie à l'aide d'un potentiostat contrôlé par ordinateur. Après l'électropolymérisation, les CE ont été rincées avec l'acétonitrile et séchées avec l'azote.

### II.4.1. Préparation des solutions

Durant les expériences, nous avons fait varier la concentration des monomères 3,4-propylene dioxythiophene et 3,4-ethylene dioxythiophene de 0,01M à 0,05M.

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

Comme solvant nous avons utilisé l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) qui est l'un des solvants polaires aprotiques les plus utilisés. Il est miscible avec l'eau et permet une conductivité élevée due à une constante diélectrique élevée, mais il présente l'inconvénient d'être toxique et très inflammable.

### II.4.2. Techniques de caractérisation et de synthèse électrochimique

#### II.4.2.1. Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est une méthode utilisée pour la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule électrochimique [54]. Son principe est basé sur l'application d'un potentiel variant entre deux valeurs  $E_{\text{inf}}$  et  $E_{\text{sup}}$  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. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltamogramme (Figure II-3) [15]. La voltampérométrie cyclique (CV) nous renseigne sur le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence.

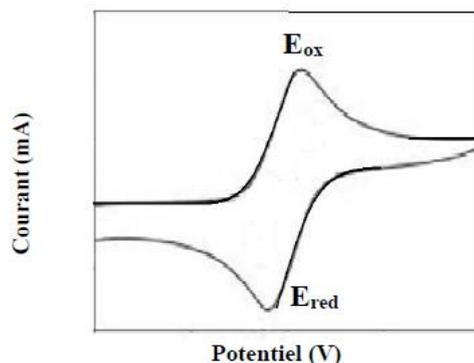


Figure II-3 : Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution.

#### II.4.2.2. Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé [15]. 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 (Figure II-4). Cette charge est exprimée en coulomb et est liée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse [52]

L'électropolymérisation électrochimique offre plusieurs avantages [51] :

- L'absence de catalyseur (méthode propre).
- Le greffage direct du polymère sur un substrat.
- Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.
- L'obtention de films de stabilité remarquable.

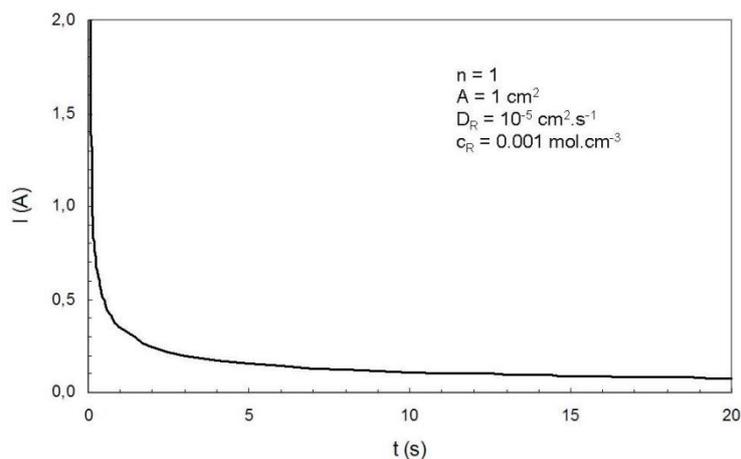


Figure II-4: Chronoampérométrie – Variation du courant en fonction du temps.

### II.4.3. Conditions opératoires

#### II.4.3.1. Electrodeposition par voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique (CV) du PEDOT et du PProDot à 0,01 M et à 0,05 M a été obtenue en utilisant une solution d'acétonitrile (0,1% d'eau) contenant 0,1 M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) pour le ProDOT et 0,1M de perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) pour l'EDOT. Les mesures sont réalisées en effectuant des balayages de potentiels partant de -2 V à 3,5V pour l'EDOT et de -1V à 4V pour le ProDOT. Toutes apparitions et/ou disparitions de réactions électrochimiques (oxydation et/ou réduction) ont été notées. Nous avons également étudié l'influence de la vitesse de balayage du PProDOT (de 50 mV/s à 350 mV/s) et du PEDOT (de 10 mV/s à 600 mV/s) sur la morphologie du polymère.

Pour pouvoir faire la différence entre les pics d'oxydations et de réductions du monomère et du polymère greffé sur l'ITO flexible, une voltampérométrie cyclique (CV) de l'électrode recouverte de polymère est réalisé dans une solution qui ne contient que le milieu électrolytique (sel et acétonitrile), sans le monomère avec les mêmes concentrations, dans les mêmes conditions et avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

#### II.4.3.2. Electrodeposition par Chronoampérométrie (CA)

Afin de contrôler l'épaisseur des films polymériques, nous avons opté pour la chronoampérométrie (CA) en fixant un potentiel (le potentiel d'oxydation) qui est déterminé à partir des cyclo-voltammogrammes obtenus au préalable.

Utilisant les même solutions préparées précédemment pour le (CV), nous avons effectué les dépôts par Chronoampérométrie (CA) en imposant un potentiel de 3V pour les deux

polymères correspondant à leur potentiel d'oxydation (début de polymérisation) et en faisant varier le temps de dépôt de 1s à 30 s afin de modifier les épaisseurs des couches polymériques déposées à la surface de l'ITO. Nous avons également étudié l'influence de la concentration sur la morphologie du polymère. La chronoampérométrie permet la préparation de films qui adhèrent bien sur la surface étudiée avec une épaisseur contrôlée et une stabilité remarquable.

#### **II.4.4. Etude de l'activité électrocatalytique de la contre-électrode avec l'électrolyte**

L'activité électrocatalytique du PProDOT et du PEDOT a été étudiée en utilisant la voltammétrie cyclique (CV). Pour cela, nous avons préparé une solution d'acétonitrile composée d'iodure de lithium 0,05M, de diiode 0,01M et de perchlorate de lithium 0,5M; cette solution est similaire à l'électrolyte présent dans une cellule DSSC.

Nous avons étudié l'activité électrocatalytique des CEs précédemment élaborées par CA pour des temps de dépôts de 5 s (fine épaisseur) ainsi que les électrodes élaborées par CV (couche épaisse) dans l'électrolyte préparé précédemment en variant la vitesse de balayage pour le PProDOT (de 10-30-50-75-100-150 mV.s<sup>-1</sup>) et pour le PEDOT (de 10-30-50-75-100 mV.s<sup>-1</sup>) afin de déterminer la contre-électrode qui présente la meilleure activité électrocatalytique ainsi que la vitesse optimale.

### **II.5. Méthodes de caractérisations morphologiques**

#### **II.5.1. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière [46]. 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 [56]. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles. Ceci, en produisant des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [46].

Les images MEB de notre travail ont été obtenues avec le microscope électronique JEOL équipé de l'analyseur EDX (spectroscopie d'analyse élémentaire) qui permet d'identifier les éléments présents en surface. Ce MEB de dernière génération (Figure II-5) 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 0,8 nm en électrons secondaires à une tension d'accélération de 15kV (échantillon réf Au/C).



Figure II-5: Appareil MEB.

### II.5.2. Analyse par dispersion d'énergie de rayon X (EDX)

L'analyse EDX est une technique associée aux observations par MEB afin d'analyser l'échantillon sur des endroits bien déterminés de la surface. Elle permet de déterminer la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Son principe est de bombarder un échantillon avec des électrons et 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.5.3. Angle de contact

La mesure de l'angle de contact (Figure II-6) rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat [15]. La mesure de l'angle de contact permet la détermination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide / solide. Il est ainsi possible de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de l'échantillon.

Une surface est considérée comme mouillable lorsque l'angle de contact que forme une goutte avec celle-ci est inférieur à  $90^\circ$  et comme non mouillable dans le cas contraire. Concrètement, en suivant la règle de Zisman, les surfaces mouillables sont des surfaces de haute énergie ( $\sim 500$

à  $5000 \text{ mN.m}^{-1}$ ) tels que les oxydes ou les métaux. A l'inverse, les surfaces non mouillables sont des surfaces de basse énergie ( $\sim 10$  à  $50 \text{ mN.m}^{-1}$ ), il s'agit par exemple des polymères [46].

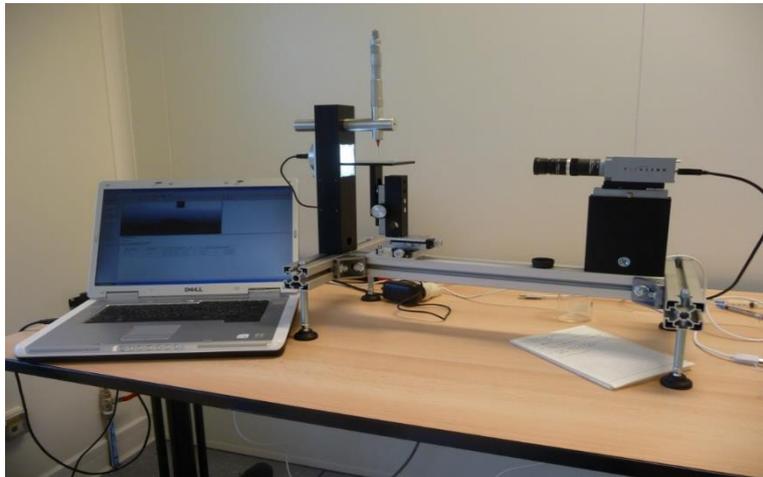


Figure II-6 : Dispositif pour la mesure de l'angle de contact.

#### II.5.4. Mesure d'épaisseur par profilomètre mécanique

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre de type tencor D600 (Figure II-7). Ce dernier permet de mesurer en 2D et 3D les hauteurs et la rugosité, ainsi que l'arc et les contraintes en 2D. La technologie innovante de capteur optique à levier offre des mesures de haute résolution, une grande portée verticale et une capacité de mesure de force faible. Les avantages de la technique de mesure sont : il s'agit d'une mesure directe, indépendante des propriétés du matériau, force ajustable et la possibilité de mesurer avec précision une grande variété de structures et de matériaux. Cela permet de quantifier le processus pour déterminer la quantité de matériau ajoutée ou enlevée, ainsi que toute modification de structure en mesurant la rugosité et la contrainte.

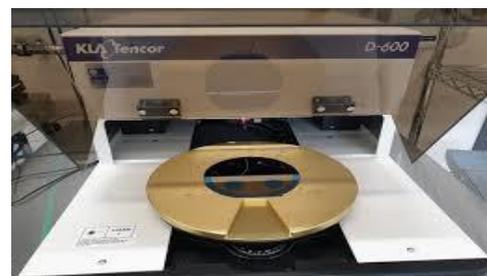


Figure II-7: Profilomètre tencor D600.

#### II.5.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons

---

chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison qui peuvent être symétriques ou asymétriques, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan [57].

Pour l'analyse, le faisceau infrarouge provenant de la source via un interféromètre (qui va moduler les longueurs d'onde du faisceau en interférogramme) est soit transmis à travers (en coupe, ou en couche mince sur un substrat transparent à l'infrarouge), soit réfléchi sur l'échantillon (par réflexion spéculaire ou par réflexion totale atténuée - ATR) jusqu'à un détecteur. Ce dernier donne le signal sous forme d'interférogramme qui est converti en spectre infrarouge par transformée de Fourier. L'intensité de l'absorption est proportionnelle à la concentration du groupement chimique concerné, ce qui fait que la technique peut être quantitative (à partir de courbes d'étalonnage).

L'analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier des contre-électrodes a été réalisée avec un spectromètre (ALPHA) FTIR de la marque BRUKER piloté 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. La résolution et le nombre de balayages sont, respectivement, de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 32.

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### III. Résultats et discussions

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats des différentes méthodes d'électrodeposition des polymères PProDOT et PEDOT déposés sur l'ITO-PET flexible et d'étudier l'influence de leur concentration, du temps de dépôt et de la vitesse de balayage.

Dans un premier temps, nous avons effectué une caractérisation de l'ITO-PET, puis nous avons étudié le comportement électrochimique du PProDOT et du PEDOT par voltammétrie cyclique (CV) avec et sans variation de la vitesse de balayage. Ensuite, nous avons effectué une électrodéposition par chronoampérométrie sur l'ITO-PET en tenant compte du temps de dépôt des deux polymères et de leur concentration, suivie de différentes caractérisations, notamment, par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en utilisant l'accessoire réflexion totale atténuée (FT-IR-ATR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse chimique élémentaire (EDX), les mesures de l'angle de contact et la mesure de l'épaisseur par profilomètre. Ensuite, nous avons mené une étude de l'activité électrocatalytique des contre-électrodes réalisées à base des polymères (PProDOT et du PEDOT) dans un électrolyte similaire à celui présent dans une cellule solaire à colorant. Enfin, une étude comparative entre ces deux polymères a été effectuée.

#### III.1. Caractérisation de l'ITO-PET par voltammétrie cyclique

La figure III-1, représente l'enregistrement du voltamogramme cyclique relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) sur une électrode ITO-PET flexible obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre  $-2,5\text{V}$  et  $1\text{V}$ , sous une vitesse de balayage de  $50\text{mV/s}$ .

Nous enregistrons un pic d'oxydation maximal à  $\text{Ox1} = -0,43\text{V}$  relatif au contact de l'ITO-PET avec le sel. Au retour, nous remarquons un pic de réduction  $\text{Red1} = -1,72\text{V}$ . Nous n'observons aucun changement de couleur, ce qui prouve que ces deux pics correspondent aux réactions d'oxydoréduction induites par le contact du solvant/sel avec l'ITO-PET. Ces pics ne seront, donc, pas pris en considération dans les réactions de nos polymères.

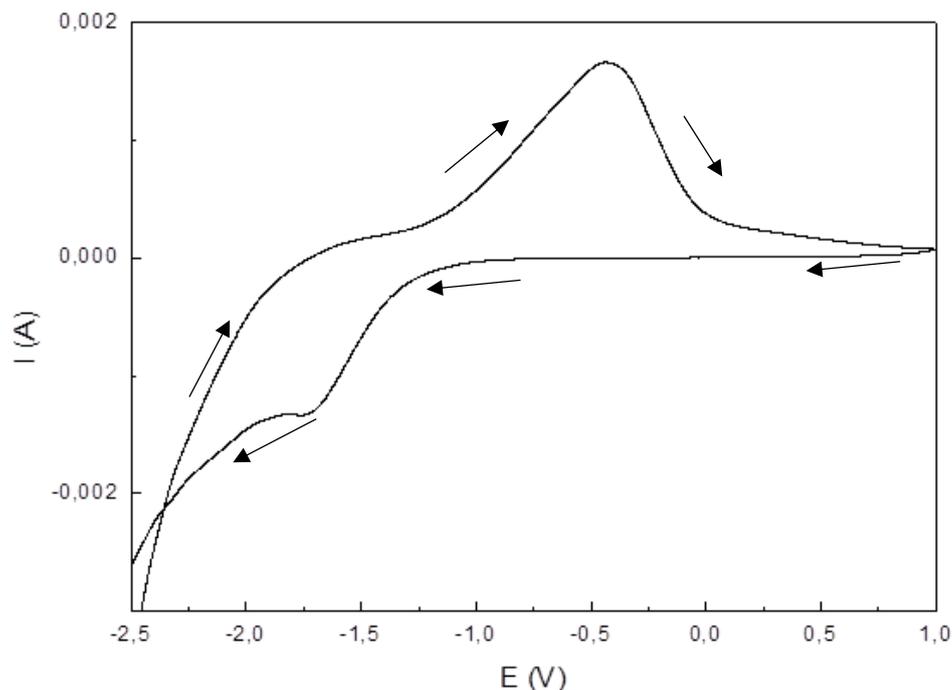


Figure III-1: Voltamogramme cyclique relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0,01M) sur une électrode ITO-PET.

## III.2. Contre-électrode à base de poly (3,4 propylène dioxythiophène) PProDOT

### III.2.1. Synthèse du PProDOT par voltamétrie cyclique à partir du monomère

La figure III-2, représente l'enregistrement du voltamogramme cyclique relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) [60,61] contenant 0,01M de ProDOT sur une électrode ITO-PET flexible obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -1V et 4 V, sous une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Nous enregistrons un pic d'oxydation maximal à 2,3V relatif à la formation du radical-cation du ProDOT. Cette espèce va déclencher l'électropolymérisation du ProDOT. Nous constatons aussi l'apparition d'une couleur violette. Au retour, nous remarquons deux pics de réduction Red1= -0,23V et Red2= 0,89V qui correspondent à la réduction du polymère, et/ou l'oligomère formé sur la surface de ITO-PET, ce qui indique que l'électrodéposition du PProDOT est une réaction réversible.

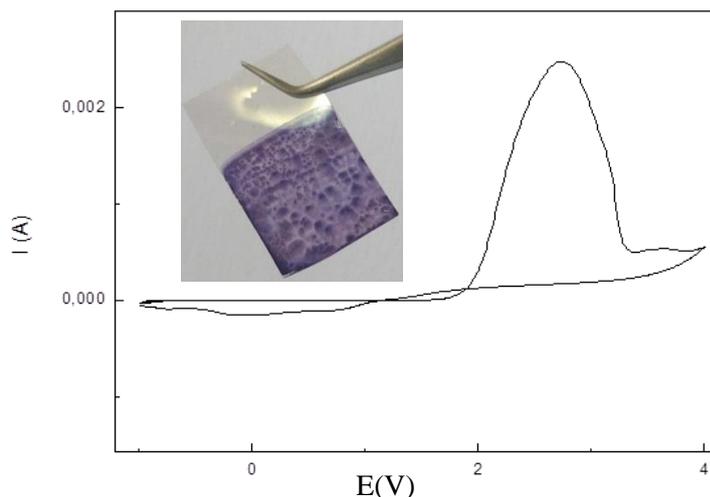


Figure III-2: Voltamogramme cyclique du ProDOT (0,01M) sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s

### III.2.2. Croissance par voltamétrie cyclique du polymère PProDOT

Bien que le dépôt du PProDoT soit visible même à l'œil nu durant le premier balayage, il serait judicieux d'effectuer plusieurs balayages afin d'étudier le comportement de la polymérisation électrochimique lors des balayages.

La figure III-3 représente la courbe d'électropolymérisation par cyclovoltamétrie du ProDOT à 0,01M, dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1M de TBAP, sur la surface ITO-PET flexible, enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -1 à 4V sous une vitesse de balayage de 50 mv/s.

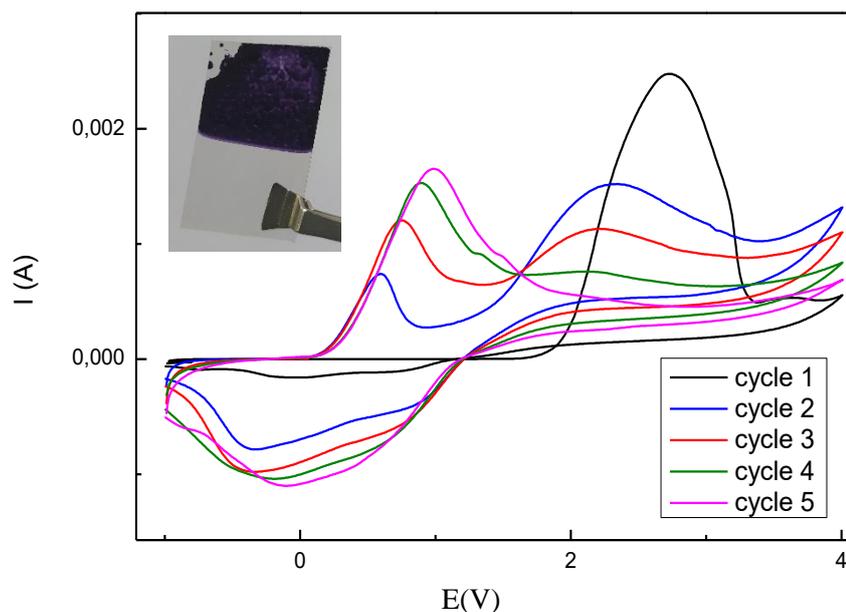


Figure III-3: Voltamogrammes cycliques du PProDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s

Nous observons sur le premier cycle, l'apparition d'un large pic d'oxydation à  $Ox1=2,35V$  qui correspond à l'oxydation du monomère en radical cation. Lors du deuxième cycle de balayage, deux pics d'oxydation apparaissent, le premier autour de  $Ox1= 2,27V$  qui correspond à l'oxydation du monomère. La valeur est légèrement décalée comparée à celle du premier cycle, ceci est dû au changement d'état de la surface. L'autre pic d'oxydation enregistré à  $Ox2=0,59 V$  correspond à l'oxydation de l'oligomère, voire du polymère formé sur la surface ITO-PET.

A partir du quatrième balayage, le pic d'oxydation du monomère diminue jusqu'à une valeur de  $2,11 V$  et son intensité baisse également impliquant la consommation des monomères présents en solution. En revanche, l'intensité du pic d'oxydation du polymère augmente et s'élargit avec le nombre de balayages, ceci est dû à la croissance de la chaîne polymérique.

La valeur du potentiel d'oxydation du polymère est décalée avec le nombre de cycles appliqués jusqu'à une valeur de  $0,98V$  pour le cinquième cycle (cette valeur correspond à la valeur trouvée lors de la caractérisation du polymère dans ce qui va suivre). Nous constatons aussi l'apparition d'une couleur bleue qui s'intensifie avec l'augmentation du nombre de balayages.

Concernant la réduction, on observe l'apparition de deux pics de réductions  $Red1= -0,23V$   $Red2= 0,89V$  sur le premier cycle qui correspondent à la réduction du monomère, polymère, et/ou l'oligomère déposé sur l'électrode. A partir du deuxième cycle, on note  $Red1= -0,32V$   $Red2= 0,85V$  qui correspondent à la réduction du monomère et polymère. Ces valeurs sont décalées avec l'augmentation du nombre de balayages jusqu'à une valeur de  $-0,06V$  (cinquième cycle). Ceci est dû au changement de l'état de surface, après chaque cycle, l'interface et la surface changent. A partir du quatrième cycle, on remarque l'apparition d'un seul pic de réduction, car le pic de réduction du monomère et celui du polymère sont confondus.

Par conséquent, l'intensité du pic d'oxydation du polymère et son épaisseur croissent avec le nombre de cycles de balayages effectués étant donné que la surface change après chaque cycle. Ceci signifie clairement que les valeurs de l'oxydation et de la réduction du polymère dépendent de son épaisseur. De plus, ce comportement indique l'évolution de la polymérisation sur l'électrode.

### III.2.3. Caractérisation électrochimique du polymère

Après plusieurs balayages récurrents, l'électrode ITO-PET, recouverte d'une couche de polymère, est retirée de la solution et l'ensemble électrode-polymère est rincé avec de l'acétonitrile 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 TBAP 0.1M et l'acétonitrile), sans le monomère. La réponse à l'application d'une plage de potentiel comprise entre -1V et 4V est représentée dans le voltamogramme de la Figure III-4.

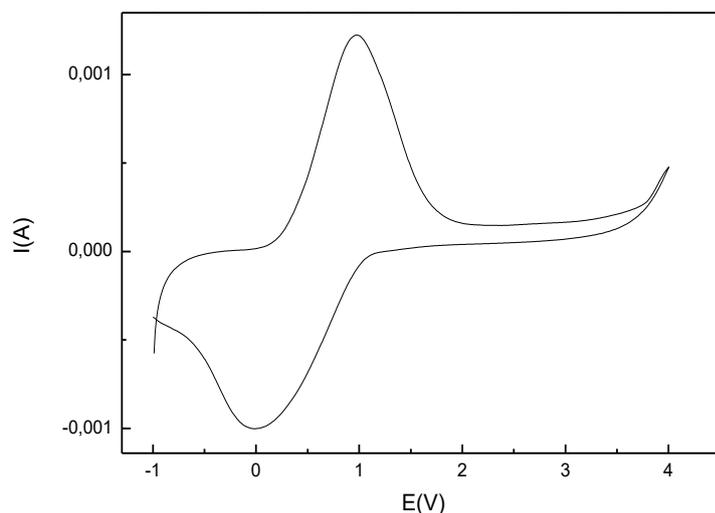


Figure III-4: Caractérisation électrochimique du PProDOT dans une solution (TBAP 0,1M et acétonitrile), vitesse de balayage 50 mV/s

Nous constatons sur la figure III-4 que la matrice polymérique a un comportement électrochimique. En effet, nous enregistrons un pic d'oxydation autour de 0,98V qui correspond à l'oxydation du polymère et un pic de réduction Red1= -0,05V qui correspondent à la réduction de la couche polymérique, ce qui confirme l'interprétation de la figure III-2.

Les voltamogrammes révèlent essentiellement l'absence du pic d'oxydation du ProDOT. Ceci est relatif à l'électropolymérisation de tous les sites réactifs (monomères) qui ont réagi et aucune trace de monomère n'a été détectée à l'interface des nanostructures.

#### III.2.4. Synthèse du PProDOT par chronoampérométrie

A la lumière des résultats précédents, nous avons décidé de choisir une nouvelle méthode électrochimique pour procéder à la réalisation d'une nouvelle contre-électrode à base du PProDOT. Cette technique permet de contrôler le taux de croissance et, par conséquent, l'épaisseur du film de polymère et son taux de dopage.

Cette dernière a été réalisée dans une solution contenant le monomère, le sel TBAP 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 PProDOT s'oxyde à un potentiel de 2,81V, nous avons donc fixé le potentiel à 3 V pendant 5 secondes (Figure III-5).

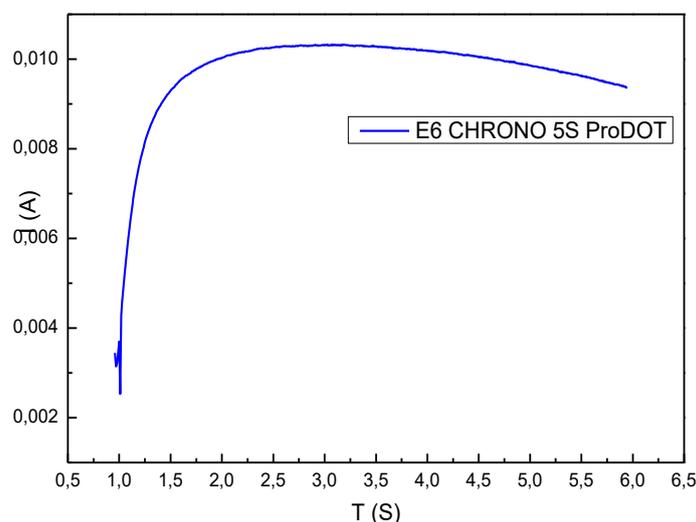


Figure III-5: Chronoampérogramme de l'oxydation du ProDOT (0,01 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes.

A partir de la figure III-5, on remarque que le courant croît rapidement avec le potentiel appliqué. En effet, au début de la polymérisation, la valeur du courant anodique est de 0,0025A, puis il croît exponentiellement jusqu'à atteindre une valeur constante de 0,0103 A. Cela s'explique par le fait que 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 ITO-PET.

### III.2.5. Influence des paramètres de dépôt du PProDOT :

#### a. Effet du temps de dépôt du PProdot

Nous avons réalisé plusieurs électrodes pour des temps de dépôts différents (1 s, 3 s, 5 s, 10 s, 20 s, 30s). Au cours de ces dépôts, nous observons clairement la modification de la surface de l'ITO-PET par le PProDOT en fonction du temps de l'électrodéposition. L'électrode se colorie en bleu ciel et devient de plus en plus foncée à mesure que le temps de dépôt augmente (FigureIII-6). Ce dernier influe considérablement sur l'épaisseur du film polymérique déposé sur notre substrat, nous procurant ainsi des contre-électrodes de différentes épaisseurs.

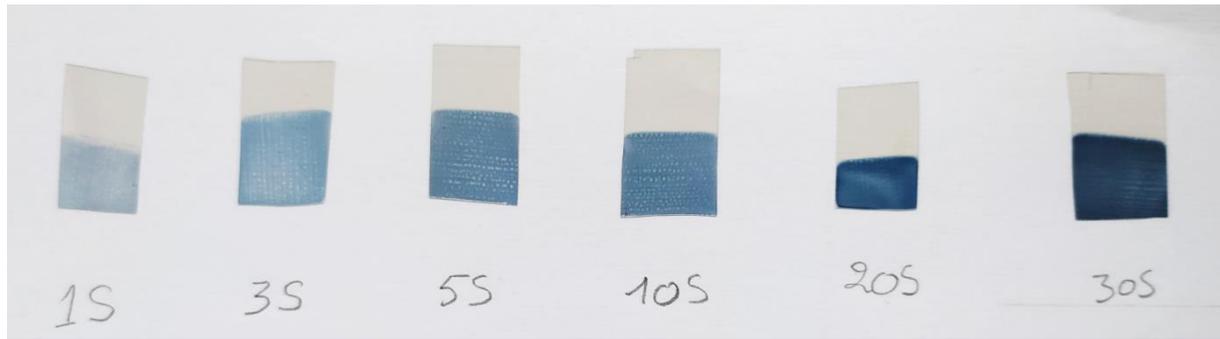


Figure III-6: Electrode de travail a plusieurs temps de dépôts

Nous avons également mesuré l'épaisseur des contre-électrodes élaborées par profilomètre (TENCOR D600) pour les différents temps de dépôt. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau III-1 :

Tableau III-1 : Valeurs des épaisseurs (ITO-PET/PProDOT) en fonction du temps de dépôt.

Temps (s)	1s	3s	5s	10s	20s	30s
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	0,114	0,186	0,192	0,285	0,420	0,724

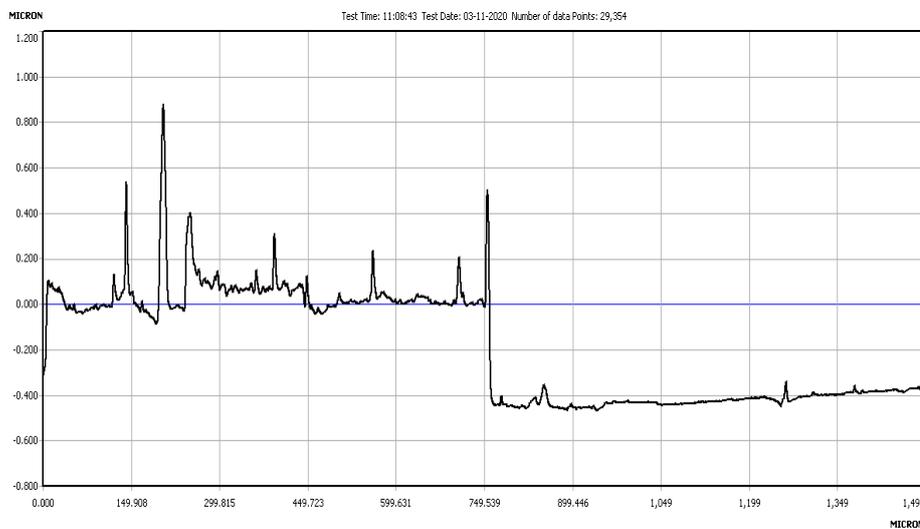


Figure III-7: profilométrie du PProDOT sur plastique ITO-PEN montrant la rugosité du film

Nous observons une évolution de la valeur de l'épaisseur de la couche polymère avec le temps (Figure III-6 et Figure III-7). Toutefois, nous tenons à noter que ces valeurs ne sont pas très précises, ceci et du aux traces de polymère avant la couche mesurée.

### b. Effet de la concentration du polymère

Afin d'étudier l'effet de la concentration sur la morphologie et l'épaisseur du polymère, nous avons étudié deux concentrations du monomère ProDOT : 0,01M et 0,05M.

A partir de la figure III-8, on remarque que la courbe évolue d'une manière aléatoire, ce qui traduit la formation d'un film hétérogène, suite à la présence d'une grande charge de monomères. Ces derniers, cherchent à s'associer en formant des chaînes discontinues. Nous constatons que la concentration 0,01M donne une meilleure homogénéité de couche polymérique (une bonne régiorégularité observée sur les images MEB ) (Figures III-13,14 et 15), ce qui explique notre choix de concentration.

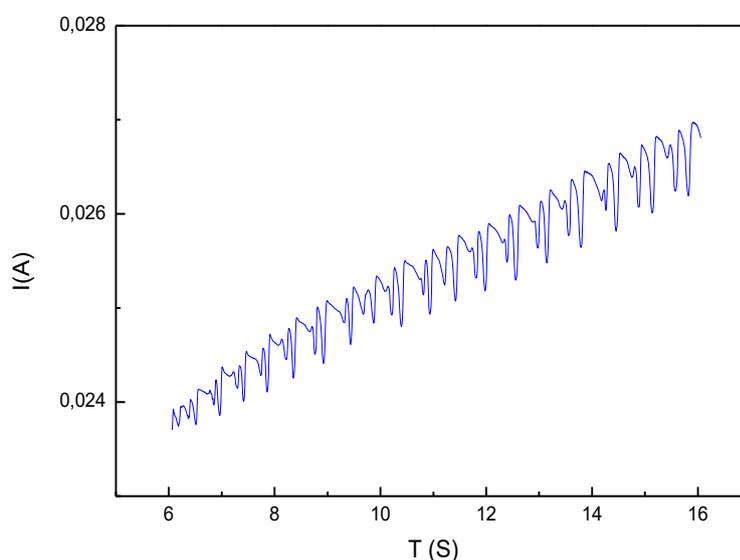


Figure III-8: Chronoampéromètre de l'oxydation du ProDOT (0,05 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes.

Nous concluons alors que la concentration est un paramètre très important qui a une grande influence sur la couche polymérique formée par la diffusion du monomère vers la surface de l'électrode ITO-PET-PProDOT. En effet, une faible concentration favorise une morphologie régulière à l'interface du semi-conducteur ITO, ceci permet un bon transfert de charge à la CE, ce qui a motivé notre choix de 0,01 M. Cette constatation sera éventuellement confirmée dans l'analyse MEB qui va suivre.

### c. Effet de la vitesse de balayage

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur la morphologie et l'évolution de la polymérisation, nous avons effectué trois dépôts, par voltamétrie cyclique, de PProDOT sous

différentes vitesses de balayage. Les figures III-2, III-9 et III-10 montrent les cycles CV réalisés sous 50 mV/s, 150 mV/s et 350 mV/s, respectivement.

Nous observons que l'évolution de la croissance du polymère est différente, la valeur du pic d'oxydation du polymère change. On observe une évolution du pic de manière régulière pour les vitesses de 50 et 150 mV/s, le pic d'oxydation du polymère est de plus en plus large et intense, ce qui n'est pas le cas pour la vitesse de 350 mV/s où le pic a gardé la même forme et la même intensité malgré l'augmentation du nombre de cycles. De plus, le pic correspondant à l'oxydation du monomère disparaît après le 1<sup>er</sup> cycle. Nous supposons qu'il y a eu consommation de tous les monomères due à la grande vitesse de balayage (350 mV/s).

Dans la figure III-10, nous constatons que la couche déposée est d'autant plus claire lorsque la vitesse de balayage est grande. En effet, pour la vitesse 50 mV/s, la couche s'épaissit tellement qu'elle devient fragile au bout de cinq cycles (Figure III-11 (a)). Une grande vitesse de balayage engendre un transfert d'électrons plus rapide et une couche de PProDOT très mince et moins régulière, contrairement au dépôt de 50 mV/s qui résulte en une couche moyennement fine et plus homogène.

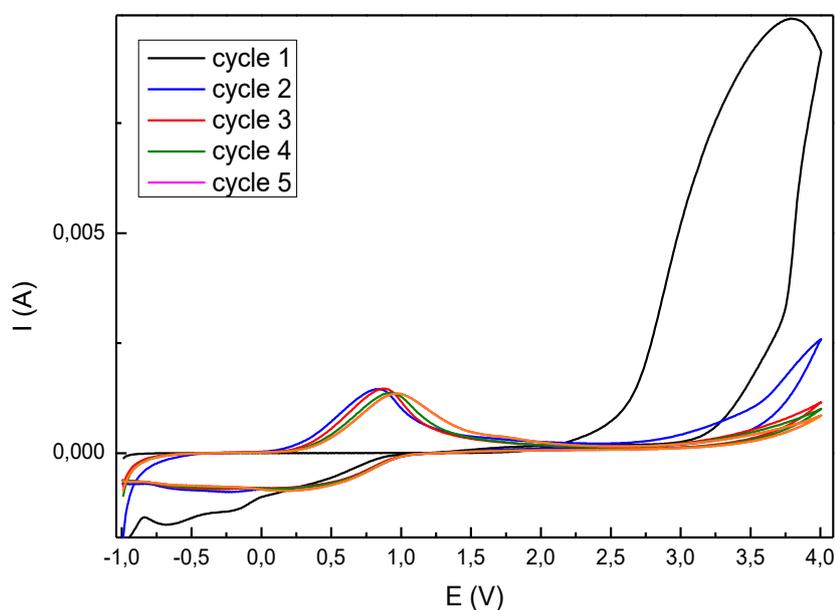


Figure III-9: Voltamogrammes cycliques du PProDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 150 mV/s.

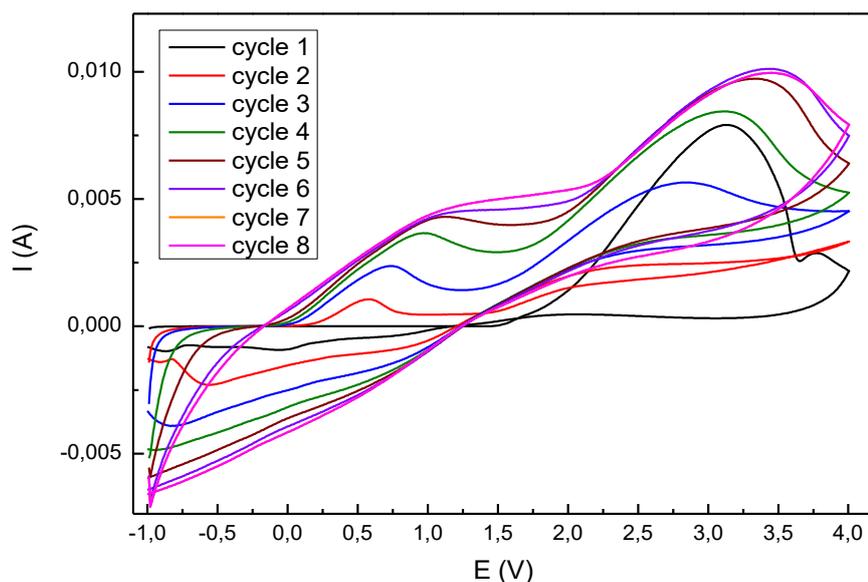


Figure III-10: Voltammogrammes cycliques du PProDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 350 mV/s.

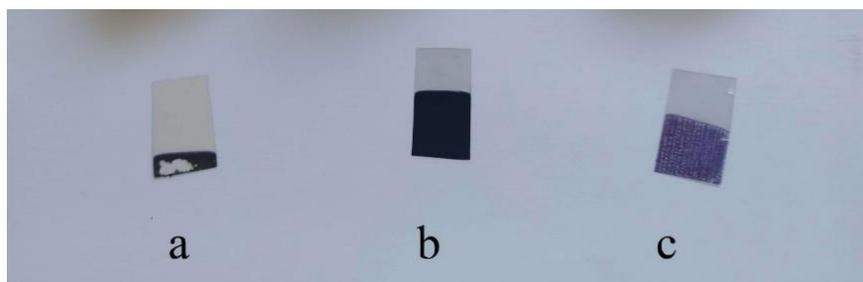


Figure III-11: Electrode de travail à plusieurs vitesses de balayage (a) : 50 mV/s ; (b) : 150 mV/s ; (c) : 350 mV/s.

### III.2.6. Caractérisation morphologique du PProDOT par microscopie électronique à balayage

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

Nous avons visualisé la morphologie du PProDOT élaboré par chronoampérométrie pour un temps de dépôt de 5s, Les images MEB correspondant sont représentées dans la figure III-12.

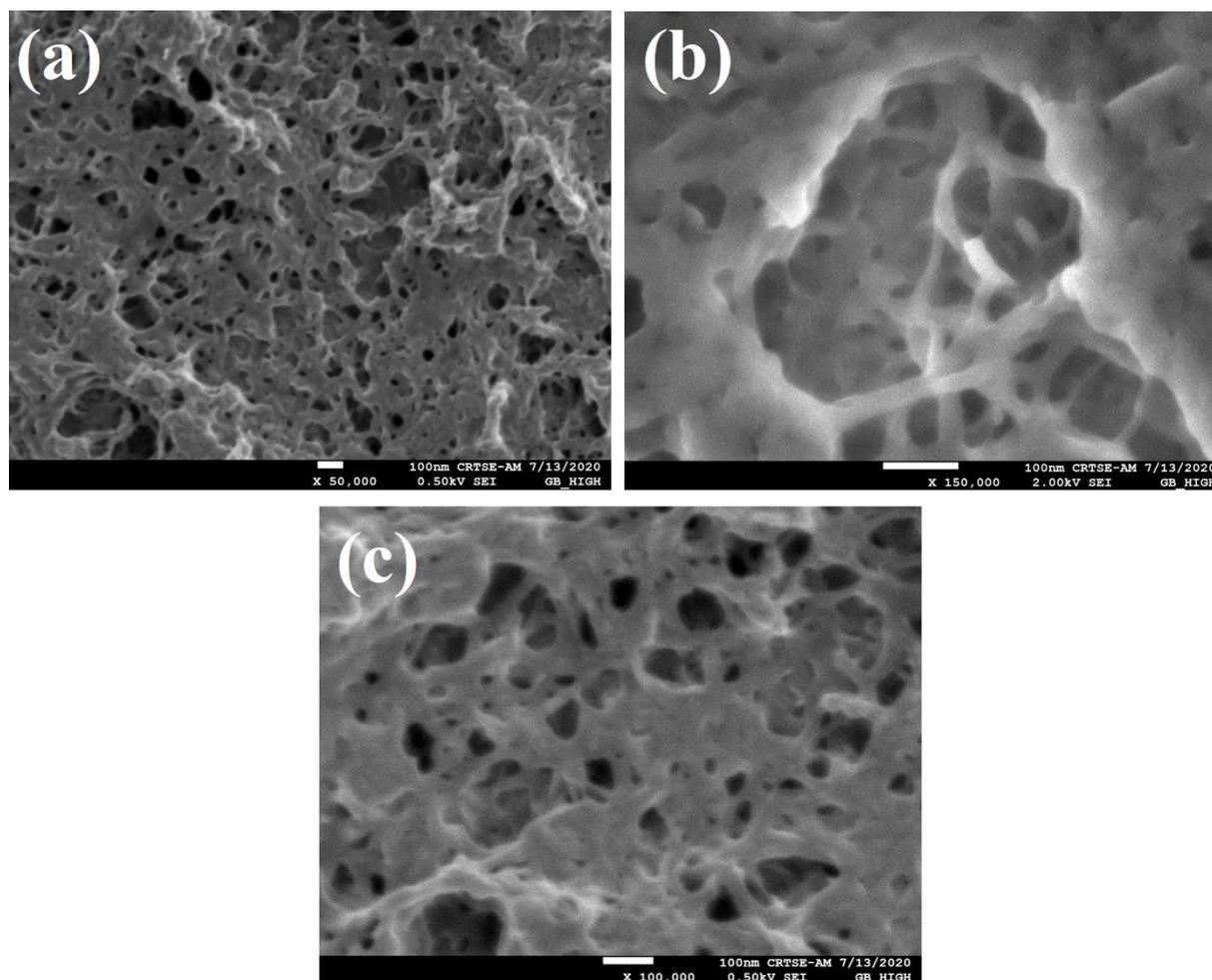


Figure III-12: Images MEB du PProDOT déposées par CA sur de l'ITO-PET pendant 5s à un grossissement de 100 nm, 100000.

A partir de la figure III-12, nous observons que le film PProDOT est composé d'une couche inférieure dense sous forme de réseau bien organisé et régulier (une bonne régiorégularité du film PProDOT) sur les trois directions formant des pores de différentes tailles. Nous remarquons aussi l'absence de la couche supérieure sous forme de chou-fleur.

Nous concluons qu'à de faibles temps de dépôt, on obtient des CE transparentes possédant des épaisseurs très fines. Ces dernières présentent une meilleure porosité et possèdent une plus grande surface spécifique qui entraîne une large gamme d'absorbance et un bon transfert de charge à cause de l'absence de l'effet chou-fleur.

#### a. Effet de la concentration sur la morphologie du PProDOT :

Une série d'expériences a été menée en variant la concentration du PProDOT (0,01M, 0,05M). Les images MEB correspondant aux films synthétisés à différentes valeurs de concentration de PProDOT sont représentées par les figures III-13, 14, 15.

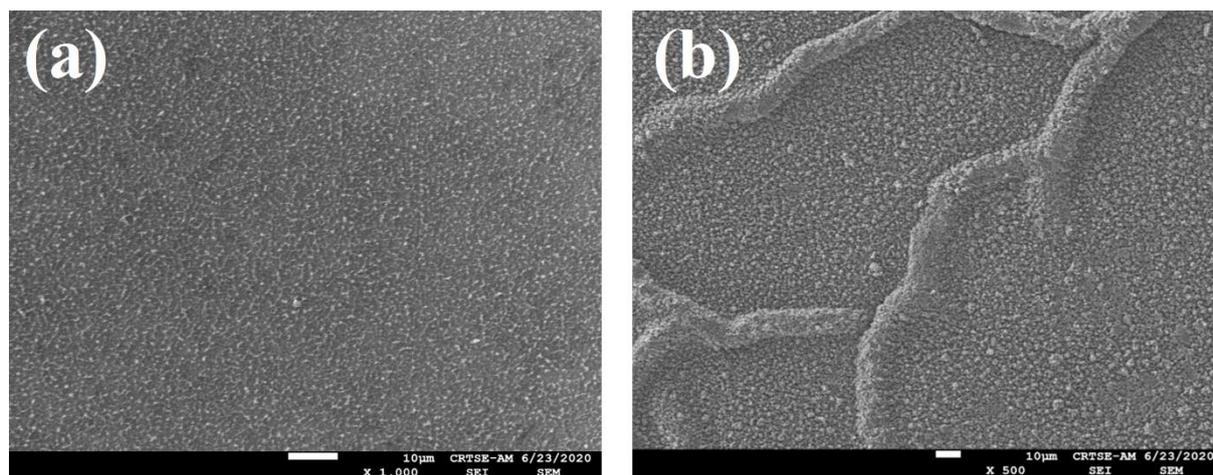


Figure III-13: Image MEB du PProDOT déposées sur de l'ITO-PET sous grossissement  $10\ \mu\text{m}$  : (a)  $0.01\ \text{M}$ , 1000; (b)  $0.05\ \text{M}$ , 500.

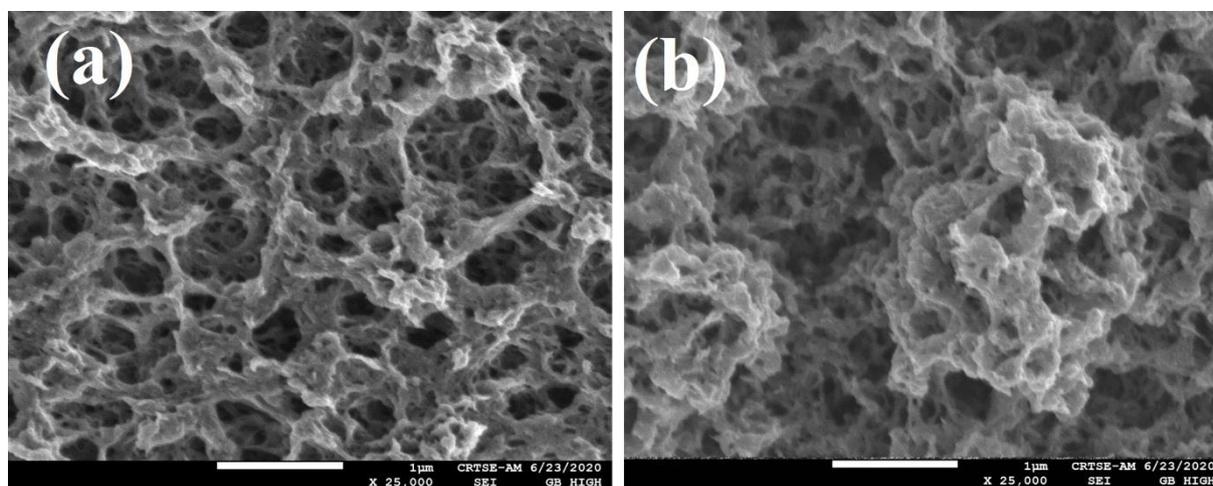


Figure III-14: Image MEB du PProDOT déposées sur de l'ITO-PET sous grossissement  $1\ \mu\text{m}$  : (a)  $0.01\ \text{M}$ , 25000; (b)  $0.05\ \text{M}$ , 25000.

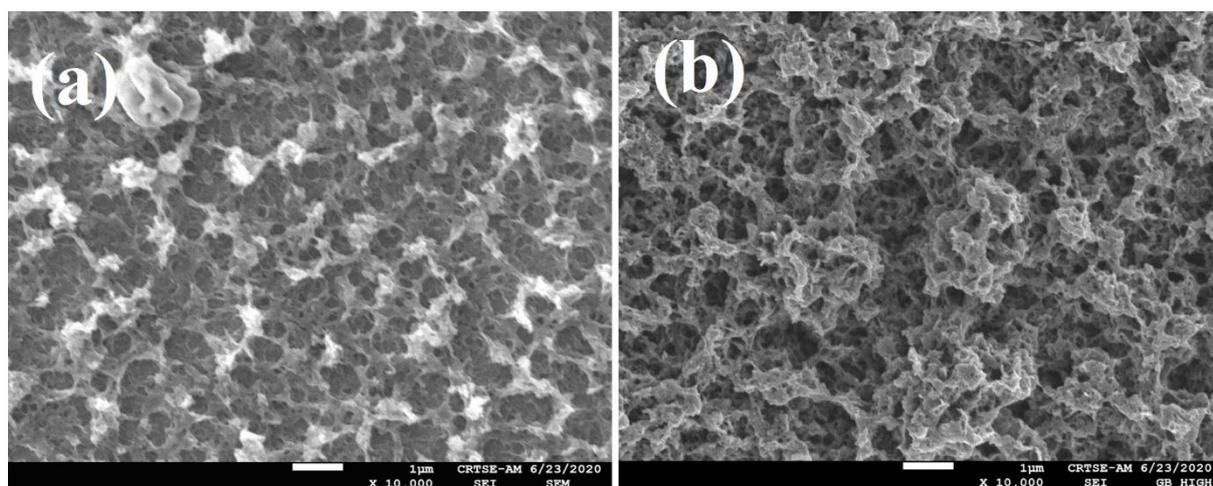


Figure III-15: Image MEB du PProDOT déposées sur de l'ITO-PET sous grossissement  $1\ \mu\text{m}$  : (a)  $0.01\ \text{M}$ , 10000; (b)  $0.05\ \text{M}$ , 10000.

Les images MEB montrent l'influence de la concentration du monomère sur la structure et la morphologie du PProDOT déposé sur l'ITO-PET. Pour les deux concentrations, on obtient la même structure géométrique (Figures III-13, 14 et 15).

Nous avons également noté que l'épaisseur du film synthétisé augmente avec l'augmentation de la concentration du PProDOT. En effet, on constate un empilement des couches formées plus important pour la concentration 0,05M (Figure III-13). Une faible concentration favorise une morphologie régulière à l'interface du semi-conducteur ITO. Ceci permet un bon transfert de charge à la CE, ce qui a motivé notre choix de la concentration 0,01 M [62,63].

En comparant la porosité de surface qui affecte directement les performances de la CE (Figures III-14 et 15), le film à 0,01M a présenté une plus grande porosité de surface par rapport à 0,05M, ce qui implique une influence significative sur la conductivité du film polymérique possédant une plus grande surface spécifique qui entraîne une large gamme d'absorbance.

### III.2.7. Caractérisation du PProDOT par analyse élémentaire EDX

L'analyse EDX nous permet d'identifier les éléments présents sur les surfaces observées précédemment par MEB.

Durant cette analyse du dépôt de PProDOT sur la surface ITO-PET réalisée au cours de l'observation de l'échantillon au MEB, nous observons que la couche analysée est composée de plusieurs éléments (Figure III-16).

En effet, le spectre EDX révèle la présence de soufre, d'oxygène et de carbone, les principaux éléments caractéristiques du PProDOT.

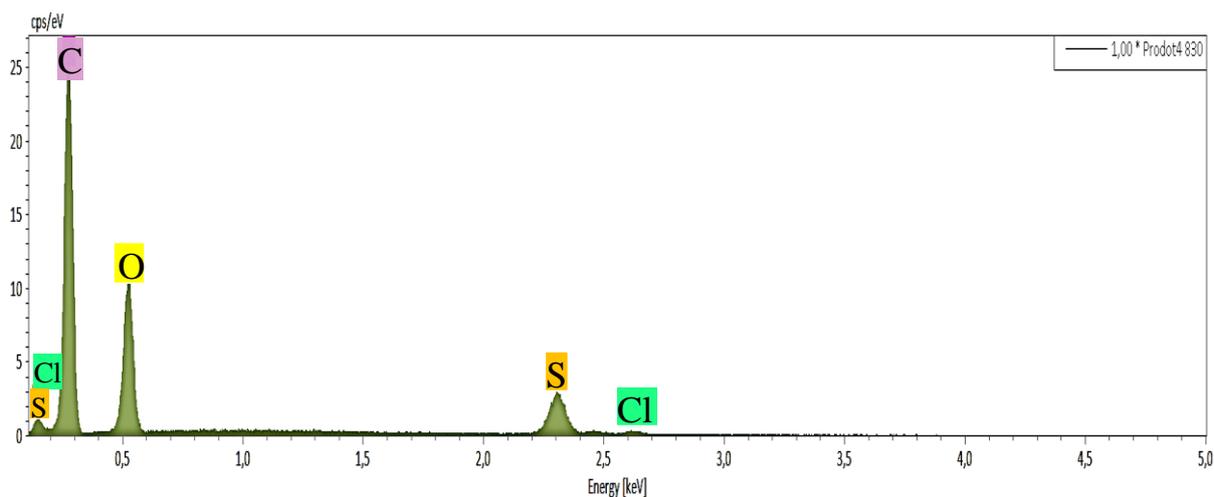


Figure III-16: Spectre de l'analyse élémentaire des films de PProDOT.

---

---

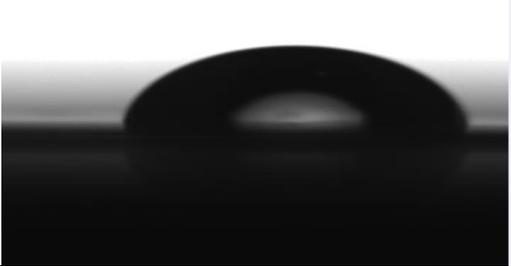
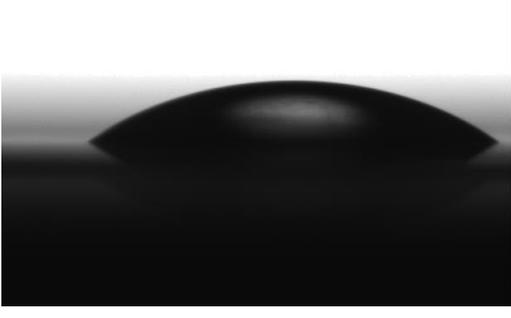
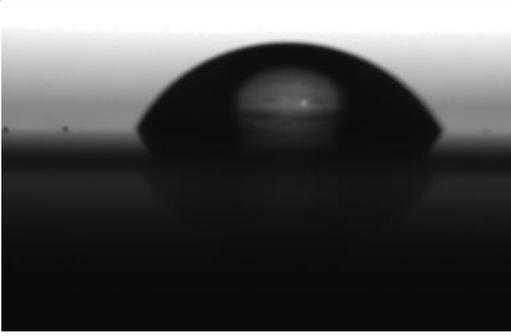
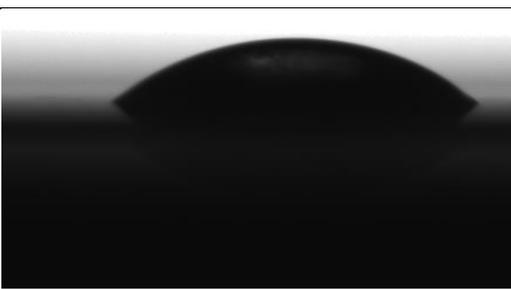
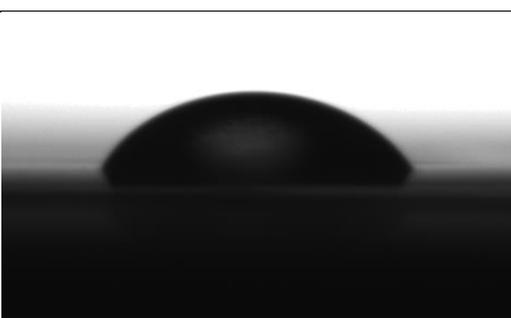
### **III.2.8. Etude de la mouillabilité de la surface ITO-PET/PProDOT par mesure des angles de contact**

Afin de vérifier le dépôt du PProDOT (0.01M), un test de mouillabilité a été réalisé. Les mesures ont été effectuées pour chaque échantillon à différentes positions de la surface. Les résultats obtenus sont reportés en fonction du temps de dépôt et représentent les valeurs moyennes des angles de contact calculés (Voir tableau III.2).

En déposant le PProDOT sur l'ITO-PET, on observe une nette diminution de l'angle de contact ( $\theta < 90^\circ$ ) pour tous les temps de dépôt. Ceci prouve que la modification de la surface ITO-PET a bien eu lieu après le dépôt et que les propriétés du PProDOT ont rendu la surface plus hydrophile.

Nous pouvons conclure du tableau III.2 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.

Tableau III-2: Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO-PET/PProDOT) en fonction du temps de dépôt.

Interface	Angle de contact ( ° )	Type de surface	Photo de la goutte d'eau déposée sur l'interface
ITO-PET	83,5	Hydrophile	
ITO-PET/PProDOT Chronoampérométrie: 1s	51,7	Hydrophile	
ITO-PET/PProDOT Chronoampérométrie: 3s	62,5	Hydrophile	
ITO-PET/PProDOT Chronoampérométrie: 5s	48,7	Hydrophile	
ITO-PET/PProDOT Chronoampérométrie: 20s	62,9	Hydrophile	

### III.2.9. Etude électrocatalytique

Afin d'évaluer la réactivité électrocatalytique de notre contre-électrode à base du PProDOT, une caractérisation par voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage (10-30-50-75-100-150 mV.s<sup>-1</sup>) a été réalisée dans un électrolyte similaire à celui présent dans une cellule DSSC. L'électrolyte est composé d'iodure de lithium 0,05M, de diiode 0,01M et de perchlorate de lithium 0,5M [64,65].

Dans les DSSC, le couple iodure/triiodure est souvent utilisé comme médiateur redox dans les électrolytes liquides [66].

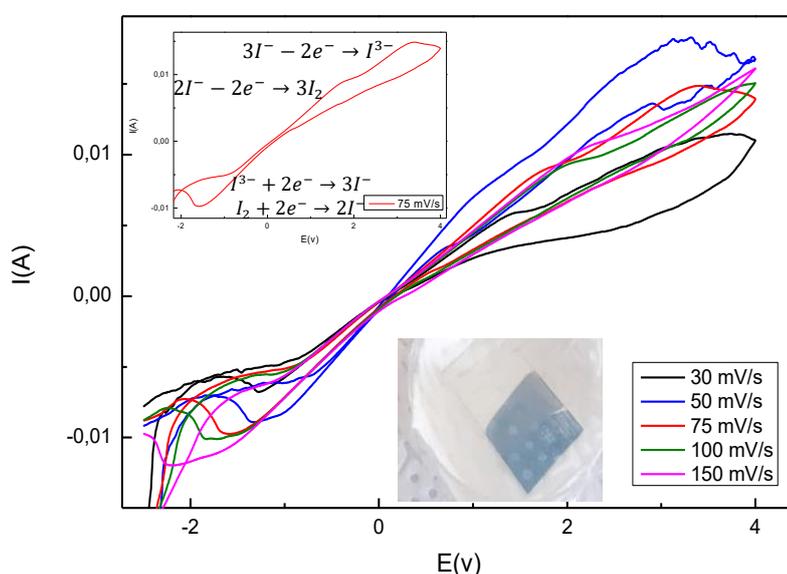


Figure III-17: Cyclovoltammogrammes de PProDOT sous différentes vitesses de balayage.

La figure III-17 montre les voltammogrammes cycliques d'une CE à base de PProDOT dans l'électrolyte sous différentes vitesses de balayage. La couche de PProDOT a été déposée par chronoampérométrie pour un temps de dépôt de 5 s. On observe deux paires de pics d'oxydoréduction dans le voltammogramme cyclique. La paire de gauche peut être affectée à la réaction de réduction représentée par les équations (1 et 2) ci-dessous et la paire de droite à la réaction d'oxydation représentée par les équations (3 et 4). Ces pics montrent que la CE est électro-active dans la solution électrolytique, c'est-à-dire, elle possède une bonne activité catalytique vis-à-vis du couple redox.



Nous remarquons que la densité de courant augmente et nous observons également un élargissement et un décalage des pics cathodiques et anodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Nous remarquons aussi qu'à la vitesse de balayage de 50 mV/s les pics d'oxydo-réduction sont plus définis et apparents en comparaison avec les autres vitesses étudiées, ce qui explique notre choix de la vitesse 50 mV/s comme vitesse optimale lors de toutes nos manipulations.

Lorsque la vitesse de balayage augmente, la couche de diffusion devient plus fine et la polarisation électrochimique plus importante, ce qui entraîne une surtension élevée et une faible réversibilité (65)

La figure III.18 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  $I/I^{3-}$  et la CE où le courant des pics est proportionnel à la  $\sqrt{V}$  [66]. Les coefficients de régressions du courant anodique et du courant cathodique sont respectivement  $R^2=0,986$  et  $R^2=0,983$ . Ces coefficients présentent de bonnes valeurs ce qui traduit un bon transfert de charge.

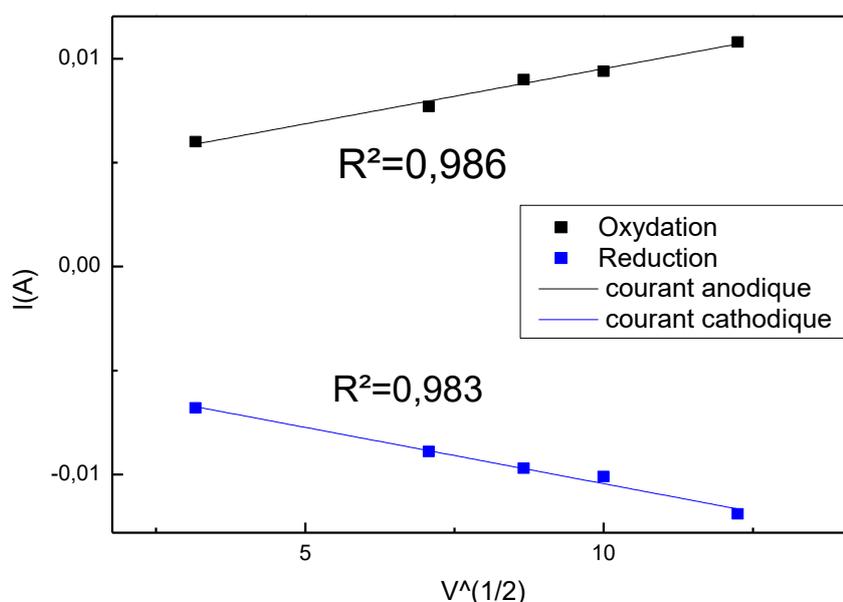


Figure III-18: Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage.

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur du film polymérique sur la réaction électrocatalytique, nous avons effectué une seconde étude sous différentes vitesses de balayage (10-50-75 et 100 mV/s) et dans les mêmes conditions que précédemment, utilisant une contre-électrode à base de PProDOT élaborée par voltamétrie cyclique.

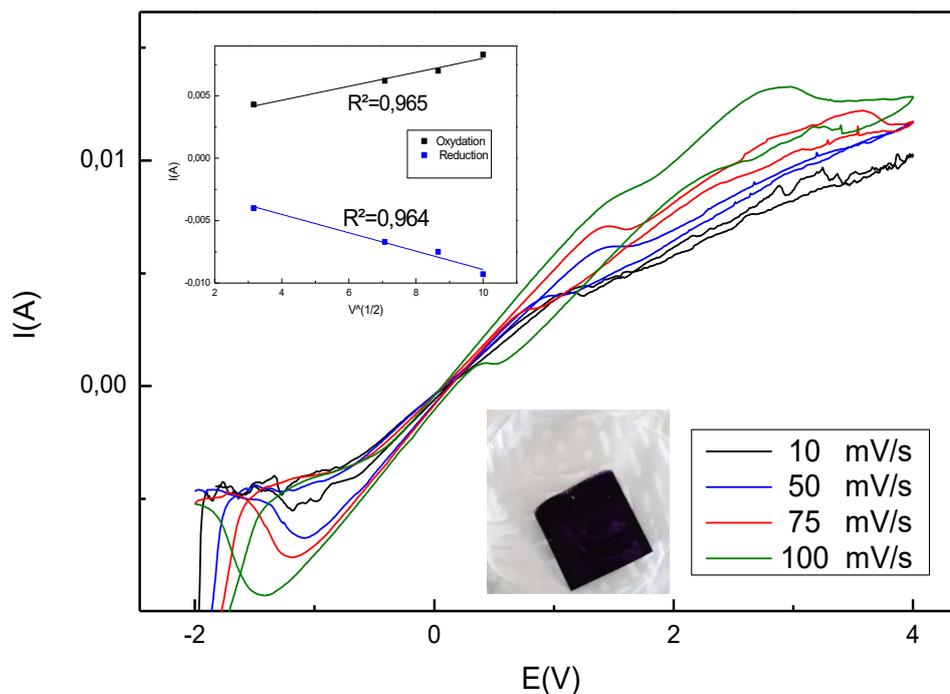


Figure III-19: Cyclovoltamogrammes de PProDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution électrolytique contenant le couple redox (I<sup>3-</sup>/I<sup>-</sup>) et tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse.

Nous constatons lors des balayages dans la figure III-19 un comportement identique à la précédente étude (Figure III-17). En effet, les pics d'oxydoréduction correspondant aux équations de 1 à 4 apparaissent et évoluent de la même manière. Nous remarquons qu'à des vitesses de balayage très faibles 10 mV/s, les pics d'oxydoréduction de l'électrolyte sont quasiment absents. Cela peut être expliqué par le fait que des vitesses très faibles ne permettent pas d'atteindre l'équilibre des réactions d'oxydo-réduction, tandis qu'à partir d'une vitesse de 30 mV/s les pics d'oxydation et de réduction sont facilement remarquables.

L'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage présente une allure linéaire.

Cependant, nous constatons une baisse des coefficients de régression du courant anodique et du courant cathodique qui sont respectivement  $R^2=0,965$  et de  $R^2=0,964$ . Ceci traduit un bon transfert de charge, mais celui-ci est inférieur par rapport à la précédente étude, ce qui suggère

que la CE présente de meilleures performances lorsque le film polymérique est de faible épaisseur. Nous tenons, à noter que la couche du PProDOT n'est pas endommagée pour les deux études, et cela en appliquant plusieurs cycles voltammétrique dans l'électrolyte.

### III.3. Contre-électrode à base de poly (3,4 ethylene dioxythiophène) PEDOT

#### III.3.1. Synthèse du PEDOT par voltamétrie cyclique à partir du monomère

La figure III-20, représente l'enregistrement du voltamogramme cyclique relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0,01M) [34] contenant 0,01M de PEDOT sur une électrode ITO-PET flexible obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -2V et 3,5 V, sous une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Lors du balayage anodique, on observe l'apparition de trois pics d'oxydation: un "pré-pic" qui commence à  $\text{Ox1}=2,20$  V. Ce pré-pic est suivi de deux pics d'oxydation, le principal à  $\text{Ox2}=2,52$  V et un pic d'intensité beaucoup plus faible à  $\text{Ox3}=3,12$  V. Au retour, on remarque l'apparition de trois pics de réduction dont le plus intense est à  $\text{Red1}= -0,89$  V et les deux autres autour de  $\text{Red2}= -0,16$  V et  $\text{Red3}= 0,84$  V qui correspondent à la réduction du polymère et/ou oligomère formé sur la surface de l'ITO-PET.

Ce phénomène observé lors de l'oxydation, qui est exclusif au cas du PEDOT, s'explique comme suit: l'oxydation électrochimique (à partir de  $\text{Ox1}$ ) entraîne la formation d'une phase conductrice dopée qui, lors de l'augmentation du potentiel (supérieur à  $\text{Ox2}$ ) de l'électrode, se développe jusqu'à ce que le film formé perd sa conductivité [67]. Ceci conduit à une fenêtre de potentiel fini de la conductivité du PEDOT ne pouvant pas excéder la valeur du deuxième pic qui est de 2,52 V dans notre cas.

De plus, il a été établi auparavant que les films fabriqués à un potentiel de polymérisation plus élevé que le potentiel maximal présentent une faible adhérence et ont tendance à se détacher de la surface de dépôt [68].

L'existence de cette fenêtre de potentiel peut être rationalisée dans le cadre du modèle "à deux phases" du dopage électrochimique, en supposant la coexistence de réseaux conducteurs et isolants percolants [67]. Les changements induits par le dopage du PEDOT indiquent que celui-ci présente des propriétés différentes de celles des dérivés du polythiophène.

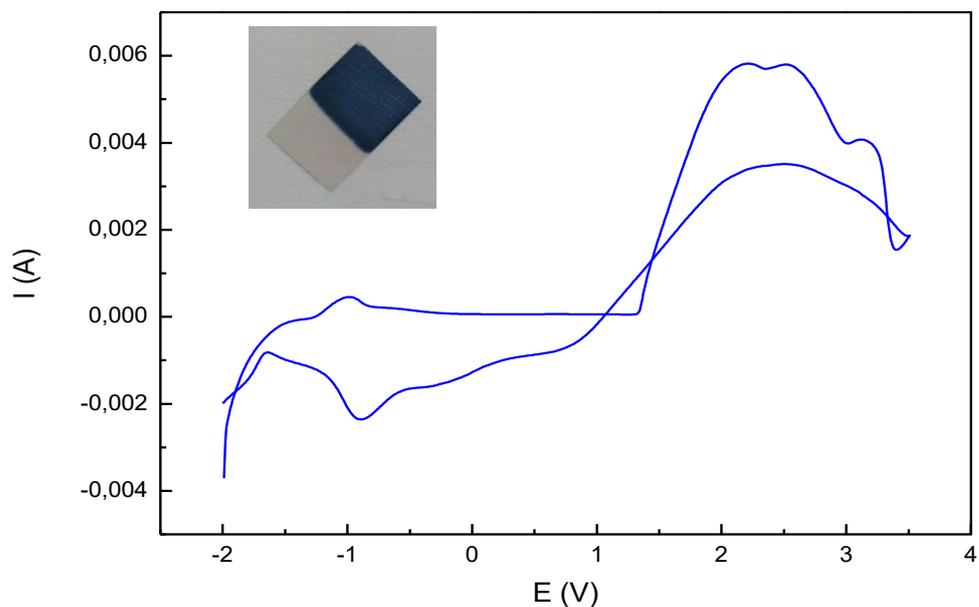


Figure III-20: Voltamogramme cyclique de l'EDOT (0,01M) sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s.

Dans le processus de polymérisation représenté dans la figure III-22, en augmentant le nombre de balayages, on observe l'apparition d'un seul pic d'oxydation à 0,84V au deuxième cycle qui est déplacé au cours des derniers balayages jusqu'à une valeur de 2,03V (sixième cycle). Ce pic d'oxydation augmente avec le nombre de balayages. Ceci est dû à la croissance de la chaîne polymérique comme le montre la figure III-21. Nous constatons aussi l'apparition d'une couleur bleue qui s'intensifie avec l'augmentation du nombre de balayages.

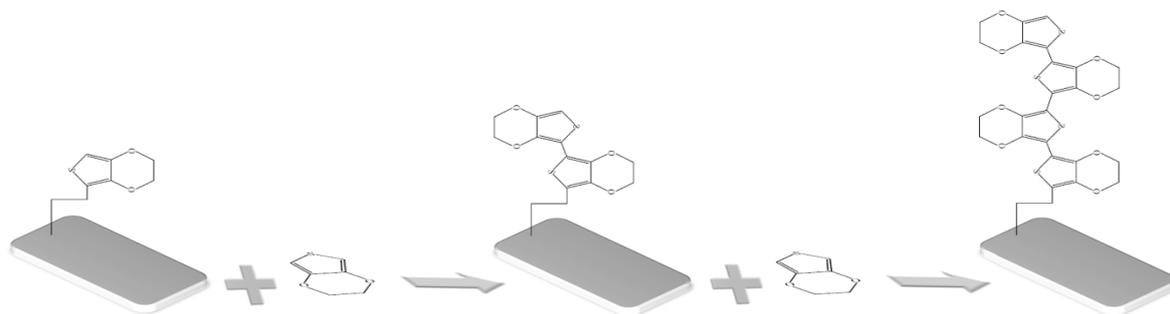


Figure III-21: Mécanisme de polymérisation de l'EDOT sur l'ITO-PET.

On suggère que ce pic correspond à l'oxydation du polymère PEDOT et que celui observé au premier cycle (Ox2) correspond au monomère EDOT. Celui-ci disparaît dès le deuxième cycle impliquant la consommation des monomères présents en solution.

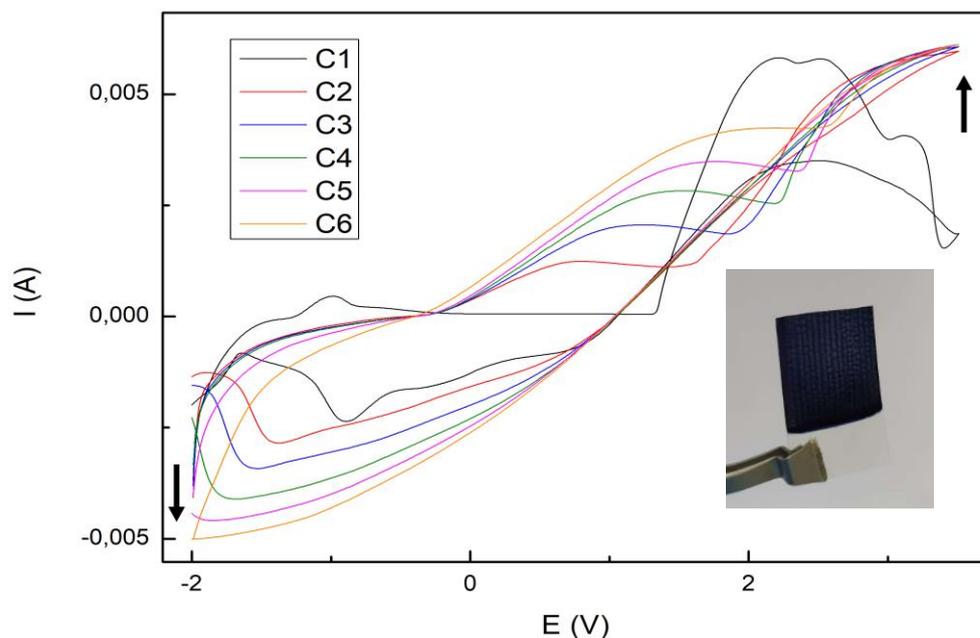


Figure III-22: Voltammogrammes cycliques de l'EDOT (0,01 M) sur la surface ITO-PET flexible sous une vitesse de balayage de 50 mv/s.

Concernant la réduction, on observe l'apparition d'un seul pic à  $Red_1 = -1,36$  V (deuxième cycle) qui correspond à la réduction du monomère, polymère, et/ou oligomère déposé sur l'électrode. En augmentant le nombre de cycles, le potentiel de réduction se déplace légèrement dans le sens négatif jusqu'à une valeur de  $-1,89$  V (sixième cycle) et le courant de pointe augmente. En outre, avec l'augmentation de ce dernier, le potentiel de pointe se déplace. Ceci est dû au changement d'état de surface, c'est-à-dire, qu'à chaque cycle, on obtient une nouvelle surface (l'interface change). De plus, ce comportement suggère qu'une résistance non compensée existe dans les couches de polymère et ralentit la cinétique d'oxydoréduction [68]. Le signe de la flèche (figure III-22) indique une augmentation du cycle électrochimique de 1 à 6 cycles présentant une excellente réversibilité et les pics anodiques et cathodiques élevés justifient les hautes propriétés catalytiques des films PEDOT [68]. L'intensité du pic et, par conséquent, l'épaisseur du dépôt croissent avec le nombre de cycles de balayage effectués.

### III.3.2. Caractérisation électrochimique du polymère

Nous avons étudié le comportement électrochimique du film PEDOT électro-déposé sur l'ITO-PET par CV, dans une solution d'acétonitrile à 0,01M en sel ( $\text{LiClO}_4$ ) et en absence de monomère à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'échantillon PEDOT/ITO a été au préalable rincé à l'acétonitrile et séché sous un courant d'azote. Cette étude nous permet de déterminer les caractéristiques électrochimiques du polymère PEDOT greffé (potentiel d'oxydation et de réduction).

La figure III-23 représente la réponse du polymère à l'application d'un balayage de potentiel compris entre -2V et 3,5 V. A partir de cette figure, on remarque un épaulement correspondant à l'oxydation autour de 2,16 V qui correspond à l'oxydation du film polymérique et un autre épaulement correspondant à la réduction du PEDOT autour de -1,89 V qui correspond à la réduction du polymère. Ces valeurs confirment l'interprétation de la courbe figure III-17.

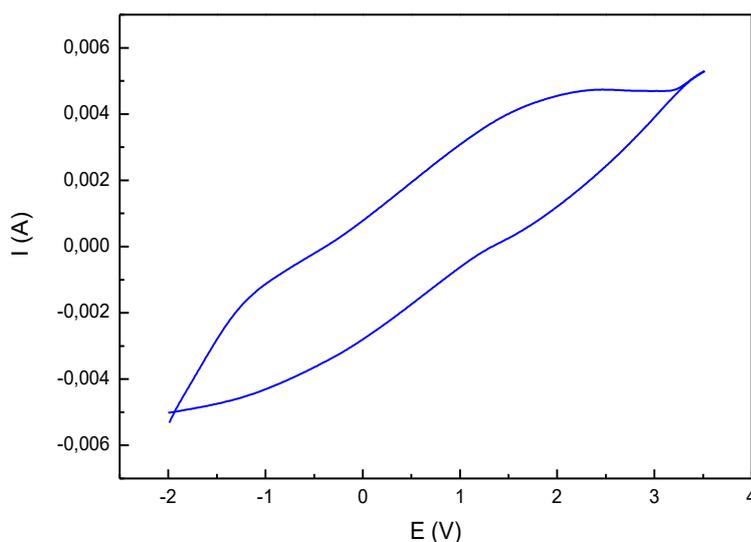


Figure III-23: Caractérisation électrochimique du PEDOT dans une solution ( $\text{LiClO}_4$  0,1M).

### III.3.3. Synthèse du PEDOT par chronoampérométrie

L'électrogreffage du polymère sur l'ITO-PET flexible a été réalisé par chronoampérométrie afin de mieux contrôler l'épaisseur de la couche. A cet effet, nous avons procédé à l'électrodéposition d'EDOT à une concentration de 0,01 M dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M. de sel ( $\text{LiClO}_4$ ). Nous avons fixé le potentiel à 3 V et on a varié le temps appliqué pour la polymérisation de 1 s à 30 s.

**Temps appliqué à la polymérisation= 5 s**

A partir de la figure III-24, on remarque que le courant croît rapidement avec le potentiel appliqué. En effet, au début de la polymérisation, la valeur du courant anodique est de 0,0095A, puis il croît exponentiellement jusqu'à atteindre une valeur constante de 0,0145A.

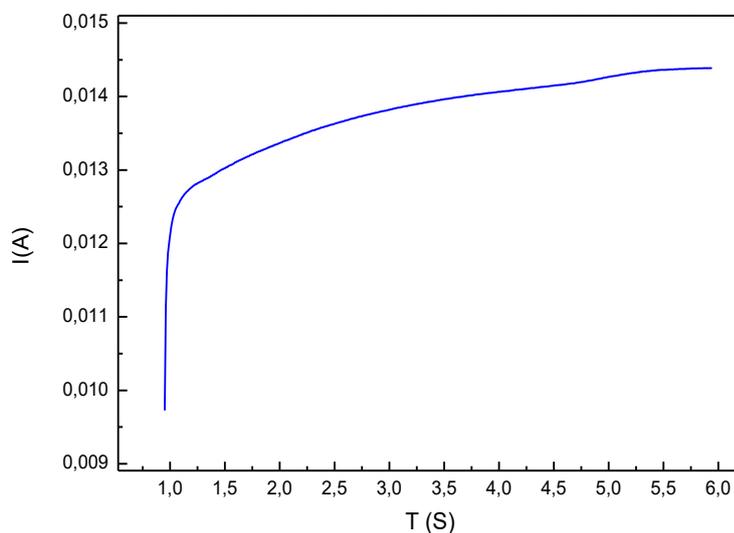


Figure III-24: Chronoampérogramme de l'oxydation du PEDOT (0,01 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes.

### III.3.4. Influence des paramètres de dépôt du PEDOT

#### a. Effet du temps de dépôt du PEDOT

Une série d'expériences a été menée en variant le temps de dépôt (1 s, 3 s, 5 s, 10 s, 20 s, 30 s) du PEDOT (0,01M). Au cours de ces dépôts, nous observons clairement la modification de la surface de l'ITO-PET par le PEDOT en fonction du temps de l'électrodéposition. L'électrode se colorie en bleu ciel et devient de plus en plus foncée quand le temps de dépôt augmente (Figure III-25). Ce dernier influe considérablement sur l'épaisseur du film polymérique déposé sur notre substrat, nous procurant ainsi des contre-électrodes de différentes épaisseurs.

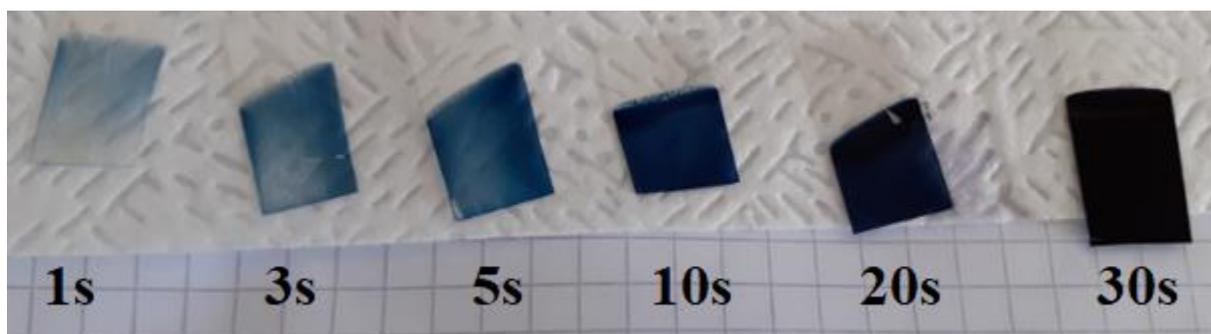


Figure III-25: Electrode de travail a plusieurs temps de dépôts.

Afin de confirmer cela, nous avons mesuré l'épaisseur des contre-électrodes procurées par profilomètre pour les différents temps de dépôt. Les résultats sont mentionnés dans le tableau III-3.

Tableau III-3: Valeurs des épaisseurs (ITO-PET/PEDOT) en fonction du temps de dépôt.

Temps (s)	1s	3s	5s	10s	20s	30s
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	0,147	0,201	0,312	0,522	0,632	0,721

Nous observons une évolution de la valeur de l'épaisseur de la couche polymère avec le temps (Tableau III-3). Toutefois, nous tenons à noter que ces valeurs ne sont pas très précises. Ceci est dû aux traces du polymère avant la couche mesurée.

### b. Effet de la concentration du polymère

Afin d'étudier l'effet de la concentration sur la morphologie et l'épaisseur du polymère, nous avons étudié deux concentrations du monomère PEDOT : 0,01M et 0,05M.

A partir de la Figure III-26, on remarque que le courant décroît rapidement avec le potentiel appliqué, ceci se traduit par la formation d'un film hétérogène, suite à la présence d'une grande charge de monomères. Ces derniers, cherchent à s'associer en formant des chaînes discontinues. Nous constatons que la concentration 0,01M donne une meilleure homogénéité de couche polymérique (une bonne régiorégularité observée sur les images MEB), ce qui explique notre choix de concentration.

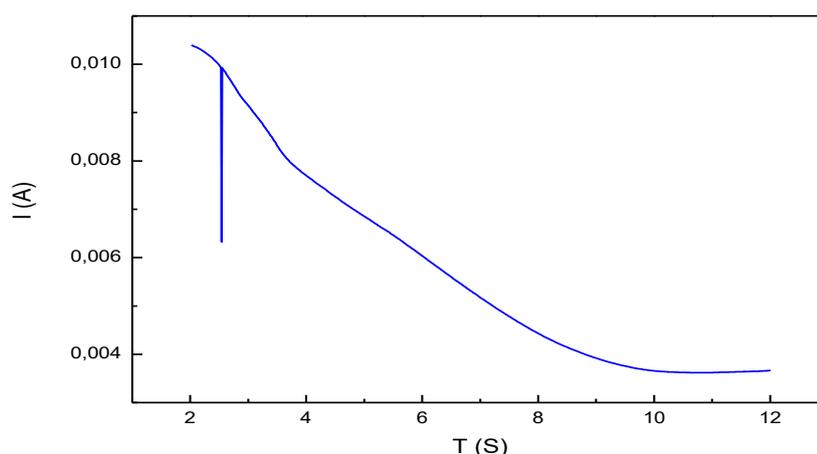


Figure III-26: Chronoampéromètre de l'oxydation du PEDOT (0,05 M) sur l'ITO-PET à une vitesse de balayage de 50 mv/s pendant 5 secondes.

### c. Influence de la vitesse de balayage

Dans l'objectif d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur l'évolution de la polymérisation, nous avons effectué cinq dépôts, par voltamétrie cyclique, du PEDOT sous différentes vitesses de balayage. La figure III-27 représente l'enregistrement des cycles CV réalisés sous 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 300 mV/s et 600 mV/s.

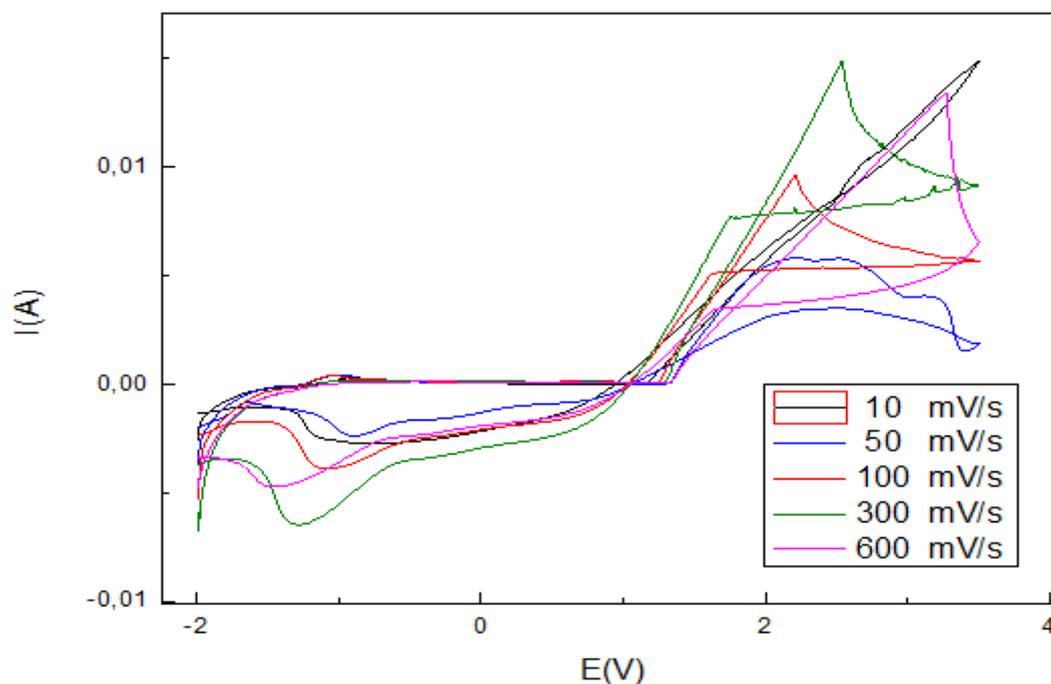


Figure III-27: Voltamogrammes cycliques du PEDOT 0,01 M sur la surface ITO-PET flexible sous différentes vitesses de balayage de (10, 50, 100, 300, 600 mV/s).



Figure III-28: Electrode de travail a plusieurs vitesses de balayage (a) :10mV/s ; (b) : 50mV/s ; (c) :100mV/s; (d):300;(e):600.

Nous constatons qu'à la vitesse de balayage 10 mV/s, les pics d'oxydoréduction sont quasiment absents, car les vitesses très faibles ne permettent pas d'atteindre l'équilibre des réactions d'oxydo-réduction. En revanche, la vitesse de 50 mV/s nous permet d'observer les trois pics d'oxydation (pré-pic, pic primaire et pic secondaire) ainsi que les trois pics de réduction de façon claire et lisible contrairement aux vitesses supérieures (100, 300 et 600 mV/s) qui n'enregistrent qu'un seul pic anodique et deux pics cathodiques seulement.

Nous constatons qu'une grande vitesse de balayage engendre un transfert d'électrons plus rapide et une couche de PEDOT très mince et moins régulière (Figure III-28), contrairement aux dépôts de faibles vitesses qui résultent une couche moyennement fine à épaisse et plus homogène.

### III.3.5. Caractérisation optique du PEDOT par spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR-ATR de la figure III.29 représente la surface du PEDOT greffé électrochimiquement sur de l'ITO flexible. Nous observons, une bande importante autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la double liaison C=O propre au PET ainsi qu'une bande à  $1503\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de la double liaison C=C [69]. Les bandes à  $1470$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des liaisons C-C et C=C [70]. Les bandes à  $1407$  et  $1339\text{ cm}^{-1}$  correspondent, probablement, aux vibrations des liaisons du segment de l'ethynyl glycol du PET. La large bande autour de  $1240\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration du groupe téréphthalate du PET [71] et à la vibration d'élongation de la liaison C-O-C de l'EDOT [70] (les deux confondus sous la même bande). Les bandes à  $1127$  et  $1093\text{ cm}^{-1}$  correspondent aussi à la vibration de déformation de la liaison C-O-C [69], la bande à  $1127\text{ cm}^{-1}$  est également attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-S [72]. De plus, les vibrations à  $1240, 1280, 1448$  et  $1581\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibration d'élongation du cycle thiophène. La bande à  $1016\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O [73].

La bande à  $968\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O du glycol du PET mais aussi à la vibration du cycle aromatique. Les bandes à  $897\text{ cm}^{-1}$  et à  $792\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration dans le plan et hors plan de =C-H de l'EDOT, les bandes à  $870\text{ cm}^{-1}$  [74] et  $846\text{ cm}^{-1}$  [70] correspondent à la vibration de déformation de la liaison C-S. La vibration hors plan du benzène apparaît à  $721\text{ cm}^{-1}$  [71].

Nous avons noté la présence de bandes de vibrations du PET et cela bien que nous ayons utilisé l'accessoire ATR lors de la caractérisation par spectroscopie FTIR. Nous supposons que l'onde évanescente atteint l'ITO flexible. Nous avons également fait une soustraction de spectre en prenant comme spectre de référence l'ITO flexible. Toutefois, les bandes de vibration de ce dernier sont présentes sur le spectre final (spectre final= spectre PEDOT-spectre ITO/PET). Ce résultat peut s'expliquer par la création de liaisons covalentes entre le substrat flexible et le polymère, ce qui se traduit par l'apparition des bandes de vibration du PET.

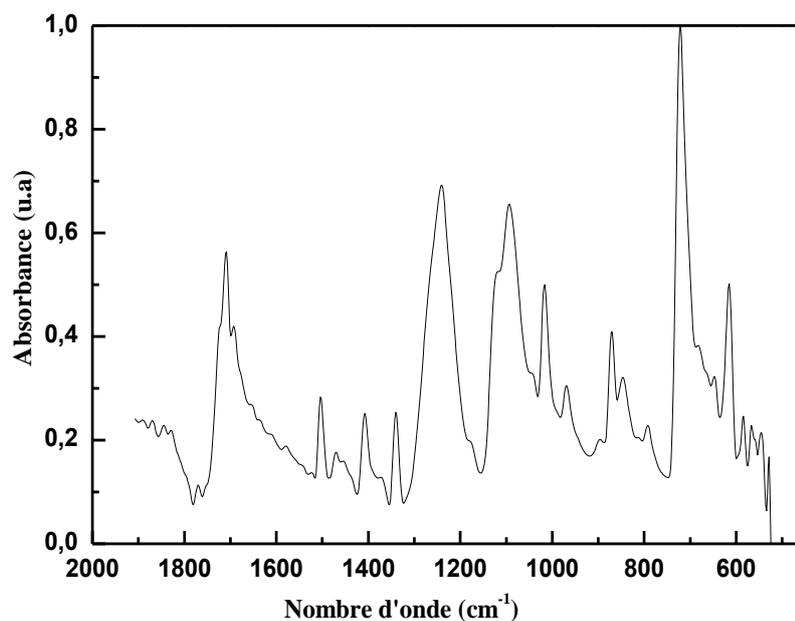


Figure III-29: Spectre FTIR-ATR du PEDOT déposé sur l'ITO-PET.

### III.3.6. Caractérisation morphologique du PEDOT par microscopie électronique à balayage

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

Nous avons visualisé la morphologie du PEDOT élaboré par chronoampérométrie pour un temps de dépôt de 1s. Les images MEB correspondantes sont représentées dans figure III-30.

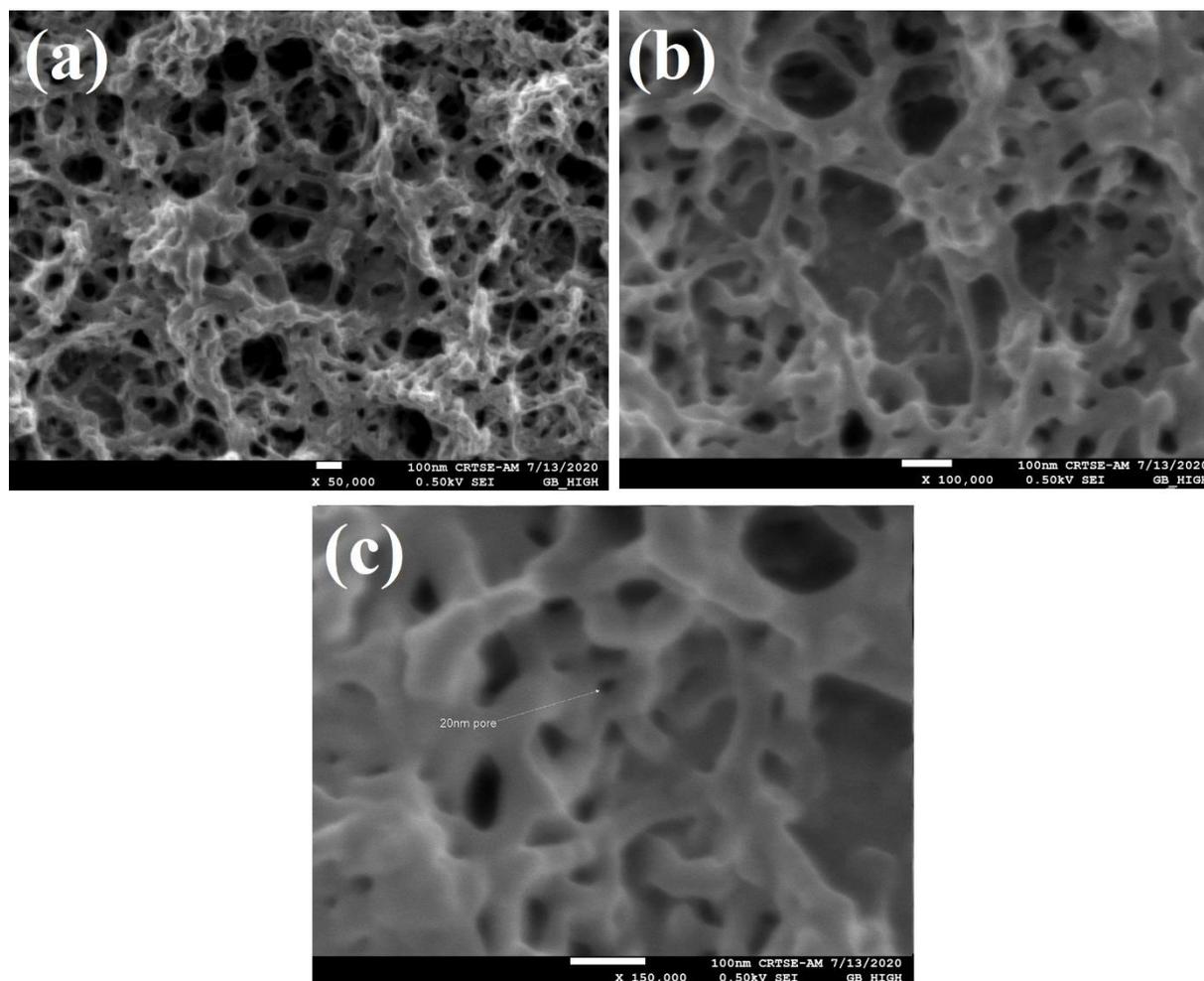


Figure III-30: Images MEB du PEDOT déposées par CA sur de l'ITO-PET pendant 1s à un grossissement de 100 nm: (a) 50000; (b) 100000; (c) 150000.

A partir de la figure III.30, nous observons que le film PEDOT est composé d'une couche inférieure dense sous forme de réseau bien organisé et régulier (une bonne régiorégularité du film PEDOT) sur les trois directions formant des pores de différentes tailles. Nous remarquons aussi l'absence de la couche supérieure sous forme de chou-fleur.

En effet, le polymère à un temps de dépôt de 1s présente un aspect poreux qui nous a permis d'avoir une CE transparente. Ces caractéristiques permettent l'augmentation de la surface spécifique qui entraîne une large gamme d'absorbance et un bon transfert de charge, ce qui nous permet d'obtenir des CE présentant une meilleure conductivité.

#### a. Effet de la vitesse de balayage sur la morphologie du PEDOT

Afin d'étudier l'effet de la vitesse de balayage sur la morphologie du PEDOT électrodéposé à la surface de l'ITO flexible, nous avons réalisé des observations MEB sous des grossissements et des angles différents. Les dépôts ont été réalisés par cyclovoltamétrie sous des vitesses de 10 mV/s et de 600 mV/s et les images MEB correspondantes sont représentées par les figures III.32 et III.33, respectivement.

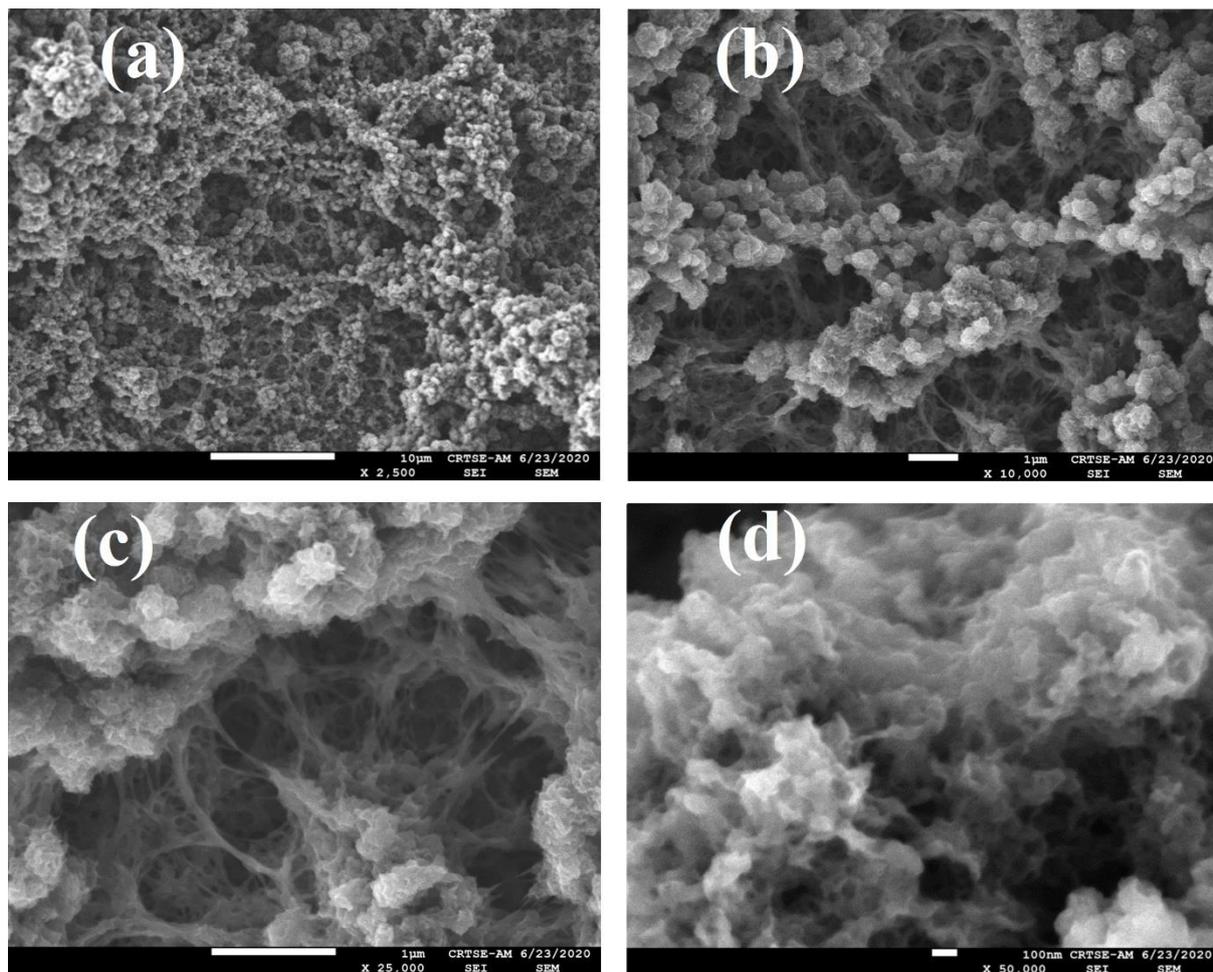


Figure III-31: Images MEB du PEDOT déposées par CV sur de l'ITO-PET sous 10mV/s à des grossissements de : (a) 10  $\mu\text{m}$ , 2500; (b) 1  $\mu\text{m}$ , 10000; (c) 1  $\mu\text{m}$ , 25000 et (d) 100nm, 50000.

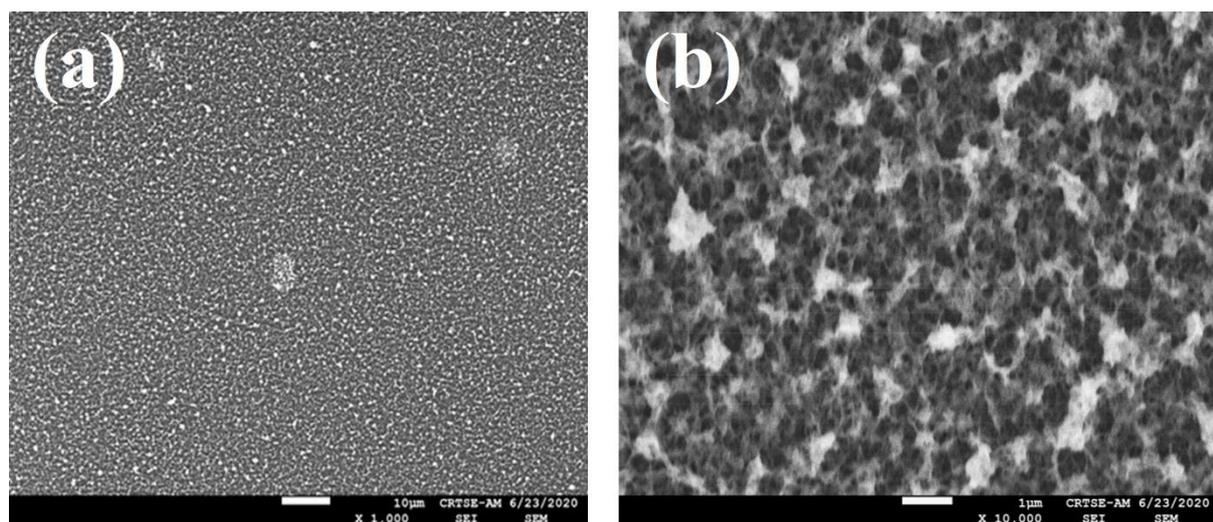


Figure III-32: Images MEB du PEDOT déposées par CV sur de l'ITO-PET sous 600mV/s à des grossissements de : (a) 10  $\mu\text{m}$ , 1000; (b) 1  $\mu\text{m}$ , 10000.

L'observation au MEB montre des surfaces texturisées et sans défauts particuliers.

Les images des figures III-30 et III-31 suggèrent que le film PEDOT est composé de deux morphologies différentes, une couche inférieure dense sous forme de réseau bien organisé sur les trois directions formant des pores de différentes tailles, et une couche supérieure plus rugueuse et plus granuleuse sous forme de chou-fleur. Ces morphologies correspondent à un mécanisme de croissance instantanée en 2D, résultant de la croissance d'oligomères solubles à l'électrode ITO-PET suivie d'une nucléation et d'une croissance 3D progressive, qui résulte probablement de la formation d'un PEDOT plus ramifié, ce qui donne la morphologie du grain [75].

On observe, également, sur la figure III-31(d) que les formes de PEDOT sous forme de chou-fleur présentent une texture poreuse importante qui peut être rapportée sous forme de morphologie granulaire présentant deux avantages [75]:

- un chemin de diffusion court pour les ions, ce qui permet un transport de charge rapide,
- une bonne diffusion des espèces redox iodure/triiodure grâce à l'augmentation des sites catalytiques actifs pour le piégeage de l'électrolyte liquide redox [34].

En revanche, pour une grande vitesse (600 mV/s), le PEDOT présente une morphologie de surface moins granuleuse (Figures III-32 (a) et III-32 (b)). On suggère donc que cette morphologie correspond à un mécanisme qui débute par une croissance instantanée en 2D bien régulière et qui croit, par la suite, en hauteur pour former un réseau poreux. Le transfert est tellement rapide que le dépôt se contente de la croissance en réseau 2D se passant ainsi du développement progressif 3D [62].

L'augmentation de la vitesse affecte, donc, l'organisation des chaînes polymériques lors de la croissance à partir de la surface ITO flexible ce qui affecte directement la régiorégularité et la rhéologie du film PEDOT.

Nous concluons que l'augmentation de la vitesse de balayage engendre une baisse de l'épaisseur du film polymérique, et qu'une faible vitesse présente une meilleure porosité avec une distribution plus uniforme des grains globulaires procurant une plus grande surface spécifique [62,76]. La conductivité du polymère peut ainsi être améliorée grâce à des grains interconnectés car la morphologie poreuse permet un mouvement plus rapide des ions, qui est souvent le processus limitant la vitesse de transfert d'électron, pendant la réaction d'oxydoréduction [77].

### **III.3.7. Caractérisation du PEDOT par analyse élémentaire EDX**

L'analyse EDX nous permet d'identifier les éléments présents sur les surfaces observées précédemment par MEB.

Les films de PEDOT 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.33 montre le spectre obtenu pour les films élaborés. On note la présence des éléments suivants : soufre, oxygène et carbone, ce qui confirme bien la présence du PEDOT à la surface ITO-PET. De plus, le spectre montre la présence du chlore confirmant ainsi la présence de quelques traces de sel  $\text{LiClO}_4$ . Avec un rinçage à l'acétonitrile sous ultrasons, les traces de chlore disparaissent.

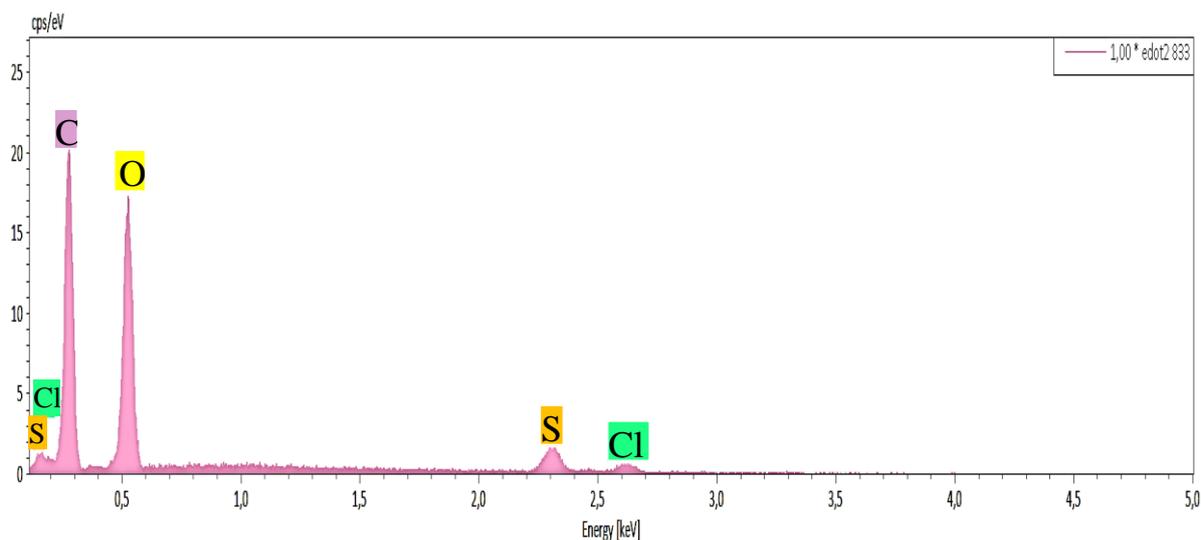


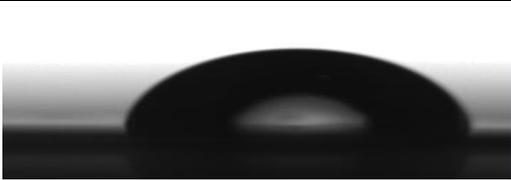
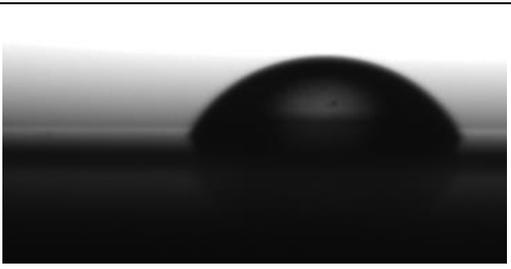
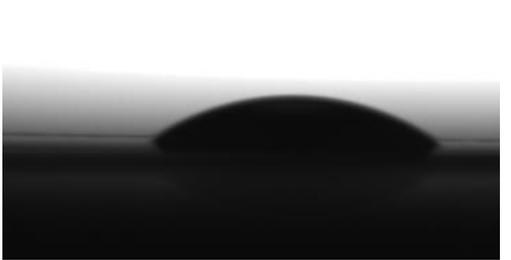
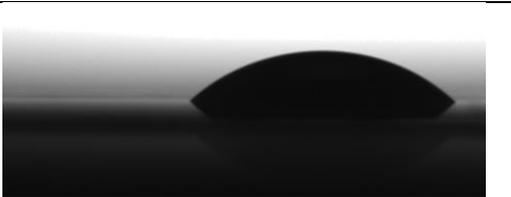
Figure III-33: Spectre de l'analyse élémentaire des films de PEDOT.

### III.3.8. Etude de la mouillabilité de la surface ITO-PET/PEDOT par mesure des angles 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 (ITO-PET/PEDOT) et les résultats obtenus sont reportés en fonction du temps de dépôt pour une concentration 0,01M du PEDOT et représentent les valeurs moyennes des angles de contact calculés (Voir tableau III.4).

Nous pouvons conclure du tableau III.4 qu'il y a bien eu un changement de composition de la surface puisqu'on a eu une nette diminution de l'angle de contact ( $\theta < 90^\circ$ ) pour tous les temps de dépôt comparé à l'angle de contact de l'ITO-PET ( $\theta = 83,5$ ). Ces mesures montrent le caractère hydrophile de la surface de la CE, ce qui favorise une diffusion et un transfert de charge plus facile avec l'électrolyte.

Tableau III-4: Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO-PET/PEDOT) en fonction du temps de dépôt.

Interface	Angle de contact ( ° )	Type de surface	Photo de la goutte d'eau déposée sur l'interface
ITO-PET	83,5	Hydrophile	
ITO-PET/ PEDOT Chronoampérométrie: 1s	65,1	Hydrophile	
ITO-PET/ PEDOT Chronoampérométrie: 3s	42,4	Hydrophile	
ITO-PET/ PEDOT Chronoampérométrie: 5s	67,1	Hydrophile	
ITO-PET/ PEDOT Chronoampérométrie: 10s	41,2	Hydrophile	
ITO-PET/ PEDOT Chronoampérométrie: 20s	47,0	Hydrophile	
ITO-PET/ PEDOT Chronoampérométrie: 30s	44,8	Hydrophile	

### III.3.9. Etude électrocatalytique

Nous allons visualiser le comportement de la contre-électrode en contact avec la solution électrolytique sous différentes vitesses de balayage (10-30-50-75-100 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 [63]. L'électrogreffage du PEDOT est réalisé par chronoampérométrie pour un temps de dépôt de 5 s. L'activité des électrodes PEDOT/ITO-PET vis-à-vis de l'électrocatalyse de la réaction d'oxydoréduction I<sup>3-</sup>/ I<sup>-</sup> peut être facilement évaluée électrochimiquement par comparaison des voltammogrammes cycliques du couple d'oxydoréduction I<sup>3-</sup>/ I<sup>-</sup> [34].

La figure III-34 montre les voltammogrammes cycliques du comportement de l'électrode PEDOT/ITO-PET dans l'électrolyte I<sup>3-</sup>/ I<sup>-</sup>.

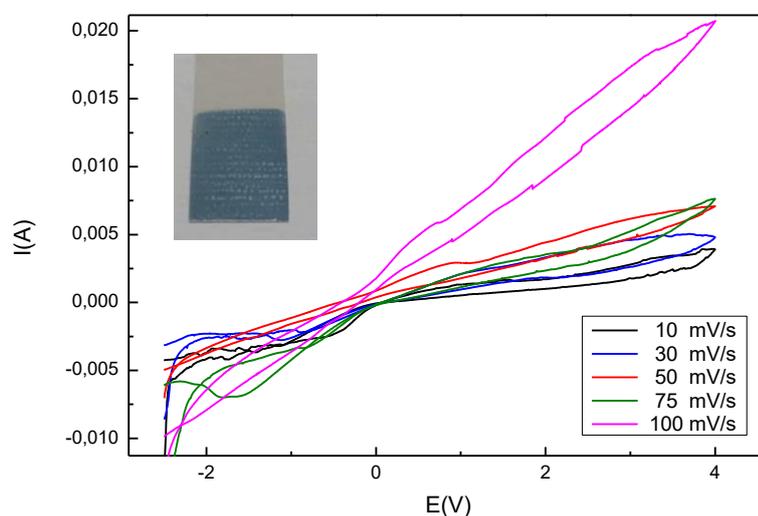


Figure III-34: Cyclovoltammogrammes du PEDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution électrolytique contenant le couple redox (I<sup>3-</sup>/ I<sup>-</sup>).

La couche PEDOT a été déposée par chronoampérométrie pour un temps de 5s. On observe, deux paires de pics d'oxydoréduction dans le voltammogramme cyclique. La paire de gauche peut être affectée à la réaction de réduction représentée par les équations (1 et 2) et la paire de droite à la réaction d'oxydation représentée par les équations (3 et 4) données en page 77. Ces pics montrent que la CE est électro-active dans la solution électrolytique c'est-à-dire, elle possède une bonne activité catalytique vis-à-vis du couple redox (66).

Nous constatons, sur la figure III-34, 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 PEDOT/ ITO-PET en augmentant la vitesse de balayage.

La figure III-35 montre que le tracé de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction maximale en fonction de  $\sqrt{V}$  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  $\sqrt{V}$ . Les coefficients de régression sont:  $R^2=0,988$  pour le courant anodique et  $R^2=0,935$  pour le courant cathodique. Ces coefficients présentent de bonnes valeurs, ce qui traduit un bon transfert de charge.

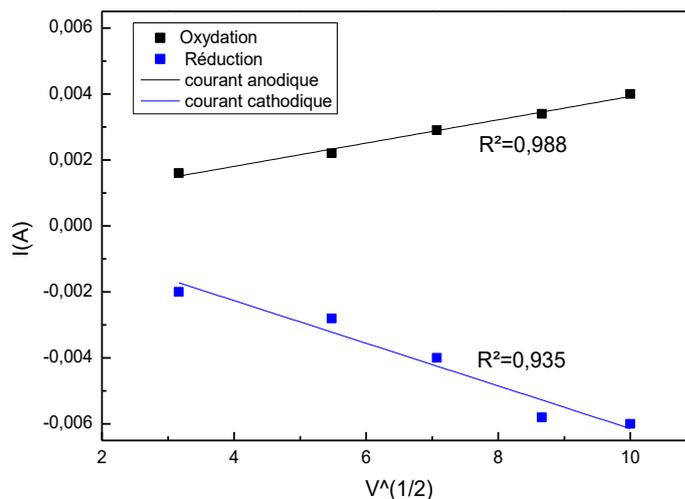


Figure III-35: Tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage.

Une autre étude a été réalisée afin d'évaluer l'impact de l'épaisseur du PEDOT sur l'activité électrocatalytique. L'étude a été réalisée sous différentes vitesses de balayage (10-75 et 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et dans les mêmes conditions que précédemment, utilisant une contre-électrode à base de PEDOT élaborée par voltamétrie cyclique.

Nous constatons lors des balayages dans la figure III-36 un comportement identique à la précédente étude (Figure III-34) avec l'apparition des pics d'oxydoréduction correspondant aux mêmes équations de 1 à 4.

L'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage garde son allure linéaire.

Les coefficients de régression du courant anodique et du courant cathodique ( $R^2=0,967$  et  $R^2=0,897$ , respectivement) sont correctes traduisant un bon transfert de charge. Toutefois, les valeurs sont en baisse comparées aux valeurs de la CE réalisée par chronoampérométrie. Nous concluons donc que la CE présente de meilleures performances lorsque le film polymérique est de faible épaisseur. Nous tenons à noter que la couche du PEDOT n'est pas endommagée pour les deux études, et cela en appliquant plusieurs cycles voltammétrique dans l'électrolyte.

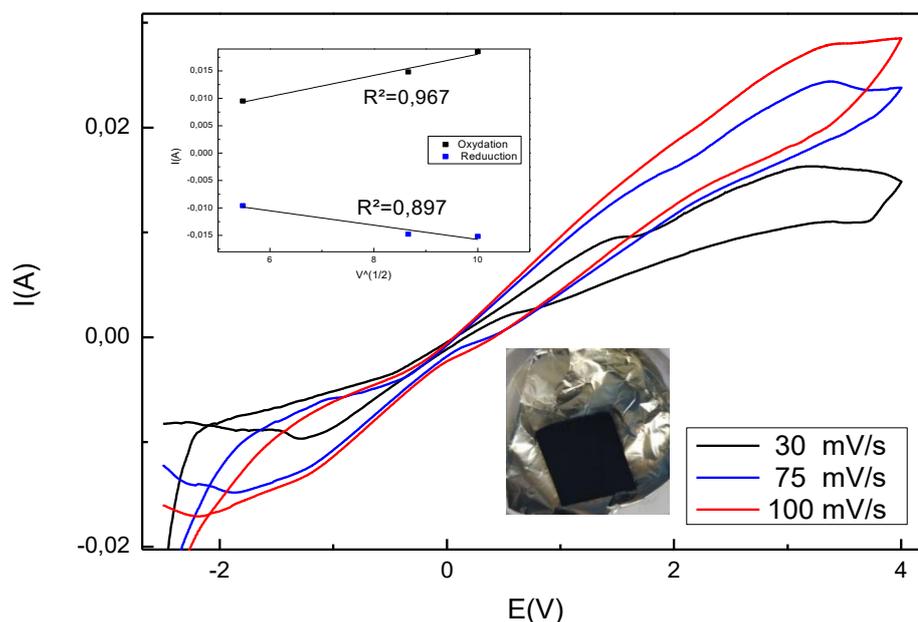


Figure III-36: Cyclovoltammogrammes de PEDOT sous différentes vitesses de balayage dans une solution électrolytique contenant le couple redox ( $I_3^-/I^-$ ) et tracé de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine de la vitesse.

### Etude comparative :

Dans le présent projet nous avons étudié deux dérivés du polymère polythiophène: le PEDOT et le PProDOT. Nous constatons que ces deux polymères présentent des propriétés très similaires. De plus, le PEDOT présente des propriétés légèrement meilleurs que le PProDOT surtout sur le plan morphologique, où une porosité plus prononcée est observée. Ces caractéristiques nous ont permis de réaliser des CEs électrode possédant : une conductivité élevée, une bonne transmission de la lumière sur au moins une face, une résistance mécanique adéquate pour soutenir le corps de la cellule tout en formant un dispositif stable et étanche et en présentant une bonne activité catalytique vis-à-vis du couple redox.

Concernant le choix du matériau qui est l'ITO-PET flexible, celui-ci a présenté des performances remarquables comparé aux matériaux solides, notamment les études précédentes effectuées sur du verre. En effet, l'ITO-PET flexible permet un meilleur greffage des polymères sur sa surface présentant une grande transparence (>80 %) [15] et une faible résistance de feuille pour pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule tout en gardant une grande stabilité chimique.

---

## Conclusion générale

Dans ce travail nous avons réalisé des contre-électrodes de cellules solaires à colorant par électrodéposition de deux polymères conducteurs : le PProDOT et le PEDOT.

Nous avons utilisé les substrats en plastique (ITO-PET flexible), car ce sont des substrats légers et minces, ce qui offre des avantages supplémentaires tels que la transparence, la flexibilité, une meilleure résistance aux chocs et un coût moindre comparé aux DSSC rigides.

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

La synthèse électrochimique a pu être réalisée à travers une chronoampérométrie ou encore par la cyclovoltamétrie. Nous avons déterminé les pics d'oxydo-réduction en étudiant le comportement voltamétrique par des cyclovoltamétrie qui synthétisent des couches épaisses et peu homogènes. Nous avons donc opté pour des dépôts réalisés par chronoampérométrie, cette méthode permet de contrôler le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur du film de polymère et son taux de dopage.

Nous avons également mesuré l'épaisseur des couches polymères élaborées par chronoampérométrie à l'aide d'un profilomètre. Ce dernier a clairement démontré une évolution de l'épaisseur des couches polymériques (PProDOT et PEDOT) avec le temps. L'analyse MEB du PProDOT montre qu'une faible concentration permet la synthèse de couches polymériques plus fines présentant une grande porosité tout en favorisant une morphologie régulière à l'interface du semi-conducteur ITO. Ceci permet un bon transfert de charge à la CE et une bonne conductivité.

L'analyse MEB du PEDOT pour de faibles vitesses de balayage a mis en évidence les deux types de croissance 2D et 3D successivement contrairement à l'analyse relative aux vitesses élevées qui ne manifeste que des croissances de type 2D. L'augmentation de la vitesse affecte donc la régiorégularité et la rhéologie du film PEDOT lors de la croissance à partir de la surface ITO flexible.

L'analyse élémentaire du PProDOT et du PEDOTT a montré la présence de soufre, d'oxygène et de carbone, ce qui confirme la présence du (PProDOT ou PEDOT) en surface du ITO-PET flexible.

L'étude de mouillabilité a montré qu'il y a bien eu un changement de composition de la surface vu le changement de valeur où une nette diminution de l'angle de contact a été observée ( $\theta < 90^\circ$ ) pour tous les temps de dépôt comparé à l'angle de contact de l'ITO-PET. Ces mesures montrent le caractère hydrophile de la surface de la CE (ITO-PET-PProDOT, ITO-PET-PEDOT),

Les spectres FTIR-ATR des structures PET-ITO-PEDOT et PET-ITO-PProDOT ont présenté les mêmes bandes de vibrations correspondant aux différentes liaisons chimiques caractéristiques du PProDOT et du PEDOT,

Une étude électrocatalytique des contre-électrodes à base de (PEDOT et PProDOT) a été effectuée dans une solution contenant un couple redox ( $I^- / I^{3-}$ ). Cette étude a montré que les CEs possèdent une bonne activité catalytique vis-à-vis du couple redox, présentant de meilleures performances lorsque le film polymérique est de faible épaisseur. La couche polymérique n'a pas été endommagée même en appliquant plusieurs cycles voltammétrique dans l'électrolyte.

Après analyse de l'ensemble des caractérisations et des mesures, nous pouvons conclure que l'utilisation de PEDOT et de PProDOT pour l'élaboration de CE s'avère simple et offre une excellente activité catalytique avec de bons coefficients de régressions. De plus, le PEDOT présente des propriétés légèrement meilleurs que le PProDOT surtout sur le plan morphologique, où une porosité plus prononcée est observée, ce qui lui confère une plus grande surface spécifique et donc une meilleur conductivité.

**Perspectives:**

- ✓ Un assemblage des CEs (ITO-PET-PProDOT, ITO-PET-PEDOT) avec une photoanode réalisée sur de l'ITO-PET flexible à base de  $TiO_2$  pourrait être effectué afin de réaliser une caractérisation électrique et obtenir ainsi le rendement des cellules solaires à colorant réalisées.
- ✓ Améliorer la conductivité ainsi que la porosité des deux polymères (PProDOT et PEDOT) par un dopant tel que le  $FeCl_3$ .
- ✓ Réaliser des CE avec PProDOT/PEDOT-PSS par le biais d'un pré-dépôt de type physique comme la méthode sol-gel afin d'améliorer la conductivité.

## Références :

- [1] DEGBIA, Martial. Semi-conducteurs organiques  $\pi$ -conjugués pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques hybrides solides à colorant. Thèse de doctorat:chimie/physique. Tours : Université de Tours, 2014. Disponible à l'adresse : [http://www.applis.univ-tours.fr/theses/2014/saintmartial.degbiawangata\\_4520.pdf](http://www.applis.univ-tours.fr/theses/2014/saintmartial.degbiawangata_4520.pdf).
- [2] HOURI, Nadia. Mise en œuvre 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. Mémoire de Magister: Physique. Oran : Université d'Oran des Sciences et de la Technologie, 2014.76p.
- [3] ELMI, Omar Ibrahim. Nouvelles structures de cellules solaires à base de silicium: Texture, passivation et association de réseaux de nanostructures métalliques avec une couche Down-Conversion. Thèse de Doctorat: Micro et nanotechnologies, acoustique et télécommunication. Lile : université de Lile 1, 2017. [Consulté le 30/03/2017]. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/2017LIL10037>.
- [4] BRIAN O'Regan , GRÄTZEL, Michael .A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. In: Nature [en ligne]. Octobre 1991. Vol. 353, article n° 6346, p. 737–740. DOI 10.1038/353737a0. Disponible à l'adresse: <http://www.nature.com/doi/10.1038/353737a0>
- [5] MATHEW, Simon, YELLA, Aswani, GAO, Peng, HUMPHRY-BAKER, Robin, CURCHOD, Basile F E, ASHARI-ASTANI, Negar, TAVERNELLI, Ivano, ROTH LISBERGER, Ursula, NAZEERUDDIN, Khaja et GRA, Michael, 2014. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. In Nature Chemistry [en ligne]. Mars 2014. Vol. 6, article n° 3, p. 242–247. DOI10.1038/nchem.1861. Disponible à l'adresse: <https://infoscience.epfl.ch/record/196529/files/Full%20Text.pdf>
- [6] SHAOCONG, Hou. Fiber Solar Cells: Materials, Processing and Devices [en ligne]. China : Wiley-VCH, 2017, p. 114 [Consulté le 25/05/2020] Disponible sur : <https://fr.scribd.com/document/462879102/Fiber-Solar-Cells-Materials-Processing-and-Devices>
- [7] Site de présentation de l'énergie photovoltaïque. Photovoltaïque energie. Disponible à l'adresse : <https://photovoltaïque-energie.fr/78-composants-photovoltaïques/73-cellules-photovoltaïques.html>
- [8] REBECCA, Bou, BROCHIER, Anna, PAVAT, Diane, Mylène, Robin. Les différentes générations de cellules photovoltaïques. Disponible à l'adresse : [http://www.ac-grenoble.fr/lycee/triboulet.romans/IMG/pdf/diapo\\_photovoltaïque.pdf](http://www.ac-grenoble.fr/lycee/triboulet.romans/IMG/pdf/diapo_photovoltaïque.pdf).
- [9] RAUT, Kiran H, CHOPDE, Himani N et DESHMUKH, Dinesh W, 2018. A Review on Comparative Studies of Diverse Generation in Solar Cell [en ligne]. In : International Journal of Electrical Engineering

and Ethics. 2018. Vol. 1, n° 3, p. 1-9. Disponible à l'adresse: <http://www.ijeejournal.org/Volume1/Issue3/IJEEE-V1I3P1.pdf>

[10] GROENENDAAL, Friedrich Jonas, DIETER Freitag, HARALD, Pielartzik, and John R. Reynolds Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. In advanced materials [en ligne]. February 2018. Vol. 4095, article n° 7, p. 481–494. DOI 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12. Disponible à l'adresse: [https://www.researchgate.net/publication/237360890\\_Poly34-ethylenedioxythiophene\\_and\\_Its\\_Derivatives\\_Past\\_Present\\_and\\_Future](https://www.researchgate.net/publication/237360890_Poly34-ethylenedioxythiophene_and_Its_Derivatives_Past_Present_and_Future)

[11] GRÄTZEL, Michael. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. In inorganic chemistry [en ligne]. septembre 2005. Vol. 44, article n° 20, p. 6841-6851. DOI 10.1021/ic0508371. Disponible à l'adresse : <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic0508371>

[12] ZIANE, Soraya. Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice Chitosane (CS). Thèse de Master : Génie des Procédés. Bejaia: Université A. MIRA, 2017. Disponible à l'adresse : <http://univbejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/12554/Elaboration%20et%20Caract%20A9risation%20d%20E%20%99un%20Nanocomposites%20%20C3%A0%20Matrice.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[13] TANGUI LE Bahers. Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience. Thèse de doctorat: Chimie physique et analytique. Paris: Université PIERRE et MARIE CURIE, 2011. Disponible à l'adresse : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00661405/document>

[14] BELARBI, Moussaab. Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant. [En ligne]. Thèse de doctorat : Energies Renouvelables. Tlemcen : Université abou-bekr belkaid, 2016. [Consulté le 01/06/2016]. Disponible à l'adresse : <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/8738>

[15] AOUALI, Ibtissem et BENOURET, Samir. Application du poly thiophène et dérivés comme contre-électrode pour cellules solaires à colorant. Mémoire de Projet de Fin d'Etudes : Génie de l'environnement. Alger: Ecole Nationale Polytechnique, 2019. 88p.

[16] WU, Jihuai, LAN, Zhang, LIN, Jianming, HUANG, Miaoliang, HUANG, Yunfang, FAN, Leqing et LUO, Gengeng. In : Chemical Society Reviews [en ligne]. 2017. Vol. 46, article n°46 p. 5975-6023. DOI 10.1039/c6cs00752j. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1039/c6cs00752j>.

[17] Cojocar, Ludmila. Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides .Thèse de Doctorat: Physico - Chimie de la Matière Condensée. Bordeaux: Université de Bordeaux, 2012. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/2012BOR14630>

- [18] YUN, Sining, QIN, Yong, UHL, Alexander R et VLACHOPOULOS, Nick. Environmental Science dye-sensitized and perovskite solar cells. In: Energy Environ Science [en ligne]. 2018. Vol. 11, article n°3 p. 476-526. DOI 10.1039/c7ee03165c. Disponible à l'adresse : <https://scihub.wikicn.top/https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ee/c7ee03165c#>
- [19] TSAI, Chih-hung, FEI, Po-hsi, CHEN, Chih-han et GERBALDI, Claudio. Investigation of Coral-Like Cu<sub>2</sub>O Nano/Microstructures as Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. In : materials. 2015. Vol. 8, article n°9 p. 5715-5729. DOI 10.3390/ma8095274. Disponible à l'adresse : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5512654/>
- [20] SNAITH, H. J. MOULE, A. J. Klein, C. MEERHOLZ, K., FRIEND, R. H. GRÄTZEL, M. Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture. In: Nano Letters. [en ligne]. 2007. Vol. 7, article n°11 p. 3372–3376. DOI: 10.1021/nl071656u Disponible à l'adresse : <https://europepmc.org/article/med/17918905>
- [21] DUAN, Beblin, DUAnN ,Yan, HELIANGMIN, YU, QUANWEI, Tang. Recent advances in alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells.alliage métaux. A critical review. In Electrochimica Acta [en ligne].2015. Vol. 48, article n°50, p. 886-899. DOI:10.1016/j.electacta.2015.08.072 disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.072>.
- [22] MURAKAMI, Takuro N. GRATZEL , Michael. Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts". InChim.ACTa [en ligne]. 2008, Vol.361, article n°3, p. 1113-1116. DOI 10.1016/j.ica.2007.09.025. Disponible à l'adresse: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.09.025>.
- [23] KUN, MuLee Kuo, CHUANHO Vembu, Suryanarayanan. A photo-physical and electrochemical impedance spectroscopy study on the quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on poly (vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene) [en ligne]. In: Power Sources. 2008, Vol.185, article n°2, p. 1605-1612. DOI. [doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.094](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.094) Disponible à l'adresse: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.094>.
- [24] WANG, Hui et HU, YUN Hang. Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells [en ligne]. In: Energy and Environmental Science. 2012. Vol. 5, n° 8, p. 8182-8188. DOI 10.1039/c2ee21905k. Disponible à l'adresse: <https://doi.org/10.1039/C2EE21905K>.
- [25] ZHANG, Qifeng et CAO, Guozhong. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells [en ligne]. In: Nano Today. 2011. Vol. 6, n° 1, p. 91-109. DOI 10.1016/j.nantod.2010.12.007. Disponible à l'adresse: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.12.007>.
- [26] JENA, Ajay, MOHANTY, Shyama Prasad, KUMAR, Pragyensh, NADUVATH, Johns, GONDANE, Vivekanand, LEKHA, P., DAS, Jaykrushna, NARULA, Harsh Kumar, MALLICK, S. et BHARGAVA, P. Dye sensitized solar cells: A review [en ligne]. In : Transactions of the Indian Ceramic

Society. 2012. Vol. 71, n° 1, p. 1-16. DOI 10.1080/0371750X.2012.689503.  
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0371750X.2012.689503>.

[27] YUN, Sining, ZHANG, Hong, PU, Huihai, CHEN, Junhong, HAGFELDT, Anders et MA, Tingli. Metal oxide/carbide/carbon nanocomposites: In situ synthesis, characterization, calculation, and their application as an efficient counter electrode catalyst for dye-sensitized solar cells. In: *Advanced Energy Materials* [en ligne]. 2013. Vol. 3, n° 11, p. 1407-1412. DOI 10.1002/aenm.201300242. Disponible à l'adresse: <https://doi.org/10.1002/aenm.201300242>

[28] WANG, Mingkui, ANGHEL, Alina M., MARSAN, Benoît, HA, Ngoc Le Cevey, POOTRAKULCHOTE, Nuttapol, ZAKEERUDDIN, Shaik M. et GRÄTZEL, Michael. CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells [en ligne]. In : *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131, n° 44, p. 15976-15977. DOI 10.1021/ja905970y. Disponible à l'adresse: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja905970y>.

[29] Dipak V. Shinde, Supriya A. Patil, Keumnam Cho, Do Young Ahn, Nabeen K. Shrestha, Rajaram S. Mane, Joong Kee Lee, Sung-Hwan Han. Revisiting Metal Sulfide Semiconductors: A Solution-Based General Protocol for Thin Film Formation, Hall Effect Measurement, and Application Prospects [en ligne]. In *Advanced Functional Materials*. 2015, Vol. 23, n° 3, p. 5739-5747. DOI 10.1002/adfm.201500964. Disponible à l'adresse: <https://doi.org/10.1002/adfm.201500964>

[30] MINGXING Wu, XIAO Lin, ANDERS Hagfeldt and Tingli Ma. A novel catalyst of WO<sub>2</sub> nanorod for the counter electrode of dye-sensitized solar cells [en ligne]. In *Chemical Communications*. 2011, Vol. 47, n° 15, p. 4535-4537. DOI: 10.1039/c1cc10638d. Disponible à l'adresse : <https://europepmc.org/article/med/21387032>.

[31] LEVY, R. B. et BOUDART, M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis [en ligne]. In : *Science*. 1973. Vol. 181, n° 4099, p. 547-549. DOI 10.1126/science.181.4099.547. Disponible à l'adresse : <https://science.sciencemag.org/content/181/4099/547/tab-pdf>

[32] QIN, Qi, HE, Fang et ZHANG, Wangxi. One-Step Electrochemical Polymerization of Polyaniline Flexible Counter Electrode Doped by Graphene [en ligne]. In : *Journal of Nanomaterials*. 2016. Vol. 2016, n° 23 p. 0-7. DOI 10.1155/2016/1076158. Disponible à l'adresse: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/1076158/>.

[33] BORA, C. SARKAR, C. MOHAN, K. J. DOLUI, S. Polythiophene/graphene composite as a highly efficient platinum-free counter electrode in dye-sensitized solar cells [en ligne]. In: *Electrochimica Acta*. 2015, Vol. 157, n° 15, p. 225-231. DOI 10.1016/S0013-4686(15)00436-3 Disponible à l'adresse: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(15\)00436-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(15)00436-3).

- [34] PRINGLE, Jennifer M., ARMEL, Vanessa et MACFARLANE, Douglas R., 2010. Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells [en ligne]. In : Chemical Communications. 2010. Vol. 46, n° 29, p. 5367. DOI 10.1039/c0cc01400a. Disponible à l'adresse : <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0cc01400a>.
- [35] BAY, Lasse, WEST, Keld, WINTHER-JENSEN, Bjørn et JACOBSEN, Torben, 2006. Electrochemical reaction rates in a dye-sensitised solar cell - The iodide/tri-iodide redox system [en ligne]. In: Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006. Vol. 90, n° 3, p. 341-351. DOI 10.1016/j.solmat.2005.04.040. Disponible à l'adresse: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.040>
- [36] TANG, Qunwei, CAI, Hongyuan, YUAN, Shuangshuang et WANG, Xin, 2013. Counter electrodes from double-layered polyaniline nanostructures for dye-sensitized solar cell applications [en ligne]. In : Journal of Materials Chemistry . 2013. Vol. 1, n° 2, p. 317-323. DOI 10.1039/c2ta00026a. Disponible à l'adresse : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ta/c2ta00026a#!divAbstract>.
- [37] GIRAULT, C. JAMES, E. MONFORT, A. Les cellules Grätzel : L'avenir de la filière photovoltaïque. Thèse de Master. Energies renouvelables. Paris: ENSTA Paris Tech, 2011. 223p.
- [38] YAKOUB, Djeddour et FOUAD, Bakouche. Réalisation et caractérisation d'une cellule Grätzel. Thèse de Master: Micro-électroniques. Blida : Université Saad Dahlaab de BLIDA, 2017. Disponible à l'adresse: <http://di.univblida.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/2372/1/M%C3%A9moire%20de%20Master%20%C2%B5Elec%20%28Cellule%20Gr%C3%A4tzel%29.pdf>
- [39] SOUSA, Samuel De. Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant. Thèse de Doctorat : Chimie organique. Bordeaux : Université de Bordeaux, 2013. Disponible à l'adresse: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00952228/document>.
- [40] Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. La chimie des polymères [en ligne]. Paris : Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009. p. 17. Disponible à l'adresse : <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>.
- [41] TOUKA, Nassim. Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs. Thèse de doctorat PHYSIQUE Option : Matériaux et Nano Structures. Grenoble : Université de Joseph Fourier Grenoble, 2004. 214p
- [42] Derranceschi, Mireille. Polymères organiques conducteurs de la formulation et de la structuration [en ligne]. Technique de l'ingénieur. 2013. p. 101. Disponible à l'adresse : <https://www.techniques-ingenieur.fr/ressources-documentaires/>

- [43] ATTIAS ,André-Jean. Polymères conjugués et électronique organique. Technique de l'ingénieur. [en ligne]. Technique de l'ingénieur. 2017. p. 12. Disponible à l'adresse : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/applications-des-plastiques-42141210/polymeres-conjugues-et-electronique-organique-e1862/>.
- [44] TANG, C. W., 1986. Two-layer organic photovoltaic cell [en ligne]. In : Applied Physics Letters. 1986. Vol. 48, n° 2, p. 183-185. DOI 10.1063/1.96937. Disponible à l'adresse : <https://scihub.wikicn.top/https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.96937>.
- [45] CHARBA, Abdulkarim. Synthèse de Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques. 168 p. Thèse de Doctorat: Génie des Polymères. Bordeaux: Ecole doctorale des sciences chimiques Bordeaux,2011. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/2011BOR14456>.
- [46] BELHOUSSE, Samia. Fonctionnalisation de nanostructures. Electrodection de polluants organiques. génie de l'environnement. Thèse de Doctorat: Génie de l'environnement. Alger: Ecole Nationale Polytechnique, 2015. 156 p.
- [47] FONTANILLE, Michel, GNANOU, Yves. Technique de l'ingénieur. [en ligne]. Technique de l'ingénieur. 2017. p. 30. Disponible à l'adresse : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique-42139210/structure-moleculaire-des-polymeres-am3037/>.
- [48] PRINGLE, Jennifer M., ARMEL, Vanessa et MACFARLANE, Douglas R.. Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells [en ligne]. In : Chemical Communications .2010. Vol. 46, n° 29, p. 5367. DOI 10.1039/c0cc01400a. Disponible à l'adresse : <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0cc01400a>.
- [49] LAMIRI, Leila, 2018. Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne).Mémoire de Magister: Génie électrochimique. Sétif: Université ABBAS Ferhat Setif, 2011. Disponible à l'adresse : <https://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2011/LAMIRI%20Leila.pdf>.
- [50] MADAOUI, Yemouna .Synthèse et caractérisation des polymères conducteurs composites Polypyrrole/Maghnite.102p. Thèse de magister: chimie des polymères. Oran: université d'Oran ESSENIA, 2014. Disponible à l'adresse : <https://theses.univ-oran1.dz/document/TH2643.pdf>.
- [51] ABDELLAOUI ,Yasmine. MELAINE ,Manel. Elaboration et caractérisation d'électrodes à base de polypyrrole pour cellules solaires à colorant. Thèse de Master: Génie de l'environnement. Alger: Ecole Nationale Polytechnique, 2019.99p.

[52] HADDAD, K. GUENAOUI, A. Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique. Thèse de Master : Génie des Procédés. Béjaia: Université Abderrahmane Mira – Bejaia, 2018. Disponible à l'adresse : <https://www.univ-bejaia.dz/dspace/handle/123456789/10769>.

[53] Alliance concept. Dépôt de couches minces [en ligne]. Disponible à l'adresse : <https://www.alliance-concept.com/depot-de-couches-minces.html>.

[54] YU, Ying Song, WANG, Ming Chao et HUANG, Xianfu, 2017. Evaporative deposition of polystyrene microparticles on PDMS surface [en ligne]. In : Scientific Reports. 2017. Vol. 7, n° 1, p. 1-9. DOI 10.1038/s41598-017-14593-5. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-14593-5>.

[55] NAHRA, Maguy. Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'une électrolyte liquide ionique : étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt [en ligne]. Thèse de doctorat : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie. Grenoble : Université de Grenoble, 2015. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01153760/document>.

[56] FAKHRY, Ahmed. Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support. Applications aux (bio)capteurs..Thèse de Doctorat:Chimie des Matériaux. Paris:Université Pierre et Marie Curie Paris, 2015. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127179/file/2014PA066296.pdf>.

[57] GUEYE, Magamou. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).Thèse de Doctorat:Sciences des Matériaux. Lorraine :Université de lorraine,2018. Disponible à l'adresse : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754637/document>

[58] BERREZZOUG,H..Principe de fonctionnement et mesure des caractéristiques d'une cellule photovoltaïque. Mémoire de Master : Physique des matériaux. Saida : Université Dr Moulay Tahar,Saida,Algérie, 2016. Disponible à l'adresse : [https://pmb.univ-saida.dz/buscopac/doc\\_num.php?explnum\\_id=67](https://pmb.univ-saida.dz/buscopac/doc_num.php?explnum_id=67)

[59] MOTAHHIR, Saad, GHZIZAL, Abdelaziz El et DEROUICH, Aziz. Modélisation et commande d'un panneau photovoltaïque dans l'environnement PSIM. In : . Revue des Energies Renouvelable. 2015. Vol. 07, n° 6 p. 301-306. DOI 10.31219/osf.io/wth8y. Disponible à l'adresse : [https://www.cder.dz/download/ICRES07\\_43.pdf](https://www.cder.dz/download/ICRES07_43.pdf)

[60] RAGHAVAN, Siju Cherikkattil, SHIVAPRAKASH, N. Channegowda et SINDHU, Sukumaran Nair. Synthesis of solution-processable poly (3,4 propylenedioxythiophene) nanobelts for electrochromic device applications [en ligne]. In : Optical Materials. 2017. Vol. 73, p. 56-63.

DOI 10.1016/j.optmat.2017.07.041. Disponible à l'adresse :  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.041>.

[61] SAHOO, H., PARK, J. W., CARDONA, R. A. et SANTIAGO-AVILÉS, J. Electrochemical characterization of poly-(3,4 propylene-dioxythiophene) pseudo-capacitor [en ligne]. In : Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 421, n° 1, p. 1742-6596. DOI 10.1088/1742-6596/421/1/012007. Disponible à l'adresse: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/421/1/012007>.

[62] CARBAS, Buket Bezgin, GULEN, Mahir, TOLU, Merve Celik et SONMEZOGLU, Savas. Hydrogen sulphate-based ionic liquid-assisted electro-polymerization of PEDOT catalyst material for high-efficiency photoelectrochemical solar cells. In : Scientific Reports [en ligne]. 2017. Vol. 7, n° 1, p. 1-15. DOI 10.1038/s41598-017-11916-4. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-11916-4>.

[63] LIN, Cheng Lan, CHEN, Chih Ying, YU, Hsin Fu et HO, Kuo Chuan. Comparisons of the electrochromic properties of Poly(hydroxymethyl 3,4-ethylenedioxythiophene) and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films and the photoelectrochromic devices using these thin films. In : Solar Energy Materials and Solar Cells [en ligne]. 2019. Vol. 202, n° August, p. 110132. DOI 10.1016/j.solmat.2019.110132. Disponible à l'adresse : <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110132>.

[64] ABACI, Souhila et NESSARK, Belkacem. Characterization and corrosion protection properties of composite material (PANI+TiO<sub>2</sub>) coatings on A304 stainless steel [en ligne]In : Journal of Coatings Technology and Research. 2014. Vol. 12, n° 1, p. 107-120. DOI 10.1007/s11998-014-9611-x. Disponible à l'adresse : <https://link.springer.com/article/10.1007/s11998-014-9611-x>

[65] ENDRŐDI, Balázs, SAMU, Gergely F., AZAM, Mohd Asyadi, JANÁKY, Csaba et VISY, Csaba, 2016. Electrochemical synthesis and characterization of poly (3-hexylthiophene)/single-walled carbon nanotube array hybrid materials [en ligne]. In : Journal of Solid State Electrochemistry. 2016. Vol. 20, n° 11, p. 3179-3187. DOI 10.1007/s10008-016-3290-8. Disponible à l'adresse : <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10008-016-3290-8>

[66] WU, Mingxing, WANG, Yudi, LIN, Xiao, YU, Naisen, WANG, Liang, WANG, Linlin, HAGFELDT, Anders et MA, Tingli, . Economical and effective sulfide catalysts for dye-sensitized solar cells as counter electrodes [en ligne]. In : Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13, n° 43, p. 19298-19301. DOI 10.1039/c1cp22819f. Disponible à l'adresse: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cp/c1cp22819f#!divAbstract>

[67] ŁAPKOWSKI, M. et PRONÍ, A. Electrochemical oxidation of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) - 'in situ' conductivity and spectroscopic investigations [en ligne]. In : Synthetic Metals. 2000. Vol. 110,

n° 1, p. 79-83. DOI 10.1016/S0379-6779(99)00271-4. Disponible à l'adresse: file:///C:/Users/DELL/Downloads/PEDOT%20electrochimie%20(3).pdf

[68] AHMAD, Shahzada, YUM, Jun Ho, XIANXI, Zhang, GRÄTZEL, Michael, BUTT, Hans Jürgen et NAZEERUDDIN, Mohammad K.. Dye-sensitized solar cells based on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode derived from ionic liquids [en ligne]. In : Journal of Materials Chemistry. 2010. Vol. 20, n° 9, p. 1654-1658. DOI 10.1039/b920210b. Disponible à l'adresse: file:///C:/Users/DELL/Downloads/ahmad2010%20ref%2015%20pedot%20(9).pdf.

[69] ZHAO, Qin, JAMAL, Ruxangul, ZHANG, Li, WANG, Minchao et ABDIRYIM, Tursun. The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method [en ligne]. In : Nanoscale Research Letters. 2014. Vol. 9, n° 1, p. 1-9. DOI 10.1186/1556-276X-9-557. Disponible à l'adresse: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-557>

[70] BAHRY, Teseer, CUI, Zhenpeng, DENISET-BESSEAU, Ariane, GERVAIS, Matthieu, SOLLOGOUB, Cyrille, BUI, Thanh Tuân et REMITA, Samy. An alternative radiolytic route for synthesizing conducting polymers in an organic solvent [en ligne]. In : New Journal of Chemistry. 2018. Vol. 42, n° 11, p. 8704-8716. DOI 10.1039/c8nj01041b. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1039/C8NJ01041B>. Disponible à l'adresse : <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-557>

[71] DOS SANTOS PEREIRA, Ana Paula, DA SILVA, Marcelo Henrique Prado, LIMA, Édio Pereira, DOS SANTOS PAULA, Andersan et TOMMASINI, Flávio James. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymers concrete waste [en ligne]. In : Materials Research. 2017. Vol. 20, p. 411-420. DOI 10.1590/1980-5373-MR-2017-0734. Disponible à l'adresse : <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0734>

[72] GULE, F. G. et SARAC, A. S. Electrochemical synthesis of poly[3, 4-Propylenedioxythiophene-co-N-Phenylsulfonyl pyrrole]: Morphological, electrochemical and spectroscopic characterization[en ligne]. In : Express Polymer Letters. 2011. Vol. 5, n° 6, p. 493-505. DOI 10.3144/expresspolymlett.2011.48. Disponible à l'adresse : [http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0002069\\_article.pdf](http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0002069_article.pdf)

[73] CHO, Whirang, WU, Jinghang, SHIM, Bong S.up, KUAN, Wei Fan, MASTROIANNI, Sarah E., YOUNG, Wen Shiue, KUO, Chin Chen, EPPS, Thomas H. et MARTIN, David C., 2015. Synthesis and characterization of bicontinuous cubic poly (3,4-ethylene dioxythiophene) gyroid (PEDOT GYR) gels [en ligne]. In : Physical chemistry chemical physics: PCCP [en ligne]. 2015. Vol. 17, n° 7, p. 5115-5123. DOI 10.1039/c4cp04426f. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP04426F>.

[74] WU, Mingxing et MA, Tingli. Low-cost pt-free counter electrode catalysts in dye-sensitized solar cells [en ligne]. In : Green Energy and Technology. 2014. n° 9781447164722, p. 77-87. DOI 10.1007/978-1-4471-6473-9\_4.Disponible à l'adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp412713h>

[75] PRINGLE, J. M., FORSYTH, M., MACFARLANE, D. R., WAGNER, K., HALL, S. B. et OFFICER, D. L. The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene [en ligne]. In : Polymer. 2005. Vol. 46, n° 7, p. 2047-2058. DOI 10.1016/j.polymer.2005.01.034.Disponible à l'adresse : <https://www.journals.elsevier.com/polymer>

[76] YIN, Chengjie, YANG, Chunming, JIANG, Min, DENG, Cuifen, YANG, Lishan, LI, Junhua et QIAN, Dong. A Novel and Facile One-Pot Solvothermal Synthesis of PEDOT-PSS/Ni-Mn-Co-O Hybrid as an Advanced Supercapacitor Electrode Material [en ligne] In : ACS Applied Materials and Interfaces. 2016. Vol. 8, n° 4, p. 2741-2752. DOI 10.1021/acsami.5b11022.Disponible à l'adresse: <http://pubs.acs.org>.

[77] IBRAHEM, Mohamed. Nano-Network Conducting Polymers As Superior Electrodes for Supercapacitors. In : Journal of Duhok University. 2017. Vol. 20, n° 1, p. 54-63. DOI 10.26682/sjuod.2018.20.1.6. Disponible à l'adresse <file:///C:/Users/DELL/Downloads/meb1.pdf>.