

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



**Département Génie de l'Environnement**  
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'  
**Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement**

par :

**BADACHE Rayane**  
**MOUDJEB Sabrina**

Intitulé

---

**ETUDE DE CELLULES SOLAIRES À COLORANT FLEXIBLES  
À BASE DE NANOTUBES DE TiO<sub>2</sub>**

---

Soutenu le : 12/07/2021

*Membres du Jury :*

Président :	Mr. CHERGUI Abdelmalek, Professeur à l'ENP
Examinatrices :	M <sup>me</sup> . SAM Sabrina, Directrice de recherches au CRTSE
	M <sup>me</sup> . TCHEKIKEN Chahinez, MCB à l'ENP
	M <sup>me</sup> . OUAZENE Naima, MCB à l'université de Boumerdes
Promoteurs :	Mr. HAMDANI Khaled, Maitre de recherches au CRTSE
	M <sup>me</sup> . BELHANECHÉ Naima, Professeur à l'ENP.

ENP 2021

10, Avenue des frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie



**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



**Département Génie de l'Environnement**  
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'  
**Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement**

par :

**BADACHE Rayane**  
**MOUDJEB Sabrina**

Intitulé

---

**ETUDE DE CELLULES SOLAIRES À COLORANT FLEXIBLES  
À BASE DE NANOTUBES DE TiO<sub>2</sub>**

---

Soutenu le : 12/07/2021

*Membres du Jury :*

Président :	Mr. CHERGUI Abdelmalek, Professeur à l'ENP
Examinatrices :	M <sup>me</sup> . SAM Sabrina, Directrice de recherches au CRTSE
	M <sup>me</sup> . TCHEKIKEN Chahinez, MCB à l'ENP
	M <sup>me</sup> . OUAZENE Naima, MCB à l'université de Boumerdes
Promoteurs :	Mr. HAMDANI Khaled, Maitre de recherches au CRTSE
	M <sup>me</sup> . BELHANECHÉ Naima, Professeur à l'ENP.

ENP 2021

10, Avenue des frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie

**ملخص:** في هذا العمل، تمت صناعة ودراسة الخلايا الشمسية المرنة المحسنة بالصيغة (DSSC)، وباستعمال ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بأشكال مختلفة بمثابة أشباه موصلات. صنع غشاء الأنابيب النانوية وفصله عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية لصفائح التيتانيوم. صنع الغشاء المكون من خليط من الأنابيب النانوية / الجسيمات النانوية عن طريق تطبيق معالجة بـ  $TiCl_4$  على غشاء من الأنابيب النانوية. الصحيفة التي تلعب دور القطب السالب (الانودة) تم الحصول عليها عن طريق ترسيب الأغشية الناتجة عن الأكسدة الأنودية على ركائز ITO/PEN بعد ان وضعت عليها مسبقاً أغشية مسامية من الجسيمات النانوية بطريقة Doctor Blade. اما الأقطاب الكهربية المضادة فقد انتجت بترسيب طبقة من البلاتين على ركائز مرنة من ITO/PEN. تم تحديد وقت الترسيب الذي يعطي السماكة المثلى عن طريق قياس سيكلوفولتمتر. ومن ثم اقيمت دراسة أداء الخلايا بناءً على الأشكال المختلفة لـ  $TiO_2$ ، عن طريق تقنيات متغيرة مثل، الفحص المجهر الإلكتروني (MEB)، التحليل الطيفي للعناصر (EDX)، حيود الأشعة السينية (DRX)، الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) بالإضافة إلى سلسلة من التوصيفات الكهربية I (V). أظهرت هذه أن الخلايا المصنوعة من الأغشية المتكونة من خليط من الأنابيب النانوية / الجسيمات النانوية هي الأكثر كفاءة. رغم ذلك، فتطبيق المعالجة الحرارية المائية على الخلايا التي تتكون فقط من أغشية الأنابيب النانوية لها أفضل الخصائص.

**الكلمات المفتاحية:** الخلايا الشمسية المرنة المحسنة بالصيغة، DSSC،  $TiO_2$ ، ITO، أنابيب نانوية، جسيمات نانوية، المعالجة الحرارية المائية.

**ABSTRACT :** In the present work, flexible Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) based on different morphologies of titanium dioxide ( $TiO_2$ ) as a semiconductor have been produced and studied. The  $TiO_2$  nanotube membrane was synthesized and detached by an electrochemical anodization of a titanium sheet. The membrane made up of the mixture of nanotubes/nanoparticles was obtained by nanotubes treated with  $TiCl_4$ . The photoanodes were produced by depositing the membranes synthesized on ITO/PEN substrates on which porous films of nanoparticles were deposited beforehand by *Doctor Blade*. The counter electrodes were produced by electrodeposition of Platinum on flexible ITO/PEN substrates. The deposition time giving the optimum thickness was determined by cyclic voltammetry. The performances of the cells based on the different morphologies of  $TiO_2$ , were studied by taking advantage of variable techniques such as, Scanning Electron Microscopy (SEM), Elemental Analysis Spectroscopy (EDX), X-ray Diffraction (DRX), UV-Visible as well as a series of electrical characterizations J(V). These have shown that the cells made from membranes made up of a mixture of nanotubes nanoparticles are the most efficient. However, when applying the hydrothermal treatment, the cells based on the membrane of nanotubes alone presented the best characteristics.

**KEY WORDS :** Flexible dye sensitized solar cells,  $TiO_2$ , DSSC, nanotubes, nanoparticles, ITO, Hydrothermal treatment.

**RÉSUMÉ :** Dans le présent travail, des cellules solaires flexibles sensibilisées au colorant (DSSCs) à base de différentes morphologies de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) comme semi-conducteur ont été réalisées et étudiées. La membrane de nanotubes de  $TiO_2$  a été synthétisée et détachée par anodisation électrochimique d'une feuille de titane. La photoanode constituée d'un mélange de nanotubes/nanoparticules a été obtenue en appliquant à la membrane synthétisée un traitement au  $TiCl_4$ . Les photoanodes ont été élaborées en déposant les membranes réalisées par oxydation anodique sur les substrats en ITO/PEN sur lesquels ont été déposés des films poreux de nanoparticules au préalable par la méthode du *Docteur Blade*. Les contre-électrodes ont été réalisées par électrodéposition de platine sur les substrats flexibles en ITO/PEN. Le temps de dépôt donnant l'épaisseur optimale a été déterminé par cyclovoltammétrie. Les performances des cellules à base des différentes morphologies de  $TiO_2$ , ont été étudiées en mettant à profit des techniques variables telles que, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible ainsi qu'une série de caractérisations électriques J(V). Celles-ci ont montré que les cellules élaborées à base des membranes constituées d'un mélange de nanotubes/nanoparticules sont les plus performantes. Cependant, lors de l'application du traitement hydrothermal les cellules constituées uniquement de membranes de nanotubes présentent les meilleures caractéristiques.

**Mots clés :** cellules solaires à colorant flexibles,  $TiO_2$ , DSSC, nanotubes, nanoparticules, ITO, traitement hydrothermal.

# Remerciements

Avant tout développement de ce travail, 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), il apparaît opportun de commencer ce mémoire par l'expression de notre gratitude.

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à notre encadreur Mr *HAMDANI Khaled*, Maitre de recherches au CRTSE, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide, ses conseils, pour son investissement scientifique et humain, et tous les efforts inestimables fournis de sa part pour notre bien-être et l'avancement du projet.

Nous remercions Mme *BELHANECHÉ Naima*, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) de nous avoir fait l'honneur de co-encadrer ce projet. Qu'elle reçoit l'expression de notre gratitude et de nos remerciements les plus sincères.

Un remerciement spécial à Mme *SAM Sabrina*, Directrice de recherches au CRTSE, pour nous avoir accueillies dans son laboratoire et nous avoir ainsi donné la chance de réaliser ce travail. Son soutien, ses compétences et sa clairvoyance nous ont été d'une aide inestimable. Et merci pour le temps qu'elle a consacré à ce projet malgré ses nombreuses responsabilités.

Nous souhaitons remercier les membres du jury, Mr *CHERGUI Abdelmalek*, Professeur à l'ENP en sa qualité de président, ainsi que Mme *TCHEKIKEN Chahinez*, Maitre de conférences B à l'ENP, Mme *OUAZENE Naima*, Maitre de conférences B à l'université de Boumerdes, et Mme *SAM Sabrina* qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce mémoire. Merci d'avoir accepté de juger notre travail et pour le temps que vous y avez consacré.

Nos vifs remerciements et notre sincère reconnaissance vont aux personnels du laboratoire pour avoir mis à notre disposition les produits et le matériel nécessaires à la réalisation de cette étude, plus particulièrement *Fatima*, pour son aide et sa gentillesse.

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

Enfin, nous remercions d'une façon très particulière nos familles pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements, nos amis et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Dédicaces

*À la mémoire de ma tante et mon grand-père,*

*Je dédie ce travail à la plus belle Femme du monde, ma mère,*

*À l'homme le plus formidable sur terre, mon père,*

*À la plus belle et la plus douce des sœurs Ines et au meilleur frère Yahia,*

*Une dédicace spéciale à l'adorable fille qui m'a toujours soutenue Mia,*

*À ma très chère Houda qui m'a toujours encouragée,*

*À ma petite Ida que j'aime beaucoup,*

*À l'amie que j'ai vue une fois et qui a pris une place spéciale Kenza,*

*À ma chère Binôme Sabrina pour tous les moments qu'on a vécus ensemble.*

*À ma famille à Azzaba,*

*À tous mes amis qui ont toujours été présents pour moi.*

***\*Rayane\****

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leur amour*

*inestimable, leurs sacrifices, leur confiance,*

*leur soutien et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer,*

*J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour,*

*À ma sœur Thiziri, et mes frères Yacine et Massinissa, que j'adore,*

*À ma famille, mes amis et toutes les personnes qui me sont chères.*

***\*Sabrina\****

# Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste de notations et symboles

Introduction générale . . . . .	11
<b>1 Etude bibliographique</b> . . . . .	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	14
1.2 Historique . . . . .	14
1.3 Le photovoltaïque . . . . .	14
1.4 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire conventionnelle . . . . .	15
1.5 Les générations des cellules photovoltaïques . . . . .	15
1.5.1 Première génération : cellules cristallines . . . . .	15
1.5.2 Deuxième génération : cellules à couches minces . . . . .	16
1.5.3 Troisième génération . . . . .	17
1.6 Cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant . . . . .	19
1.6.1 Les différents composants d'une cellule solaire flexible sensibilisée par colorant . . . . .	19
1.6.2 Différentes configurations des cellules à colorant flexibles . . . . .	25
1.6.3 Principe de fonctionnement des Cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant . . . . .	25
1.6.4 Applications des cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant . . . . .	26
1.7 Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) . . . . .	28
1.7.1 Origine du $TiO_2$ . . . . .	28
1.7.2 Propriétés . . . . .	28
1.7.3 Applications . . . . .	29
1.7.4 Les méthodes de synthèse des nanostructures de $TiO_2$ . . . . .	29
1.7.5 Mécanisme de croissance des structures nanotubulaires . . . . .	32
1.7.6 Les paramètres influençant la formation des nanotubes de $TiO_2$ . . . . .	33
1.8 Les paramètres photovoltaïques . . . . .	33
1.8.1 Le courant de court-circuit $I_{cc}$ . . . . .	34
1.8.2 La tension de circuit ouvert $V_{co}$ . . . . .	34
1.8.3 Le facteur de forme $FF$ . . . . .	34
1.8.4 Puissance maximale $P_{max}$ . . . . .	35
1.8.5 Rendement de conversion en puissance $\eta$ . . . . .	35
1.9 Conclusion . . . . .	35
<b>2 Méthodologie expérimentale</b> . . . . .	<b>36</b>
2.1 Introduction . . . . .	37
2.2 Produits utilisés . . . . .	37
2.3 Matériel utilisé . . . . .	37
2.4 Elaboration de la contre-électrode . . . . .	37
2.4.1 Préparation du substrat flexible . . . . .	37
2.4.2 Montage de la cellule électrochimique . . . . .	38
2.4.3 Electrodeposition de platine . . . . .	39
2.4.4 Réduction électrochimique . . . . .	39
2.4.5 Etude de l'activité électro-catalytique de la contre-électrode avec l'électrolyte . . . . .	40
2.5 Synthèse des nanotubes de $TiO_2$ par voie électrochimique . . . . .	40

2.5.1	<i>Nettoyage du substrat en titane</i>	40
2.5.2	<i>Synthèse des nanotubes de TiO<sub>2</sub> par anodisation électrochimique</i>	41
2.5.3	<i>Synthèse de nanotubes combinés à des nanoparticules de TiO<sub>2</sub></i>	42
2.6	<i>Réalisation de la photoanode</i>	42
2.6.1	<i>Dépôt de couches poreuses de TiO<sub>2</sub> par la méthode Doctor Blade</i>	42
2.6.2	<i>Dépôt des membranes de TiO<sub>2</sub> sur le substrat</i>	43
2.6.3	<i>Etude de l'effet du traitement hydrothermal</i>	44
2.6.4	<i>Sensibilisation des photoanodes par colorant N719</i>	44
2.7	<i>Préparation de l'électrolyte</i>	45
2.8	<i>Assemblage et scellage des cellules</i>	45
2.9	<i>Caractérisation</i>	46
2.9.1	<i>Méthodes de mesure et de synthèse électrochimique</i>	46
2.9.2	<i>Caractérisation électrique des cellules</i>	47
2.9.3	<i>Méthodes de caractérisations</i>	48
2.10	<i>Conclusion</i>	50
<b>3</b>	<b><i>Discussion des résultats</i></b>	<b>51</b>
3.1	<i>Introduction</i>	52
3.2	<i>Caractérisation de la contre-électrode</i>	52
3.2.1	<i>Electrodéposition de platine par chronopotentiométrie</i>	52
3.2.2	<i>Influence du temps de dépôt</i>	53
3.2.3	<i>Etude de l'activité électrocatalytique des contre-électrodes</i>	53
3.3	<i>Caractérisation de la poudre commerciale de TiO<sub>2</sub> (P25)</i>	55
3.3.1	<i>Caractérisation par MEB</i>	55
3.3.2	<i>Caractérisation par DRX</i>	55
3.4	<i>Caractérisation de la photoanode</i>	56
3.4.1	<i>Caractérisation des nanoparticules déposées par Docteur Blade</i>	56
3.4.2	<i>Caractérisation des nanotubes synthétisés par anodisation électrochimique</i>	58
3.4.3	<i>Caractérisation du mélange nanotubes/nanoparticules</i>	59
3.4.4	<i>Caractérisation par DRX</i>	60
3.4.5	<i>Caractérisation par spectroscopie optique (UV-Vis)</i>	61
3.5	<i>Caractérisation des cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant</i>	64
3.5.1	<i>Caractérisation électrique J(V)</i>	64
3.5.2	<i>Influence des morphologies de TiO<sub>2</sub> sur les performances de la cellule solaire</i>	67
3.5.3	<i>Effet du traitement hydrothermal sur les différentes morphologies de TiO<sub>2</sub></i>	68
3.6	<i>Conclusion</i>	71
	<i>Conclusion générale</i>	73
	<i>Bibliographie</i>	74

# Liste des tableaux

2.1	Liste des produits chimiques utilisés. . . . .	37
3.1	Récapitulatif des pics obtenus par DRX des nanotubes de titane sans traitement thermique.	60
3.2	Récapitulatif des pics obtenus par DRX des nanotubes de TiO <sub>2</sub> synthétisés par anodisation électrochimique et ayant subi un traitement thermique à 450°C pendant 30min. . . . .	61
3.3	Concentrations du colorant adsorbé par les photoanodes à base des différentes morphologies de TiO <sub>2</sub> . . . . .	63
3.4	Paramètres photovoltaïques des cellules NT, NT-R, NP, NP-R, NT/NP et NT/NP-R. . .	65
3.5	Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base des différentes morphologies, sans traitement hydrothermal. . . . .	67
3.6	Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de nanotubes avec et sans traitement hydrothermal. . . . .	69
3.7	Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de nanoparticules avec et sans traitement hydrothermal. . . . .	70
3.8	Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de nanotubes/nanoparticules, avec et sans traitement hydrothermal. . . . .	71

# Table des figures

1.1	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire conventionnelle [13]. . . . .	15
1.2	Cellule solaire de première génération [18]. . . . .	16
1.3	Cellule solaire de deuxième génération [20]. . . . .	16
1.4	Cellule solaire organique [22]. . . . .	17
1.5	Cellule photovoltaïque de type Grätzel [25]. . . . .	18
1.6	Illustration schématique d'une cellule solaire à colorant flexible [26]. . . . .	19
1.7	Structures moléculaires des RU-complexes : (a) black-dye; (b) N3 et (c) N719 [39]. . . . .	22
1.8	Principe de fonctionnement d'une cellule DSSC à base de TiO <sub>2</sub> [45]. . . . .	26
1.9	Application des modules PV sur les toits et les ponts [47]. . . . .	27
1.10	Sac équipé de cellules solaires flexibles à colorant [48]. . . . .	27
1.11	Cellule solaire à colorant flexible intégrée à l'écran du téléphone [42]. . . . .	28
1.12	Les structures cristallines du TiO <sub>2</sub> : (a) rutile; (b) anatase et (c) brookite [49] . . . . .	28
1.13	Cellule d'anodisation électrochimique [60]. . . . .	31
1.14	Représentation schématique des processus de formation des nanotubes de TiO <sub>2</sub> lors de l'anodisation [61]. . . . .	31
1.15	Schéma de l'évolution des nanotubes de dioxyde de titane durant l'anodisation : (a) formation de la couche d'oxyde; (b) formation de pores sur la couche d'oxyde; (c) formation de carillons entre les pores; (d) la croissance des pores et interstices et (e) matrices de nanotubes d'oxyde de titane entièrement développées [63]. . . . .	32
1.16	Courbe courant-tension [66]. . . . .	33
1.17	Caractéristiques courant-tension d'une cellule PV sous éclaircissement [7]. . . . .	34
2.1	Cellule électrochimique utilisée pour le dépôt de platine sur le substrat ITO/PEN. . . . .	38
2.2	Potentiostat AUTOLAB. . . . .	38
2.3	Dépôt de platine sur les substrats en ITO/PEN. . . . .	39
2.4	Les contre-électrodes après la réduction électrochimique. . . . .	39
2.5	Cellule électrochimique utilisée pour le test de l'activité électro-catalytique des contre-électrodes. . . . .	40
2.6	Montage utilisé pour la synthèse électrochimique des nanotubes. . . . .	41
2.7	Représentation schématique de la méthode de dépôt de <i>Doctor Blade</i> [68]. . . . .	43
2.8	Séchage des photoanodes à 100°C. . . . .	43
2.9	(a) Autoclave et (b) four à moufle, utilisés pour le traitement hydrothermal. . . . .	44
2.10	Sensibilisation des photoanodes par colorant N719. . . . .	44
2.11	Schéma représentatif de la méthode de scellage. . . . .	46
2.12	Montage final de la cellule solaire flexible sensibilisée par colorant. . . . .	46
2.13	Voltamogramme d'une réaction redox [72]. . . . .	47
2.14	Dispositif utilisé pour la caractérisation électrique des cellules. . . . .	47
2.15	Microscope électronique à balayage. . . . .	48
2.16	Schéma de plans réticulaires d'indices h, k et l en positions de diffraction [77]. . . . .	49
2.17	Principe de la spectroscopie par dispersion d'énergie de rayon X [79]. . . . .	49
2.18	Principe d'un spectrophotomètre double faisceau [80]. . . . .	50
3.1	Schéma de l'électrodéposition du platine par chronopotentiométrie en deux étapes. . . . .	52
3.2	Contre-électrodes réalisées avec différents temps de dépôt. . . . .	53
3.3	Voltamogrammes cycliques des électrodes en platine en fonction du temps de dépôt dans une solution d'acétonitrile contenant 10mM LiI, 1mM I <sub>2</sub> et 0.1M LiClO <sub>4</sub> avec une vitesse de balayage de 100mV/s. . . . .	54

3.4	Voltamogrammes cycliques d'une électrode en platine en fonction de la vitesse de balayage, une solution d'acétonitrile contenant 10mM LiI, 1mM I <sub>2</sub> et 0.1M LiClO <sub>4</sub> pour un temps de dépôt de 45s. . . . .	55
3.5	Caractérisation MEB de la poudre commerciale de TiO <sub>2</sub> (P25) à différents grossissements. . . . .	55
3.6	Diagramme DRX de la poudre commerciale de TiO <sub>2</sub> P25. . . . .	56
3.7	Images MEB des nanoparticules déposés sur ITO/PEN, à différents grossissements. . . . .	57
3.8	Spectre EDX de la membrane des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> . . . . .	57
3.9	Images MEB des nanotubes synthétisés par anodisation électrochimique, à différents grossissements. . . . .	58
3.10	Spectre EDX de la membrane de nanotubes de TiO <sub>2</sub> . . . . .	59
3.11	Images MEB du mélange de nanotubes et nanoparticules à différents grossissements. . . . .	59
3.12	Spectre EDX de la membrane de nanotubes incrustés de nanoparticules de TiO <sub>2</sub> . . . . .	60
3.13	Diagramme DRX des nanotubes de TiO <sub>2</sub> obtenus par anodisation électrochimique (a) sans traitement thermique et (b) avec traitement thermique. . . . .	61
3.14	Spectre d'absorbance UV-Vis du colorant N719. . . . .	62
3.15	Spectres d'absorbance UV-Vis de la photoanode : (a) avant sensibilisation, (b) après sensibilisation par colorant N719. . . . .	62
3.16	Spectres d'absorbance UV-Vis du sensibilisateur N719 des différentes morphologies. . . . .	63
3.17	Caractéristique J(V) de la cellule NT sous éclairage et sous obscurité. . . . .	64
3.18	Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NT. . . . .	65
3.19	Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NT-R. . . . .	65
3.20	Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NP. . . . .	66
3.21	Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NP-R. . . . .	66
3.22	Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NT/NP. . . . .	66
3.23	Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NT/NP-R. . . . .	67
3.24	Caractéristique J(V) des cellules à base des différentes morphologies de TiO <sub>2</sub> , sans traitement hydrothermal. . . . .	68
3.25	Caractéristique J(V) des cellules à base de nanotubes de TiO <sub>2</sub> avec et sans traitement hydrothermal. . . . .	69
3.26	Caractéristique J(V) des cellules à base de nanoparticules de TiO <sub>2</sub> avec et sans traitement hydrothermal. . . . .	70
3.27	Caractéristique J(V) des cellules à base du mélange nanotubes/nanoparticules de TiO <sub>2</sub> avec et sans traitement hydrothermal. . . . .	71

# Liste de notations et symboles

**CE** : Contre-électrode.  
**DSSC** : Cellule solaire à colorant.  
**DRX** : Diffraction des rayons X.  
**EDX** : Spectroscopie d'analyse élémentaire.  
**FF** : Facteur de forme.  
**ITO** : Oxyde d'indium et d'étain.  
**I(V)** : Caractéristique courant-tension.  
**MEB** : Microscope électronique à balayage.  
**N719** : Colorant au ruthénium.  
**NP** : Nanoparticule.  
**NT** : Nanotube.  
**PEN** : Polyéthylène téréphtalate.  
**P25** : Poudre commerciale du dioxyde de titane.  
**P<sub>max</sub>** : Puissance maximale.  
**TCO** : Oxyde transparent et conducteur.  
**UV-Vis** : Ultraviolet- Visible.  
**V<sub>co</sub>** : Tension en circuit ouvert.  
**η** : Rendement de conversion solaire.

## Introduction générale

L'ampleur des énergies fossiles a considérablement augmenté depuis la révolution industrielle. Aujourd'hui, plus de 85% de l'énergie utilisée dans le monde provient des gisements de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique [1].

Cependant, la consommation de ces ressources a provoqué de graves problèmes environnementaux, tels que les difficultés à gérer et traiter les déchets radioactifs, ainsi que la hausse de la concentration de certains gaz, dits à effet de serre, responsables du réchauffement climatique. De plus, ces énergies sont considérées comme des énergies de stock, donc épuisables.

Par conséquent, les chercheurs fournissent de plus en plus d'efforts visant à réduire la consommation d'énergie et à protéger l'environnement en développant des solutions alternatives en dirigeant leurs recherches sur l'exploitation des énergies propres renouvelables, et en particulier le solaire photovoltaïque.

En effet, le soleil est une source énergétique quasi illimitée qui est à l'origine d'un nombre impressionnant d'effets biologiques qui participent directement ou indirectement à la vie animale et végétale : il procure la chaleur, permet la photosynthèse, la vision, conditionne les rythmes biologiques, etc. L'originalité de l'énergie photovoltaïque telle qu'on l'entend ici est de transformer directement la lumière solaire en électricité. Et quand on sait que l'apport énergétique solaire total sur la planète est de plusieurs milliers de fois supérieur à notre consommation globale d'énergie, on comprend tout l'intérêt d'une telle démarche [2].

Ces dernières années, l'énergie d'origine photovoltaïque est considérée comme une stratégie efficace dans une perspective de développement durable ; elle est inépuisable, elle peut être produite localement selon des besoins et elle préserve l'environnement. Cette énergie est produite par un dispositif appelé cellule solaire à conversion photovoltaïque qui transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique [3].

Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium avec des rendements atteignant 25% en laboratoire. Cependant, la fabrication de celles-ci est non seulement coûteuse mais également polluante, d'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux moins coûteux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes peu onéreuses. Parmi les voies possibles : Les cellules solaires sensibilisées par colorant ; en s'inspirant des mécanismes de la photosynthèse et des avancées récentes en matière de mise en œuvre des matériaux, une équipe suisse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne dirigée par le Professeur Grätzel a réussi en 1991. Ces cellules présentent une efficacité supérieure à 11,2% avec des coûts de production plus faibles par rapport aux cellules solaires classiques [2].

Ces dernières ont ouvert une nouvelle brèche à la communauté photovoltaïque, et les exigences industrielles ont poussé les recherches encore plus loin dans la perspective de nouvelles cellules plus pratiques et à faible coût, ainsi les cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant fabriquées à base de substrats en polymères conducteurs flexibles semblent être une alternative prometteuse des cellules solaires sensibilisée par colorant, en verre, pour de nombreuses raisons dont : leur légèreté et leur faible coût de production. Malgré quelques difficultés en raison de substrats en plastiques qui ne supportent pas les hautes températures nécessaires lors du processus de fabrication, leur rendement est alors inférieur.

Notre travail consiste à élaborer et à caractériser des cellules solaires à colorant flexibles à base de nanotubes de  $\text{TiO}_2$ .

Le mémoire est constitué de trois chapitres ;

*Le chapitre 1* présente une synthèse bibliographique sur l'état de l'art des différentes générations des cellules photovoltaïques, notamment les cellules solaires à colorant, leurs avantages et inconvénients. En accordant une attention particulière aux cellules solaires à colorant flexibles et l'adaptation des techniques de fabrication aux substrats flexibles, leur composition, principe de fonctionnement, ainsi que des exemples d'applications. Suivi de quelques généralités sur le dioxyde de titane étant le semi-conducteur utilisé pour l'élaboration des cellules, et les méthodes utilisées pour sa synthèse.

*Le chapitre 2* aborde les différentes étapes d'élaboration de la contre-électrode et les procédés expérimentaux utilisés pour la réalisation de la photoanode, notamment la synthèse des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  par anodisation électrochimique, et des couches minces composées de mélange de nanotubes et nanoparticules par traitement au  $\text{TiCl}_4$  ainsi que le dépôt des films poreux par *Docteur Blading*. On y décrit également les étapes d'assemblage des cellules, passant par la sensibilisation de la photoanode par colorant, son scellage avec la contre-électrode en platine et l'insertion de l'électrolyte. Le chapitre est clôturé par une description des différentes méthodes de caractérisation utilisées pour la détermination des performances des cellules. *Le chapitre 3* est consacré à la présentation des résultats de l'étude de l'activité électrocatalytique de la contre électrode ainsi que des caractérisations MEB, DRX, EDX et UV-Vis des différentes nanostructures de  $\text{TiO}_2$  et des photoanodes élaborées. Enfin, les résultats des caractérisations  $J(V)$  des cellules solaires réalisées sont présentés.

## Chapitre 1

# Etude bibliographique

## 1.1 Introduction

L'énergie est l'un des moteurs de développement des sociétés, elle est aussi le pilier de l'économie moderne. Elle est l'étincelle qui permet l'accomplissement de toute activité humaine. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins toujours accrus de l'industrie et des consommateurs. L'invention des cellules solaires à base de silicium fut un grand pas dans le domaine des énergies renouvelables.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par présenter quelques généralités sur les cellules solaires notamment le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques conventionnelles et les différentes générations. Ensuite nous allons nous intéresser aux cellules Grätzel, plus précisément les cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant (DSSCs) à base de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Nous aborderons donc quelques notions sur le  $\text{TiO}_2$  et les méthodes utilisées pour la synthèse de ses différentes nanostructures. Nous clôturerons le chapitre par la présentation des caractéristiques  $J(V)$  des cellules solaires.

## 1.2 Historique

En 1839, le français *Alexandre Edmond BECQUEREL* découvrit l'effet photovoltaïque. Dès le début, les recherches s'orientent vers l'emploi de semi-conducteur pour absorber les photons de la lumière et produire un courant électrique [4]. Il faudra cependant attendre 1954 pour que la première cellule à base de silicium présentant un rendement de conversion de 6% soit réalisée aux laboratoires *Bell Labs* grâce à trois chercheurs américains *Daryl CHAPLIN*, *Calvin FULLER* et *Gerald PEARSON* [5].

En 1958, le satellite artificiel américain *Vanguard* emporta un petit générateur solaire pour alimenter sa radio [6]. Dès lors, tout s'accélère. Les premières applications militaires pour l'aérospatial voient le jour en 1960 avec des cellules photovoltaïques qui atteignent 14% de rendement. La première maison avec une installation photovoltaïque voit le jour en 1973 à l'université de Delaware aux Etats-Unis d'Amérique. Durant ces dernières années le marché du Photovoltaïque s'est considérablement développé avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des coûts de production due à la substitution du silicium par des matériaux organiques [7].

La commercialisation auprès du grand public suit très vite et, en 1982, le premier parc d'une puissance de 1MW est installé aux Etats-Unis. Il faudra attendre les années 80 pour que la recherche se tourne vers d'autres cellules qui ne sont pas basées sur une technologie de type silicium. En 1990, les premières cellules organiques sont développées, notamment grâce à la découverte des polymères conducteurs par *Alan HEEGER*, *Alan G. MACDAIRMID* et *Hideki SHIRAKAWA*, prix Nobel de Chimie en 2000 [8]. Néanmoins, malgré ces développements, un coût encore élevé de la technologie et des installations rend nécessaire le développement de nouvelles filières permettant la démonstration de solutions compétitives à grande échelle.

## 1.3 Le photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le préfixe Photo vient du grec « phos » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'*Alessandro Volta* (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque signifie donc littéralement électricité lumineuse [9].

On peut donc dire qu'une cellule photovoltaïque est basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable.

## 1.4 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire conventionnelle

La conversion photovoltaïque exploitée par les cellules photovoltaïques est la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par le biais d'un matériau semi-conducteur transportant les charges électriques [10]. Une cellule photovoltaïque est composée de deux types de matériaux semi-conducteurs, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit d'électrons. Ces deux parties sont respectivement dites « dopées » de type n et de type p FIGURE 1.1.

Le dopage des cristaux de silicium consiste à leur ajouter d'autres atomes pour améliorer la conductivité du matériau [11]. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p devient chargée négativement. Il se crée entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction (dite p-n) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue [12].

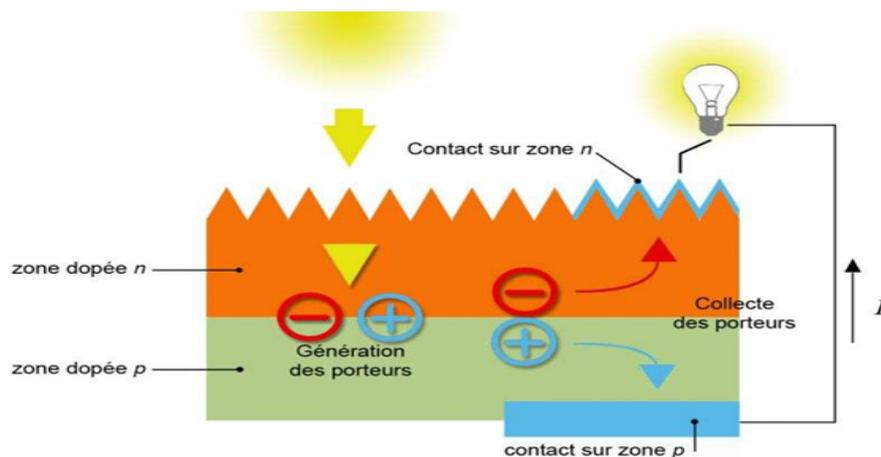


FIGURE 1.1 – Principe de fonctionnement d'une cellule solaire conventionnelle [13].

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule [7, 14].

## 1.5 Les générations des cellules photovoltaïques

### 1.5.1 Première génération : cellules cristallines

La filière silicium représente actuellement 99% du marché des modules photovoltaïques. Il est l'un des éléments les plus abondants sur terre, parfaitement stable et non toxique. On

trouve plusieurs technologies pour le photovoltaïque silicium ; d'une part les cellules à base de silicium massif (monocristallin, polycristallin, rubans) dites de première génération, et qui constituent à l'heure actuelle l'essentiel des modules photovoltaïques commercialisés et d'autre part la technologie à base de silicium en couche mince FIGURE 1.2.



FIGURE 1.2 – Cellule solaire de première génération [18].

Les principaux inconvénients de ces cellules sont : leur coût de fabrication qui est élevé, la chute du rendement sous éclairage réduit, leur sensibilité aux élévations de température [15, 16]. 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 [17].

### 1.5.2 Deuxième génération : cellules à couches minces

Les nouvelles cellules photovoltaïques qui constituent la deuxième génération de cellules sont composées de très peu voire pas de silicium FIGURE 1.3. Cela s'explique par l'augmentation du prix de ce matériau pourtant abondant sur Terre. De plus ces cellules sont réputées car elles ont été réduites considérablement en épaisseur, ce qui explique la facilité des constructeurs à créer des panneaux photovoltaïques très souples, légers et faciles à installer [17]. C'est pour cela que l'on appelle ces cellules des cellules à couches minces, car leur zone d'absorbance est de l'ordre de quelques micromètres (200 à 350 micromètres) [19].

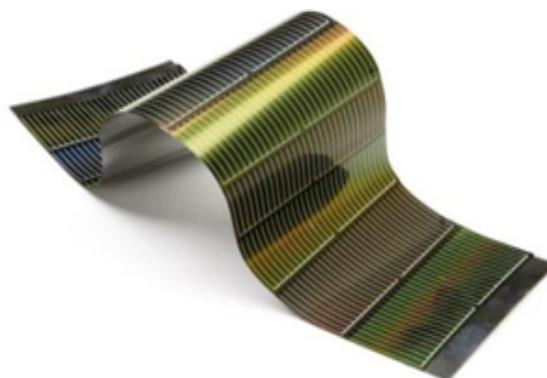


FIGURE 1.3 – Cellule solaire de deuxième génération [20].

Ainsi, grâce à ce changement de matériau, les cellules de deuxième génération sont plus pratiques, mais elles fonctionnent toujours sur le même principe que les cellules cristallines.

On peut donc dénombrer plusieurs matériaux différents dans cette nouvelle génération tels que le silicium amorphe (a-Si) (silicium non cristallisé de couleur gris foncé), le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre indium (CIS) [21].

### 1.5.3 Troisième génération

L'émergence d'une troisième génération de cellules solaires est encore au stade de développement mais aux perspectives prometteuses pour l'avenir proche FIGURE 1.4. On distingue : Cellules photovoltaïques multi jonctions (cellules tandem), cellules organiques, panneaux solaires à concentration et cellules photovoltaïques sensibilisées par colorant que nous allons détailler ci-après .

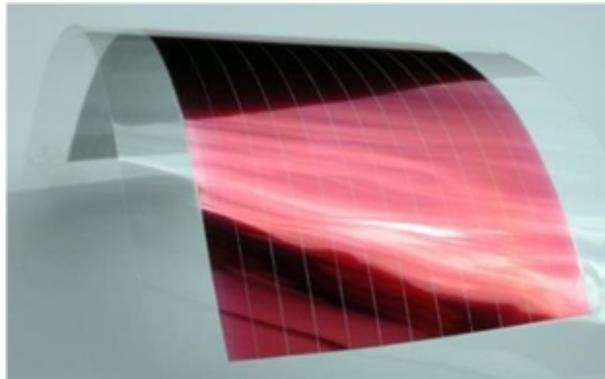


FIGURE 1.4 – Cellule solaire organique [22].

#### 1.5.3.1 Cellules solaires sensibilisée par colorant

Communément appelée DSSC (Dye-Sensitized-Solar-Cell) ou cellule Grätzel, elle porte le nom de son créateur, le chimiste suisse *Michael GRÄTZEL*, professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Lui et son équipe ont créé un nouveau type de cellule photo-électrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, qui combine l'emploi de matériaux organiques et inorganiques FIGURE 1.5. Pour cette invention, *Michael GRAËTZEL* a déjà remporté de nombreux prix, notamment le Millennium Technology Prize en 2010 ou le prix Balzan en 2009. Ce type de cellules est une nouvelle technologie photovoltaïque dont la fabrication est beaucoup moins coûteuse et plus propre pour l'environnement. Elle s'appuie sur la combinaison de deux matériaux : un colorant ou dye en anglais, et un semi-conducteur, le dioxyde de titane qui est déjà utilisé comme pigment et opacifiant dans toutes sortes de substances, comme le dentifrice, les peintures ou les crèmes solaires par exemple [23].

L'emploi de matières premières aussi communes constitue une véritable prouesse dans la filière photovoltaïque, liée depuis toujours à l'industrie polluante et énergivore du silicium. Des rendements de conversion de plus de 11% ont été mesurés et certifiés suite à d'intenses recherches ces quinze dernières années. Cette cellule repose sur un semi-conducteur à large bande interdite sensibilisé par un colorant [24].

Les premières cellules solaires sensibilisées par colorant sont fabriquées avec des électrodes à base de verre conducteur. Bien que leurs performances soient encourageantes, leur rigidité et leur poids élevé ont tendance à limiter leurs domaines d'utilisation. Ce qui a poussé la recherche vers les cellules solaires à colorant flexibles où FDSSC (Flexible dye-sensitized solar cells, en anglais) sur lesquelles nous allons nous intéresser dans ce travail.

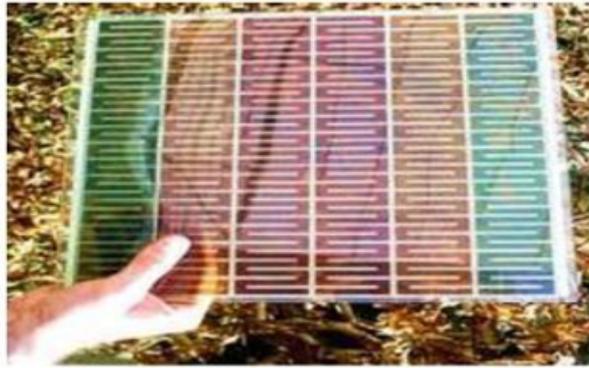


FIGURE 1.5 – Cellule photovoltaïque de type Grätzel [25].

### 1.5.3.2 Avantages et inconvénients des cellules solaires sensibilisées par colorant

Depuis leur découverte il y a une vingtaine d'années, les cellules Grätzel ont subi de nombreuses améliorations, fruits des travaux de plusieurs laboratoires de recherche, mais elles présentent tout de même une efficacité de conversion moins bonne que celle des cellules première et deuxième génération. On peut résumer les avantages et les inconvénients des cellules de Grätzel dans les points suivants :

#### \* Avantages

- Fonctionnent dans une large gamme de conditions d'éclairage, ce qui les rend appropriées pour une grande variété d'emplacements d'ombre et de lumière diffuse.
- Fabriquées avec une consommation d'énergie réduite et à partir de matériaux peu coûteux.
- Utilisent des nanomatériaux écologiques.
- Produites sur un substrat mince, flexible, robuste, en plastique, en métal et en verre.
- Présentent des rendements plus élevés à des températures plus basses que ceux des cellules solaires traditionnelles. Les DSSC sont capables de dissiper la chaleur beaucoup plus efficacement que les cellules au silicium traditionnelles et fonctionnent à des températures internes plus basses.

#### \* Inconvénients

- Rendement maximal limité (11% en laboratoire, contre 25% pour une cellule silicium monocristallin classique).
- Pas de retour d'expérience à l'échelle industrielle.
- L'utilisation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  qui sont suspectées dangereuses pour la santé, elles pourraient pénétrer dans le corps par la peau ou par inhalation. En effet, une étude menée par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) suggère qu'elles pourraient endommager le cerveau. En 2006, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le dioxyde de titane comme cancérigène possible pour l'homme.
- L'électrolyte de la cellule à colorant est instable, les solvants qui le composent sont volatils et présentent un risque d'évaporation et même d'explosion de la cellule. Les sels d'iode augmentent le risque de corrosion de la cellule et donc le risque de fuite.

## 1.6 Cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant

### 1.6.1 Les différents composants d'une cellule solaire flexible sensibilisée par colorant

La configuration d'une cellule solaire à colorant est illustrée à la FIGURE 1.6. Elle est constituée d'un ensemble de différents composants empilés en série, comprenant :

- Une *photoanode* : composée d'une Electrode Conductrice Transparente (TCE) à base de substrat en polymère conducteur, une couche d'oxyde de métal semi-conducteur, et un colorant photo-sensibilisateur.
- Un *électrolyte* : considéré comme étant un milieu électriquement conducteur qui permet le transport des charges électroniques entre la photoanode et la contre électrode, tout en régénérant le colorant oxydé.
- Une *contre-électrode* : composée d'une TCE sur laquelle est déposé une fine couche d'un matériau catalyseur [26].

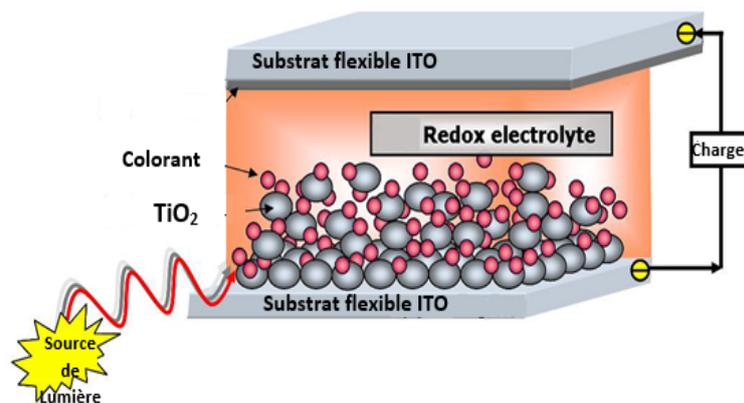


FIGURE 1.6 – Illustration schématique d'une cellule solaire à colorant flexible [26].

#### 1.6.1.1 La Photoanode

##### 1.6.1.1.1 Le Substrat en polymère conducteur

À l'avant de la cellule, il y a une couche de substrat, au-dessus de laquelle est déposé un film d'oxyde conducteur (TCO) qui permet à la lumière du soleil de pénétrer dans la cellule et de conduire les électrons vers le circuit externe.

Les substrats les plus couramment utilisés dans le domaine des cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant (FDSSCs) sont les substrats en polyÉthylène Terephthalate (PET) et polyÉthylène Naphthalate (PEN) revêtus d'oxydes conducteurs tels que l'oxyde d'étain dopé F ou dopé In (FTO ou ITO) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) [26]. L'ITO est l'oxyde le plus utilisé, dû à sa grande flexibilité et son faible coût de revient. Ces substrats en polymère conducteur permettent de fabriquer des cellules plus légères, dotées de propriétés flexibles, et d'augmenter ainsi le champ d'utilisation de ces dernières [27].

### \* Avantages et inconvénients du substrat en polymère flexible

Les cellules solaires flexibles à colorant présentent plusieurs avantages par rapport aux cellules rigides. Leur poids léger et leur flexibilité leur permettent d'une part d'être installées plus facilement sur les surfaces courbées et s'adapter à n'importe quelle forme, et d'autre part, de rendre leurs applications en tant que source d'énergie mobile possible. On note également une diminution des coûts de fabrications, notamment grâce à la possibilité d'opter pour le roll-to-roll processing.

Cependant, le traitement à hautes températures (450 à 550°C) utilisé pour améliorer les connexions entre les électrodes et le film conducteur ainsi que pour éliminer les additifs et résidus organiques de la pâte étalée sur le substrat, ne peut être appliqué dans le cas des cellules solaires flexibles. En effet, lorsque la température excède 150°C, les substrats en ITO/PEN et ITO/PET ont tendance à se déformer, et même fondre à 235°C. Il est donc impératif de travailler avec des procédés à basse température [27].

Malheureusement, les traitements à basses températures utilisés jusqu'à présent ne suffisent pas pour maintenir les connexions entre les particules du semi-conducteur ce qui entraîne l'augmentation des phénomènes de recombinaisons de charges. L'absence de liants organiques sur le film de  $\text{TiO}_2$  conduit à la formation de fissures et une faible adhérence entre le film de  $\text{TiO}_2$  et le substrat, causant ainsi une augmentation de résistivité électrique. De plus, des étalements ou compressions internes du film semi-conducteur sous l'effet de forces extérieures causent l'accélération de la dégénération de la photoanode [30, 31].

#### 1.6.1.1.2 L'oxyde métallique semi-conducteur

Un matériau mésoporeux est déposé au-dessus de la TCE. Cette couche intermédiaire permet de réduire les recombinaisons d'électrons à l'interface électrolyte/substrat conducteur, éliminant ainsi le court-circuit. En plus de sa propriété isolante, il influe également sur la position de la bande de conduction, l'état d'oxydation et la propriété isoélectrique de surface. Les semi-conducteurs doivent présenter les caractéristiques importantes suivantes :

- Avoir une grande surface spécifique, leur permettant d'adsorber efficacement les colorants afin d'exploiter plus efficacement la lumière du soleil.
- Ne doit pas absorber dans les zones d'absorption du colorant (visible, proche infra-rouge), doit être de type n et avoir un gap supérieur à 3eV (Gap ou bande interdite est une bande qui sépare deux bandes d'énergies continues : la bande de conduction et la bande de valence. Sa largeur  $E_g$  (en eV) est caractéristique du matériau. Elle est appelée bande interdite car d'énergie inaccessible aux électrons). [36, 37].

L'oxyde métallique semi-conducteur le plus utilisé est le  $\text{TiO}_2$ , sous sa forme cristalline anatase, qui est le même que celui utilisé dans les travaux pionniers de *O'Regan* et *Grätzel* (1991).

#### 1.6.1.1.3 Techniques de fabrication des photoanodes des FDSSCs

Afin de remédier aux problèmes liés aux hautes températures des méthodes de dépôt des films semi-conducteurs et de fabrication des photoanodes, diverses approches ont été développées [31] :

### \* Méthode de *Langmuir-Blodgett*

C'est une méthode de compression utilisée dans la préparation des cellules solaires sur des supports en plastique souples, elle est apparue pour la première fois grâce à *Hagfeldt* et al [32].

Cette dernière consiste à déposer une couche de particules semi-conductrices sur un substrat en plastique conducteur, et appliquer une compression afin de former un film constitué de nanostructures mécaniquement stables, électriquement conducteur et poreux.

### \* Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale a été largement utilisée pour la synthèse des matériaux nanostructurés ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc), entrant dans la composition des photoanodes réalisées sur des substrats en verre, malheureusement il y a peu de travaux sur la réalisation des photoanodes sur des supports en plastique en utilisant cette méthode.

*Yoshida* et ses collaborateurs ont préparé des films poreux de  $\text{TiO}_2$  sur des substrats flexibles (ITO-PET) en utilisant la méthode hydrothermale à  $100^\circ\text{C}$  [33].

### \* Méthode d'électrophorèse

La technique de dépôt par électrophorèse (EPD - ElectroPhoretic Deposition) repose sur la migration d'espèces chargées, ici de particules dispersées dans un milieu liquide, sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes. Le signe de la charge, positif ou négatif des particules, conditionne leur sens de déplacement vers l'électrode de signe opposé, la cathode ou l'anode ; on parlera alors ici de cataphorèse ou d'anaphorèse respectivement.

### \* Frittage chimique

Le frittage chimique est une technique qui utilise de l'acide inorganique ( $\text{HCl}$ ) et/ou alcalin (par exemple,  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) comme traitement pour augmenter la viscosité de la pâte afin de préparer la photoanode sans frittage à haute température. Le frittage chimique de nanoparticules a été introduit la 1<sup>re</sup> fois pour la DSSC par *Park* et al [34].

### \* Ti-Monomère

Ce procédé consiste à ajouter de petites quantités de Ti-monomères à une pâte de  $\text{TiO}_2$  préalablement préparée afin d'améliorer la viscosité et la connectivité entre les nanoparticules. Par exemple *v* et ses collaborateurs ont ajouté une petite quantité de TétraiIsoPropoxyde de Titane (TTIP) à une pâte déjà préparée avec la poudre commerciale de  $\text{TiO}_2$  (P25), le mélange s'hydrolyse et sert à bien connecter les particules pour former un film homogène et mécaniquement stable [35].

### \* Matériaux nanostructurés

Comme mentionné ci-dessus, l'un des principaux défis dans l'élaboration d'une photoanode flexible est d'améliorer les interconnexions des particules à basse température.

Une stratégie efficace consiste à utiliser une dimension (1D) et/ou tridimensionnelle (3D) nanomatériaux, tels que les nanofils, les nanotubes et nanosphères, pour remplacer les

nanoparticules dans les cellules solaires flexibles. En raison des propriétés de la structure 1D et 3D, le piégeage de la particule dans le film diminuera et le matériau en 1D peut également fournir un chemin de transfert d'électrons direct et donc prolonger sa durée de vie.

Par ailleurs, la méthode de dépôt par *Docteur Blade* est particulièrement intéressante. Cette technique consiste à mettre en suspension des nanostructures de  $\text{TiO}_2$  dans un solvant, qui est par la suite étalée par le biais d'une lame sur un substrat conducteur, puis séchée pour éliminer le solvant (La couche de la suspension doit être parfaitement lisse et plane).

#### 1.6.1.1.4 Le colorant photo-sensibilisateur

Les sensibilisateurs représentent l'un des éléments les plus importants d'une cellule solaire sensibilisée au colorant. Le rôle principal des sensibilisateurs est l'absorption des photons solaires et l'injection des électrons photo-excités dans la bande de conduction du semi-conducteur [38]. Pour une meilleure efficacité, les sensibilisateurs à colorant doivent posséder au moins quatre paramètres clés :

- L'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse doit être plus élevée que celle du bord du semi-conducteur, pour faciliter l'injection d'électrons excités.
- Plus de groupes fonctionnels dans la molécule de colorant pour améliorer l'adsorption de cette dernière sur la surface du semi-conducteur.
- Large spectre d'absorption pour augmenter la collecte de la lumière incidente et l'efficacité de la conversion.
- Haute stabilité sous un soleil intense, un couple redox puissant et une longue durée de vie.

On distingue deux types de sensibilisateurs [30] :

- Les colorants organiques métalliques : augmentent les performances des DSSC en raison de leurs propriétés électrochimiques favorables, états oxydés très stables et large spectre d'absorption. Les colorants à base de Ru : black-dye, N3 et N719 (représentés sur la FIGURE 1.7), sont le premier choix. Ces derniers sont utilisés car ils absorbent majoritairement dans le spectre de la lumière visible et, associés à un semi-conducteur nanostructuré  $\text{TiO}_2$ , peuvent atteindre un rendement de 11,18%. Cependant, leurs mérites ne parviennent pas à couvrir leur coût élevé et leur caractère dangereux.

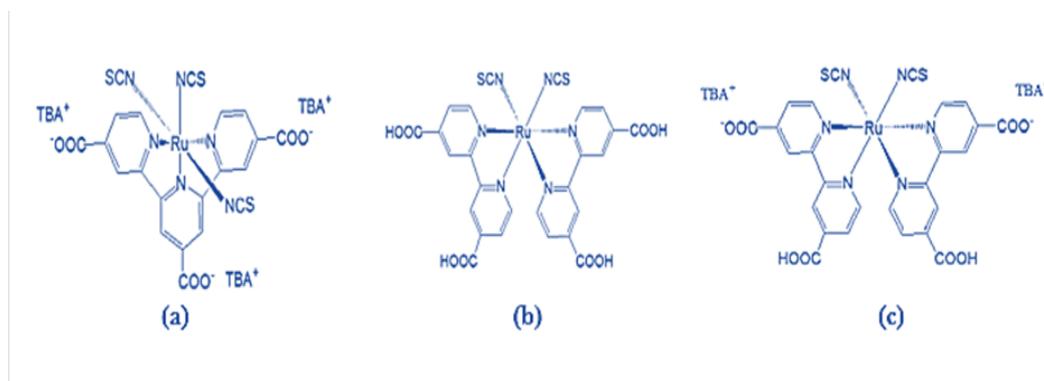


FIGURE 1.7 – Structures moléculaires des RU-complexes : (a) black-dye ; (b) N3 et (c) N719 [39].

- Les Sensibilisateurs organiques sans métal : sont considérés comme des substitués prometteurs avec un faible coût de production, dispositifs respectueux de l'environnement, un effort croissant a été fait pour exploiter les alternatives pour les colorants organiques métalliques par ces derniers.

### 1.6.1.2 L'électrolyte

La solution d'électrolyte est responsable de la régénération du colorant et du transport des charges électroniques entre la photoanode et la contre-électrode.

Les électrolytes liquides sont les systèmes les plus utilisés dans le domaine des cellules solaires sensibilisées par colorant. Ils sont essentiellement composés de trois éléments principaux : un solvant, un médiateur redox (conducteur ionique) et divers additifs. L'électrolyte le plus courant est  $I^-/I_3^-$  dans les solvants organiques, généralement l'acétonitrile auquel sont ajoutés parfois, des ions lithium pour faciliter le transport d'électrons [26].

### 1.6.1.3 La contre-électrode

Substrat en polymère conducteur qui se trouve au dos de la cellule recouvert d'une fine couche d'un matériau servant de catalyseur afin de régénérer les  $I^-$  de l'électrolyte. La contre-électrode assume trois principales fonctions [30] :

- En tant que catalyseur, il favorise la réduction du couple redox oxydé en acceptant des électrons à la surface de la contre-électrode.
- En tant qu'électrode positive, elle recueille les électrons du circuit externe et les transmet dans la cellule. Ainsi, la fonction ultime de la contre-électrode est de renvoyer les électrons de la charge externe dans le circuit interne.
- En tant que miroir, elle permet de réfléchir vers la cellule, la lumière non absorbée par celle-ci pour améliorer l'utilisation de la lumière du soleil.

Selon ces fonctions de base, une contre-électrode optimale devrait posséder les qualités suivantes selon les besoins [25] :

- Faible résistance pour réduire la perte de tension du circuit ouvert ( $V_{oc}$ ).
- Activité catalytique élevée, pour faciliter la réduction du tri-iodure ( $I_3^-$ ).
- Stabilité robuste pour améliorer la durée de vie.

#### 1.6.1.3.1 Matériaux utilisés

Le platine est le matériau le plus utilisé en raison de sa forte activité catalytique, sa conductivité électrique et sa stabilité, toutes élevées par rapport à d'autres matériaux. Mais, compte tenu des coûts élevés [26] et de sa faible résistance à la corrosion contre l'électrolyte à base d'iode, d'autres matériaux alternatifs tels que les allotropes de carbone (charbon actif, NTC et graphène), les polymères conducteurs (CP) et les métaux de transition ont également été étudiés et introduits pour remplacer le Pt.

Les polymères conducteurs sont prometteurs en tant qu'alternatives au Pt dans les DSSCs. Différents types de polymères conducteurs peuvent être utilisés, notamment grâce au développement des nanomatériaux, qui a permis l'introduction de la nanostructure. Ces polymères sont facilement déposés par un procédé de polymérisation chimique ou électrochimique [27]. Et ils sont facilement modifiés en nanostructure alignée qui pourrait améliorer simultanément le transport de charge et la surface. En outre, par l'inclusion d'un second composant, un composite polymère haute performance peut être facilement

obtenu, tel qu'un additif de nanotube de carbone. la polyaniline (PANI), le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le polypyrrole (PPy) sont les matériaux polymères les plus étudiés [41].

L'activité catalytique de la CE peut encore être améliorée en utilisant des matériaux composites, à savoir le graphène/Pt, les CNT/P et le PANi/graphène, etc.

#### 1.6.1.3.2 Méthodes de préparation de la contre-électrode sur substrat flexible

Comme pour la photoanode, un certain nombre de problèmes surviennent lorsque les contre-électrodes sont préparées sur des substrats en plastique. Comme le procédé à haute température n'est pas une option, le dépôt de matériaux de contre-électrode sur des substrats en plastique nécessite de nouvelles méthodes à basses températures différentes de celles utilisées dans les CE à base de verre.

##### \* Le revêtement par pulvérisation

Le revêtement par pulvérisation de Pt sur des substrats flexibles est une technique largement utilisée et rapportée dans la littérature ; cependant, il s'agit d'une approche relativement coûteuse. Afin de réduire le coût, d'autres techniques de dépôt ont été utilisées [27].

##### \* Dépôt électrochimique

En tant que technique de traitement à température ambiante, la méthode de dépôt électrochimique a suscité beaucoup d'intérêt. Les contre-électrodes déposées par le procédé électrochimique peuvent posséder une conductivité élevée en raison d'une adhérence améliorée entre le film de contre-électrode et le substrat. Par rapport à de nombreuses autres techniques de dépôt, le dépôt électrochimique est limité à produire des films relativement minces [27].

##### \* Autres méthodes de dépôt

Une méthode de dépôt par laser pulsé a été utilisée pour déposer du graphite sur des substrats plastiques conducteurs comme alternative peu coûteuse au platine pour la contre-électrode. Les propriétés des films déposés par laser pulsé peuvent être ajustées en ajustant des variables expérimentales telles que la largeur d'impulsion laser, la longueur d'onde, le temps d'ablation, la distance substrat-cible, et la pression du gaz inerte. *Wan* et al [28] ont adopté une technique de transfert pour revêtir une contre-électrode de graphène sur le substrat plastique conducteur. De même, *Lee* et al [29] ont utilisé un processus de « croissance-détachement-transfert » pour revêtir des réseaux de nanotubes de carbone dopés N alignés verticalement sur le substrat en plastique conducteur [27].

Dans notre travail, nous avons opté pour le platine comme matériau et pour le dépôt électrochimique à deux étapes comme technique. Cette méthode a l'avantage de modifier et d'optimiser les conditions d'électrodéposition séparément dans les deux étapes, ce qui facilite le dépôt de Pt avec des paramètres morphologiques et de surface contrôlés, fournissant aux contre-électrodes platinées non seulement une grande surface active pour la réduction électrocatalytique du triiodure, mais également un espacement de surface important pour la transmission de la lumière incidente [42].

### 1.6.2 Différentes configurations des cellules à colorant flexibles

Il existe 3 configurations de base utilisées dans l'élaboration des DSSC flexible [43] :

- La photoanode et la contre-électrode en plastique flexible, et dans ce cas il faut maîtriser la méthode du dépôt de la couche conductrice sur le flexible à basse température.
- La photoanode en métal et la contre-électrode en flexible, et dans ce cas on n'aura pas le problème du 1<sup>er</sup> cas mais un autre qui est l'opacité des cellules qui nécessitent une contre-électrode transparente pour le rétro-éclairage, ce qui entraîne généralement une perte importante de la récolte de lumière incidente et de faible luminosité.
- L'inverse de la configuration du 2<sup>me</sup> cas.

Étant donné que les mailles et les fils de Ti possèdent une grande flexibilité, transparence et frittabilité à haute température, ils peuvent agir également comme un substitut à la feuille de Ti en tant que DSSC flexible, qui peut être éclairé par la face avant. Par conséquent, beaucoup d'enquêtes ont été faites sur la fabrication de photoanode flexible sur treillis et fils de Ti.

### 1.6.3 Principe de fonctionnement des Cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant

Contrairement au photovoltaïque conventionnel, le principe de fonctionnement de la cellule solaire à colorant est basé sur la séparation du processus d'absorption de la lumière et du processus de collecte de charges, en s'inspirant du phénomène de la photosynthèse, et en combinant des sensibilisateurs à colorant avec des semi-conducteurs [26].

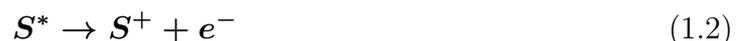
Le cycle de fonctionnement, illustré sur la FIGURE 1.8, peut être résumé par les étapes suivantes [27] :

*\*Excitation du colorant*



Les rayons émanant de la lumière du soleil, pénètrent dans la couche du colorant absorbé à la surface du TiO<sub>2</sub>. Les molécules de colorant absorbent alors les photons incidents, ce qui le fait passer d'un état électronique de faible énergie (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital) à un état excité de haute énergie (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital).

*\*Injection de l'électron dans le TiO<sub>2</sub>*



Le colorant excité va ensuite injecter des électrons dans la bande de conduction des particules de TiO<sub>2</sub>. Le colorant a donc perdu un électron et se trouve dans un état S<sup>+</sup> : il devient alors un oxydant et pourra récupérer un électron.

*\*Réduction du colorant/Oxydation de l'ion iodure*



Le colorant réagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure. Ainsi, le colorant est régénéré et devient prêt pour la prochaine excitation.

*\*Réduction de l'ion triiodure à la cathode*



L'ion triiodure ( $I_3^-$ ) est réduit en iodure ( $I^-$ ) via le catalyseur en platine à la contre-électrode par les électrons traversant le circuit externe ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial jusqu'à l'absorption d'un nouveau photon.

Le temps de recombinaison de l'électron, injecté dans la bande de conduction du dioxyde de titane, est plus faible que le temps de réaction entre  $S^-$  et le réducteur de la solution (de l'ordre de la nanoseconde). Cette différence de vitesse, en plus de la structure cristalline du semi-conducteur empêchent les recombinaisons d'électrons et assurent une bonne séparation des charges [44].

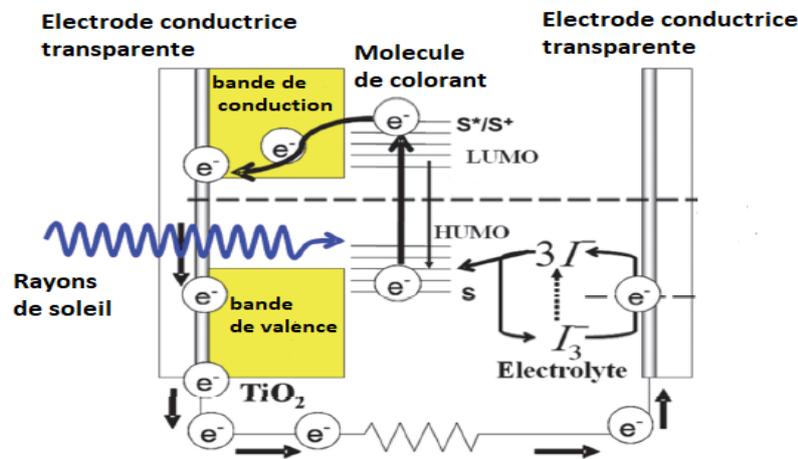


FIGURE 1.8 – Principe de fonctionnement d'une cellule DSSC à base de  $TiO_2$  [45].

## 1.6.4 Applications des cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant

### 1.6.4.1 Installation sur les toits

L'installation des panneaux photovoltaïques conçus par les cellules flexibles à colorant sur des bâtiments ne nécessite pas la présence de zones supplémentaires. En effet, ces panneaux peuvent être installés sur les pièces excédentaires de différentes architectures. Ces cellules permettent d'avoir des panneaux photovoltaïques flexibles et légers qui peuvent être intégrés sur différentes formes de toits. Par ailleurs, ils peuvent jouer le rôle d'un toit et d'un générateur d'électricité, comme illustré sur la FIGURE 1.9 [46].



FIGURE 1.9 – Application des modules PV sur les toits et les ponts [47].

#### 1.6.4.2 Application dans l'électronique flexible

Les panneaux photovoltaïques flexibles peuvent être utilisés dans plusieurs équipements électroniques employés dans la vie quotidienne, comme les calculatrices, les radios, et les montres. Ils permettent aussi d'avoir des chargeurs USB sous forme de panneaux flexibles et pliables pour recharger les appareils électroniques portables par une alimentation autonome. Ces panneaux peuvent être aussi intégrés sur des sacs (FIGURE 1.10) parfois accompagnés par des batteries qui permettent de stocker l'énergie pour les moments non ensoleillés [46].



FIGURE 1.10 – Sac équipé de cellules solaires flexibles à colorant [48].

#### 1.6.4.3 Application sur écrans tactiles

Ces cellules photovoltaïques flexibles permettent de réaliser des films très minces transparents qu'on peut intégrer sur les écrans tactiles des appareils mobiles comme les téléphones mobiles, les tablettes et les ordinateurs portables (FIGURE 1.11) pour une recharge électrique autonome par la lumière du jour [40].



FIGURE 1.11 – Cellule solaire à colorant flexible intégrée à l'écran du téléphone [42].

## 1.7 Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

### 1.7.1 Origine du $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été découvert en 1791 par le pasteur et minéralogiste *William Gregor* qui a produit un oxyde de métal blanc en calcinant des sables magnétiques noirs de Menachan en Cornouailles (Angleterre). C'est un matériau non toxique, et peu coûteux avec une constante diélectrique et une stabilité chimique très élevées. Il peut exister dans la nature à l'état pur, comme il peut être extrait de différents minerais ( $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{CaTiSiO}_5$ ,...) par traitements à l'acide sulfurique produisant le sulfate de titanyle ( $\text{TiOSO}_4$ ), qui peut ensuite être hydrolysé et déshydraté pour donner du  $\text{TiO}_2$  [49].

### 1.7.2 Propriétés

Le titane lui-même est un métal relativement non noble qui (semblable à l'aluminium) n'est stable dans l'atmosphère qu'en raison d'une couche de passivation d'oxyde. Il a une tendance prononcée à former des oxydes, qui sont très stables. L'état d'oxydation le plus favorisé est celui du  $\text{Ti}^{4+}$ . On s'attend à ce que le dioxyde de titane soit chimiquement peu réactif. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les mélanges acides ou basiques [44]. Le dioxyde de titane existe sous sa forme amorphe qui peut être déposée à basse température allant de (100 à 150°C), ou cristalline regroupant trois phases, illustrées à la FIGURE 1.12 : anatase, rutile et rarement brookite.

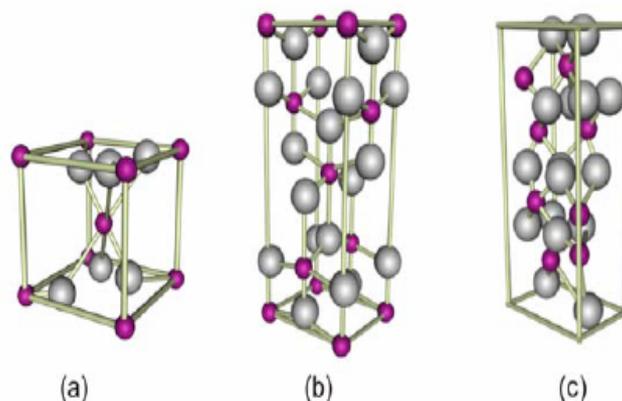


FIGURE 1.12 – Les structures cristallines du  $\text{TiO}_2$  : (a) rutile ; (b) anatase et (c) brookite [49]

Le bloc de construction de base dans leurs structures, consiste en un atome de titane entouré de six atomes d'oxygène dans une configuration octaédrique déformée. Cependant, les octaèdres du rutile, de l'anatase et de la brookite varient en fonction de leur espacement les uns par rapport aux autres. Seuls le rutile et l'anatase ont une importance technique, qui diffère l'une de l'autre par leurs propriétés physiques [50].

Le rutile est la forme la plus stable thermodynamiquement. Pour cette raison, l'anatase et la brookite se réorganisent de manière monotrope en rutile à des températures élevées de 750°C (Brookite) ou 915°C (anatase). Le réarrangement de l'anatase au rutile est exothermique et génère 12,6kJ de chaleur par mole. Bien que la forme du rutile soit plus stable, l'anatase est perçue comme plus active lorsqu'elle est utilisée dans les cellules solaires sensibilisée par colorant, en raison de sa faible absorption dans la région UV du spectre électromagnétique (l'énergie de la bande interdite est de 3,00eV pour le rutile, 3,13eV pour la brookite et 3,21eV pour l'anatase, respectivement) [51, 52].

### 1.7.3 Applications

Le TiO<sub>2</sub> a été largement utilisé dans la fabrication de pigments, écrans solaires, peintures, dentifrices, etc. Les matériaux méso-poreux ont une large gamme d'applications, y compris leur rôle important dans les cellules photo-électrochimiques, les photo-catalyseurs et les capteurs. En effet, en raison de ses propriétés électroniques, le TiO<sub>2</sub> a été largement étudié et utilisé comme photo-catalyseur à des fins environnementales, il peut être utilisé comme additif dans les surfaces de construction en raison de ses caractéristiques de désintoxication de l'air et d'auto-nettoyage. Alors que, sous forme de nanostructures, le TiO<sub>2</sub> a des propriétés électroniques uniques et est utilisé dans les cellules solaires à colorant [49, 53].

On note que malgré un énorme effort dans la recherche de matériaux semi-conducteurs alternatifs tels que le ZnO et SnO<sub>2</sub>, le TiO<sub>2</sub> reste toujours le matériau offrant le meilleur rendement des dispositifs photovoltaïques [54].

### 1.7.4 Les méthodes de synthèse des nanostructures de TiO<sub>2</sub>

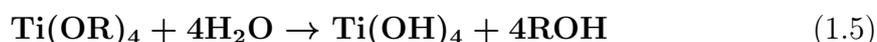
Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> est un matériau caractérisé par des procédures de préparation synthétique à faible coût bien établies. Il en existe un certain nombre, quelques-unes seront présentées dans ce qui suit.

#### 1.7.4.1 Méthode Sol-gel

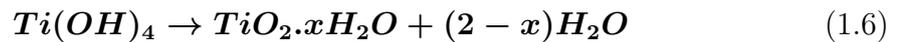
Utilisée pour la synthèse de nanoparticules, la méthode dite sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse d'un précurseur de titane (un alcoxyde Ti(OR)<sub>4</sub> où R désigne un radical alkyl de type méthyl, éthyl, isopropyl, tetra-butyl) qui s'effectuent en solution liquide à température ambiante. Ces réactions sont des polymérisations minérales qui forment chronologiquement des particules colloïdales, le sol, puis des gels. La réactivité des précurseurs est liée aux groupements alcoxy électroattracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition comme le titane, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinence [55, 56].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

— L'hydrolyse correspondant à la réaction d'activation du précurseur :



— La polymérisation qui équivaut à la croissance des chaînes :



Ces mécanismes peuvent être accélérés par l'ajout de catalyseurs acides tel que le HCl ou basiques tels que  $NH_4OH$  ou NaOH [57].

#### 1.7.4.2 Mécano-synthèse

La mécano-synthèse consiste à :

- Broyer des poudres micrométriques (1 à 50mm).
- Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées de billes carbure de tungstène ou en agate.
- À forte vitesse d'agitation de  $710 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ , il est possible d'obtenir une poudre de  $TiO_2$  à l'échelle nanométrique.

Le broyage entraîne une transformation de phase de l'anatase en rutile, en général un traitement thermique est indispensable [56].

#### 1.7.4.3 Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale, peut être utilisée pour la synthèse de nanotubes et de nanoparticules. Elle est basée sur des réactions qui se produisent en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur sous une température et une pression élevées ( $T > 100^\circ\text{C}$  et  $P > 1 \text{ bar}$ ). Généralement menée en autoclave en téflon renforcés par une coque en acier, contrôlé en température et/ou en pression. Comme pour la voie sol-gel, un alcoxyde métallique peut être utilisé comme précurseur. Les conditions extrêmes qui y règnent permettent de dissoudre et de recristalliser des matériaux insolubles dans des conditions ordinaires.

Le traitement hydrothermal permet de cristalliser des matériaux dont la vitesse de cristallisation est trop lente dans les conditions standards, ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces conditions [55, 58].

#### 1.7.4.4 Anodisation électrochimique

L'anodisation est une technique électrochimique, qui permet de synthétiser des nanotubes, en utilisant un électrolyte à base de fluorures.

La FIGURE 1.13 illustre le montage schématique de l'anodisation électrochimique. Dans ce système, la feuille de titane joue le rôle de l'anode, et un métal inerte, souvent le platine (Pt) ou l'or (Au) est utilisé comme cathode sont immergées dans un électrolyte faiblement acide ou neutre, à base de fluorures (HF, NaF ou KF). La formation de nanotubes organisés requière la présence d'ions fluorures dans l'électrolyte [36, 59].

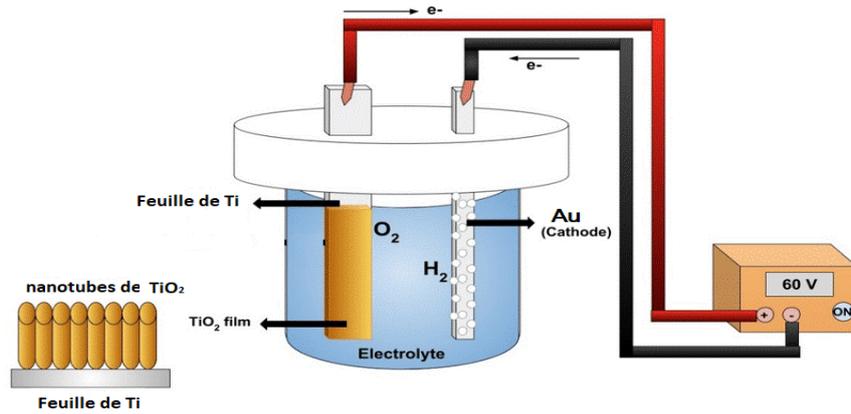
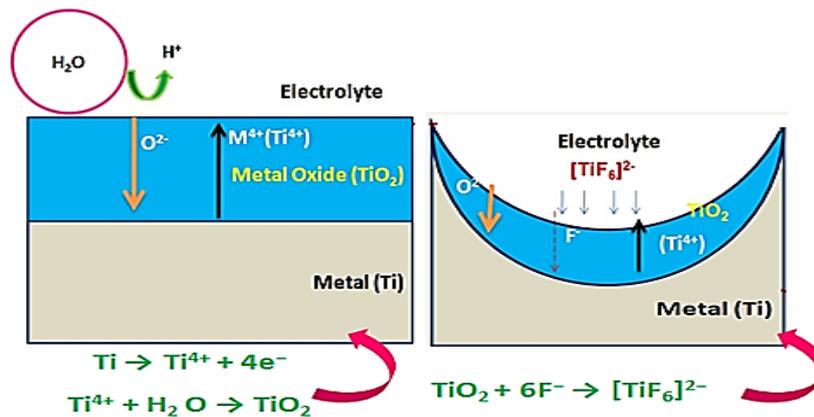


FIGURE 1.13 – Cellule d’anodisation électrochimique [60].

Le processus d’anodisation FIGURE 1.14 comprend deux phénomènes principaux [59] :

FIGURE 1.14 – Représentation schématique des processus de formation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  lors de l’anodisation [61].

— L’oxydation : Elle peut être décrite par les réactions suivantes :

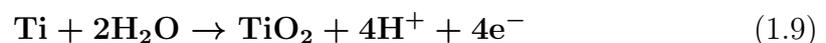
\* La réaction anodique (l’oxydation) a lieu à l’interface métal-oxyde :



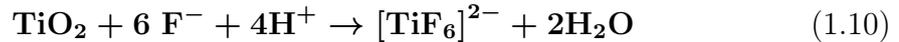
\* La réaction cathodique étant la réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  au niveau de la contre électrode :



\* La réaction globale connue sous le nom de réaction d’hydrolyse assistée par champ électrique s’écrit alors comme suit :



- La dissolution : La présence de fluorures dans l'électrolyte affecte fortement le processus d'anodisation :



### 1.7.5 Mécanisme de croissance des structures nanotubulaires

La FIGURE 1.15 illustre les différentes étapes de croissance des nanotubes, dont le mécanisme peut être résumé par les étapes suivantes [62, 63] :

- *Etape I* : dès l'application d'une tension, on note une diminution exponentielle de la densité de courant de l'anode jusqu'à ce qu'elle atteigne l'état d'équilibre. Une baisse de courant est due à la formation d'un film d'oxyde compact qui augmente la résistance réduisant la densité de courant, ce film est appelé couche barrière.
- *Etape II* : une dissolution chimique locale aléatoire et accélérée de la couche barrière commence en de nombreux points formant des pores sur la surface du substrat qui vont permettre d'auto-organiser les nanotubes.
- *Etape III* : certaines de ces irrégularités vont évoluer vers la structure poreuse finale en formant des pores dont l'extrémité, du côté de la couche barrière, s'élargit, les rendant de plus en plus profond. L'organisation des pores est l'effet des perturbations de surface locales, où l'énergie de déformation augmente provoquant la migration des ions  $\text{F}^-$  vers des régions avec une énergie de déformation plus élevée et des ions d'hydrogène afin de maintenir la neutralité électrique, et conduisant à la dissolution des ions  $\text{Ti}^{4+}$ .
- *Etape IV* : cette étape est attribuée à la croissance de la structure poreuse. En effet, la densité de courant se stabilise à nouveau. Ce qui conduit à la croissance simultanée des pores et des interstices (régions entre les pores qui sont sensibles au champ oxydation/dissolution). Ainsi, la structure poreuse commence à se transformer en une structure nanotubulaire.
- *Etape V* : formation complète de la couche auto-organisée de nanotubes.

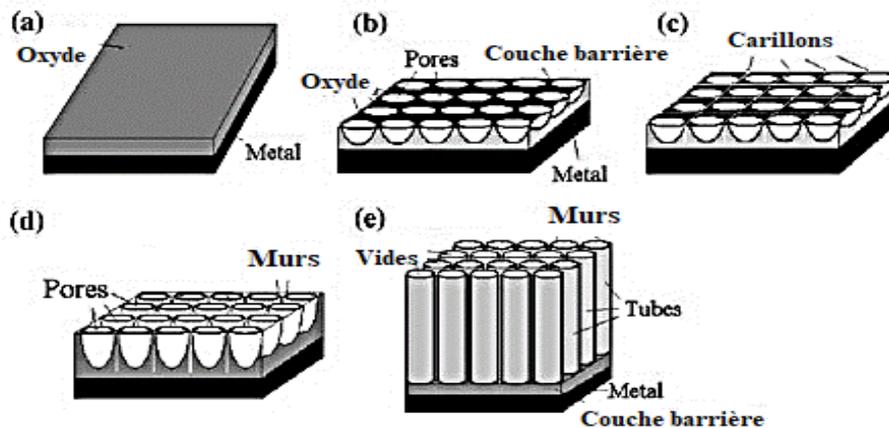


FIGURE 1.15 – Schéma de l'évolution des nanotubes de dioxyde de titane durant l'anodisation : (a) formation de la couche d'oxyde ; (b) formation de pores sur la couche d'oxyde ; (c) formation de carillons entre les pores ; (d) la croissance des pores et interstices et (e) matrices de nanotubes d'oxyde de titane entièrement développées [63].

A la fin du processus, une couche de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sera formée à la surface du substrat en titane et pourra ensuite être détachée. La longueur des nanotubes peut être contrôlée en variant les paramètres d'anodisation notamment, le temps de la réaction [64, 65].

### 1.7.6 Les paramètres influençant la formation des nanotubes de $\text{TiO}_2$

La structure et la morphologie des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sont fortement influencées par les conditions électrochimiques telles que [61] :

- *La concentration de l'électrolyte* : on peut obtenir différentes structures d'oxyde de titane telles qu'un oxyde plat et compact, une couche poreuse, une couche poreuse hautement auto-organisée, une couche nanotubulaire hautement auto-organisée en contrôlant les paramètres d'anodisation électrochimique du Ti.
- *Le pH de l'électrolyte* : affecte l'épaisseur et le diamètre des pores. Des acides peuvent être utilisés afin d'ajuster le pH du milieu (généralement  $\text{pH} \leq 5$ ) tels que l'acide acétique,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- *La tension d'anodisation* : exerce une grande influence sur le diamètre des pores, distance inter-pores et l'épaisseur du film. Il est préférable d'appliquer des tensions plus basses pour les électrolytes acides et des tensions plus élevées pour les électrolytes organiques.
- *Le temps* : influence fortement le mécanisme. Il faut noter qu'il n'y a pas de TNT, si le temps d'anodisation est trop court. Il y'a également une proportionnalité entre le temps et la longueur des nanotubes.
- *La température* : des nanotubes auto-organisés sont formés dans l'électrolyte de glycérol à des températures entre 0 et  $40^\circ\text{C}$ . À des températures supérieures à  $40^\circ\text{C}$ , seuls des faisceaux de tubes instables et non réguliers peuvent se former sur la surface Ti.

## 1.8 Les paramètres photovoltaïques

Les différentes technologies de cellules solaires peuvent être comparées par leur efficacité de conversion du rayonnement solaire en énergie électrique. Ce rendement est calculé à partir de la caractéristique (courbe intensité-potentiel) des cellules solaires qui sont des dipôles électriques.

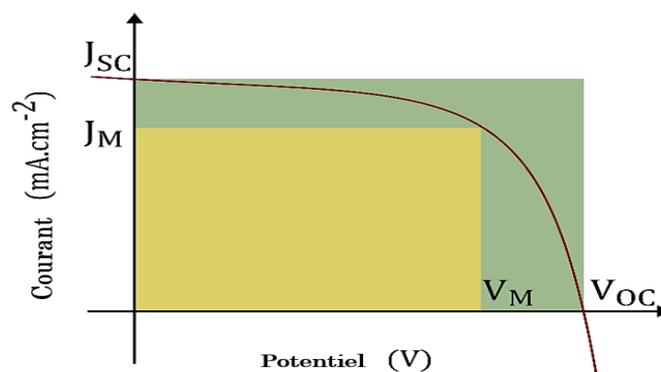


FIGURE 1.16 – Courbe courant-tension [66].

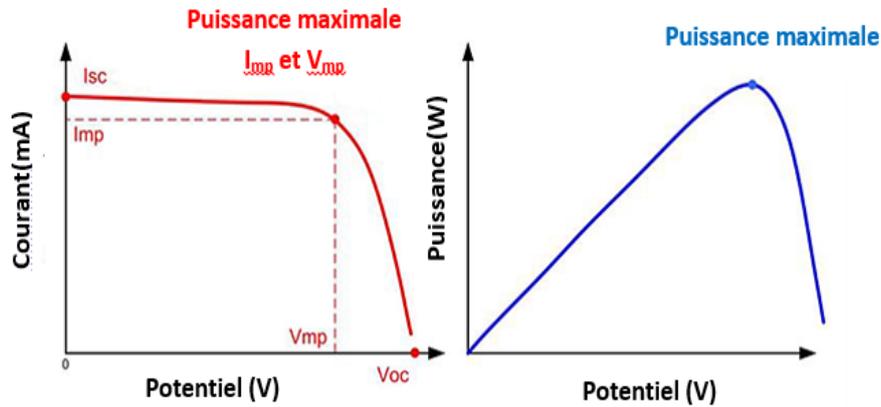


FIGURE 1.17 – Caractéristiques courant-tension d'une cellule PV sous éclairement [7].

À partir des courbes précédentes, on peut déduire les paramètres d'une cellule photovoltaïque :

### 1.8.1 Le courant de court-circuit $I_{cc}$

Le courant de court-circuit est la valeur maximale du courant lorsque sa tension est égale à zéro ( $V=0$ ). Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend de : la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température [66].

### 1.8.2 La tension de circuit ouvert $V_{co}$

La tension à circuit-ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend du type de la cellule solaire, des matériaux de la couche active et de la nature des contacts de la couche active-électrode. Elle dépend de plus de l'éclairage de la cellule [66].

Dans le cas des cellules de Grätzel, le  $V_{co}$  correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur oxydé et le niveau de Fermi du semi-conducteur [20].

### 1.8.3 Le facteur de forme FF

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

$$FF = P_{\max}/(I_{cc} \times V_{co}) = I_{\max} \times V_{\max}/(I_{cc} \times V_{co}) \quad (1.12)$$

Où  $I_{\max}$  et  $V_{\max}$  représente le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme théorique est compris entre 0,25 et 1. Ce facteur de forme varie selon les technologies.

Il peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela traduit généralement par la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode [67, 24].

### 1.8.4 Puissance maximale $P_{max}$

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale soit [7] :

$$P_{max} = I_m V_m \quad (1.13)$$

### 1.8.5 Rendement de conversion en puissance $\eta$

Il est défini par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule  $P_{max}$  et l'énergie lumineuse incidente  $P_{in}$  :

$$\eta = P_{max}/P_{in} = FF \times I_{cc} \times V_{co}/P_{in} \quad (1.14)$$

Avec  $P_{in}$  la puissance surfacique correspondant au rayonnement ( $1000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  pour AM=1.5) [67].

Ce rendement peut être optimisé en augmentant le facteur de forme,  $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ . C'est un paramètre essentiel car la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule [7].

## 1.9 Conclusion

Ce chapitre nous donne une vue globale sur les différentes générations de cellules solaires. Nous avons accordé une importance particulière aux cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant. Leur principe de fonctionnement, applications ainsi que leurs avantages et inconvénients ont été abordés. Par la suite nous avons donné quelques notions sur le dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) et décrit certaines méthodes de synthèse des nanostructures. Dans le chapitre qui suit nous allons décrire les différents modes opératoires utilisés lors de la réalisation ainsi que la caractérisation des cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant.

## Chapitre 2

# Méthodologie expérimentale

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous développerons plusieurs points, dans lesquels nous aborderons les produits et les matériels d'analyse utilisés, ainsi que les procédés expérimentaux de la réalisation de la photoanode en passant par la synthèse des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Par la suite, nous préparerons la contre-électrode à base de platine dans le but de réaliser le scellage ou l'assemblage des deux électrodes (photoanode et contre-électrode). Vers la fin de ce chapitre, on citera les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour déterminer les performances des cellules photovoltaïques réalisées.

## 2.2 Produits utilisés

TABLE 2.1 – Liste des produits chimiques utilisés.

Nom du produit	Pureté	Fournisseur
Isopropanol		Sigma-aldrich
Colorant N719	95%	Sigma-aldrich
Éthanol	99,8%	Sigma-aldrich
Fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	Extra pure	Biochem
Ethylène glycol	$\geq 99,8\%$	Sigma-aldrich
Perchlorate de Lithium( $\text{LiClO}_4$ )	$\geq 95\%$	Sigma-aldrich
Lithium iodide( $\text{LiI}$ )	$\geq 99,99\%$	Sigma-aldrich
Iode ( $\text{I}_2$ )	Pure	Panreac
Acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$\geq 99,5\%$	Sigma-aldrich
Tétrachlorure de titane( $\text{TiCl}_4$ )	$\geq 99\%$	Fluka
Acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\geq 99\%$	Sigma-aldrich
Acétone	99,9%	Fisher chemicals
Poudre commerciale P25	$\geq 99,5\%$	Sigma-aldrich

## 2.3 Matériel utilisé

- Potentiostat de marque AUTOLAB ;
- Four à moufle de marque CARBOLITE ;
- Autoclave ;
- Bain ultrason de marque BIOBLOCK ;
- Boîte à gants, de marque PLAS LABS ;
- Etuve ;
- Balance de marque KERN ;
- Plaque chauffante de marque RIBBY ;

## 2.4 Elaboration de la contre-électrode

### 2.4.1 Préparation du substrat flexible

Pour l'élaboration de la contre-électrode, on effectuera des dépôts de platine sur des échantillons flexibles (PEN) recouverts d'une fine couche d'oxyde d'indium-étain (ITO) de dimensions  $2 \times 3 \text{cm}^2$  découpés à l'aide de ciseaux.

### 2.4.2 Montage de la cellule électrochimique

Le système utilisé, illustré à la FIGURE 2.1 est formé de trois électrodes placées verticalement à une distance de 1cm les unes des autres :

- Une Électrode de travail (WE) définie par l'échantillon (le substrat flexible ITO/PEN).
- Une contre-électrode en or (électrode auxiliaire) (AE), placées en parallèle.
- Une électrode de référence (RE) en Ag/AgCl.

Le tout est plongé dans un bécher en verre qui contient la solution de dépôt, soit 40ml de solution aqueuse contenant 5mM d'acide chloroplatinique et 0,1M de perchlorate de lithium.

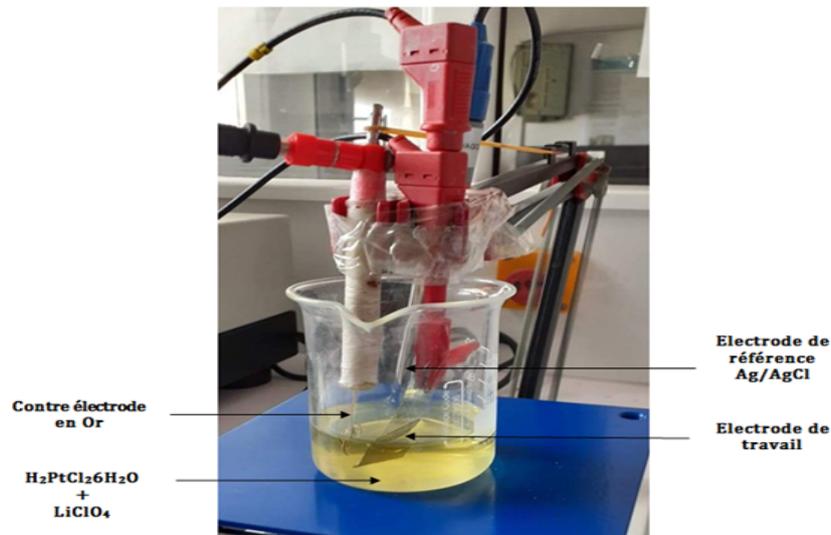


FIGURE 2.1 – Cellule électrochimique utilisée pour le dépôt de platine sur le substrat ITO/PEN.

#### \* Potentiostat

Le potentiostat utilisé, illustré à la FIGURE 2.2 est un modèle de marque AUTOLAB doté du logiciel d'exploitation NOVA 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.

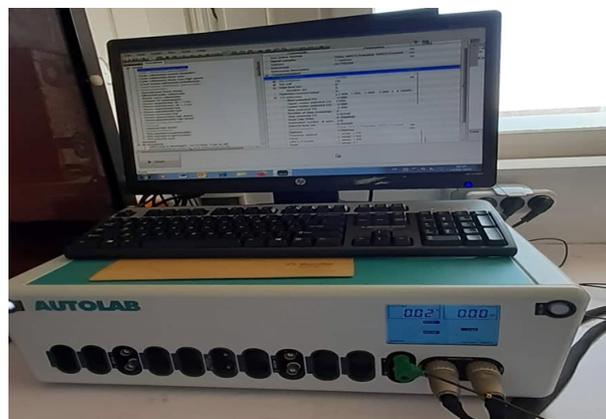


FIGURE 2.2 – Potentiostat AUTOLAB.

### 2.4.3 Electrodeposition de platine

La méthode utilisée est l'électrodeposition à courant constant (chronopotentiométrie) à deux étapes, qui consiste à imposer un courant constant  $I$  et à mesurer l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps :

- La première étape consiste à appliquer un courant  $I_1 = -1,2\text{mA}$  pendant un temps  $t_1 = 5\text{s}$ .
- La deuxième étape consiste à appliquer un courant  $I_2 = -0,9\text{mA}$  pendant un temps  $t_2$ .

L'épaisseur de la couche de platine varie proportionnellement au temps  $t_2$ . Afin de déterminer le temps donnant l'épaisseur optimale, nous avons réalisé 5 échantillons, tel que  $t_2 = 45\text{s}$ ,  $35\text{s}$ ,  $25\text{s}$ ,  $10\text{s}$  et  $5\text{s}$ . On observe un dépôt gris visible à l'œil nu sur chaque échantillon, avec des opacités différentes qui dépendent de l'épaisseur du dépôt. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée puis à l'éthanol et finalement, séchés à l'azote.

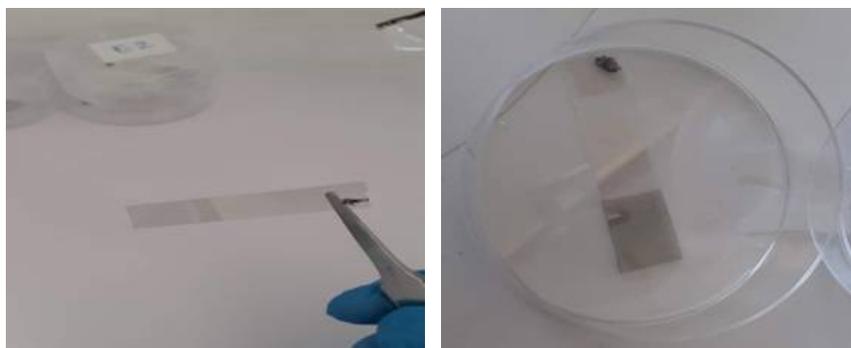


FIGURE 2.3 – Dépôt de platine sur les substrats en ITO/PEN.

### 2.4.4 Réduction électrochimique

Après l'électrodeposition du platine sur les substrats ITO/PEN, une réduction électrochimique a été utilisée comme post-traitement pour améliorer l'activité électro-catalytique et la transmittance optique.

Pour ce faire, nous avons utilisé la même cellule électrochimique, où les contre-électrodes préparées feront office d'électrodes de travail, cette fois-ci contenant une solution de KCl  $0.1\text{M}$  à un courant constant  $I = -0.5\text{mA}$  pendant  $120\text{s}$ , suivi par un rinçage à l'eau distillée puis à l'éthanol et finalement, un séchage à l'azote.

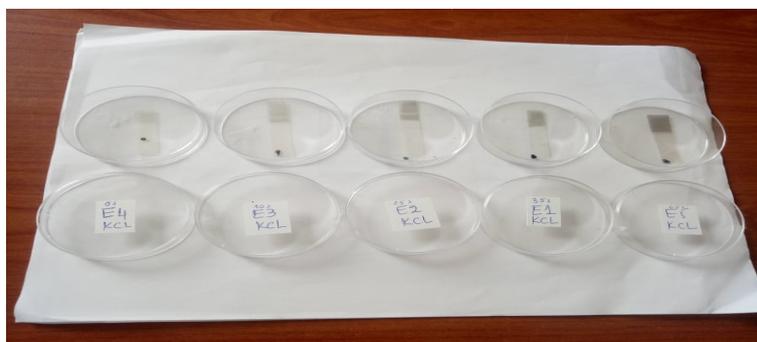


FIGURE 2.4 – Les contre-électrodes après la réduction électrochimique.

### 2.4.5 Etude de l'activité électro-catalytique de la contre-électrode avec l'électrolyte

Afin de voir si les réactions d'oxydo-réduction ont lieu correctement avec les contre-électrodes élaborées précédemment, nous avons étudié l'activité électro-catalytique en utilisant la voltammétrie cyclique (CV). Pour cela, nous avons réalisé le même montage qu'auparavant avec cette fois une solution similaire à l'électrolyte présent dans une cellule DSSC ; composée d'iodure de lithium LiI à 0,05M, de diiode  $I_2$  à 0,01M et de perchlorate de lithium  $LiClO_4$  à 0,5M dans 100mL d'acétonitrile.

Afin de déterminer la contre-électrode qui présente la meilleure activité électro-catalytique, et qui sera alors utilisée pour la réalisation de la cellule solaire, ainsi que la vitesse de balayage optimale, nous avons réalisé des cyclovoltamétries potentiostatiques sur chaque échantillon en effectuant des balayages allant de -0.5mA à 1.5mA à différentes vitesses (20, 50 et 100mV/s).

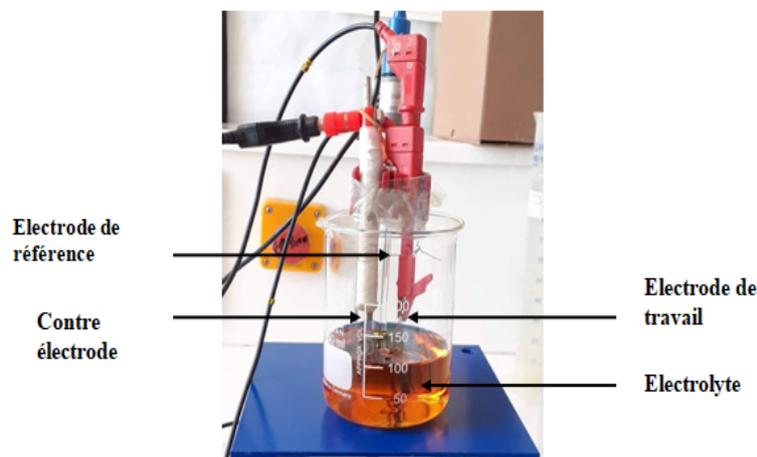


FIGURE 2.5 – Cellule électrochimique utilisée pour le test de l'activité électro-catalytique des contre-électrodes.

## 2.5 Synthèse des nanotubes de $TiO_2$ par voie électrochimique

### 2.5.1 Nettoyage du substrat en titane

Dans le but de synthétiser la membrane de nanotubes de  $TiO_2$ , nous avons pris une feuille de titane de dimensions  $2 \times 2 \text{cm}^2$  que nous avons nettoyé afin d'éliminer les impuretés en surface, suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage à l'eau savonneuse.
- Rinçage à l'eau du robinet.
- Traitement dans des bains ultrasons à température ambiante :
  - Avec l'eau distillée pendant 10min.
  - Avec l'acétone pendant 10min.
  - Avec l'isopropanol pendant 10min.
- Séchage à l'azote.

### 2.5.2 Synthèse des nanotubes de $\text{TiO}_2$ par anodisation électrochimique

Afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles, nous avons testé plusieurs procédés d'anodisation électrochimique. Tous ont été réalisés dans une cellule électrochimique à deux électrodes, avec le substrat en titane en tant qu'électrode de travail et une contre-électrode en or, immergées dans un électrolyte constitué de 0,5% de  $\text{NH}_4\text{F}$  et 3% d'eau distillée dans de l'éthylène glycol, voir FIGURE 2.6.

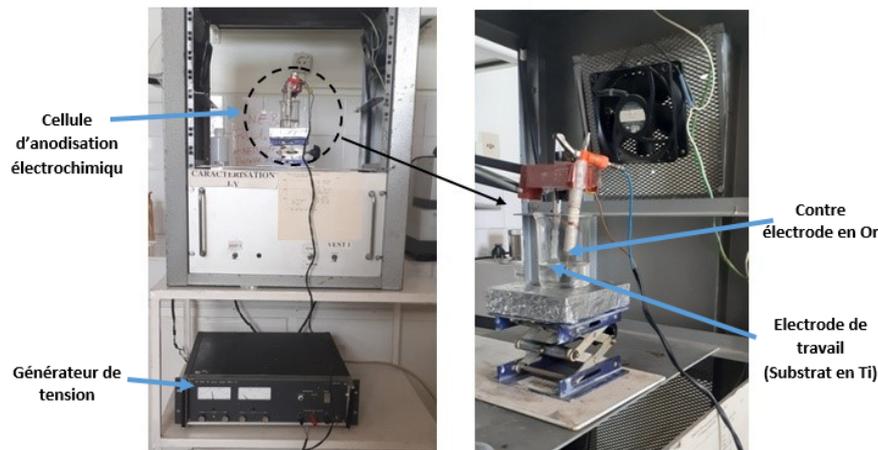


FIGURE 2.6 – Montage utilisé pour la synthèse électrochimique des nanotubes.

#### \* Premier procédé

Anodisation en 3 étapes, réalisée dans les conditions suivantes :

- *1<sup>re</sup> étape* : application d'une tension de 60V pendant 2h, ce qui permettra de former la première couche de nanotubes non organisés. Cette couche a été détachée par la suite, par traitement dans un bain ultrasons avec eau distillée pendant 15min, étant donné qu'elle servira uniquement à préparer la surface pour avoir une meilleure orientation des nanotubes. Finalement, la feuille de titane est séchée à l'azote.
- *2<sup>me</sup> étape* : application d'un potentiel de 60V pendant 2h, afin de former la couche de nanotubes, suivi par un rinçage à l'éthanol, un séchage à l'azote puis un recuit à 450°C pendant 2h.
- *3<sup>me</sup> étape* : cette étape sert à détacher la membrane de nanotubes. Après refroidissement du substrat, on applique un potentiel de 80V pendant 1h, puis on l'immerge dans une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  10%. Et enfin, elle subit un recuit à une température de 500°C pendant 2h.

#### \* Deuxième procédé

Anodisation en 3 étapes, dans des conditions similaires à celles du premier procédé. La seule différence est le temps des deux premières étapes : 1h pour la première étape et 3h pour la deuxième. Comme nous n'avons pas besoin de la couche qui se forme à la première étape, le temps a été réduit. Quant à la deuxième étape, nous avons augmenté le temps afin d'augmenter l'épaisseur des nanotubes.

### \* Troisième précédé

Anodisation en 2 étapes, réalisée dans les conditions suivantes :

- 1<sup>re</sup> étape : application d'une tension de 60V pendant 3h, suivi d'un recuit à 500°C pendant 2h.
- 2<sup>me</sup> étape : on applique une tension de 100V jusqu'à remarquer un début de détachement  $t=12\text{min}$ . Puis on rince avec de l'éthanol pour la détacher complètement.

Nous avons déposé une lame en verre au fond du bécher afin de pouvoir extraire la membrane sans l'abimer.

### 2.5.3 Synthèse de nanotubes combinés à des nanoparticules de $\text{TiO}_2$

En premier lieu, les nanotubes sont synthétisés sur un substrat en titane par anodisation électrochimique à une étape, en appliquant une tension de 60V pendant 3h. Le substrat est alors rincé avec de l'éthanol, puis laissé sécher à l'air libre, et finalement, subit un traitement thermique à 450°C pendant 30min.

Sans détacher la membrane, on effectue un traitement au  $\text{TiCl}_4$  afin d'incorporer les nanoparticules, selon les étapes suivantes :

- Dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon, on prépare une solution de 0,1M de  $\text{TiCl}_4$ , en le maintenant sous agitation dans un bain de glace le long de la préparation.
- Immersion de la feuille de titane dans la solution de  $\text{TiCl}_4$ , qui est par la suite mise dans une étuve à 70°C pendant 30min.
- Traitement thermique à 450°C pendant 30min.

## 2.6 Réalisation de la photoanode

Dans le but d'étudier l'efficacité d'une cellule solaire flexible sensibilisée par colorant à base de nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , nous avons réalisé des photoanodes à base : d'une membrane de nanotubes, nanoparticules et d'une membrane de nanotubes incrustés de nanoparticules.

Pour chacune de ces nanostructures, nous avons réalisés deux cellules, une avec traitement hydrothermal et l'autre sans, afin d'observer l'influence de la température sur leurs performances.

Cette approche nous permettra de déterminer la nanostructure la plus adéquate pour une cellule solaire flexible à colorant à base de  $\text{TiO}_2$ .

### 2.6.1 Dépôt de couches poreuses de $\text{TiO}_2$ par la méthode *Doctor Blade*

Les photoanodes sont réalisées en déposant les membranes de nanotubes déjà préparées sur le substrat flexible ITO/PEN. Cependant, la température de fusion du PEN étant de 150°C, il a fallu mettre en œuvre un procédé adapté, c'est-à-dire qui ne nécessite pas de hautes températures. De plus, la membrane doit adhérer à la surface du substrat. À cet effet, il a fallu préparer une pâte de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  que nous avons étalé sur le substrat, selon une surface active de  $0.5 \times 0.5 \text{cm}^2$  délimitée à l'aide d'un ruban adhésif fin, par la méthode du *Docteur Blade* FIGURE 2.7.

La pâte est préparée en dispersant en continu dans un mortier en agate 0.2g de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  issues de la poudre commerciale P25 dans 1.75mL d'acide acétique et 0.75mL d'ammoniaque, jusqu'à la formation d'une pâte visqueuse. Une fois prête, la pâte est étalée sous forme d'une fine couche homogène sur la zone active à l'aide d'une lame en verre.

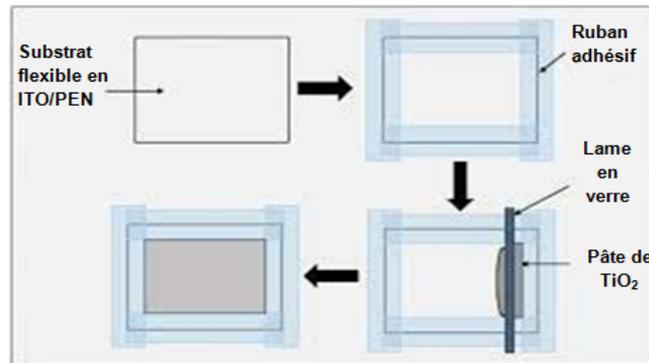


FIGURE 2.7 – Représentation schématique de la méthode de dépôt de *Doctor Blade* [68].

### 2.6.2 Dépôt des membranes de $\text{TiO}_2$ sur le substrat

Dans le but d'améliorer l'adhérence des couches et d'évaporer le solvant, nous avons séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 30min deux des six substrats sur lesquels la pâte a été étalée FIGURE 2.8. Sur les quatre restants nous avons déposé les membranes de nanotubes et/ou nanotubes combinés aux nanoparticules préparées précédemment, en prenant soin d'appliquer une petite pression dessus pour éviter qu'elles ne se décollent dans la solution sensibilisatrice. Elles subissent enfin le même traitement thermique que les deux autres substrats.

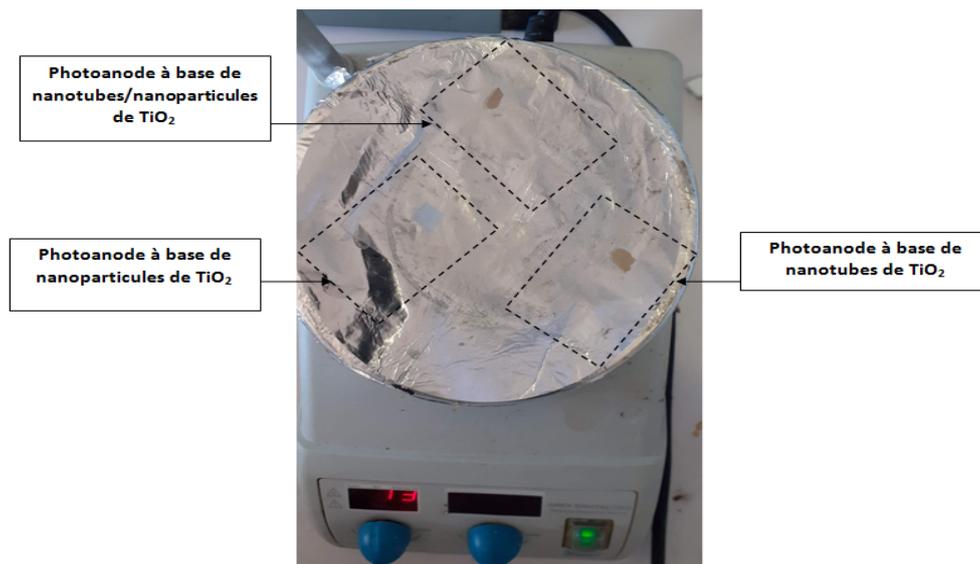


FIGURE 2.8 – Séchage des photoanodes à  $100^\circ\text{C}$ .

### 2.6.3 Etude de l'effet du traitement hydrothermal

Dans la perspective d'étudier l'effet du traitement hydrothermal sur le rendement des cellules nous avons choisi trois des photoanodes préparées auparavant, à base des membranes de nanostructures de  $\text{TiO}_2$  respectives : nanotubes, nanoparticules et de fines couches de  $\text{TiO}_2$  composées d'un mélange de ces deux nanostructures, que nous avons placé dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un conteneur en téflon, qui a son tour est mis dans un four à moufle à  $100^\circ\text{C}$  pendant 30min FIGURE 2.9.

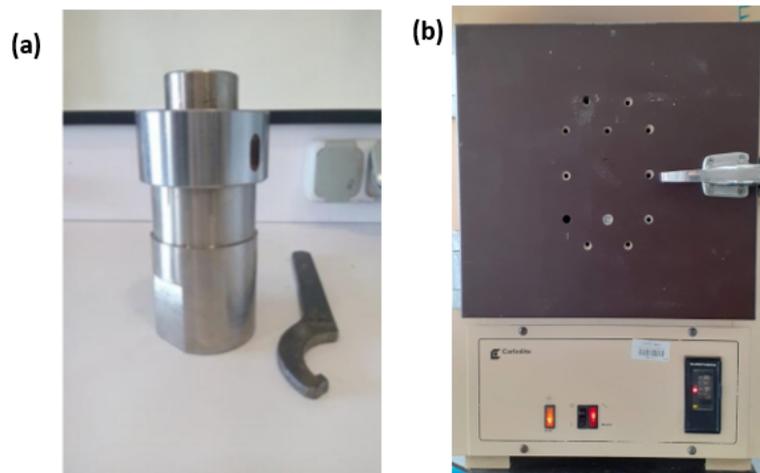


FIGURE 2.9 – (a) Autoclave et (b) four à moufle, utilisés pour le traitement hydrothermal.

### 2.6.4 Sensibilisation des photoanodes par colorant N719

La sensibilisation des photoanodes FIGURE 2.10 s'effectue en les immergeant dans une solution du colorant N719 de concentration de  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  dans l'éthanol absolu, pendant 24h sous obscurité pour éviter toute dégradation de ce dernier. Après l'immersion, les photoanodes sont rincées avec de l'éthanol afin d'éliminer l'excès du colorant non adsorbé, puis séchés à l'azote dans des conditions ambiantes avant le montage final des cellules.

La couleur violette qui apparaît indique le greffage effectif du colorant à la surface du  $\text{TiO}_2$ .

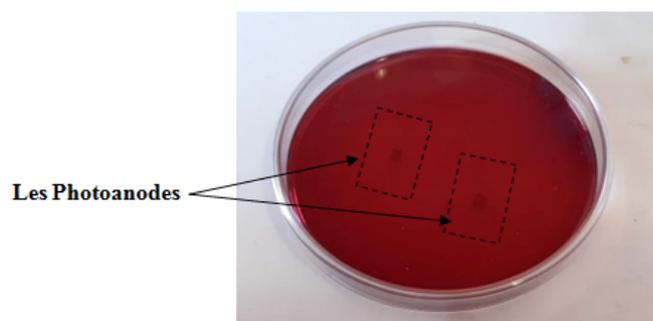


FIGURE 2.10 – Sensibilisation des photoanodes par colorant N719.

### \* Quantité de sensibilisateur adsorbée

Afin de déterminer la concentration de la solution sensibilisatrice adsorbée par les différentes nanostructures de  $\text{TiO}_2$ , nous avons préparé trois photoanodes sur lesquelles nous avons mis comme couche semi-conductrice des nanoparticules, des nanotubes et de fines couches de  $\text{TiO}_2$  composées de mélanges de nanoparticules/nanotubes, respectivement, dans les mêmes conditions que les photoanodes réalisées précédemment. Ces dernières ont été immergées dans la solution sensibilisatrice préparée auparavant pendant 24h sous obscurité. Les photoanodes sont ensuite mises individuellement dans une solution d'éthanol pendant 4h jusqu'à la désorption du colorant.

Finalement, l'absorbance de chacune des solutions d'éthanol colorées désormais en violet est calculée à l'aide d'un spectrophotomètre. Cette démarche nous permettra de calculer les concentrations du colorant présent dans les solutions à partir de la loi de *Beer-Lambert*.

$$A = \epsilon \times l \times c \quad (2.1)$$

Avec :

$A$  : Absorbance.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire en  $\text{l/mol.cm}$ .  $\epsilon$  dépend de la longueur d'onde utilisée et de la nature du solvant.

$l$  : Largeur de la cuve en quartz en  $\text{cm}$ .

$C$  : Concentration du colorant en  $\text{mol/l}$ .

## 2.7 Préparation de l'électrolyte

La composition de l'électrolyte dépend du colorant utilisé, car certains additifs ne sont pas compatibles avec certains couples oxyde-colorant. L'électrolyte que nous avons utilisé est composé des produits suivants :

- 0,6M 1-méthyl-3-propylimidazolium iodide avec une pureté  $\geq 98.0\%$ .
- 0,1M LiI avec une pureté de 99.99%.
- 0,05M  $\text{I}_2$  avec une pureté  $\geq 99.8\%$ .
- 0,5M 4-tertbutylpyridine avec une pureté de 98%.
- Acétonitrile avec une pureté de 99.8%.

## 2.8 Assemblage et scellage des cellules

Les différents éléments de nos cellules ont été assemblés comme suit FIGURE 2.11 :

- La photoanode à base de  $\text{TiO}_2$  est placée sur la contre électrode tel que le film de  $\text{TiO}_2$  soit en contact avec le dépôt de platine, en décalant légèrement les deux substrats pour laisser apparaître une fine bande de chaque extrémité non recouverte d'oxyde, sur laquelle nous allons appliquer de la laque d'argent pour assurer un bon contact Ohmique.
- Afin de sceller les deux électrodes, nous avons placé sur le contour de chacune d'elles une bande de parafilm entre deux bouts de ruban adhésif fin transparent que nous avons découpé sous forme de rectangles creux (qui ne recouvrent pas la zone active).

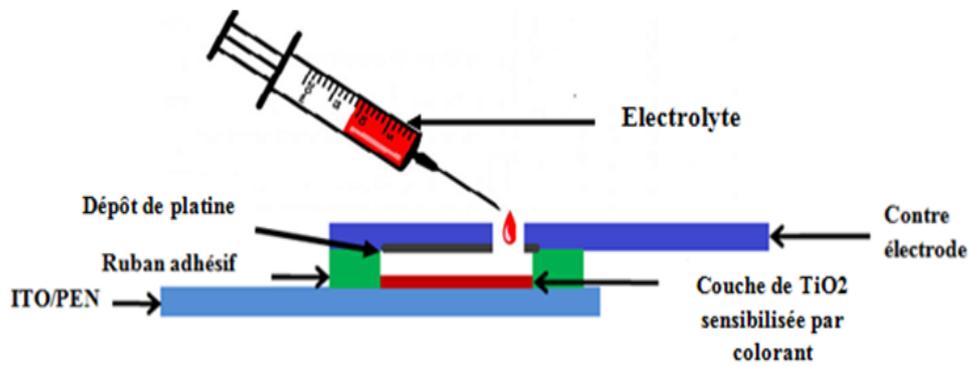


FIGURE 2.11 – Schéma représentatif de la méthode de scellage.

Nous avons ensuite appliqué une pression à l'aide d'un fer à chaleur plat, le ruban et le parafilm vont alors fondre ce qui permettra de coller les électrodes FIGURE 2.12.

- On perce un trou dans la contre-électrode pour insérer l'électrolyte à l'intérieur de la cellule à l'aide d'une seringue jusqu'à recouvrir toute la zone active.

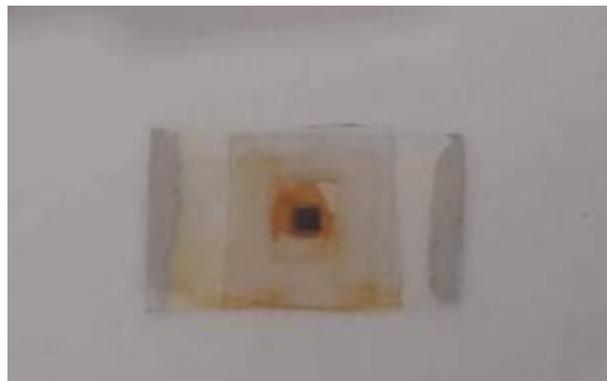


FIGURE 2.12 – Montage final de la cellule solaire flexible sensibilisée par colorant.

## 2.9 Caractérisation

### 2.9.1 Méthodes de mesure et de synthèse électrochimique

#### \* Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est l'étude de la variation du potentiel d'une électrode de travail par rapport à une électrode de référence appropriée en fonction du temps en imposant un courant contrôlé, généralement constant, qui est amené à circuler entre deux électrodes [69, 70].

#### \* Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique FIGURE 2.13 est une technique électrochimique pour mesurer la réponse en courant d'une solution active redox à un balayage de potentiel cyclique

linéairement entre deux ou plusieurs valeurs de consigne. Elle nous renseigne sur le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence [71].

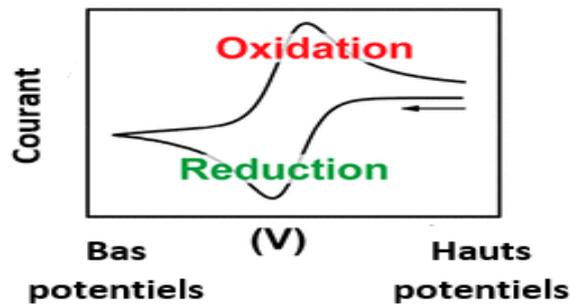


FIGURE 2.13 – Voltammogramme d'une réaction redox [72].

### 2.9.2 Caractérisation électrique des cellules

Les cellules sont caractérisées sous deux phases à l'aide d'un simulateur solaire, d'abord sous obscurité puis sous éclairement à l'aide de l'installation illustrée à la FIGURE 2.14.

#### \* Caractérisation courant-tension (I-V)

On réalise les caractéristiques courant-tension (I-V) en mesurant le courant généré par la cellule de Grätzel en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. Et à l'aide d'un potentiostat on effectue l'application de la tension et la mesure du courant parcourant le dispositif. Le  $I_{cc}$  (courant de court-circuit) et le  $V_{co}$  (Potentiel de circuit ouvert) de la cellule seront mesurés sous l'éclairage d'une lampe d'une puissance de  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ .

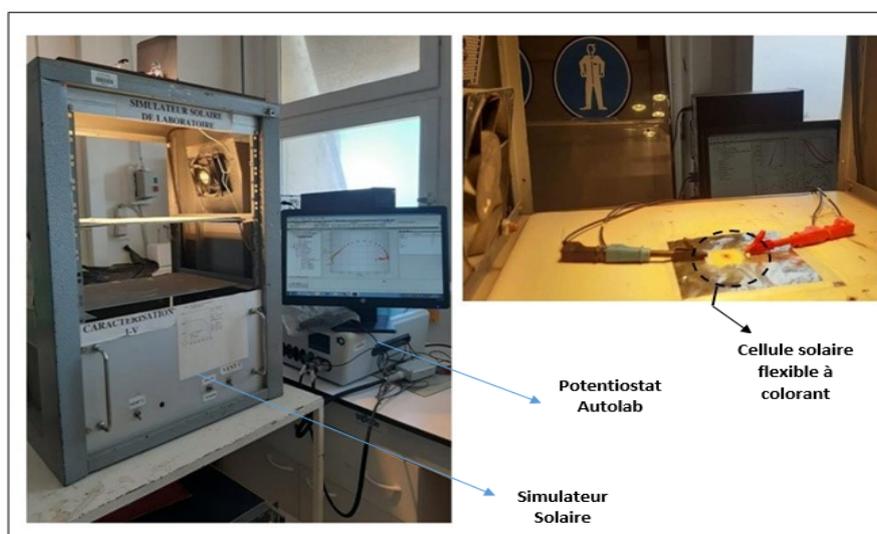


FIGURE 2.14 – Dispositif utilisé pour la caractérisation électrique des cellules.

### 2.9.3 Méthodes de caractérisations

#### \* Microscope électronique

La Microscopie électronique à balayage (MEB), généralement connu sous le nom de SEM (Scanning Electron Microscopy) est employée pour étudier la topographie, la morphologie des surfaces des différentes structures élaborées qui présentent un relief compatible avec la résolution spatiale du MEB [73, 74], composition élémentaire et l'orientation structurale des couches minces. En microscopie électronique à balayage, la topographie signifie disposition extérieures d'un objet ou "à quoi il ressemble". La morphologie signifie la forme, taille et arrangement des particules croissantes vers le haut.

Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5nm et une grande profondeur de champ [75].

Les images MEB de notre travail ont été obtenues avec le microscope électronique à balayage à haute résolution *JSM-7610FPlus* illustré à la FIGURE 2.15. Ce MEB de dernière génération peut atteindre l'ultra haute résolution avec une large gamme de courant de faisceau (1pA à plus de 400nA), couvrant tous types d'applications. Le *JSM-7610FPlus* a un grandissement réel de x 1.000.000 avec une résolution de 0,8nm et une stabilité incomparable, permettant l'observation de morphologies d'extrême surface.



FIGURE 2.15 – Microscope électronique à balayage.

#### \* Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique privilégiée pour caractériser les films minces FIGURE 2.16. Facile à mettre en oeuvre et non destructive, elle s'applique aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet surtout de déterminer la structure cristalline, la taille et la forme des cristallites, les directions de croissance des couches ainsi que les distorsions du réseau (microdéformation) [76].

Son principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux étudiés. Cependant, pour qu'il y ait diffraction il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distincts de  $d_{hkl}$  soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de *Bragg* :

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin \theta \quad (2.2)$$

Avec :

- $n$  : un entier.
- $\lambda$  : la longueur d'onde de faisceau de rayon X incident.
- $d_{hkl}$  : la distance inter réticulaire caractérisant la famille des plans repérés par les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ .
- $\theta$  : l'angle de diffraction.

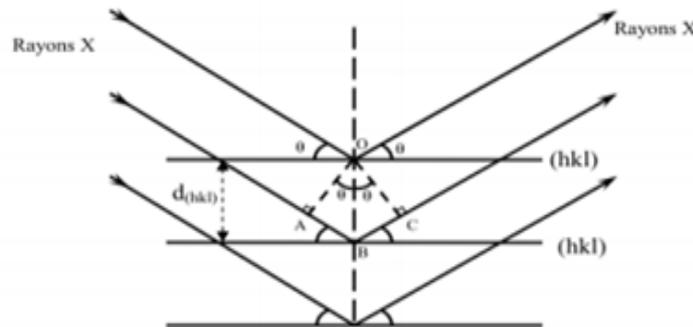


FIGURE 2.16 – Schéma de plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  en positions de diffraction [77].

### \* 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 de la surface bien déterminée, 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 [78].

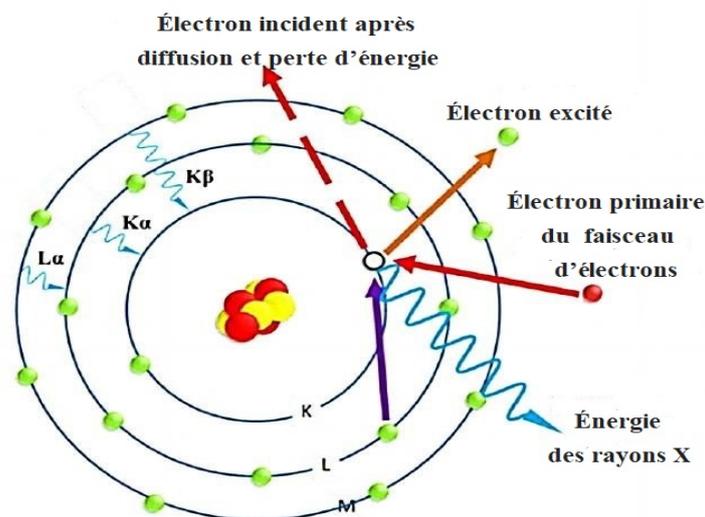


FIGURE 2.17 – Principe de la spectroscopie par dispersion d'énergie de rayon X [79].

### \* Spectroscopie d'absorption UV/Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron, d'un atome ou d'une molécule

par excitation à travers une onde électromagnétique. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'Ultra-violet (200 à 350nm) et du visible (350 à 800nm).

Le spectrophotomètre FIGURE 2.18 est constitué d'une source de lumière UV ou visible qui permet de garder une émission continue sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible, un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes, un faisceau de photons sélectionné selon l'échantillon et la référence, enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\%)$  de la couche en fonction de la longueur d'onde  $\lambda(\text{nm})$ . À partir de ces spectres, il est aussi possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques [76].

Le spectrophotomètre utilisé est de type *Cary 500*, doté de :

- *Deux détecteurs* : l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de  $95\text{mm}^2$  de surface.
- *Deux sources lumineuses* : une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible – PIR).

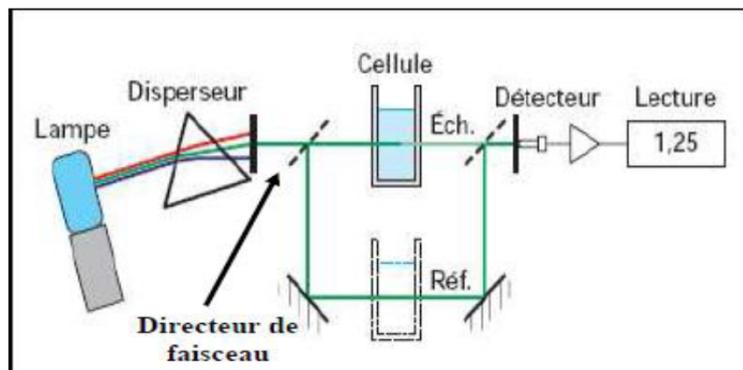


FIGURE 2.18 – Principe d'un spectrophotomètre double faisceau [80].

## 2.10 Conclusion

Plusieurs procédés ont été établis afin de synthétiser les nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , en faisant varier les conditions opératoires à chaque fois.

Les photoanodes ont été élaborées en utilisant des substrats flexibles sur lesquels sont déposées de fines couches de  $\text{TiO}_2$  composées de mélanges de nanoparticules/nanotubes, de nanotubes seulement ou de nanoparticules seulement.

Enfin, les cellules ont été assemblées et scellées en utilisant la photoanode sensibilisée par le colorant N719, une contre-électrode avec un dépôt de platine et un électrolyte à base d'iodure.

## Chapitre 3

# Discussion des résultats

### 3.1 Introduction

Dans le présent chapitre nous allons étudier et comparer les performances des cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant élaborées et libellées comme suit :

- NT : à base d'une membrane de nanotubes sans traitement hydrothermal.
- NT-R : à base d'une membrane de nanotubes avec traitement hydrothermal.
- NP : à base de nanoparticules sans traitement hydrothermal.
- NP-R : à base de nanoparticules avec traitement hydrothermal.
- NT/NP : à base d'une membrane de nanotubes incrustée de nanoparticules sans traitement hydrothermal.
- NT/NP-R : à base d'une membrane de nanotubes incrustée de nanoparticules avec traitement hydrothermal.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrochimique et de l'activité electrocatalytique de la contre-électrode en platine par voltammétrie cyclique avec variation de la vitesse de balayage et du temps de dépôt.

Ensuite, nous avons effectué une électrodéposition par chronopotentiométrie du platine sur le substrat en ITO/PEN en prenant un temps précis, suivi de différentes caractérisations des photoanodes à base des différentes morphologies de  $\text{TiO}_2$ , par MEB, EDX, DRX, spectroscopie d'absorbance UV-Vis. Finalement nous avons effectué la caractérisation électrique de chaque cellule.

### 3.2 Caractérisation de la contre-électrode

#### 3.2.1 Electrodeposition de platine par chronopotentiométrie

Les contre-électrodes ont été préparées par l'électrodéposition de platine sur un substrat flexible en ITO/PEN par chronopotentiométrie en deux étapes, dans une solution aqueuse de 40ml contenant 5mM de l'acide chloroplatinique et 0,1M de perchlorate de lithium. Nous avons alors appliqué un courant  $I_1 = -1,2\text{mA}$  suivi d'un courant  $I_2 = -0,9\text{mA}$ .

La FIGURE 3.1 montre l'évolution du potentiel en fonction du temps lors de l'électrodéposition du platine.

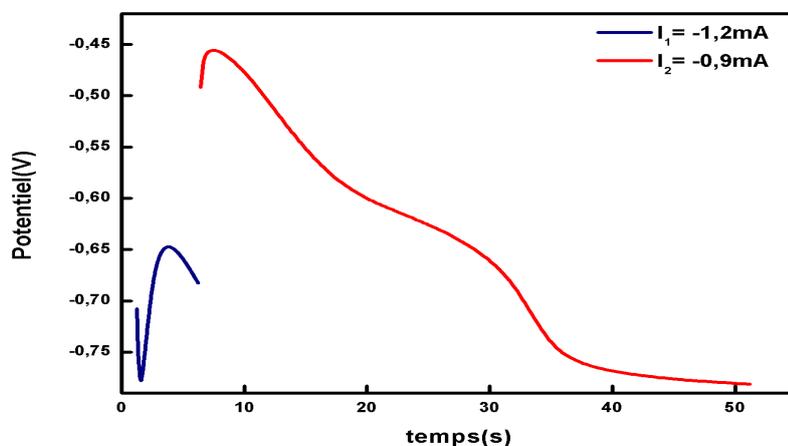


FIGURE 3.1 – Schéma de l'électrodéposition du platine par chronopotentiométrie en deux étapes.

### 3.2.2 Influence du temps de dépôt

Une série de contre-électrodes a été préparée par électrodéposition du Pt sur des substrats en ITO/PEN en variant le temps de dépôt (5s, 10s, 25s, 35s et 45s).

La FIGURE 3.2 illustre les différentes contre-électrodes obtenues en fonction du temps.

On remarque un dépôt de couleur grise qui devient de plus en plus foncée au fur et à mesure qu'on augmente le temps de dépôt. Ce dernier influe sur l'épaisseur de la couche de platine déposée sur le substrat donnant ainsi des contre-électrodes de différentes épaisseurs.



FIGURE 3.2 – Contre-électrodes réalisées avec différents temps de dépôt.

### 3.2.3 Etude de l'activité électrocatalytique des contre-électrodes

L'activité électrocatalytique des contre-électrodes à base de platine, a été étudiée en utilisant la voltammétrie cyclique pour un balayage allant de  $-0,5\text{mA}$  à  $1,5\text{mA}$ , en présence d'un électrolyte composé d'iodure de lithium  $\text{LiI}$  à  $0,05\text{M}$ , d'Iode  $\text{I}_2$  à  $0,01\text{M}$  et de perchlorate de lithium  $\text{LiClO}_4$  à  $0,5\text{M}$  dans  $100\text{mL}$  d'acétonitrile. Les techniques de voltammétrie cyclique se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode imposé, qui est une fonction linéaire du temps à taux constant et le courant qui parcourt la cellule électrochimique. L'intensité du courant mesuré reflète le comportement du système à différents potentiels et permet d'identifier les espèces électroactives [58].

#### 3.2.3.1 Choix de la contre électrode

La FIGURE 3.3 illustre l'activité électrocatalytique des échantillons en fonction du temps de dépôt du Pt en utilisant la cyclovoltammétrie (CV) pour une vitesse de balayage de  $50\text{mV/s}$ .

Les pics du cycle anodique (I et II) correspondent à l'oxydation des ions  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_3^-$  et des ions  $\text{I}_3^-$  en  $\text{I}_2$ , respectivement [42].



Les pics du cycle cathodique (I' et II') correspondent à la réduction de l'iode  $\text{I}_2$  en  $\text{I}_3^-$  puis en  $\text{I}^-$  respectivement [42].





Comme le montre les voltamogrammes obtenus, les pics d'oxydoréduction sont très faibles pour les temps de dépôt de 10s et 35s. Quant à la courbe correspondante au temps de dépôt de 25s, nous remarquons l'absence des pics d'oxydation et de réduction du couple  $I_3^-/I_2^-$ .

Cependant, ces pics sont présents pour les temps de dépôt de 5s et 45s. En comparant entre les voltamogrammes, nous pouvons constater que le pic de réduction de  $I^-/I_3^-$  pour un dépôt de platine de 45s sont le plus intense, ce qui montre que l'activité électrocatalytique impliquant la réduction des ions au niveau de cette contre-électrode est meilleure. Cette électrode semble être le meilleur choix pour la fabrication de nos cellules.

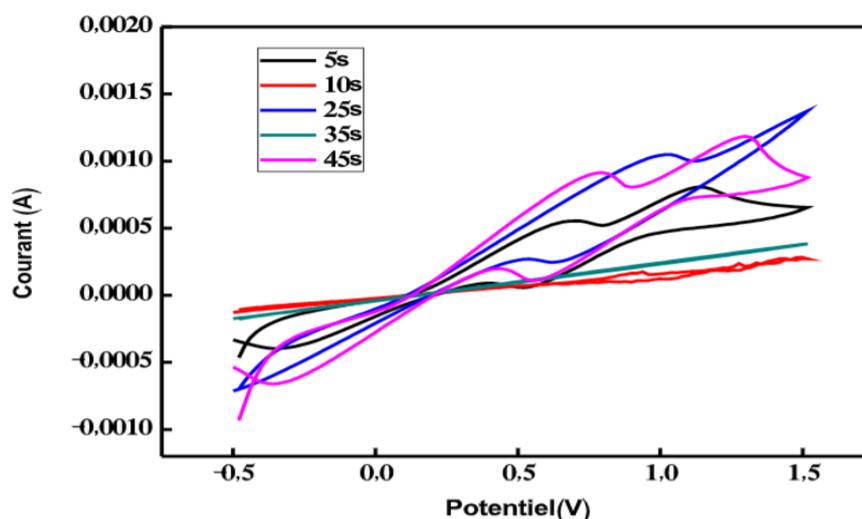


FIGURE 3.3 – Voltamogrammes cycliques des électrodes en platine en fonction du temps de dépôt dans une solution d'acétonitrile contenant 10mM LiI, 1mM  $I_2$  et 0.1M  $LiClO_4$  avec une vitesse de balayage de 100mV/s.

### 3.2.3.2 Effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltamogrammes

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage des potentiels au cours de l'étude de l'activité catalytique sur le comportement des contre-électrodes en Pt et les phénomènes impliqués lors des réactions qui s'y déroulent, nous avons réalisé des mesures par voltammétrie cyclique à différentes vitesses (20, 50 et 100mV/s). La FIGURE 3.4 illustre les voltamogrammes obtenus lors du test de l'activité électrocatalytique de l'électrode en platine pour un dépôt de 45s en fonction de la vitesse de balayage.

A travers ces voltamogrammes, on remarque que la vitesse 50mV/s permet d'observer tous les pics d'oxydation et de réduction de façon claire. Nous constatons également qu'avec l'augmentation de la vitesse, les pics deviennent plus intenses et ont tendance à se décaler vers les potentiels anodiques. Cependant pour une vitesse de 100mV/s, seulement un seul pic d'oxydation et un seul pic de réduction sont observés.

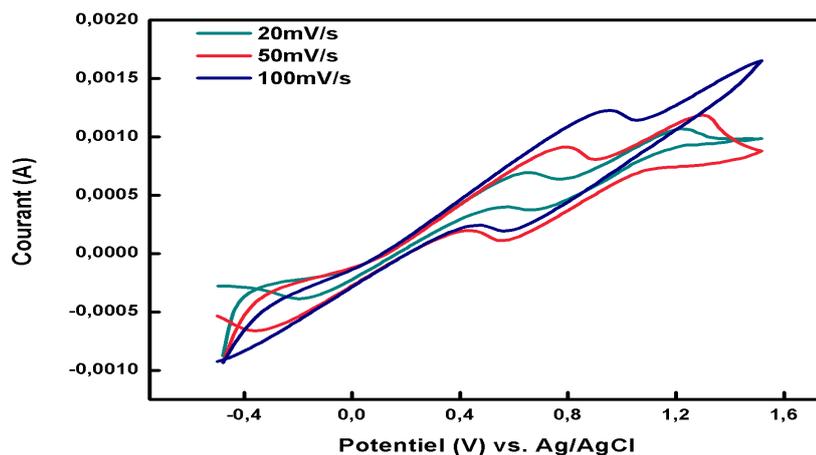


FIGURE 3.4 – Voltammogrammes cycliques d'une électrode en platine en fonction de la vitesse de balayage, une solution d'acétonitrile contenant 10mM LiI, 1mM I<sub>2</sub> et 0.1M LiClO<sub>4</sub> pour un temps de dépôt de 45s.

### 3.3 Caractérisation de la poudre commerciale de TiO<sub>2</sub> (P25)

#### 3.3.1 Caractérisation par MEB

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

La FIGURE 3.5 montre une image MEB de la poudre commerciale de TiO<sub>2</sub> (P25). Nous observons clairement la présence de nanostructures de forme sphérique et de tailles légèrement différentes, distribuées d'une manière homogène sur toute la surface.

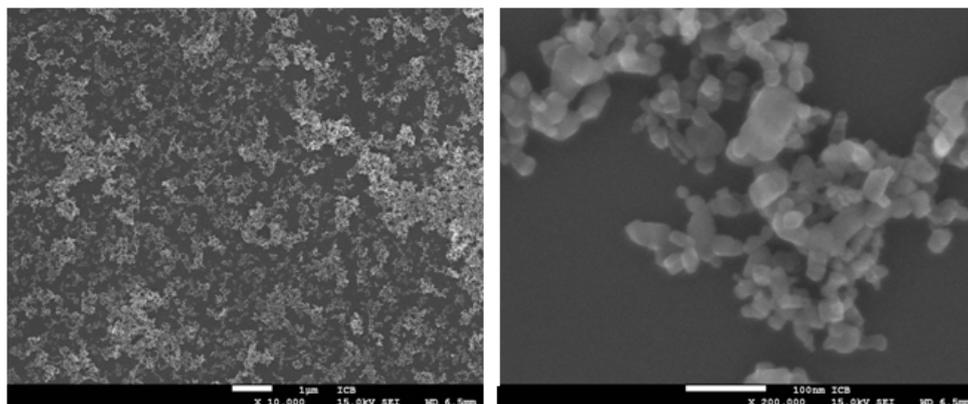


FIGURE 3.5 – Caractérisation MEB de la poudre commerciale de TiO<sub>2</sub> (P25) à différents grossissements.

#### 3.3.2 Caractérisation par DRX

Le diagramme DRX de la poudre commerciale P25 utilisée pour la synthèse des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> est représenté sur la FIGURE 3.6.

On constate d'après ce spectre que la structure cristalline de la poudre commerciale

P25 est un mélange entre la phase anatase (*Fiche JCPDS, PDF N° :01-086-1157 anatase, syn*) et la phase rutile (*Fiche JCPDS, PDF N° :01-076-0318 rutile, syn*), ce qui indique la structure polycristalline de cette dernière.

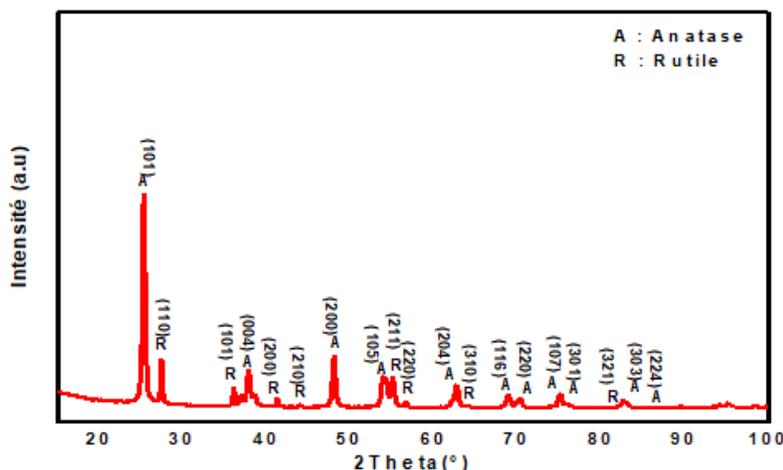


FIGURE 3.6 – Diagramme DRX de la poudre commerciale de  $\text{TiO}_2$  P25.

## 3.4 Caractérisation de la photoanode

### 3.4.1 Caractérisation des nanoparticules déposées par *Docteur Blade*

#### 3.4.1.1 Caractérisation par MEB

La FIGURE 3.7 montre les images MEB du film de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  déposé par la méthode du *Docteur Blade* sur un substrat d'ITO/PEN, à différents grossissements qui nous a permis de visualiser leur morphologie.

Nous observons que le dépôt est sous forme d'un film poreux constitué de grains sphériques de tailles comprises entre 10.3 et 105nm distribués de manière homogène sur toute la surface.

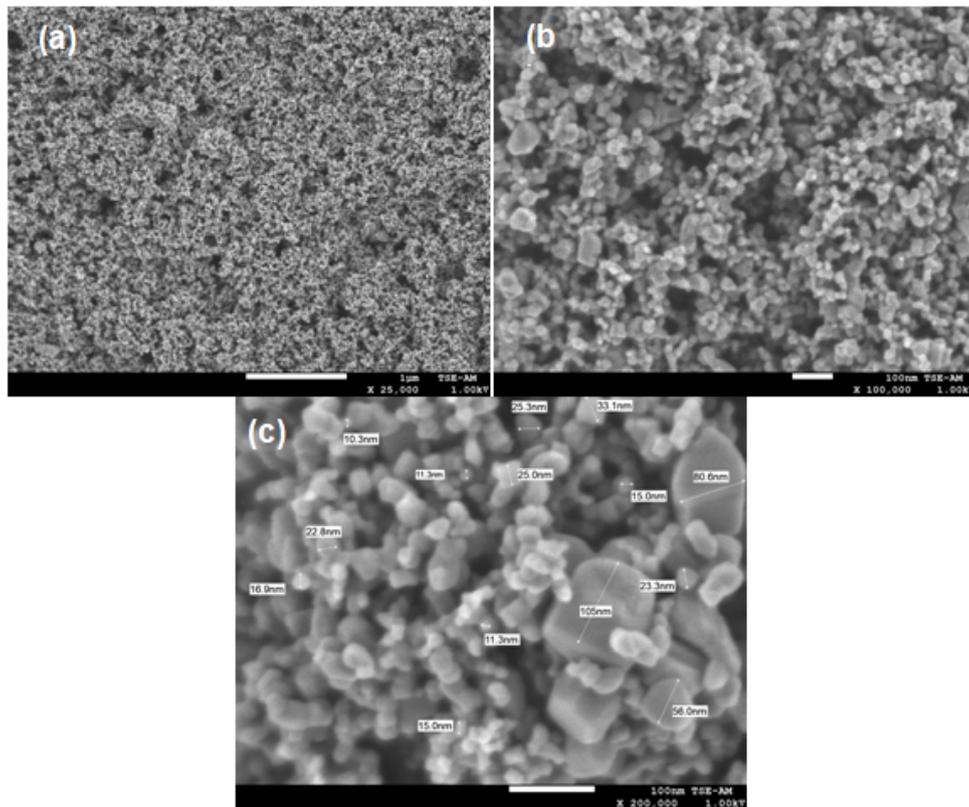


FIGURE 3.7 – Images MEB des nanoparticules déposé sur ITO/PEN, à différents grossissements.

### 3.4.1.2 Caractérisation par EDX

Le film poreux de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  déposé par *Docteur Blade*, a été caractérisé par analyse élémentaire EDX qui permet d'identifier les éléments présents sur les surfaces observées précédemment par MEB.

Le spectre obtenu présenté sur la FIGURE 3.8 montre que notre dépôt est constitué majoritairement de titane (66.88%) et d'oxygène (30.34%) avec traces de carbone dues à l'évaporation incomplète des résidus organiques.

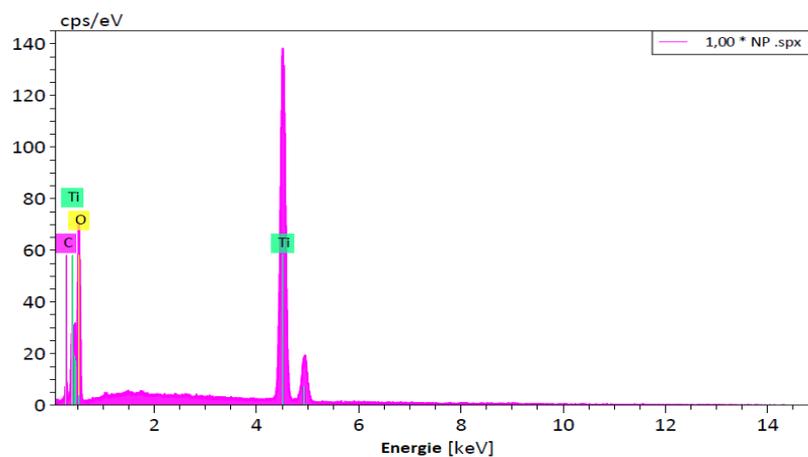


FIGURE 3.8 – Spectre EDX de la membrane des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

On remarque que la quantité d'oxygène dans le film est supérieur à deux fois la quantité de titane ce qui montre que la structure de la couche est stœchiométrique et sous la forme  $\text{TiO}_2$ .

### 3.4.2 Caractérisation des nanotubes synthétisés par anodisation électrochimique

#### 3.4.2.1 Caractérisation par MEB

La FIGURE 3.9 présente les images MEB à différents grossissements des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  synthétisés par anodisation électrochimique.

On peut observer des nanotubes réguliers et organisés, de longueurs uniformes 700nm, et des diamètres variant entre 91.9 et 171nm. Les nanotubes sont regroupés sous forme de bouquets, distribués de façon homogène sur la surface.

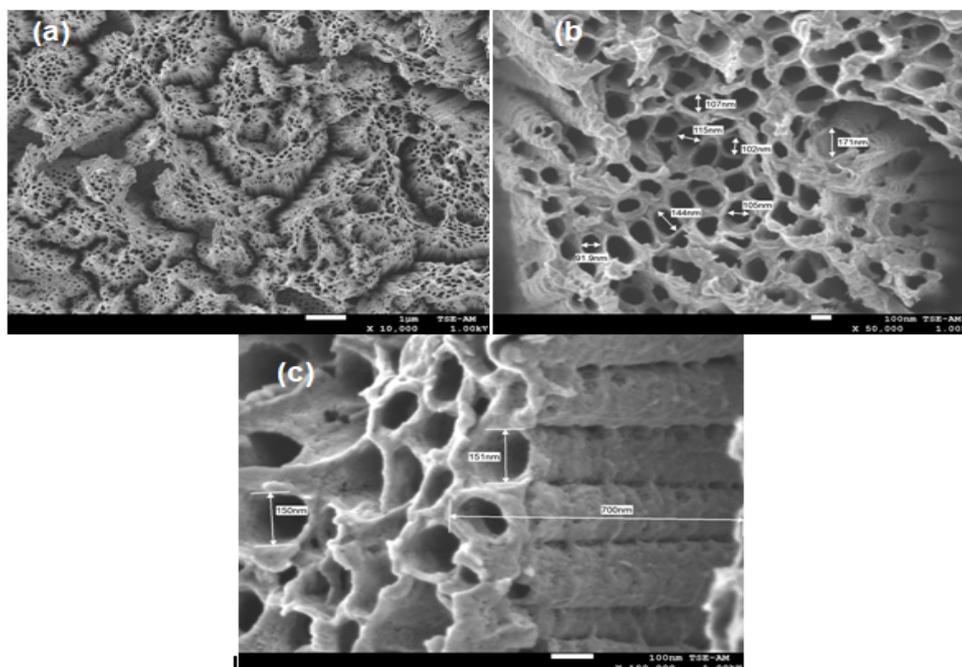


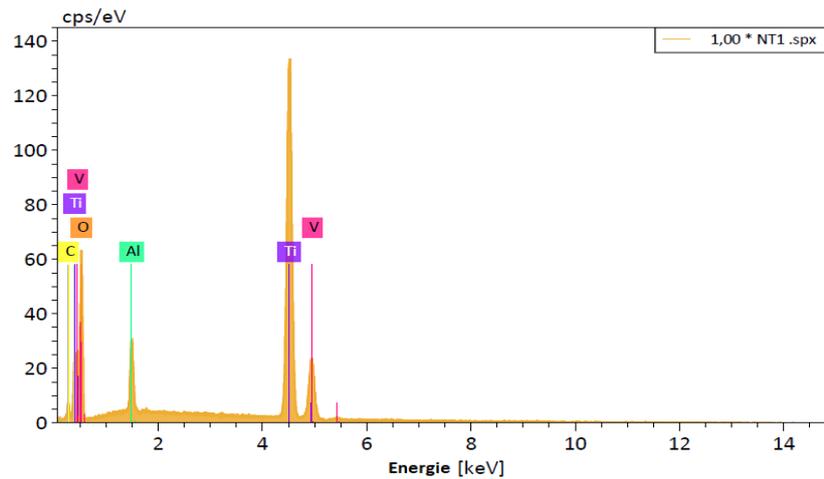
FIGURE 3.9 – Images MEB des nanotubes synthétisés par anodisation électrochimique, à différents grossissements.

#### 3.4.2.2 Caractérisation par EDX

Dans le but de confirmer la formation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , nous avons effectué une analyse EDX sur différentes zones et les pics correspondants sont présentés sur la FIGURE 3.10.

Nous pouvons observer que la couche analysée est composée de plusieurs éléments (oxygène, titane, carbone, vanadium, et aluminium). La présence d'aluminium et de vanadium est due à des impuretés dans la composition du substrat utilisé pour la synthèse des nanotubes.

En effet, le spectre EDX révèle la présence du titane et de l'oxygène avec des quantités de 61.56% et 31.00% respectivement, le rapport  $[\text{O}]/[\text{Ti}]$  est presque égale à 2 ce qui confirme la présence du dioxyde de titane.

FIGURE 3.10 – Spectre EDX de la membrane de nanotubes de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.4.3 Caractérisation du mélange nanotubes/nanoparticules

#### 3.4.3.1 Caractérisation par MEB

Nous remarquons sur la FIGURE 3.11(a), un regroupement de bouquets distribués sur toute la surface de façon homogène.

Nous pouvons clairement voir sur la FIGURE 3.11(b) que les nanotubes sont recouverts par les nanoparticules, ce qui empêche de distinguer l'intérieur des nanotubes contrairement aux structures observées sur la FIGURE 3.11(c).

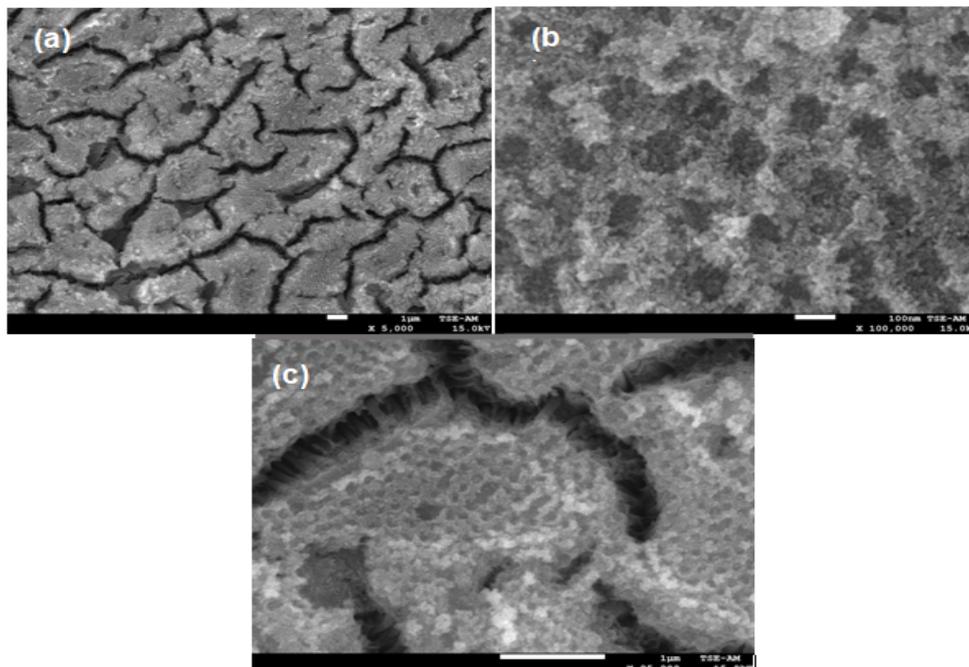


FIGURE 3.11 – Images MEB du mélange de nanotubes et nanoparticules à différents grossissements.

### 3.4.3.2 Caractérisation par EDX

Le film composé du mélange de nanoparticules et nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , a été caractérisé par analyse élémentaire EDX permettant d'identifier les éléments présents sur les surfaces observées précédemment par MEB. La FIGURE 3.12 montre le spectre obtenu pour le film élaboré. On note la présence d'oxygène, titane, carbone et des traces d'aluminium.

La quantité de l'oxygène (64.95%) est supérieure à deux fois la quantité de titane (31.42%) ce qui montre que la structure de la couche est stœchiométrique et sous la forme  $\text{TiO}_2$ .

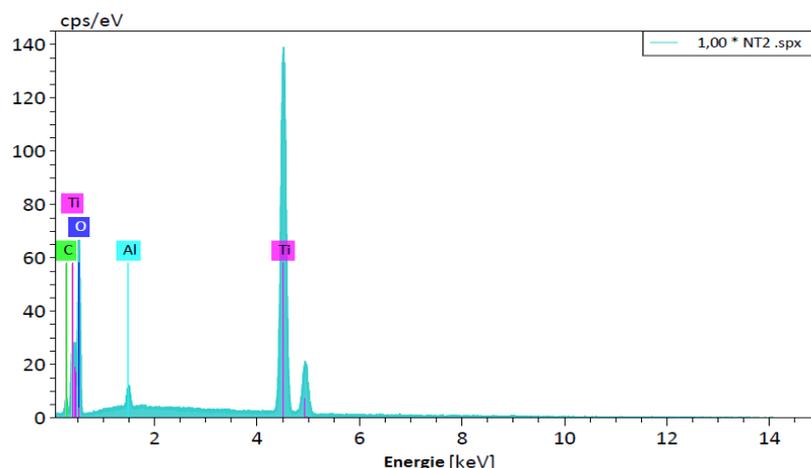


FIGURE 3.12 – Spectre EDX de la membrane de nanotubes incrustés de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.4.4 Caractérisation par DRX

#### 3.4.4.1 Effet du traitement thermique sur les nanotubes de $\text{TiO}_2$

Les diffractogrammes des rayons X des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus par anodisation électrochimique sans et avec traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$ , sont présentés sur la FIGURE 3.13.

On observe sur la FIGURE 3.13(a) que le diagramme DRX des nanotubes avec traitement thermique présente les pics caractéristiques du titane de structure cubique (*Fiche JCPDS, PDF N° :89-4913*) Les plans correspondants sont résumés dans la TABLE 3.1.

TABLE 3.1 – Récapitulatif des pics obtenus par DRX des nanotubes de titane sans traitement thermique.

2 Theta( $^\circ$ )	(hkl)
38,759	(110)
55.973	(200)
70.162	(211)
83.156	(220)

Le diagramme des rayons X des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus après traitement thermique présentées sur la FIGURE 3.13(b) mettent bien en évidence la présence des phases cristallines anatases de structure tétraédrique (*Fiche JCPDS, PDF N° : 02-0406 anatase,syn*) en plus des pics caractéristiques du titane observés sur la FIGURE 3.13(a). L'échantillon commence donc à se cristalliser en phase anatase à des hautes températures ( $450^\circ\text{C}$ ), des pics relatifs à l'anatase dont les plans et les positions sont résumés sur la TABLE 3.2.

Nous pouvons en conclure que les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sont amorphes lors de leur formation par anodisation électrochimique, et un traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  est nécessaire pour leur cristallisation dans la phase anatase.

TABLE 3.2 – Récapitulatif des pics obtenus par DRX des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  synthétisés par anodisation électrochimique et ayant subi un traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  pendant 30min.

2 Theta( $^\circ$ )	(hkl)
25.652	(101)
48.376	(200)
54.233	(105)
55.660	(211)
63.204	(204)
70.785	(220)
75.374	(215)

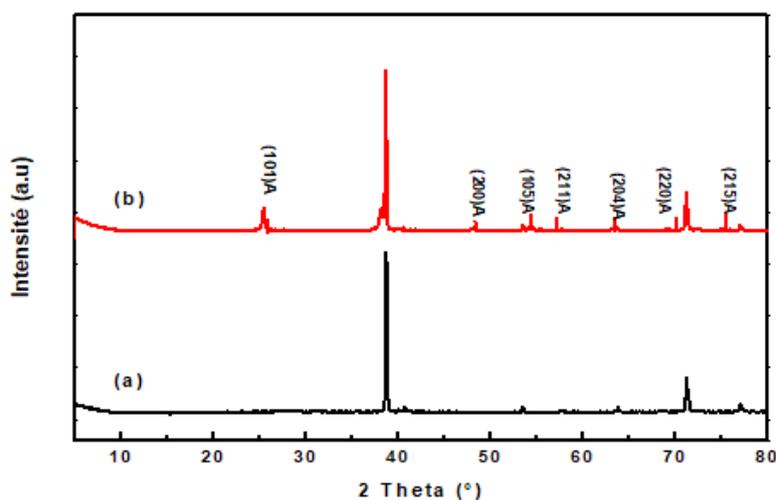


FIGURE 3.13 – Diagramme DRX des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus par anodisation électrochimique (a) sans traitement thermique et (b) avec traitement thermique.

### 3.4.5 Caractérisation par spectroscopie optique (UV-Vis)

#### 3.4.5.1 Spectroscopie optique du colorant N719

La FIGURE 3.14 représente le spectre d'absorbance du colorant N719 utilisé pour la sensibilisation des cellules solaires réalisées dans notre travail.

A partir de la figure, nous observons deux pics d'absorption aux longueurs d'ondes 390nm et 530nm, ce qui implique que le colorant N719 absorbe fortement dans le domaine du visible.

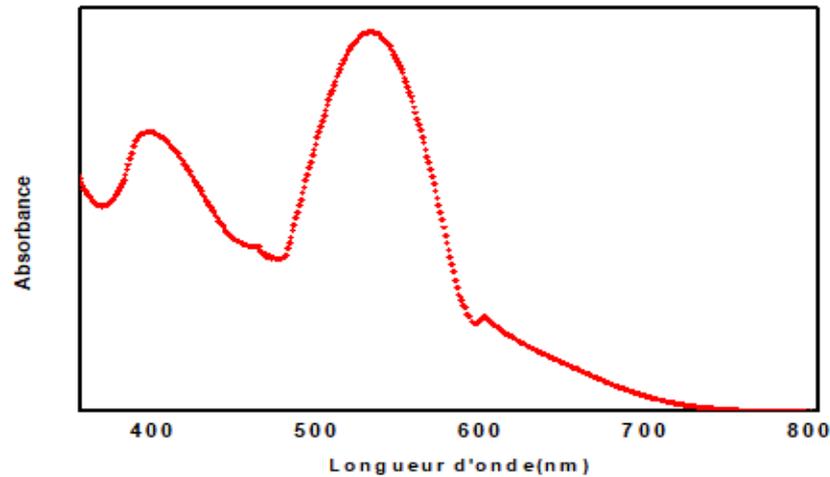


FIGURE 3.14 – Spectre d'absorbance UV-Vis du colorant N719.

### 3.4.5.2 Spectroscopie optique de la photoanode avant et après sensibilisation par colorant N719

Nous observons sur la FIGURE 3.15 les spectres d'absorption UV-Vis de la photoanode à base des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  avant et après sensibilisation par colorant N719.

Avant la sensibilisation (la FIGURE 3.15a), aucune bande n'a été observé entre 450 et 800 nm, ce qui signifie que la photoanode de  $\text{TiO}_2$  n'absorbe pas la lumière dans le visible.

Après la sensibilisation (la FIGURE 3.15b), on remarque des changements significatifs avec une forte absorbance à la longueur d'onde 640nm. Grâce à la sensibilisation, la photoanode de  $\text{TiO}_2$  peut absorber fortement la lumière visible.

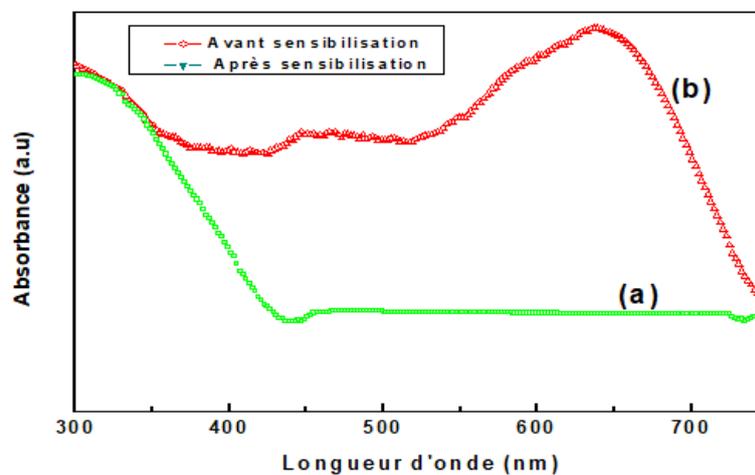


FIGURE 3.15 – Spectres d'absorbance UV-Vis de la photoanode : (a) avant sensibilisation, (b) après sensibilisation par colorant N719.

Dans le but de déterminer la concentration de la solution sensibilisatrice adsorbée par les différentes nanostructures de  $\text{TiO}_2$ , nous avons suivi la variation de l'absorbance du colorant en fonction des longueurs d'onde du domaine UV-Vis.

La FIGURE 3.16 représente les spectres UV-Vis du colorant correspondants aux différentes morphologies après sa désorption dans les solutions d'éthanol.

On remarque l'apparition de deux bandes sur chaque courbe aux mêmes longueurs

d'ondes (392 et 532nm). Ces dernières sont compatibles avec le domaine d'absorbance du colorant observé à la FIGURE 3.14.

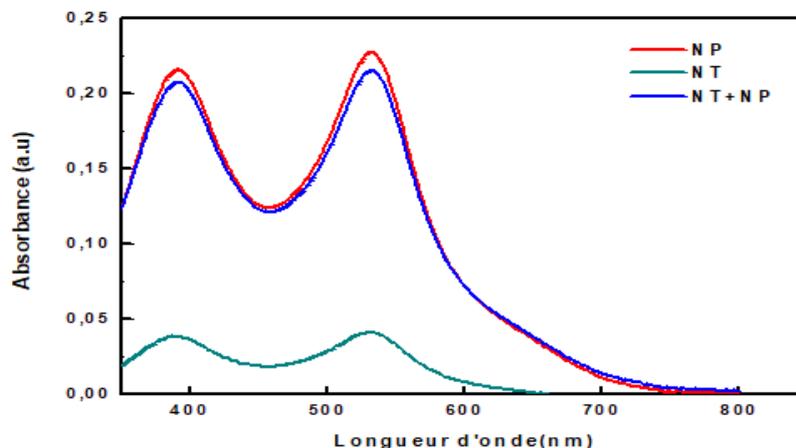


FIGURE 3.16 – Spectres d'absorbance UV-Vis du sensibilisateur N719 des différentes morphologies.

Les concentrations du colorant adsorbé par chaque nanostructure sont calculées à l'aide de la loi de Beer-Lambert EQUATION (2.1).

La largeur de la cuve ( $l$ ) est égale à 1cm, et l'absorbance ( $A$ ) correspondant à la valeur du pic dans le domaine du visible qui d'après la FIGURE 3.16 est égale à 532nm.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde utilisée et de la nature du solvant. Pour une solution d'éthanol à une longueur d'onde de 532nm,  $\epsilon=95000\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Les concentrations ( $C$ ) présentées dans la TABLE 3.3 sont rapportées aux surfaces des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées sur les substrats.

TABLE 3.3 – Concentrations du colorant adsorbé par les photoanodes à base des différentes morphologies de  $\text{TiO}_2$ .

Morphologie du $\text{TiO}_2$	Absorbance	Concentration du colorant ( $\text{mol.l}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ )
NP	0.227	$9.55 \times 10^{-6}$
NT	0.041	$4.31 \times 10^{-6}$
NP+NT	0.215	$18 \times 10^{-6}$

A partir des résultats obtenus, nous remarquons que la concentration de colorant adsorbée par la photoanode élaborée à base de nanoparticules (NP) est plus importante que celle adsorbée par que la photoanode à base de nanotubes (NT). Ceci indique que la porosité du film composé de nanoparticules est meilleure, ce qui implique une plus grande surface spécifique.

D'autre part, nous constatons que la photoanode réalisée à base de fines couches de  $\text{TiO}_2$  composées du mélange de nanoparticules/nanotubes (NP+NT) adsorbe une quantité de colorant plus élevée que les deux autres. L'ajout des nanoparticules a amélioré la performance des nanotubes.

En mélangeant les deux nanostructures, nous combinons également leurs propriétés ce qui conduit à une augmentation de la surface spécifique et donc de leur capacité d'adsorption.

### 3.5 Caractérisation des cellules solaires flexibles sensibilisées par colorant

#### 3.5.1 Caractérisation électrique $J(V)$

C'est une caractéristique fondamentale pour l'étude des cellules solaires, parce qu'elle nous permet de calculer le rendement de conversion de ces dernières et donc voir leurs efficacités. Cette méthode permet non seulement, d'évaluer rapidement la performance photovoltaïque d'une cellule de type Grätzel mais aussi, elle permet de valider le protocole de fabrication de la cellule et vérifier qu'elle reste toujours en fonctionnement après une série de mesures sous éclairage.

La courbe  $J=f(V)$  représente la réponse courant en fonction du potentiel imposé. Lorsque la cellule est en mode production de courant,  $J$  et  $V$  sont de signes opposés (car la puissance fournie doit être négative). Néanmoins, par convention, on trace après la mesure, la caractéristique  $J=f(V)$  dans le premier quadrant du plan ( $J$  et  $V$  positifs).

Un exemple de la courbe courant-tension sous obscurité et sous éclairage est présenté sur la FIGURE 3.17.

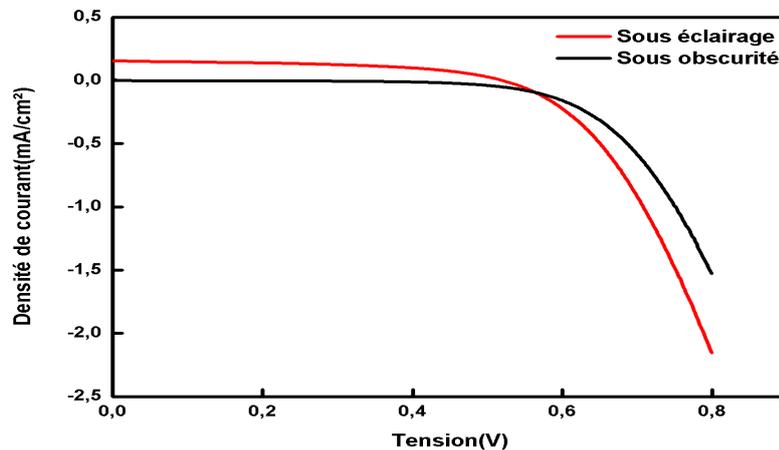


FIGURE 3.17 – Caractéristique  $J(V)$  de la cellule NT sous éclairage et sous obscurité.

Le caractère électrique des cellules sous obscurité est identique à celui d'une diode (courant nul), tandis que sous éclairage, la courbe se déplace vers les courants positifs. Dans ce cas la cellule solaire va jouer le rôle d'un générateur de puissance (cette courbe est décalée par rapport à la première d'une valeur  $J_{cc}$  qui est traduite par la génération constante du courant par effet photovoltaïque).

Avec l'augmentation de la tension, le courant commence à diminuer exponentiellement jusqu'à la valeur zéro où la tension sera égale à la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ .

Nous avons tracé les courbes Puissance-Tension et Densité de courant-Tension de chaque cellule sur le même graphe dans le but de déterminer les paramètres photovoltaïques des cellules à savoir, le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, ainsi que le courant et la tension du point de fonctionnement, le rendement et le facteur de forme.

Les FIGURES 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 et 3.23 représentent les caractéristiques  $J(V)$  et  $P(V)$  des cellules NT, NT-R, NP, NP-R, NT/NP et NT/NP-R, respectivement.

La TABLE 3.4 présente les paramètres photovoltaïques calculés pour chaque cellules.

TABLE 3.4 – Paramètres photovoltaïques des cellules NT, NT-R, NP, NP-R, NT/NP et NT/NP-R.

	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(V)$	$V_{max}(V)$	$J_{max}(mA/cm^2)$	$P_{max}(mW/cm^2)$	FF(%)	$\eta(\%)$
NT	0.150	0.521	0.371	0.110	0.041	52.22	0.041
NT-R	0.380	0.593	0.428	0.300	0.098	52.93	0.098
NP	0.196	0.630	0.477	0.150	0.072	58.25	0.072
NP-R	0.008	0.050	0.024	0.002	$5.6 \times 10^{-5}$	13.00	$5.6 \times 10^{-5}$
NT/NP	0.408	0.675	0.510	0.279	0.142	51.18	0.14
NT/NP-R	0.050	0.100	0.030	$4.33 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-4}$	02.60	$1.3 \times 10^{-4}$

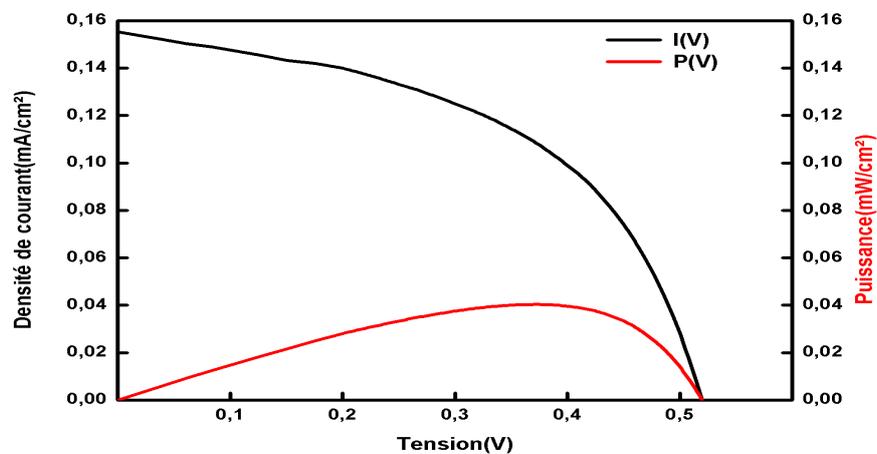


FIGURE 3.18 – Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NT.

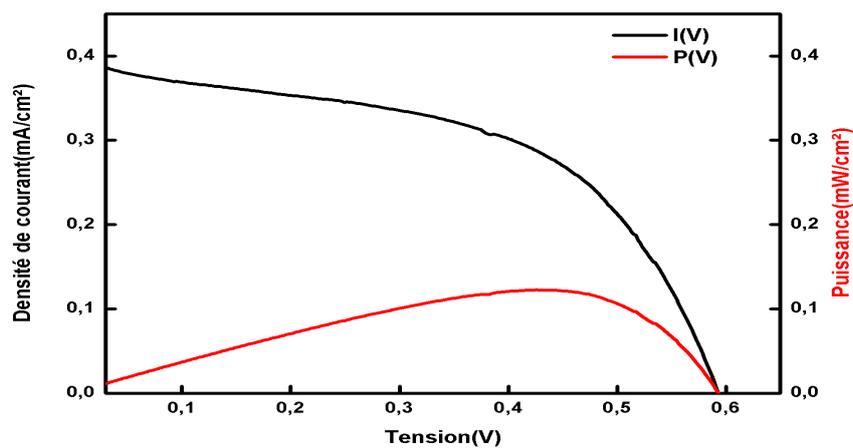


FIGURE 3.19 – Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NT-R.

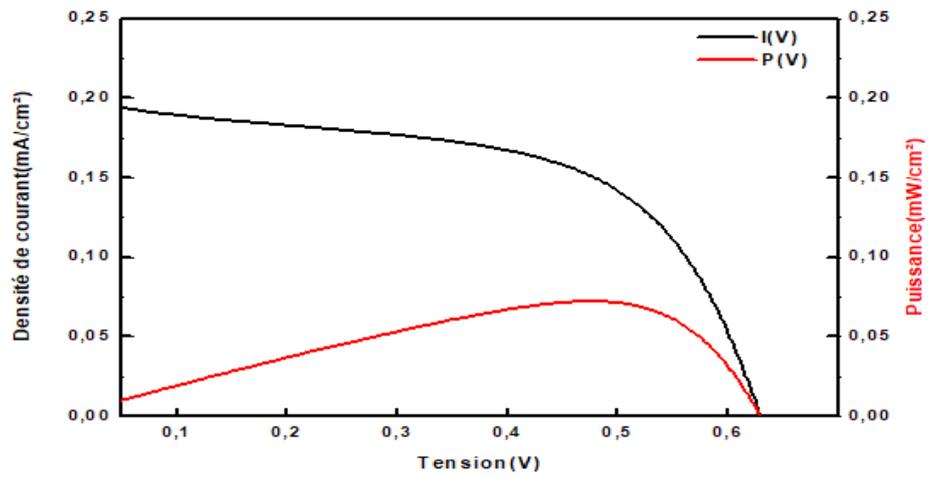


FIGURE 3.20 – Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NP.

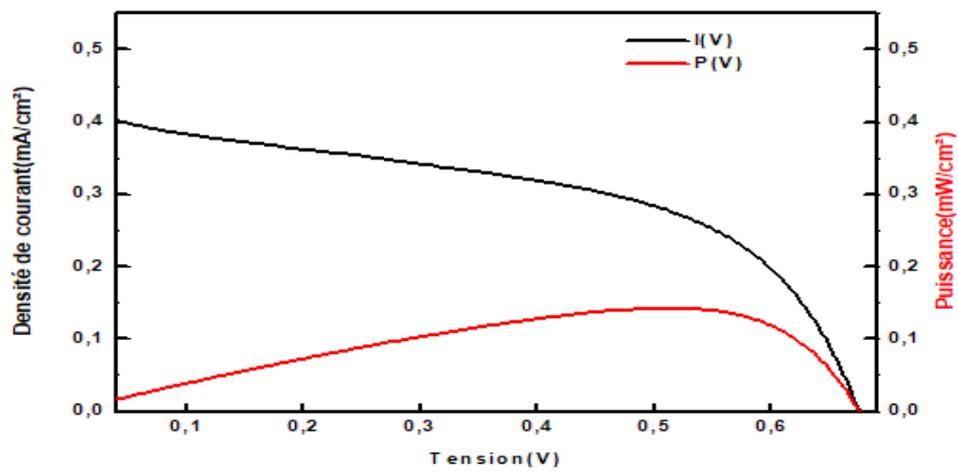


FIGURE 3.21 – Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NP-R.

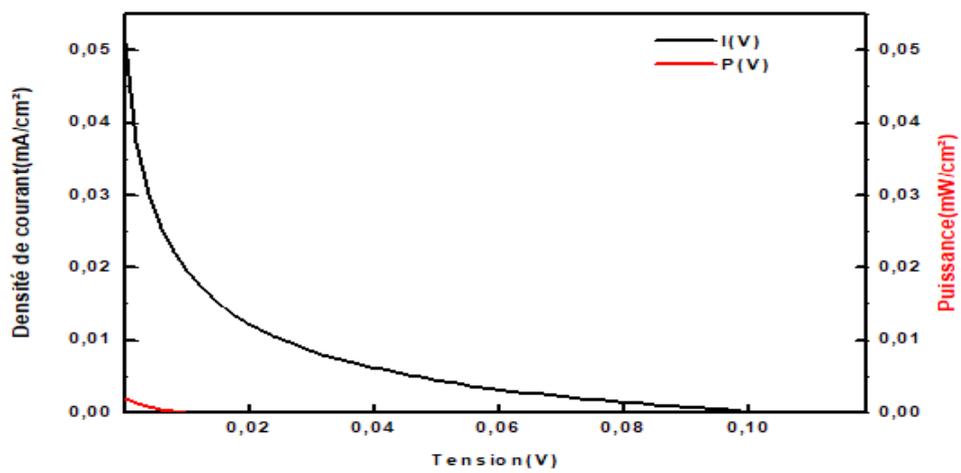
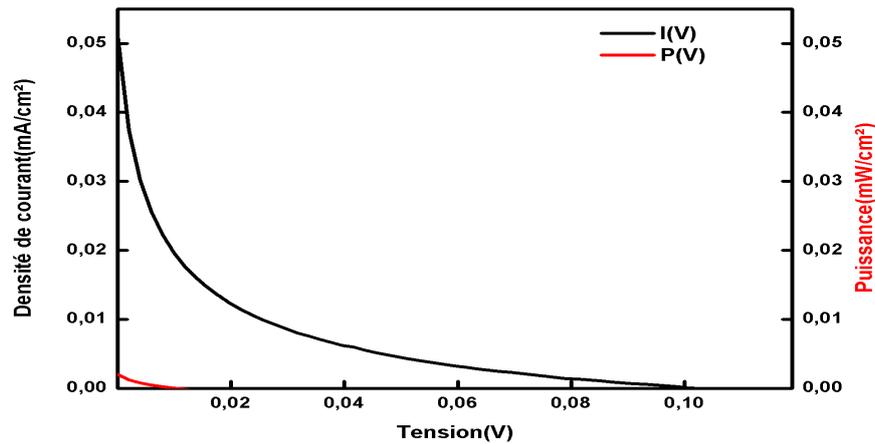


FIGURE 3.22 – Courbes J(V) et P(V) de la Cellule NT/NP.

FIGURE 3.23 – Courbes  $J(V)$  et  $P(V)$  de la Cellule NT/NP-R.

Nous observons que le courant de court-circuit  $J_{cc}$  obtenue pour les cellules varie entre 0,008 et 0,408mA/cm<sup>2</sup>.

Nous constatons que la cellule NT/NP présente les paramètres photovoltaïques les plus élevées avec  $J_{cc}=0,408\text{mA/cm}^2$ ,  $V_{co}=0,675\text{ V}$  et  $\eta=0,14\%$ . Suivi de la cellule NT-R, présentant les paramètres  $J_{cc}=0.380\text{mA/cm}^2$ ,  $V_{co}=0.593\text{V}$ , et  $\eta=0.098\%$ . Tandis que le facteur de forme le plus important  $FF=58.25\%$  correspond à la cellule NP.

Les cellules NP-R et NT/NP-R présentent les rendements les plus faibles ( $1.3 \times 10^{-4}$  et  $5.6 \times 10^{-5}\%$  respectivement), on remarque d'ailleurs que l'allure de leurs courbes respectives est différente de celle de la courbe caractéristique  $J(V)$ . Nous pouvons conclure que ces cellules sont les moins performantes.

### 3.5.2 Influence des morphologies de $\text{TiO}_2$ sur les performances de la cellule solaire

Afin d'étudier l'efficacité d'une cellule solaire flexible sensibilisée par colorant à base de nanotubes (NT) de  $\text{TiO}_2$  nous avons comparé les performances de cette dernière à une cellule fabriqué à base de nanoparticules (NP) de  $\text{TiO}_2$  et une autre à base de fines couches de  $\text{TiO}_2$  composées d'un mélange de ces deux nanostructures (NT+NP). Cette approche nous permettra de déterminer la nanostructure la plus adéquate pour une cellule solaire flexible colorant à base de  $\text{TiO}_2$ .

La FIGURE 3.24 montre les caractéristiques  $J(V)$  des cellules à base de nanotubes, nanoparticules et de mélange nanotubes/nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Les différents paramètres photovoltaïques calculés sont présentés sur la TABLE 3.5.

TABLE 3.5 – Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base des différentes morphologies, sans traitement hydrothermal.

	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(V)$	$P_{max}(mW/cm^2)$	FF(%)	$\eta(\%)$
NT	0.150	0.521	0.041	52.22	0.041
NP	0.196	0.630	0.072	58.25	0.072
NT/NP	0.408	0.675	0.142	51.18	0.14

A travers la FIGURE 3.24 et les résultats de la TABLE 3.5, on peut constater que la cellule NP présente de meilleures caractéristiques que la cellule NT avec des rendements de 0.072% et 0.041% respectivement. Les nanoparticules permettent donc d'obtenir des cellules plus performantes que les nanotubes.

De plus, nous constatons que les valeurs de la densité de courant  $J_{cc}$  corroborent avec les résultats UV-Visibles (la FIGURE 3.16) qui ont montré que les nanoparticules, de par leur grande surface spécifique par rapport aux nanotubes, adsorbent une quantité de colorant plus importante, ce qui mène à une valeur de  $J_{cc}$  plus grande que celle des nanotubes.

Par ailleurs, l'incorporation de nanoparticules dans la membrane de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  (cellule NT/NP) augmente les performances de la cellule avec un meilleur rendement  $\eta=0.14\%$ .

Ceci suggère qu'il est préférable de porter notre choix sur la combinaison des deux morphologies qui mène à l'amélioration des performances de la cellule. En effet, l'ajout de nanoparticules aux nanotubes permet de combiner leurs propriétés à savoir l'augmentation de la surface spécifique grâce à la présence des nanoparticules et le transport efficace de charges à travers la structure unidimensionnelle des nanotubes.

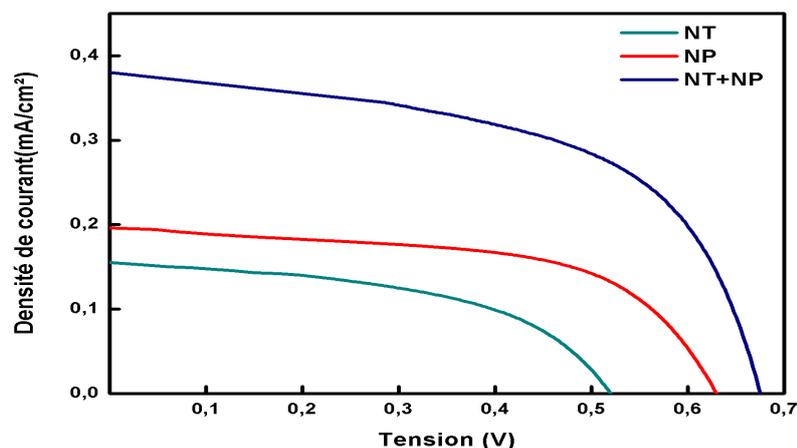


FIGURE 3.24 – Caractéristique  $J(V)$  des cellules à base des différentes morphologies de  $\text{TiO}_2$ , sans traitement hydrothermal.

### 3.5.3 Effet du traitement hydrothermal sur les différentes morphologies de $\text{TiO}_2$

Afin d'étudier l'effet du traitement hydrothermal sur les différentes nanostructures de la couche semi-conductrice, nous avons tracé sur le même graphe, les courbes  $J(V)$  des cellules sans et avec traitement hydrothermal à  $100^\circ\text{C}$  pendant 30min.

#### 3.5.3.1 Effet du traitement hydrothermal sur les nanotubes

La FIGURE 3.25 montre les courbes  $J(V)$  sous éclairage, des cellules à base de nanotubes, avec et sans traitement hydrothermal.

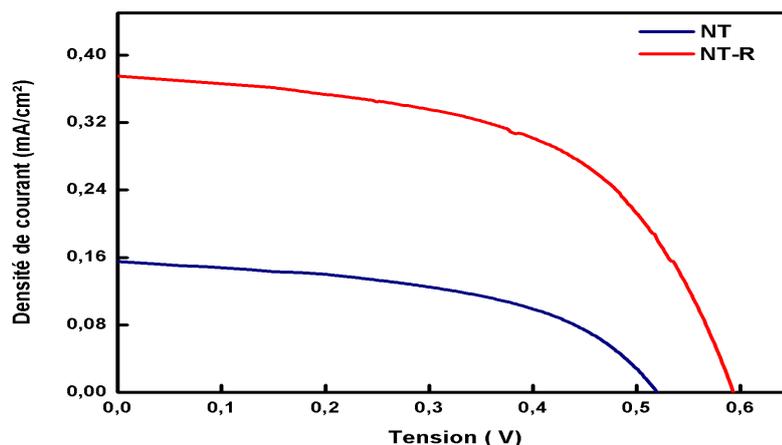
Les différents paramètres photovoltaïques sont présentés dans la TABLE 3.6.

TABLE 3.6 – Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de nanotubes avec et sans traitement hydrothermal.

	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(V)$	$P_{max}(mW/cm^2)$	FF(%)	$\eta(\%)$
NT	0.150	0.521	0.041	52.22	0.041
NT-R	0.380	0.593	0.098	52.93	0.098

A partir de la TABLE 3.6, nous observons une augmentation des paramètres photovoltaïques de la cellule à base de nanotubes de  $TiO_2$  ayant subi un traitement hydrothermal par rapport à la cellule n'ayant pas subi de traitement. La densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) double de valeur, en passant de  $0.150mA/cm^2$  sans recuit à  $0.313mA/cm^2$  avec recuit. De même pour le rendement qui passe de  $0.041\%$  à  $0.098\%$ . Tandis que le facteur de forme et la tension du circuit ouvert restent quasi-constants (de l'ordre de  $0.5V$  et  $52\%$  respectivement).

A travers ces résultats, nous pouvons constater l'effet bénéfique du traitement hydrothermal sur les nanotubes de  $TiO_2$ . Tout porte à croire que ce dernier, appliqué aux nanotubes, améliore leurs propriétés structurales notamment la structure cristalline et favorise un transport de charges efficace et la diminution des phénomènes de recombinaison des charges [81].

FIGURE 3.25 – Caractéristique  $J(V)$  des cellules à base de nanotubes de  $TiO_2$  avec et sans traitement hydrothermal.

### 3.5.3.2 Effet du traitement hydrothermal sur les nanoparticules

La FIGURE 3.26 montre les courbes  $J(V)$  sous éclairage, des cellules à base de nanoparticules, avec et sans traitement hydrothermal.

Les différents paramètres photovoltaïques sont présentés dans la TABLE 3.7

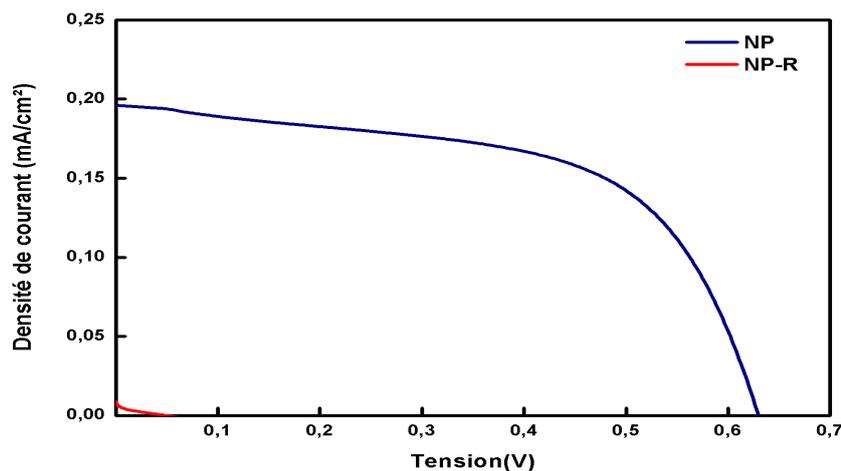


FIGURE 3.26 – Caractéristique  $J(V)$  des cellules à base de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  avec et sans traitement hydrothermal.

TABLE 3.7 – Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de nanoparticules avec et sans traitement hydrothermal.

	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(V)$	$P_{max}(mW/cm^2)$	FF(%)	$\eta(\%)$
NP	0.196	0.630	0.072	58.25	0.072
NP-R	0.008	0.050	$5.6 \times 10^{-5}$	13.00	$5.6 \times 10^{-5}$

A travers la TABLE 3.7, on remarque une nette diminution des paramètres photovoltaïques dans le cas de la cellule à base de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  traitées par la méthode hydrothermale. En effet, la densité du courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) et la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) sont presque négligeable. On note également une diminution du facteur de forme (de 58,25% à 13%).

Le rendement subit une chute drastique de 87%. On en conclue que le traitement hydrothermale n'est pas bénéfique pour les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , il affecte probablement la stabilité de la structure de la couche de nanoparticules causant ainsi la détérioration des propriétés électriques du film de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.5.3.3 Effet du traitement hydrothermal sur le mélange nanoparticules/nanotubes

La FIGURE 3.27 montre les courbes  $J(V)$  sous éclairage, des cellules à base de nanoparticules/nanotubes, avec et sans traitement hydrothermal.

Les différents paramètres photovoltaïques sont présentés dans la TABLE 3.8. De la même façon que le cas précédent, on remarque que les valeurs des différents paramètres photovoltaïques de la cellule sur laquelle nous avons effectué un recuit hydrothermal sont très faibles, presque négligeables.

Le traitement hydrothermal cause ainsi une détérioration de l'efficacité dans le cas des cellules à base de nanoparticules incorporées aux nanotubes. Bien que les propriétés des nanotubes seuls soient améliorées par traitement hydrothermal la présence de nanoparticules est suffisante pour diminuer l'efficacité de la cellule. En effet nous observons la diminution du rendement d'un pourcentage de 90%.

Donc on peut conclure que le traitement hydrothermal est déconseillé pour les cellules qui contiennent des nanoparticules.

TABLE 3.8 – Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de nanotubes/nanoparticules, avec et sans traitement hydrothermal.

	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(V)$	$P_{max}(mW/cm^2)$	FF(%)	$\eta(\%)$
NT/NP	0.408	0.675	0.142	51.18	0.14
NT/NP-R	0.05	0.100	$1.3 \times 10^{-4}$	2.60	$1.3 \times 10^{-4}$

De la même façon que le cas précédent, on remarque que les valeurs de différents paramètres photovoltaïques de la cellule sur laquelle nous avons effectué un recuit sont très faibles, presque négligeables.

Le traitement hydrothermal cause également une détérioration de l'efficacité dans le cas des cellules à base de nanoparticules incorporées aux nanotubes. Malgré que les propriétés des nanotubes seuls soient améliorées par traitement hydrothermal la présence de nanoparticules est suffisante pour diminuer l'efficacité de la cellule. En effet nous observons la diminution du rendement d'un pourcentage de 90%.

Donc on peut conclure que le traitement hydrothermal est déconseillé pour les cellules qui contiennent des nanoparticules.

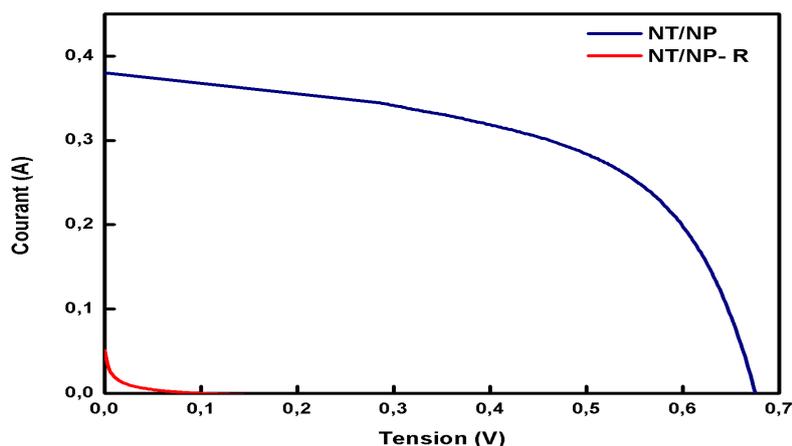


FIGURE 3.27 – Caractéristique  $J(V)$  des cellules à base du mélange nanotubes/nanoparticules de  $TiO_2$  avec et sans traitement hydrothermal.

### 3.6 Conclusion

Les observations au MEB des photoanodes ont confirmé la morphologie tubulaire du  $TiO_2$  élaboré par anodisation électrochimique ainsi que l'incorporation de nanoparticules de  $TiO_2$  dans les nanotubes suite au traitement dans  $TiCl_4$ .

De plus, selon l'EDX la quantité d'oxygène pour les 3 types de photoanodes élaborées (NP, NT et NT/NP) est toujours supérieure à deux fois de la quantité de titane, ce qui montre que la structure de la couche déposée est sous forme de  $TiO_2$ .

Les spectres UV-Visible des photoanodes ont présenté une forte absorbance après sensibilisation par le colorant N719.

Par ailleurs, les résultats de DRX ont montré que les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  passent de la phase amorphe à la phase cristalline anatase après recuit à  $450^\circ\text{C}$ .

Enfin, les caractérisations électriques des cellules élaborées à partir des différentes morphologies de  $\text{TiO}_2$  montrent que le rendement de la cellule à base du mélange nanotubes/nanoparticules est le plus élevé. Cependant, ses performances ont diminué lors du traitement hydrothermal. Par conséquent, ce dernier n'est pas bénéfique pour ce type de cellules, contrairement aux cellules à base de nanotubes seuls.

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était l'élaboration et l'étude des cellules solaires flexibles à colorant à base de nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Pour cela, nous les avons comparés à différentes morphologies. Les substrats utilisés sont en plastique ITO/PEN car ce sont des substrats légers et minces qui offrent des avantages supplémentaires par rapport aux DSSCs rigides, tels que la transparence, la flexibilité, une meilleure résistance au choc et un coût moindre. Cependant, il a fallu trouver les processus de fabrication adéquats afin de ne pas dépasser la température limite supportée par les substrats en polymères flexibles ( $150^\circ\text{C}$ ).

Trois types de nanostructures de  $\text{TiO}_2$  ont été synthétisés pour l'élaboration des photoanodes : une membrane de nanotubes par anodisation électrochimique d'une feuille de titane, et une deuxième membrane de nanotubes synthétisée de la même manière puis traitée au  $\text{TiCl}_4$  afin d'y incorporer des nanoparticules formant ainsi un mélange nanotubes/nanoparticules ; les deux membranes ont été détachées pour pouvoir être déposées sur les substrats en ITO/PEN. Et enfin, des nanoparticules synthétisées à partir de la poudre commerciale P25, puis déposés sur le substrat flexible par *DocteurBlade*.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour confirmer la morphologie et la composition des couches : MEB, EDX, et DRX.

L'analyse UV-Vis a montré que les photoanodes ont adsorbé une grande quantité de colorant. Ceci est justifié par les résultats obtenus par MEB, qui ont révélé une porosité élevée des films déposés impliquant une surface spécifique importante.

L'analyse par DRX des membranes de nanotubes sans et avec traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$ , a révélé que les phases cristallines des nanostructures de  $\text{TiO}_2$  se manifestent à des hautes températures. Il est donc préférable d'appliquer des recuits aux membranes synthétisées avant leur dépôt sur le substrat étant donné l'instabilité de ce dernier aux températures au-dessus de  $150^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus de la caractérisation électrique  $J(V)$  des cellules ont montré que la cellule à base de nanoparticules est plus performante que celle à base de nanotubes. Cependant, il apparaît que le mélange des deux morphologies de  $\text{TiO}_2$  (nanotubes et nanoparticules) est plus efficace. En effet, la cellule réalisée à base de la membrane constituée du mélange nanotubes/nanoparticules, a présenté les meilleures performances. De plus, le spectre UV-Vis de la photoanode correspondante présente l'absorbance du colorant N719 la plus élevée dans le domaine du visible, ce qui a conduit à l'amélioration de son photocourant.

Par ailleurs, le traitement hydrothermal s'est avéré très bénéfique pour la cellule à base de nanotubes, tandis qu'il a causé la détérioration des performances des cellules à base des deux autres morphologies prouvant ainsi que ce type de traitement n'est pas favorable pour les cellules contenant des nanoparticules.

Finalement, les performances des cellules solaires à colorant flexibles à base de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  pourraient être améliorées en les combinant à d'autres morphologies, où en jouant sur l'effet de la température. Le domaine des DSSCs flexibles reste en cours de développement ouvrant la voie à des perspectives d'avenir prometteuses, notamment l'amélioration des méthodes de fabrication à basses températures sur les substrats en polymères flexibles.

# Bibliographie

- [1] B. Sorensen, *Renewable Energy : Its physics ,engineering, use, environmental impacts,economy and planning aspects*, Roskilde University, Denmark, 2004.
- [2] A. Labouret, P. Cumunel, J-P. Braun et B. Faraggi, *Cellules solaires : Les bases del'énergie photovoltaïque*, Paris : Dunod, 2010.
- [3] R. Hester et R. Harrison, *Issues in environmental science and technology*, UK : The royal society of chemistry , Thomas Graham House, 2003.
- [4] E. Becquerel, *Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques*, C.R. Acad. Sci, vol. 9, pp. 145-149, 1839.
- [5] D. M. Chapin, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*, J. Appl. Phys, vol. 25, p. 676, 1954.
- [6] O. Geraud, *Modélisation énergétique et optimisation économique d'un système de production éolien et photovoltaïque couplé au réseau et associé à un accumulateur*, Thèse de Doctorat : l'école Normale Supérieure de Cachan, 9 décembre 2002.
- [7] M. Belarbi, *Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant*, Thèse de doctorat : Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2016.
- [8] N. Koide et L. Han, *Measuring methods of cell performance of dye-sensitized solar cells*, Review of Scientific Instruments, n° 175, p. 2828–2831, 2004.
- [9] F. Technologies, *Le photovoltaïque*, 1921, pp. 1-10.
- [10] D. Lincot, *La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire*, Directeur de recherches au CNRS, découverte, n° 11, pp. 344-345, 2007.
- [11] *Solaire photovoltaïque* [En ligne]. Available : <http://www.connaissancedesenergies.org>. [Accès Mai 2021].
- [12] Observatoire départemental de l'environnement du Morbihan, 5 rue du Commandant CHARCOT 56000 Vannes, [En ligne]. Available : <http://urlr.me/VkfNG>. [Accès Juin 2011].
- [13] Q. Manguit, *Developpement durable-cellules photovoltaïques-cœur panneaux solaires* 24 aout 2015. [En ligne]. Available : <https://www.futura-sciences.com>. [Accès juin 2021].
- [14] D. Zaouk, Y. Zaatar, A. Khoury, C. Llinares, J-P. Charles, J. Bechara et M. Ajaka, *Electrical and optical characteristics of NAPS solar cells of Si (PiN) structure*, ,Environment and Solar, Mediterranean Conference for 16-17 No, pp. 93-95, 2000.
- [15] M. Abdihak, *Etude et Identification paramétrique d'une cellule photovoltaïque organique*, thèse de magister, 2011.
- [16] M. T. Kibria, A.Ahamed, S. Sony, F.Hossain et S. Ul-Islam., *Comparative studies on different generation solar cells technology*, ICEAB , n° 12, pp. 51-53, 2014.

- [17] R. Bou, A. Brochier, D. Pavat et M. Robin, *Les différentes générations de cellules photovoltaïques*, [En ligne]. Available : [http://www.ac-grenoble.fr/lycee/triboulet.romans/IMG/pdf/diapo\\_photovoltaique.pdf](http://www.ac-grenoble.fr/lycee/triboulet.romans/IMG/pdf/diapo_photovoltaique.pdf). [Accès Mai 2021].
- [18] F. Brosseau, *Énergie solaire : des chercheurs atteignent un rendement proche de 50% en laboratoire*, 20 Avril 2020. [En ligne]. Available : <https://trustmyscience.com>. [Accès Juin 2021].
- [19] *Developpement durable - cellules photovoltaïques*, [En ligne]. Available : <https://www.futura-sciences.com>. [Accès Mai 2021].
- [20] *Types of solar panels* 2020. [En ligne]. Available : <https://www.renewableenergyhub.co.uk>. [Accès Juin 2020].
- [21] *Techniques photovoltaïques : types de cellules*, [En ligne]. Available : <https://energieplus-lesite.be>. [Accès Mai 2021].
- [22] N. F. Voudoukis, *Photovoltaic Technology and Innovative Solar Cells*, European Journal of Electrical Engineering and Computer Science ER, vol. 2, n° 11, 15 01 2018.
- [23] M. Gratzel, *Conversion of sun light to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem, vol. 164, n° 11, pp. 3-14, 2004.
- [24] N. Hourri, *Mise en oeuvre d'une cellule solaire de type Grätzel à partir de l'optimisation des couches minces TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO et du colorant*, Thèse de magister : Physique, Université d'oran des sciences et technologies, Algerie, 2014.
- [25] V. Ulivieri, *Solare al mirtillo e alghe : il fotovoltaico diventa organico*, 13 mai 2015. [En ligne]. Available : <https://www.corriere.it>. [Accès Juin 2021].
- [26] L. A. Kosyachenko, *Dye Sensitized Solar Cells, Principles and new design*, chez Solar Cells – Dye-Sensitized Devices, Rijeka, Croatia, InTech, 2011.
- [27] C. Weerasinghea, F. Hasitha et Y.-B. Cheng, *Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates*, Elsevier, Nano Energy 2, p. 174–189, 2013.
- [28] L. Wan, S. Wang, X. Wang, B. Dong, Z. Xu, X. Zhang, B. Yang, S. Peng, J. Wang, C. Xu, *Solid State Sciences*, n°13, pp. 468–475, 2011.
- [29] K.S.Lee, W.J.Lee, N.-G.Park, S.O.Kim, J.H.Park, *Chemical Communications*, n°47, pp. 4264–4266, 2011.
- [30] Gang Li, Lei Sheng, Tingvu Li, Jie Hu, Pengwei Li et Kaiving Wang, *Engineering flexible dye-sensitized solar cells for portable electronics*, Elsevier, Solar Energy 177, p. 80–98, 2019.
- [31] K. Fan, R. Li, J. Chen, W. Shi et T. Peng, *Recent development of dye-sensitized solar cells based on Flexible substrates*, science of advances materials, vol. 5, pp. 1596-1626, 2013.
- [32] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist et a. A. Hagfeldt, *Nano Lett*, vol. 4, n° 11, 2001.
- [33] D. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, K. Furuta et H. Minoura, *Adv. Funct. Mater*, vol. 1228, n° 116, 2006.
- [34] N. G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang et Y. J. Shin, *Adv. Mater*, vol. 17, pp. 23-49, 2005.
- [35] D. Zhang, T. Yoshida, K. Furuta et H. Minoura, *J. Photochem. Photobi. A : Chem*, vol. 159, n° 1164, 2004.
- [36] K. Hamdani, *Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructurés à base d'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque*, Thèse de Doctorat : Technologie des matériaux et physique des dispositifs, Département Technologie des matériaux, Faculté de physique, Oran, Algérie, 2020, p. 141.

- [37] C. Zhang, *Dye-Sensitized Solar Cell*, chez Semiconductor Photovoltaic Cells, Xidian University, 2021, pp. 325-372.
- [38] F. Borbone, R. Centore et A. Carella, *Research Progress on photosensitizers for DSSC*, Front. Chem, 2018.
- [39] Q.- Y. AU et P.- Q. PY, *Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells*, International Journal of Photoenergy ER, 2012.
- [40] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Y. X. Wei et Y. Lin, *Counter electrodes in dye-sensitized solar cells*, Chem. Soc. Rev, n° 146, pp. 5975-6023, 2017.
- [41] N. Karim, U. Mehmood, H. Zahid et T. Asif, *Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)*, Solar energy, vol. 185, pp. 165-188, 2019.
- [42] N. Fu, X. Xia, X. Zhou, J. Zhang et a. Y. Lin, *Electrodeposition of Platinum on Plastic Substrates as Counter Electrodes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells*, The journal of physical chemistry, vol. 116, p. 2850–2857, 2012.
- [43] *Review on metallic and plastic flexible dye sensitized solar cell*, Mater. sci. Eng, n° 178, 2015.
- [44] C. Girault, E. James et A. MonfortT, *Les cellules Grätzel :L’avenir de la filière photovoltaïque ?*, ENSTA ParisTech, 2011.
- [45] s. chetty, *Dye Sensitized Solar cell (DSSC)*, 2013.
- [46] A. Samira, *Etude des cellules solaires nanostructurées à base de ZnO/MgO*, Mémoire de Magister, département de physique , faculté des sciences université d’Oran , 2012.
- [47] G. CSTB, *L’évaluation des produits et procédés photovoltaïques, du module au procédé intégré au bâtiment*, 2013.
- [48] *Le photovoltaïque s’invite à la page*, [En ligne]. Available : <https://www.connaissancedesenergies.org>. [Accès juin 2021].
- [49] F. Parrino et L. Palmisano, *Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its applications*, chez Metal oxides, Elsevier Inc., 2021.
- [50] J. Winkler, *Titanium Dioxide : Production, Properties and Effective Usage*, Hanover, Germany : Hanover : Vincentz Network, 2013.
- [51] A. Khataee et G. A. Mansoori, *Nanostructured Titanium Dioxide Materials : Properties, Preparation and Applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012.
- [52] D. Hocine, *Elaboration de films minces de TiO<sub>2</sub> par APCVD : optimisation des propriétés*, Thèse de doctorat : Département d’Electronique, Faculté de Génie Electrique et d’Informatique, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU, 2013.
- [53] R. Govindaraj, M. Senthil Panadian, R. P et S. Mukhopadhyay, *Sol-gel synthesized mesoporous anatase titanium dioxide nanoparticles for dye sensitized solar cell (DSSC) applications*, Bull. Mater. Sci, vol. 38, n° 12, pp. 291-296, 2015.
- [54] Y. Ohama et D. V. Gemert, *Application of Titanium : Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, RILEM, 2011.
- [55] Q. Le-Trequesser, *Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : Localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l’organisme pluricellulaire*, Thèse de doctorat : Matériaux. Université de Bordeaux, 2014.
- [56] S. Bouhadoun, *Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse*, Thèse de doctorat : Matériaux. Université Paris Saclay, 2015.

- [57] K. Medjnoun, *Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques*, Thèse de doctorat : Département d'Electronique, Université Mouloud Mameri Tizi Ouzou- Université de Perpignan, 2015.
- [58] M. Klein, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Ceniana, A. Lisowska-Oleksiak et K. Siuzdak, *Flexible dye-sensitized solar cells based on Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanode and Pt-free and TCO-free counter electrode system*, Solid State Ionics, n° 1302, pp. 192-196, 2017.
- [59] S. So, *Optimizing Growth and Morphologies of TiO<sub>2</sub> Nanotubes to Enhance Performance of DyeSensitized Solar Cells*, Thèse de doctorat : Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [60] M. Najia, K. Pawan, G. Ankur, Perdicakis, S. Karthik et S. Mohtada, *Robust Polymer Nanocomposite Membranes Incorporating Discrete TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Water Treatment*, Nanomaterials ER, vol. 9, 21 08 2019.
- [61] K. Indira, U. K. Mudali, T. Nishimura et N. Rajendran, *A Review on TiO<sub>2</sub> Nanotubes : Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior and Biomedical Applications*, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, pp. 1-28, october 2015.
- [62] A. Pernot-Gehin, *Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé*, Thèse de doctorat : Université Henri Poincaré, Nancy, France, 2007.
- [63] S. Sobieszczyk, *Self-Organized Nanotubular Oxide Layers On Ti And Ti Alloys*, Advances In Materials Science, vol. 9, n° 12, pp. 26-41, June 2009.
- [64] C. B. Song, Y. H. Qiang, Y. L. Zhao, L. Zhu, X. Q. Gu, J. Song et X. Liu, *Dye-sensitized solar cells based on Graphene-TiO<sub>2</sub> nanoparticules/TiO<sub>2</sub> nanotubes Composite Films*, Int. J. Electrochem. Sci., n° 19, pp. 8090 - 8096, 2014.
- [65] A. Saccoa, N. Garinoa, A. Lambertia, C. F. Pirri et M. Quaglio, *Anodically-grown TiO<sub>2</sub> nanotubes : Effect of the crystallization on the catalytic activity toward the oxygen reduction reaction*, Applied Surface Science , n° 1412 , p. 447-454, 2017.
- [66] D. Yakoub et F. Bakouche, *Réalisation et caractérisation d'une cellule Grätzel 2018*, Mémoire de Master : Mention Électronique, Spécialité Micro-électroniques, 2018.
- [67] V. Mafféïs, *Caractérisation et intégration de nouveaux systèmes donneur-accepteur dans des cellules photovoltaïques*, Thèse de doctorat ; Université Paris-Saclay, Spécialité Chimie, 2018.
- [68] *Dr Blade coating*, [En ligne]. Available : <https://esale.2021storeonline.com>. [Accès Juin 2021].
- [69] D. Macdonald, *Chronopotentiometry*, chez Transient Techniques in Electrochemistry, Springer, Boston, MA, 1977.
- [70] P. Peters, J. Lingane et G. Dennis, *Chronopotentiometry*, C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry, vol. 1, pp. 587-634, 1971.
- [71] H. Robson, M. Reinhardt et C. Bracher, *Cyclic Voltammetry : Basic Principles Set Up*, [En ligne]. Available : <https://www.ossila.com/pages/cyclic-voltammetry>. [Accès Mai 2021].
- [72] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhar, E. S. Rountree et J. L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, J. Chem. Educ, vol. 2, n° 195, pp. 197-206, 2018.
- [73] V. Lehman et U. Gösele, *Porous silicon formation : a quantum effect, Applications*, AIP, n° 14, pp. 856-858, 1991.

- [74] H. Föll, *Properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization*, Appl Phys A, n° 11, pp. 8-19, 1991.
- [75] M. J. Ruste, *Analyses / Techniques d'analyses : Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [76] T. Menad et H. Messaoudi, *Etude De Fonctionnement D'une Cellule Solaire Gratzel*, Mémoire de master Filière : Génie Electrique, Spécialité : Matériaux et Dispositifs Electroniques et Photovoltaïques.
- [77] K. Haddad et A. Guenaoui, *Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone étude de son activité électrocatalytique*, Mémoire de Master : G.Procédés : Université A.M, 2018.
- [78] Y. ABDELLAOUI et M. MELAINE, *Elaboration et caractérisation d'électrodes à base de polypyrrole pour cellules solaires à colorant*, diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique , Alger, Algérie, 2019.
- [79] H. A. Alshamarti, *Fabrication and Characterization of UV Photodetectors Based on Metal Doped and Undoped ZnO Nanorods*, thèse de doctorat, Université de Kufa, 2019.
- [80] L. Cojocar, *Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides*, Thèse doctorat, Université de Bordeaux1, 2012.
- [81] N. FRAOUECHE, *Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectriques et structurales de  $TiO_2$  nanotube*, Mémoire de Magister, Département de l'Électronique, Faculté de Génie Electrique et d'Informatique, Université Mouloud Mammeri , Tizi-Ouzou.