

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE 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

MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement

THÈME

Elaboration et caractérisation d'électrodes à base de polypyrrole pour cellules solaires à colorant

Présenté par :

ABDELLAOUI Yasmine
MELAINE Manel

Soutenu le : 02/07/2019 devant le jury suivant :

Président : Mr. A.CHERGUI, Professeur à l'ENP
Promotrices : M^{me}. F-Z. TIGHILT, Maitre de Recherche A au CRTSE
M^{me}. N. BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP
Examineurs: M^{me}. S. BELHOUSSE, Maitre de Recherche A au CRTSE
Mr H.BALOUL, Maitre de conférences B à l'université de Boumerdes

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE 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

MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement

THÈME

Elaboration et caractérisation d'électrodes à base de polypyrrole pour cellules solaires à colorant

Présenté par :

ABDELLAOUI Yasmine
MELAINE Manel

Soutenu le : 02/07/2019 devant le jury suivant :

Président : Mr. A.CHERGUI, Professeur à l'ENP
Promotrices : M^{me}. F-Z. TIGHILT, Maitre de Recherche A au CRTSE
M^{me}. N. BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP
Examineurs: M^{me}. S. BELHOUSSE, Maitre de Recherche A au CRTSE
Mr H.BALOUL, Maitre de conférences B à l'université de Boumerdes

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de la division des Couches Minces Surfaces et Interfaces du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Nous remercions le chef d'équipe S.SAM de nous avoir accueilli dans son laboratoire et nous avoir ainsi donné la chance de réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude, à notre promotrice Mme F.Z TIGHILT, Maître de Recherche A au CRTSE, pour son accompagnement tout au long de la période de notre stage, sa disponibilité, son aide, son investissement scientifique et humain et tous les efforts fournis de sa part pour la réalisation de ce travail.

Nos chaleureux remerciements vont aussi à notre Co-promotrice Mme N.BELHANECHÉ, Professeur à l'école nationale polytechnique, pour nous avoir confié ce travail, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils, qui nous ont été précieux.

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

Nous tenons à remercier aussi Mr A.CHERGUI, Professeur à l'école nationale polytechnique, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider ce jury.

Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury :

Mme S.BELHOUSSE, Maître de Recherche A au CRTSE et Mr H.BALOUL, Maître de conférences B à l'université de Boumerdes, pour avoir accepté de juger notre travail.

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

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

يهدف هذا العمل لتصميم وتوصيف قطب كهربائي مضاد يعتمد على هياكل هجينة تم تعديلها بواسطة طبقات عضوية، وبشكل خاص البوليبيرول، ثم دراسة أدائها في خلية شمسية صبغية. في البداية، اهتمنا بتعديل سطح أكسيد القصدير المنشط بالفلور، من خلال البوليبيرول والبوليبيرول المنشط بكلوريد الحديد الثلاثي، باستخدام محلول من الأسيتونيترييل متبعا بلمرة كهربائية.

خصصنا الخطوة التالية، من جهةٍ، لتوصيف الهياكل المختلفة، من خلال الاستفادة من التقنيات المتعددة، كالتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بمحولة فورييه، مسح المجهر الإلكتروني، التحليل الطيفي الأولي، وكذلك قياس زاوية التلامس، ومن ناحية أخرى لدراسة نشاط التحفيز الكهربائي للقطب الكهربائي المضاد مع المنحل بالكهرباء محل الدراسة. وأخيرا، قمنا بتجميع الخلايا الشمسية باستخدام الأنود الضوئي لثاني أكسيد التيتانيوم، وقمنا بإجراء سلسلة من الخصائص الكهربائية لدراسة أدائها.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية الصبغية، أكسيد القصدير المنشط بالفلور، البوليمرات الناقلة، البوليبيرول.

ABSTRACT

This work consists in elaborating and characterizing a counter electrode based on hybrid structures modified by organic layers, more particularly polypyrrole (PPy), and then the study of its performances in a dye sensitized solar cell. First, we studied the surface modification of fluorine-doped tin oxide (FTO), polypyrrole and polypyrrole doped with Iron (III) chloride, using an acetonitrile solution followed by an electropolymerization. The next step was first devoted on the one hand to the characterization of the different structures, taking advantage of various techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis spectroscopy (EDX), as well as the measurement of the contact angle, and on the other hand to the study of the electrocatalytic activity of the counter electrode with the studied electrolyte. Finally, we assembled the solar cells using a TiO₂ photoanode, and we conducted a series of electrical characterizations to study their performances.

Keywords: dye sensitized solar cell, fluorine-doped tin oxide, conductive polymer, polypyrrole.

RÉSUMÉ

Ce travail consiste à élaborer et caractériser une contre électrode à base de structures hybrides modifiées par des couches organiques, plus particulièrement le polypyrrole (PPy), puis l'étude de ses performances dans une cellule solaire à colorant. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressées à la modification de surface de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), par le polypyrrole et le polypyrrole dopé au chlorure de fer (III) (FeCl₃), en utilisant une solution d'acétonitrile suivie d'une électropolymérisation. L'étape suivante a été consacrée d'une part à la caractérisation des différentes structures, en mettant à profit des techniques variées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX), ainsi que la mesure de l'angle de contact, et d'autre part à l'étude de l'activité électrocatalytique de la contre électrode avec l'électrolyte étudié. Enfin, nous avons assemblé les cellules solaires en utilisant une photoanode de TiO₂, et nous avons mené une série de caractérisations électriques pour étudier leurs performances.

Mots clés: cellules solaires à colorant, oxyde d'étain dopé au fluor, polymère conducteur, polypyrrole.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE	14
I.1 Générations des cellules solaires photovoltaïques	17
I.1.1 Première génération : « cellules cristallines ».....	17
I.1.2 Deuxième génération: « cellules à couches minces»	17
I.1.3 Troisième génération.....	18
I.1.3.1 Cellules photovoltaïques organiques.....	18
I.1.3.2 Cellules photovoltaïques multi jonctions (cellules tandem)	19
I.1.3.3 Cellules solaires à colorant	19
I.2 Composition de la cellule solaire à colorant	20
I.2.1 La photo-anode.....	21
I.2.1.1 L'électrode transparente : Électrode sur verre.....	21
I.2.1.2 Le semi-conducteur	22
I.2.2 Le colorant	22
I.2.3 L'électrolyte	23
I.2.4 La contre électrode.....	23
I.3 La contre électrode à base de polymères conjugués	25
I.3.1 Historique des polymères conjugués	25
I.3.2 Délocalisation électronique des polymères	26
I.3.3 Applications des polymères conducteurs.....	26
I.4 Le polypyrrole.....	27
I.4.1 Historique	27
I.4.2 Monomère (pyrrole).....	28
I.4.3 Structure du polypyrrole	28
I.4.4 Synthèse du polypyrrole.....	29
I.4.4.1 Polymérisation chimique	29
I.4.4.2 Polymérisation électrochimique.....	29
I.4.4.3 Mécanisme de polymérisation.....	30
I.4.4.4 Electrodeposition du polypyrrole (voie électrochimique).....	31
I.4.5 Principe de dopage du polypyrrole	33

I.5 Applications du polypyrrole	33
I.6 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à colorant.....	34
I.7 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire à colorant.....	35
I.8 Avantages des cellules solaires à colorant	37
I.9 Exemples d'applications.....	38
CHAPITRE II :	1
METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	1
CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	42
II.1 Introduction	42
II.2 Produits utilisés	42
II.3 Formation de la contre électrode	43
II.3.1 Préparation du substrat.....	43
II.3.1.1 Dégraissage des échantillons	43
II.3.2 Modification de la surface du FTO.....	43
II. 3.2.1 Dispositif de réalisation.....	44
a/ Electrodeposition par voltammétrie cyclique (CV)	45
b/ Electrodeposition par Chronoampérométrie (CA).....	46
II.4 Etude de l'activité électrocatalytique de la contre électrode avec l'électrolyte.....	46
II.5 Assemblage et scellage des cellules	47
II.6 Caractérisations.....	48
II.6.1 Méthodes de caractérisations morphologiques	48
II.6.1.1 Microscope électronique à balayage « MEB »	48
II.6.1.2 Analyse par dispersion d'énergie de rayon X (EDX).....	49
II.6.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	49
II.6.1.4 Angle de contact	49
II.6.2 Caractérisation électrique de la cellule	51
CHAPITRE III :	51
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	51
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	53
III.1 Introduction	53
III.2 Caractérisations du FTO	53
III.2.1 Caractérisation par MEB.....	53
III.2.2 Caractérisation par mesure d'angle de contact	54
III.3 Fonctionnalisation de la surface FTO.....	55

III.3.1 Dépôt électrochimique du polypyrrole sur le FTO	55
III.3.2 Electrodeposition du pyrrole par voltammétrie cyclique	55
III.3.3 Caractérisation électrochimique du polypyrrole sur le FTO	58
III.4 Dépôt du polypyrrole sur le FTO par Chronoampérométrie.....	59
III.5 Caractérisations de la structure FTO/ PPy	61
III.5.1 Caractérisation morphologique de la structure FTO/ PPy par MEB.....	61
III.5.2 Etude de la mouillabilité de la surface du FTO/PPy par mesure des angles de contact	63
III.5.3 Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	65
a/Région (400- 1700) cm^{-1}	65
b/Région (2800-3100) cm^{-1}	66
III.6 Electrodeposition du PPy dopé au FeCl_3 sur le FTO par chronoampérométrie	67
III.7 Caractérisation de la structure FTO/ PPy/FeCl_3.....	69
III.7.1 Caractérisation morphologique de la structure FTO/ PPy / FeCl_3 par MEB.....	69
III.7.2 Caractérisation de la structure FTO/ PPy / FeCl_3 par spectroscopie d'analyse élémentaire EDX.....	70
III.7.3 Etude de la mouillabilité de la surface du FTO/ PPy / FeCl_3 par mesure d'angle de contact.....	71
III.7.4 Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	72
III.8 Étude de l'activité électrocatalytique des structures FTO /PPy.....	73
a/Effet du temps de dépôt du PPy	74
b/ Effet de la vitesse de balayage.....	76
III.9 Étude de l'activité électrocatalytique des structures FTO/ PPy/FeCl_3	77
a/ Effet du temps de dépôt du PPy	77
b/ Effet de la vitesse de balayage.....	79
III.10 Caractérisations des cellules solaires à colorants	80
III.10.1 Caractérisation électrique Courant-Tension de la structure FTO/PPy.....	80
III.10.2 Caractérisation électrique Courant-Tension de la structure FTO/PPy/ FeCl_3	85
CONCLUSION GENERALE	91
Références bibliographiques.....	94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Exemple de familles de colorants. Les longueurs d'onde sont en nm et les coefficients d'absorption molaire en mol/L/cm	23
Tableau II- 1 : Produits chimiques utilisés.....	42
Tableau III.1: Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (FTO/PPy) en fonction du temps de dépôt.....	64
Tableau III.2: Liaisons chimiques visibles en infrarouge dans la gamme de longueur d'onde 990-1480cm ⁻¹	66
Tableau III.3 : Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (FTO/PPy/ FeCl ₃) pour différents temps de dépôt.....	72
Tableau III.4: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de contre électrode de polypyrrole avec un temps de dépôt de 1,3 et 5 secondes.....	82
Tableau III.5: Comparaison entre la densité de courant de court-circuit et le rendement des différentes cellules photovoltaïques.....	85
Tableau III.6: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de contre électrode de polypyrroledopé au Chlorure de Fer(III) FeCl ₃ avec un temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes....	88

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Cellule solaire de première génération.....	17
Figure I.2 : Cellules solaires de deuxième génération.....	18
Figure I.3 : Cellules solaires organique.....	18
Figure I.4: Principe de la photosynthèse.....	20
Figure I.5 : Structure d'une cellule solaire à colorant.....	21
Figure I.6: Formules topologiques des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué.....	26
Figure I.7: Applications industrielles des polymères conducteurs.....	27
Figure I.8 : Schéma de la structure du pyrrole.....	28
Figure I.9: Schéma de la structure du polypyrrole.....	28
Figure I.10: Polymérisation chimique du pyrrole en polypyrrole en présence de FeCl_3	29
Figure I.11 : Réaction de polymérisation du pyrrole.....	30
Figure I.12 : Représentation d'un voltammogramme réversible idéal.....	30
Figure I.13 : Forme du voltammogramme résultant.....	32
Figure I.14: Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole.....	34
Figure I.15 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant.....	35
Figure I.16: Caractéristique courant-tension (rouge) et puissance tension (bleu).....	36
Figure I.17: Fenêtres DSSCs semi-transparentes intégrées à la façade d'un bâtiment : « House of the Future », Parc Olympique de Sydney (Australie).....	38
Figure I.18 : Lampions décoratifs développés par Sony.....	39
Figure I.19: Sac à dos avec DSSCs intégrées développé par G24i.....	39
Figure I.20 : chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony.....	39
Figure I.21 : Clavier solaire sans fil K760.....	40
Figure I.22: Housses de protection pour tablette numérique avec clavier solaire intégré Folio.....	40
Figure II.1: Schéma du électrochimique utilisé lors de la modification de surface du FTO.....	44
Figure II.2 : Potentiostat AUTOLAB.....	45
Figure II.3 : Les différentes étapes de l'assemblage et scellage de la cellule solaire.....	47
Figure II.4: Microscope électronique à balayage JEOL.....	48
Figure II.5 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	50
Figure II.6 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	50

Figure II.7 : Simulateur solaire de laboratoire.....	52
Figure II.8 : Cellule solaire : a- sous éclairage. b- sous obscurité.....	52
Figure III.1 : Images MEB de la surface du FTO (1 μ m.20000)	55
Figure III.2 : Photographie d'une goutte d'eau sur la surface du FTO.....	55
Figure III.3 : Les interfaces : a- FTO –b- FTO/PPy.....	56
Figure III.4 : Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le FTO	57
Figure III.5 : Voltamogramme cyclique du pyrrole 0,01 M sur du FTO à une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹	58
Figure III.6 : Les six premiers voltammogrammes cycliques du pyrrole 0,01M sur du FTO à une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹	59
Figure III.7 : Caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB (0,1 M) sur le FTO à une vitesse de balayage de 50 mV/s, 3 balayages.....	60
Figure III.8 : Chronoampérométrie du Polypyrrole dans 0,01 M d'acétonitrile pour un temps de dépôt d'une seconde et un potentiel de 2,5 V.....	61
Figure III.9 : Electrode de travail : a-avant le depot du PPy.b- après un depot de 1 s. c-après un depot de 3 s. d-après un depot de 5 s.....	62
Figure III.10 : Images MEB de dépôt du polypyrrole sur l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO/PPy). a-Temps de dépôt 1 s (1 μ m.20000).b- Temps de dépôt 3 s (1 μ m.20000).c-Temps de dépôt 5 s (1 μ m.20000).....	63
Figure III.11 : Spectre FTIR de la structure FTO / PPy dans la région (400-1700) cm ⁻¹	66
Figure III.12 : Spectre FTIR après greffage du polypyrrole sur le FTO dans la région (2800-3100) cm ⁻¹	68
Figure III.13 : Electrode de travail : a- après un depot de 1 s.b- après un depot de 3 s.c-après un depot de 5 s.....	69
Figure III.14 : Chronoampérométrie du polypyrrole dopé au chlorure de fer (III) pour un temps de dépôt de 3 s et un potentiel de 2,5 V.....	69
Figure III.15 : Images MEB de dépôt du polypyrrole dopé au FeCl ₃ sur le FTO (FTO/PPy/FeCl ₃) pour un temps de dépôt de 3 s. a- (1 μ m.5000).b- (1 μ m.10000).....	70
Figure III.16 . : Images MEB de dépôt du polypyrrole dopé au FeCl ₃ sur le FTO (FTO/PPy/FeCl ₃) pour un temps de dépôt de 5 s. a- (1 μ m.5000).b- (1 μ m.10000).....	71
Figure III.17 : Analyse EDX du dépôt du PPy dopé au FeCl ₃ dans l'acétonitrile par chronoampérométrie pour un temps de dépôt de 3 s.....	72

Figure III.18 : Spectres FTIR des structures FTO / PPy et FTO/PPy/FeCl ₃ dans la région (500-1700) cm ⁻¹	73
Figure III.19 : Voltamogramme de l'activité électrocatalytique de la surface FTO/ PPy pour un temps de dépôt de 1 seconde, vitesse de 50 mV/s.....	74
Figure III.20 : Voltamogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dans l'électrolyte en fonction du temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes.....	75
Figure III.21: Voltamogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100, 150 mV/s) pour un temps de dépôt de 10 secondes.....	76
Figure III.22 : Voltamogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dopé au chlorure de fer à une vitesse de 50 mV/s pour un temps de dépôt de 1 seconde.....	77
Figure III.23: Voltammogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dopé au chlorure de fer en fonction du temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes.....	78
Figure III.24 : Voltammogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dopé au chlorure de fer en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100, 150 mV/s) pour un temps de dépôt de 10 secondes.....	79
Figure III.25 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire avec un temps de dépôt de polypyrrole sur FTO d'une seconde.....	80
Figure III.26 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire avec un temps de dépôt de polypyrrole sur FTO de 3 secondes.....	81
Figure III.27 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire avec un temps de dépôt de polypyrrole sur FTO de 5 secondes.....	81
Figure III.28 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 1 s.....	82
Figure III.29 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 3 s.....	83
Figure III.30 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 5 s.....	83
Figure III.31 : Caractéristique densité de courant-tension du platine (Pt) et polypyrrole (PPy) avec un temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes.....	84
Figure III.32 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire de polypyrrole dopé au Chlorure de Fer(III) avec un temps de dépôt d'une seconde.....	86
Figure III.33: Caractéristique courant-tension de la cellule solaire de polypyrrole dopé au Chlorure de Fer(III) avec un temps de dépôt de 3 secondes.....	86
Figure III.34 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) avec un temps de dépôt de 5 secondes.....	87

Figure III.35: Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) FeCl_3 avec un temps de dépôt de 1 s.....	88
Figure III.36: Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) avec un temps de dépôt de 3 s.....	89
Figure III.37 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) avec un temps de dépôt de 5 s.....	89

LISTE DES ABREVIATIONS

Ag : Argent

AgCl : Chlorure d'argent

C₁₆H₃₆BF₄N : Tetrabutyl ammonium tetrafluoro borate

C₂H₅OH: Ethanol

C₃H₆O : Acétone

C₄H₅N : Pyrrole

CE : Contre électrode

CH₃CN : Acétonitrile

DSSC : Cellule solaire à colorant

EDI : Eau dé-ionisée

EDX : Spectroscopie d'analyse élémentaire

F : Fluor

FeCl₃ : Chlorure de fer (III)

FF : Facteur de forme

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor

I: Iodure

I₂ : Iodine

I₃ : Triiodure

I_{cc} : Courant de court-circuit

I_{ph} : Courant photogène

I_s : Courant de saturation

ITO : Oxyde d'indium et d'étain

I-V : Caractéristique courant-tension

LiClO₄ : Perchlorate de lithium

LiI : Iodure de lithium

MEB : Microscope électronique à balayage

N₂ : Azote

PPy : Polypyrrole

Pt : Platine

TBATFB : Tetra-butylammonium tetrafluoroborate

TCO : Oxyde transparent et conducteur.

TiO₂ : Dioxyde de titane

UV : Ultra-violet

V_{co} : Tension en circuit ouvert

V_{th} : Le potentiel thermique

ZnO : Oxyde de zinc

π : Liaison double

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, nous sommes plus de sept milliards d'êtres humains et d'ici deux décennies nous serons deux milliards de plus. Actuellement 170 gigawatts sont produits afin de satisfaire les besoins croissants en énergie de cette population, néanmoins 80% de cette production provient des carburants fossiles et du nucléaire (1). La consommation de ces énergies non renouvelables, et leur existence en quantité limitée, confronte notre monde à une crise majeure en ce qui concerne la pollution de la planète.

En effet, 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, dit à effet de serre responsables du réchauffement climatique, comme le méthane et le dioxyde de carbone qui a atteint cette année un taux record de 415 ppm, jamais vu depuis 3 millions d'années (2).

Par conséquent, les efforts visant à réduire la consommation d'énergie et à protéger l'environnement ont progressivement incité tous les chercheurs du monde à développer des solutions alternatives à ces problèmes par l'exploitation des énergies propres renouvelables et respectueuses de l'environnement.

Ces recherches ont porté sur l'éolien, l'hydraulique, la biomasse, le géothermique, le solaire thermique et le solaire photovoltaïque qui est une source d'énergie transformant le rayonnement du soleil en électricité. Dans ce contexte, les cellules solaires à colorant (en anglais DSSC pour dye sensitized solar cell) constituent l'un des dispositifs photovoltaïques de troisième génération les plus prometteurs, qui ont fait l'objet d'une attention considérable de la part des chercheurs, en raison de leur respect de l'environnement, de leur coût relativement faible, de leur préparation facile et de leur efficacité de conversion de puissance (3).

Une cellule solaire à colorant est généralement composée de trois composants principaux: une photoanode, un électrolyte et une contre-électrode (CE). La capacité et la durabilité de la contre électrode sont des facteurs cruciaux qui permettent d'atteindre de hautes performances.

Le platine (Pt) reste la contre électrode la plus répandue car il possède une excellente activité catalytique pour la réduction d' I_3^- (4).

Cependant, en tant que métal noble, le Pt est relativement rare et très coûteux, ce qui est un gros obstacle pour l'application à grande échelle des cellules solaires à colorant. Pour réduire le coût des catalyseurs à base de platine et améliorer les performances catalytiques, il est important de développer de nouvelles contre électrodes sans platine tout en maintenant la haute performance (5).

Notre travail consiste à élaborer et à caractériser une contre électrode à base de structures hybrides modifiées par des couches organiques, plus particulièrement le polypyrrole (PPy), puis étudier ses performances dans une cellule solaire à colorant.

Le présent mémoire est constitué de trois chapitres ;

Dans le premier chapitre nous avons effectué une étude bibliographique sur l'état de l'art des différentes générations des cellules photovoltaïques, notamment les cellules solaires à colorant (composition et principe de fonctionnement), l'application des polymères conjugués dans les contre électrodes ainsi que des exemples d'application des cellules solaires à colorant.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté, d'une part, les procédés expérimentaux utilisés pour la réalisation de la contre électrode, allant de la synthèse et le dopage du polypyrrole par le FeCl_3 , à l'assemblage des cellules solaires, d'autre part, les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des matériaux élaborés et les performances des cellules solaires réalisées.

Le troisième et dernier chapitre a été consacré, d'une part, à l'étude des différentes modifications de surface du FTO par le PPy et le PPy dopé avec du FeCl_3 et, d'autre part, aux caractérisations des structures FTO/PPy et FTO/PPy/ FeCl_3 telles que la mesure de l'angle de contact, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX).

Afin de déterminer l'efficacité de la contre électrode, une étude de l'activité électrocatalytique du PPy et du PPy dopé avec du FeCl_3 a été effectuée dans un électrolyte composé d'acétonitrile (CH_3CN), d'iode (I_2), d'iodure de lithium (LiI) et de perchlorate de lithium (LiClO_4).

Pour finir, nous avons fait l'assemblage des cellules solaires en utilisant une photoanode de TiO_2 , et nous les avons caractérisées pour étudier leurs performances.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Générations des cellules solaires photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu dépend de la lumière incidente. L'électricité produite dépend de l'éclairement, la cellule photovoltaïque produit un courant continu (6)

On sépare les technologies existantes des cellules solaires photovoltaïques en fonction de leur technique de fabrication et on les classe en trois générations :

I.1.1 Première génération : « cellules cristallines »

Il s'agit du type de technologie le plus ancien et le plus utilisé (Fig I.1), en raison de son efficacité élevée (un rendement de 15 à 20%), basé sur la production de wafers (sous forme de plaques) à base de silicium très pur. La 1ere génération comprend les cellules photovoltaïques en silicium monocristallin et les cellules photovoltaïques en silicium polycristallin.

Les principaux inconvénients de ces cellules sont : leur coût de fabrication qui est élevé, la chute du rendement sous éclairement réduit (pas pratique pour une utilisation intérieure) et leur sensibilité aux élévations de température (7).



Figure I.1 : Cellule solaire de première génération (7)

I.1.2 Deuxième génération: « cellules à couches minces»

Les cellules de deuxième génération (Fig I.2) sont des composés dont l'épaisseur est considérablement réduite, ce qui explique la facilité des constructeurs à créer des panneaux photovoltaïques très souples, légers et faciles à installer. On peut dénombrer plusieurs matériaux différents dans cette nouvelle génération tels que le silicium amorphe (substance minérale non cristallisée, c'est à dire ne possédant pas de structure atomique ordonnée), le cuivre, le gallium, le sélénium, le zinc etc.

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

Les principaux inconvénients de ces cellules sont la diminution croissante de la performance de la cellule et le faible rendement à cause de la difficulté de déplacement de l'énergie due à l'organisation des atomes (7).

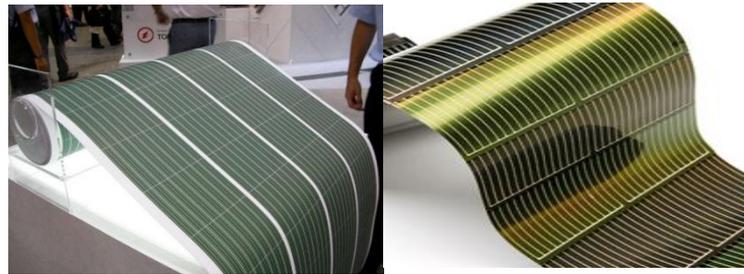


Figure I.2 : Cellules solaires de deuxième génération (7)

I.1.3 Troisième génération

Les cellules de 3^{ème} génération sont plus souples, ultra-fines, et donc plus « agiles » que les panneaux en silicium. On distingue :

I.1.3.1 Cellules photovoltaïques organiques

Les OPVCs (pour « Organic Photo Voltaic Cells») (Fig I.3) possèdent la particularité d'utiliser de petites molécules organiques ou des polymères organiques conjugués, capables de transporter des porteurs de charges et pouvant être déposés soit par évaporation, soit par dépôt liquide. La première cellule photovoltaïque organique a fait son apparition en 1985 et avait un pourcentage d'efficacité d'environ 1%. Ces cellules sont plus fines, flexibles et moins chères à produire, tout en étant résistantes, leur rendement est de 8 à 10%. Elle présente comme avantage une forte absorption optique, des substrats variés et des techniques de dépôt assez simple. Cependant la durée de vie n'est toujours pas maîtrisée (7), (8).

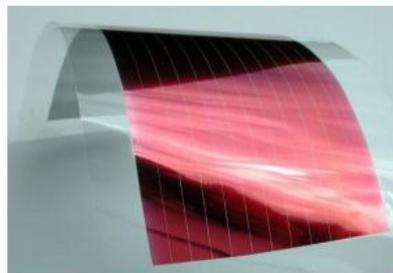


Figure I.3 : Cellules solaires organiques (8)

I.1.3.2 Cellules photovoltaïques multi jonctions (cellules tandem)

Les cellules multi-jonctions ont été développées pour les applications spatiales, elles sont composées d'un grand nombre de semi-conducteurs. Elles permettent d'obtenir un rendement jusqu'à 50%. Ce type de cellules n'est pas encore commercialisable, elles nécessitent l'utilisation de métaux rares et leur coût de fabrication est élevé (9).

I.1.3.3 Cellules solaires à colorant

I.1.3.3.1 Historique

Le principe des cellules solaires à colorants date des années 1960-1970 grâce aux travaux de Gerischer *et al* qui montrèrent qu'un courant électrique pouvait être généré en illuminant un monocristal d'oxyde de zinc en contact avec une solution de colorants. Cette équipe montra ensuite que ce sont les molécules de colorants adsorbées sur la surface de l'oxyde qui étaient impliquées dans l'apparition du photocourant. Certains travaux qui s'ensuivirent ont permis d'atteindre des rendements de photoconversion d'environ 1,5 % vers la fin des années 1970. Néanmoins, ce sont les travaux de Michael Grätzel sur la sensibilisation de nanoparticules de TiO₂ par des colorants qui ont marqué l'essor des recherches sur ce sujet dont l'un des aboutissements fut la publication, en collaboration avec Brian O'Regan, d'un rendement de photoconversion de 7,1% en 1991 (10).

Les cellules solaires à colorant sont souvent désignées par l'acronyme dérivé de son appellation en anglais : dye-sensitized solar cell, DSC ou DSSC.

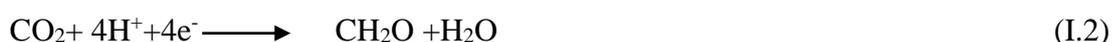
De tels dispositifs ont atteint plus de 10% de l'efficacité de conversion de la lumière, et sont compétitifs par rapport aux cellules solaires utilisant du silicium amorphe (11).

I.1.3.3.2 Principe de la photosynthèse

La photosynthèse est une réaction biochimique énergétique qui se déroule chez les plantes.

L'énergie solaire récupérée par l'intermédiaire de la chlorophylle est utilisée pour oxyder l'eau et réduire le gaz carbonique afin de synthétiser des substances organiques (glucides).

Les deux réactions principales impliquées dans la photosynthèse peuvent en gros se schématiser de la manière suivante :



Dans le cas des cellules solaires à colorant, on utilise un colorant de nature similaire à la chlorophylle pour récupérer l'énergie solaire et produire des électrons d'énergie équivalente à la bande de conduction d'un semi-conducteur qui permet de les récupérer et les diriger vers un conducteur (Fig I.4) (12).

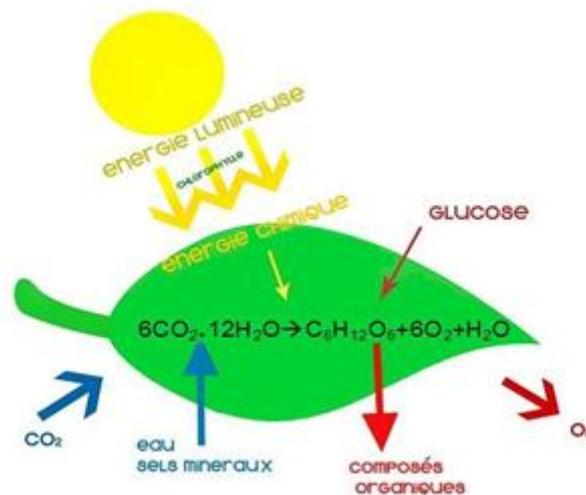


Figure I.4: Principe de la photosynthèse (12)

I.2 Composition de la cellule solaire à colorant

Les cellules solaires à colorant sont composées de deux électrodes de verre conducteur. L'une est recouverte d'une couche de plusieurs microns de semi-conducteurs sur lequel sont greffés des molécules photosensibles. Sur la surface de la deuxième électrode, un film mince est déposé (généralement à base de platine). Entre les deux électrodes, un électrolyte permet le transport des charges.

Les deux électrodes sont reliées entre elles par un film polymérique qui sert également de joint d'étanchéité (Fig I.5).

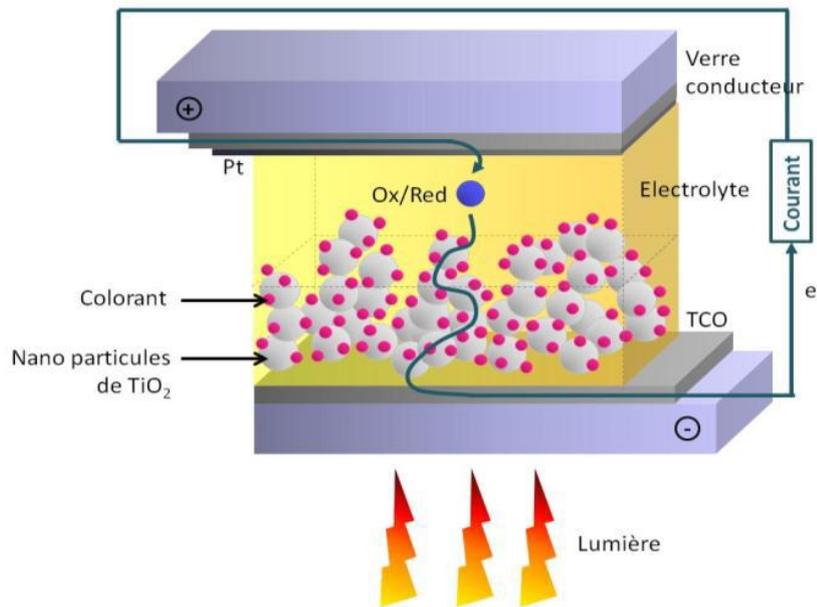


Figure I.5 : Structure d'une cellule solaire à colorant (13)

I.2.1 La photo-anode

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

I.2.1.1 L'électrode transparente : Électrode sur verre

Le substrat de l'électrode doit être transparent (Transmission > 80%) afin de laisser entrer le plus de lumière possible dans la cellule, et conducteur (Résistance 10^{-3} Ω cm) pour pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule. On utilise en général un verre sur lequel est déposée une couche d'oxyde transparent et conducteur (TCO).

Dans le cas des DSSCs, les deux TCO les plus utilisés sont (13) :

- L'ITO (oxyde d'indium et d'étain) contenant 90% en poids de In_2O_3 et 10% en poids de SnO_2
- Le FTO (oxyde d'étain dopé au fluor)

Le verre à couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) est électriquement conducteur et convient parfaitement à une large gamme d'appareils, notamment les applications optoélectroniques, écrans tactiles, systèmes photovoltaïques à couche mince, fenêtres à économie d'énergie et autres applications électro-optiques (14).

Le FTO est considéré comme un matériau très prometteur car il est relativement stable dans des conditions atmosphériques, chimiquement inerte, durci mécaniquement, résistant aux températures élevées, présente une grande tolérance à l'abrasion physique et il est moins coûteux que l'oxyde d'indium et d'étain (15).

I.2.1.2 Le semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent le courant électrique moins bien que les métaux, mais mieux que les isolants. Leur résistivité varie de $10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$ à $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, alors que celle d'un métal est de l'ordre de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Ce sont principalement les éléments de la colonne (IV-A) du tableau périodique de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés tels que le GaAs et le SiC (16).

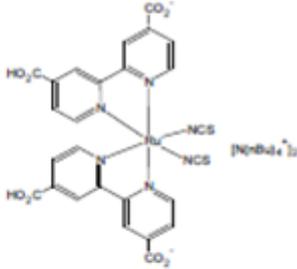
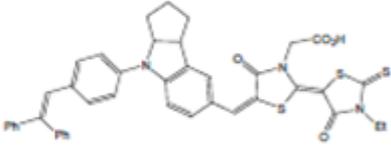
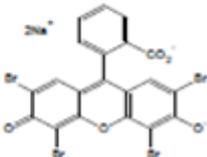
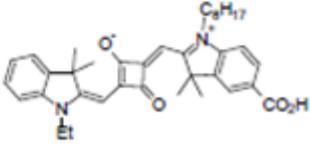
Pour transporter les électrons jusqu'au verre conducteur, il faut choisir un semi-conducteur de type n à grand gap ($> 3 \text{ eV}$). De plus, il ne doit pas absorber dans les zones d'absorption du colorant (visible, proche infrarouge). Le semi-conducteur le plus utilisé est l'oxyde de titane (TiO_2). D'autres oxydes ont donc été testés comme les oxydes d'indium, de tungstène, de tantale ou d'étain mais leurs performances restent plus faibles. Actuellement l'oxyde de zinc (ZnO) semble être le meilleur candidat alternatif pour réaliser des cellules à colorant (17).

I.2.2 Le colorant

Le colorant constitue l'élément clef de la cellule car il doit remplir certains critères. Tout d'abord, le colorant doit absorber quantitativement la lumière du soleil, ce qui lui impose d'avoir un spectre d'absorption ayant un bon recouvrement. De plus, pour pouvoir injecter un électron dans le semi-conducteur, leur potentiel d'oxydation à l'état excité doit être supérieur à l'affinité électronique du semi-conducteur (i.e. au niveau de la bande de conduction). Enfin, le colorant doit posséder un groupement chimique lui permettant de s'adsorber sur la surface de l'oxyde (groupement ancreur) (10).

Le Tableau I-1 présente quelques colorants de différentes familles ainsi que les rendements de photoconversion obtenus avec eux.

Tableau I.1 : Exemple de familles de colorants. Les longueurs d'onde sont en nm et les coefficients d'absorption molaire en mol/L/cm (10)

Famille	Exemple	λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^4$)	η
Complexe de métaux de transition	<p>N719</p> 	535 (EtOH)	11,0% (TiO ₂)
Indoline	<p>D149</p> 	550 (CHCl ₃)	9,0% (TiO ₂) 5,6% (ZnO)
Fluoresceine	<p>Eosine Y</p> 	515 (H ₂ O)	1,6% (ZnO)
Squaraine		636 (EtOH)	4,5% (TiO ₂)

I.2.3 L'électrolyte

L'électrolyte est constitué d'un couple redox en solution dans un solvant auquel on ajoute, parfois, des additifs. Le couple redox le plus utilisé est le couple I₃⁻/I⁻ car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération du colorant (10).

I.2.4 La contre électrode

Le rôle de la contre électrode est de récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant et de régénérer la forme réduite de la paire redox à partir de la forme oxydée fermant, ainsi, le circuit électrique de la cellule solaire. Les matériaux de la contre électrode doivent avoir une faible résistance et une activité électrocatalytique élevée pour la réaction redox I₃⁻/I⁻ (13).

Il existe plusieurs types de contre-électrodes disponibles, qui ont été largement étudiées par les chercheurs (18), (19).

Le platine (Pt) est la contre-électrode la plus utilisée, en raison de sa forte activité catalytique et de son rendement élevé, cependant il est confronté au problème de son coût excessif et de la rareté de ses ressources. Les nanoparticules de platine ont d'excellentes propriétés telles qu'une grande surface spécifique, une haute transmittance, une faible résistance au transfert de charge, une conductivité électrique élevée et une résistance à la corrosion supérieures à tout autre métal noble (20).

En alternative à la contre-électrode de platine, le carbone et ses électrodes dérivées d'allotropes offrent une large gamme de sélections telles que le noir de carbone (21), la nanoparticule de carbone (22), le charbon actif (23), le nanotube de carbone en graphite, simple, double et à parois multiples (24) et le graphène (25). Les matériaux à base de carbone sont abondants et peu coûteux, avec une résistance élevée à la corrosion et une réactivité élevée pour la réduction du triiodure (18) (26). Cependant, ils présentent des inconvénients en ce qui concerne la faible activité électrocatalytique, mais ils peuvent être compensés en augmentant la surface active de la couche catalytique en déposant des films épais et poreux sur le substrat (19)

Récemment, les polymères conducteurs organiques sont devenus une autre alternative prometteuse, telle que la polyaniline et le polypyrrole, en raison de leur structure variée, de leur conductivité élevée, de leur bonne stabilité chimique, de leur synthèse rapide, de leur non-toxicité et de leur fabrication à grande échelle (flexible).

Jusqu'à présent, la majorité des recherches ayant porté sur les structures à base de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) (27), (28), de polyaniline (PANI) (29), (30) et de polypyrrole (31), (30) qui sont considérés comme des contre électrodes alternatives ont principalement porté sur la modulation de la morphologie et de la conductivité via la modification du protocole de préparation (32).

I.3 La contre électrode à base de polymères conjugués

I.3.1 Historique des polymères conjugués

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte du polynitrure de soufre $[(-S = N-)]_x$ qui présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3$ S/cm) (33).

Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour cela la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus, il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces manques d'électrons (appelés habituellement "trous") ou ces électrons supplémentaires constituent des porteurs de charge qui peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. À la suite des travaux pionniers sur le polyacétylène (1977), les recherches ont porté sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux, obtenus sous forme de films ou poudres noirs et insolubles essentiellement (34).

Dès lors, l'imagination de ces chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées (35).

Les premières applications importantes à partir de films de matériaux organiques conducteurs apparaissent en 1986 avec la réalisation de la première cellule photovoltaïque par Tang (36). Ce chercheur des laboratoires Kodak a réalisé l'année suivante la première diode organique électroluminescente OLED (Organic Light Emitting Diode). En 2000, alors que Pioneer produit en masse son autoradio à base de matériau organique en vue de sa commercialisation, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa reçoivent le Prix Nobel de chimie pour leurs travaux. Le premier prototype d'écran plat 15" est présenté en octobre 2002 par Eastman Kodak et Sanyo Electric Co. Enfin en mars 2003, Kodak commercialise un appareil photo numérique (LS633) avec écran organique électroluminescent. Les propriétés de conduction sont aussi exploitées dans la fabrication de revêtements antistatiques permettant de lutter contre l'accumulation de charges électrostatiques. Outre ces produits déjà disponibles sur le marché, beaucoup d'autres applications sont à l'étude : cellules photovoltaïques, écrans couleurs flexibles enroulables sur une feuille de plastique, lasers, puces tout plastique, biocapteurs, capteurs de gaz... (37).

I.3.2 Délocalisation électronique des polymères

Du point de vue phénoménologique, le comportement électronique des polymères conducteurs se situe généralement entre celui des métaux et celui des semi-conducteurs (38), ces polymères conjugués sont constitués d'unités monomères contenant une alternance simple liaison/double liaison ou simple liaison/doublet libre (33).

Ces liaisons π conjuguées vont engendrer la formation d'un nuage d'électrons qui ont la faculté de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, et qui sont en fait responsables des propriétés fascinantes des polymères organiques conjugués (37).

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles (PPy), les polythiophènes (PTh), les polyanilines (PANI) et les polyvinyles de para-phénylène (PPP) (39) comme le montre la figure I.6.

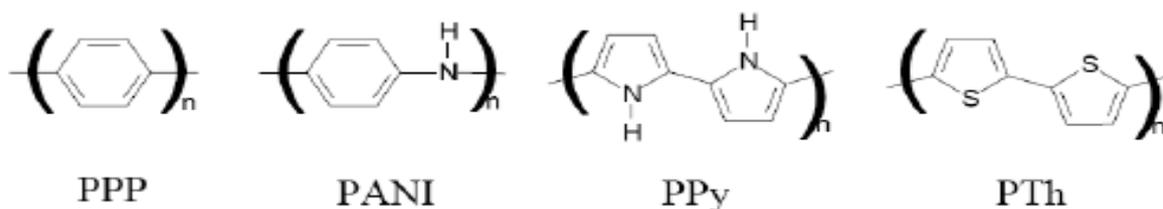


Figure I.6: Formules topologiques des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué (38)

I.3.3 Applications des polymères conducteurs

Ces matériaux innovants qui combinent à la fois les propriétés des plastiques classiques et celles des métaux ont déjà ouvert la voie à une multitude d'applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne (33). Par ailleurs, leurs bonnes propriétés mécaniques et une forte résistance aux acides et aux bases leur ouvrent divers domaines d'applications comme le montre la figure I.7.

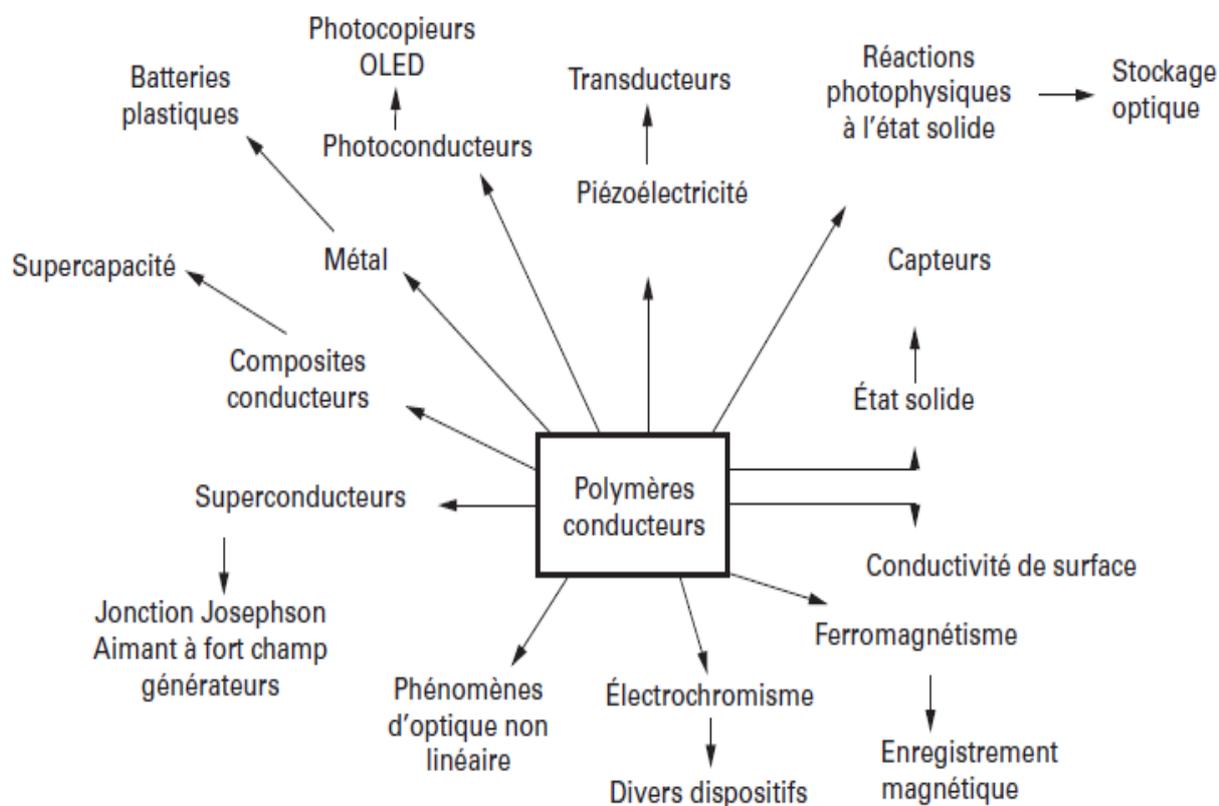


Figure I.7: Applications industrielles des polymères conducteurs (33)

I.4 Le polypyrrole

I.4.1 Historique

Si le premier polypyrrole (PPy) a été synthétisé en 1916, par oxydation chimique du pyrrole, il a fallu attendre 1968 pour que Dall'Olio et *al* réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le « pyrrol black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine (40).

La conductivité de ce polymère est de 8S/cm. Depuis, ce polymère conducteur fut largement étudié du point de vue de ses propriétés physico-chimiques, électrochimiques, électriques ou même optiques (35).

I.4.2 Monomère (pyrrole)

Le pyrrole (Fig I.8) est un composé hétérocyclique en forme de pentagone composé de quatre atomes de carbone et d'un atome d'azote (formule C_4H_5N) (16).

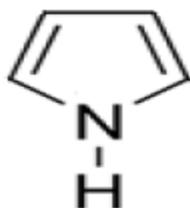


Figure I.8 : Schéma de la structure du pyrrole (16)

Le pyrrole fut isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1934 par RENGE, purifié et analysé quelque temps après par ANDERSON, puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, ainsi que la formation d'un trimère, tripyrrole en milieu acide (41).

I.4.3 Structure du polypyrrole

La position de couplage favorable la plus énergétique entre les monomères est au niveau des positions 2 et 5 sur le composé cyclique du pyrrole aboutissant à des chaînes droites et plates, liées selon l'enchaînement tête à queue comme indiqué sur la figure I.9 (16).

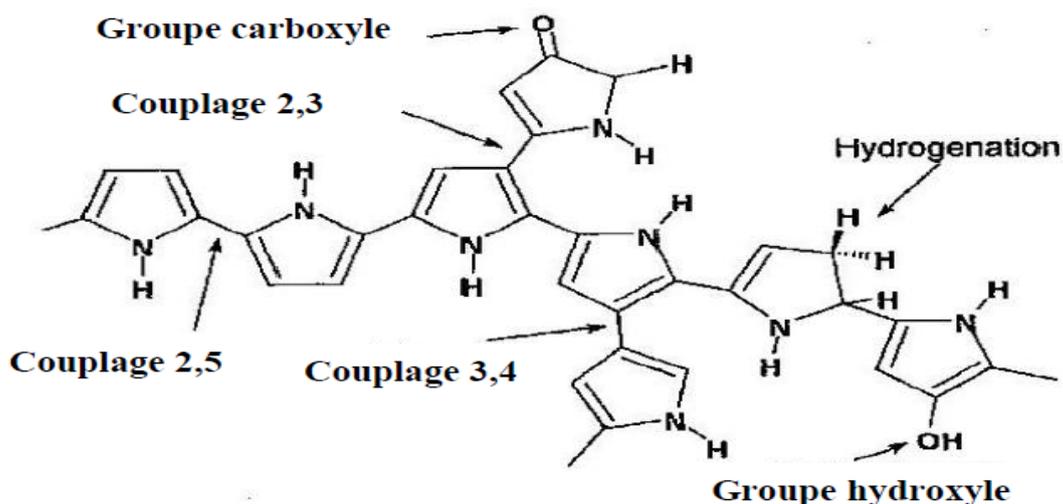


Figure I.9: Schéma de la structure du polypyrrole (16)

La structure macromoléculaire du polypyrrole montre une forme spongieuse et poreuse car la proportion de vide varie selon le contre-ion utilisé, formant des agglomérats grenus aux niveaux de dopage les plus élevés (16).

I.4.4 Synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble. En revanche c'est la polymérisation électrochimique qui permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres) (40).

I.4.4.1 Polymérisation chimique

La polymérisation chimique est une méthode simple et rapide ne nécessitant aucun équipement spécial. Le chlorure de fer (III) s'est avéré le meilleur oxydant chimique et l'eau est le meilleur solvant pour la polymérisation chimique en ce qui concerne les caractéristiques de conductivité souhaitables (Fig I.10) (42).

Le pyrrole polymérise en se liant par la position 2 en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'anion. La synthèse conduit généralement à l'obtention d'une poudre noire (16).

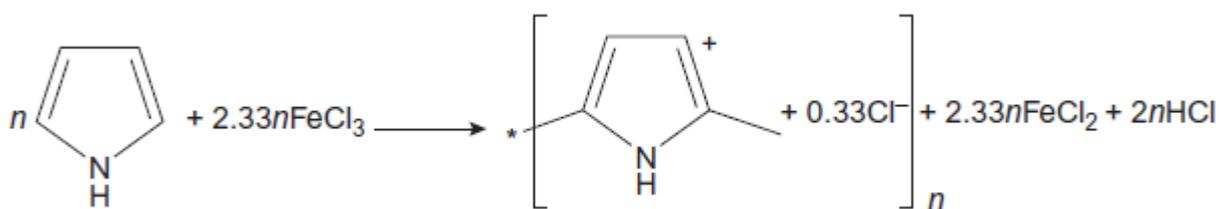


Figure I.10: Polymérisation chimique du pyrrole en polypyrrole en présence de FeCl₃. (42)

I.4.4.2 Polymérisation électrochimique

C'est la méthode la plus utilisée afin d'obtenir des films minces et uniformes. La solution électrolyte est composée du monomère plongeant dans un solvant ainsi qu'un sel servant d'électrolyte support. La solution est placée dans la cellule électrochimique en présence du substrat ainsi que des électrodes : de travail (qui oxyde le polymère), de référence (pour

contrôler le potentiel) ainsi que de la contre électrode. Un courant est ensuite appliqué sur la cellule, son intensité et sa nature dépendent des caractéristiques du film voulu, la couche s'épaissit selon la technique utilisée ainsi que la longueur du processus, l'électropolymérisation anodique offre les meilleurs avantages tels que le greffage direct du polypyrrole sur le substrat (43).

I.4.4.3 Mécanisme de polymérisation

Malgré leurs différences, les deux voies de synthèse font intervenir le même mécanisme de formation du polypyrrole il s'agit d'une oxydation des unités de monomère, ce sont les électrodes qui jouent ce rôle alors que dans l'autre cas, il s'agit d'un oxydant chimique. Le mécanisme de la synthèse s'explique donc par un processus d'oxydoréduction proposé par DIAZ (40).

Le pyrrole est oxydé pour former un radical cation qui réagit à son tour avec un second radical cation pour former un dimère par élimination de deux protons. Ce dernier qui est plus facile à oxyder que le monomère va encore réagir pour former de plus grands oligomères jusqu'à ce que les oligomères soient insolubles et précipitent sur la surface de l'électrode ou le substrat en tant que polymères. Généralement, une chaîne de polypyrrole est formée de 100- 1000 unités de monomères (16), ce mécanisme est montré dans la figure I.11.

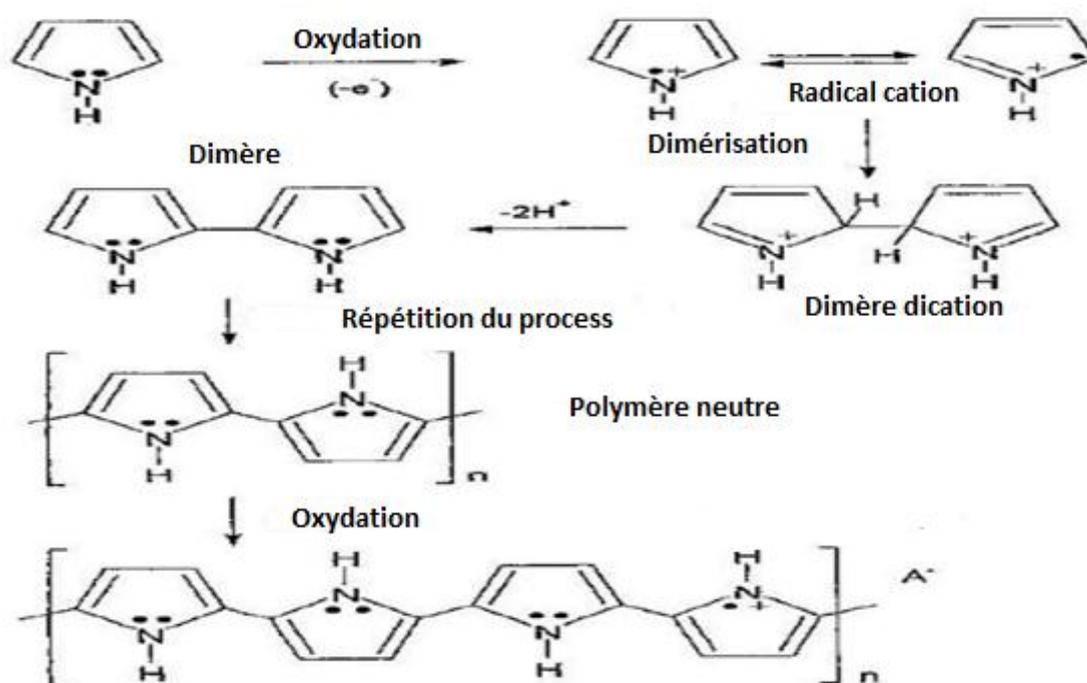


Figure I.11 : Réaction de polymérisation du pyrrole (16)

I.4.4.4 Electrodeposition du polypyrrole (voie électrochimique)

Les polymères conducteurs ont été étudiés en utilisant tout l'arsenal de méthodes accessibles aux chimistes et aux physiciens, des techniques électrochimiques, principalement des méthodes transitoires telles que la voltammétrie cyclique (CV), et la chronoampérométrie (CA), sont les principaux outils utilisés pour suivre la formation et le dépôt de polymères sur un substrat (semi-conducteur, verre, métal,...) (44).

a/ Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (FigI.12 et I.13) est la technique la plus largement utilisée pour l'acquisition d'informations sur les processus électrochimiques se déroulant aux interfaces électrode/électrolyte (45). Le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant « la vitesse de balayage » qui est de l'ordre de la dizaine de $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette vitesse est faible car on doit être proche de l'équilibre thermodynamique. Elle permet de déterminer le potentiel d'oxydation du monomère et de former des films très homogènes. De plus, on peut déterminer la zone de potentiel d'oxydation et de réduction dans laquelle l'électrolyte (sans le monomère) est stable (16). Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions (46).

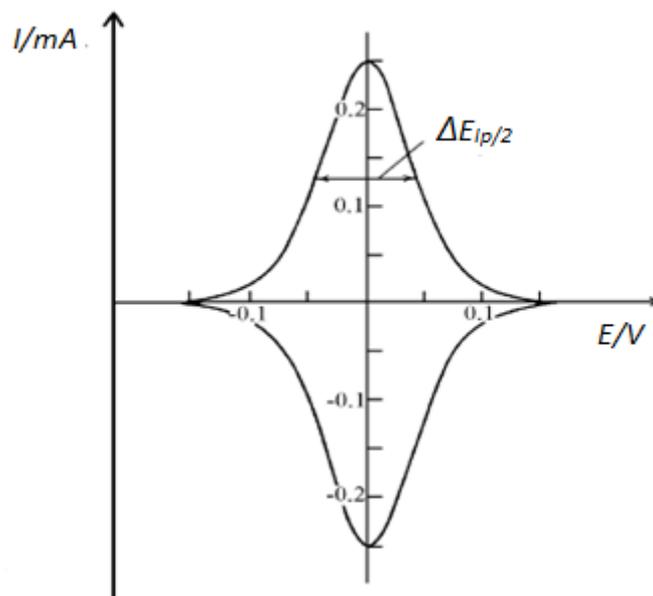


Figure I.12 : Représentation d'un voltammogramme réversible idéal (44)

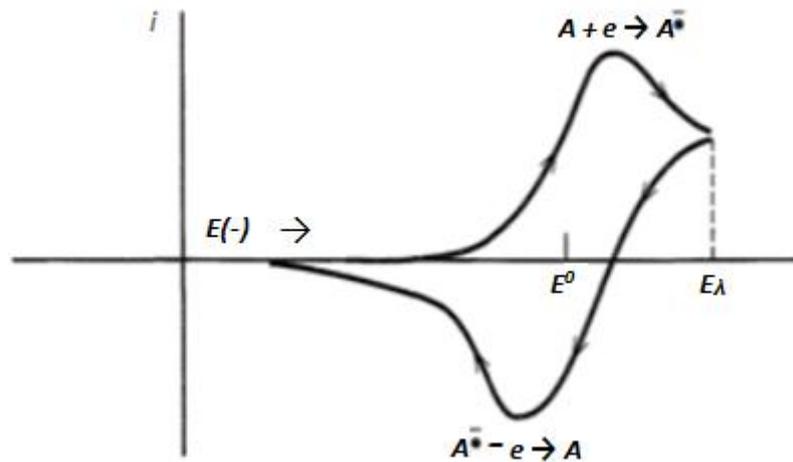


Figure I.13 : Forme du voltammogramme résultant (46)

b/ Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé (47). Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts de couches minces contrôlées et très fines, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation (48).

L'électropolymérisation électrochimique offre plusieurs avantages (40) :

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

I.4.5 Principe de dopage du polypyrrole

Le dopage des polymères conjugués consiste à extraire (oxydation) ou à injecter (réduction) des électrons à la chaîne conjuguée générant ainsi des espèces polaroniques ou bipolaroniques (45). Il existe principalement deux grands types de dopage. Dans le cas de la réduction du polymère, des charges négatives apparaissent et permettent la conduction : c'est le dopage négatif ou dopage n. Dans le cas où le polymère est oxydé, des charges positives assurent la conduction du film : c'est le dopage positif ou dopage p.

Le dopage n est beaucoup moins fréquent que le dopage p car il est systématiquement neutralisé en présence d'espèces oxydantes qui retirent les électrons en excès du polymère. Ainsi, le dopage n est instable à l'air à cause de la présence de l'oxygène. Ces réductions ou oxydations sont parfaitement réversibles et sont mises en œuvre par voie chimique ou électrochimique. Pour la mise en œuvre chimique, le transfert électronique a lieu entre le polymère et un réactif oxydant (halogène, FeCl_3 ...) dans le cas du dopage p ou un réactif, réducteur (métal alcalin) dans le cas du dopage n. Pour la mise en œuvre électrochimique, que nous utiliserons exclusivement le transfert d'électrons a lieu entre le polymère et l'électrode de travail (35). La figure I.14 illustre les diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole.

I.5 Applications du polypyrrole

Le domaine des applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, on le retrouve dans des applications relativement diverses comme les batteries au lithium, les super condensateurs, les capteurs, les membranes de séparation, les composites dans le domaine des textiles (49), les conducteurs, les hautparleurs transparents, la microlithographie, les accumulateurs électrochimiques, les détecteurs d'ions, dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtement) et utilisé récemment dans les nouvelles générations du photovoltaïque (40).

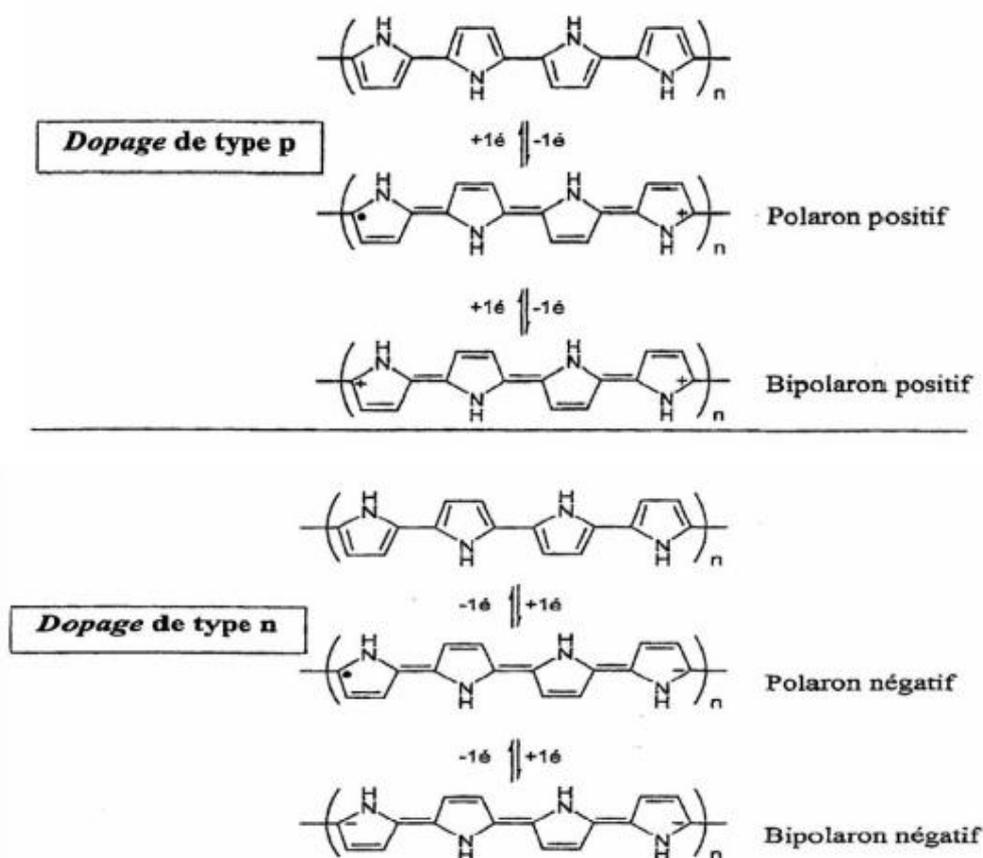


Figure I.14: Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole (35)

I.6 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à colorant

Les photons incidents sont absorbés par le colorant et portent donc celui-ci dans un état excité. Un électron est alors injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cet électron passe ensuite dans le circuit extérieur. Le colorant est régénéré par la présence de l'électrolyte d'un couple redox : ce médiateur redox s'oxyde au contact du colorant et est à nouveau réduit à la contre-électrode. Le cycle est donc bouclé.

Au final, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule. Seuls des électrons sont mis en mouvement, du semi-conducteur à la contre électrode sous l'action de la lumière. Il y a donc apparition d'un photocourant. La figure I.15 illustre parfaitement le fonctionnement de la cellule solaire à colorant.

Le choix du colorant, de l'oxyde et de la solution est crucial pour produire des cellules de bonne qualité. Le meilleur rendement mesuré et certifié par le centre de test et de mesures

(NREL) aux USA est de 10,4 % (50). Des tests de stabilité effectués par le même organisme montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. C'est pourquoi les cellules de Grätzel dont le coût de fabrication est modéré sont aujourd'hui au stade de la commercialisation (51).

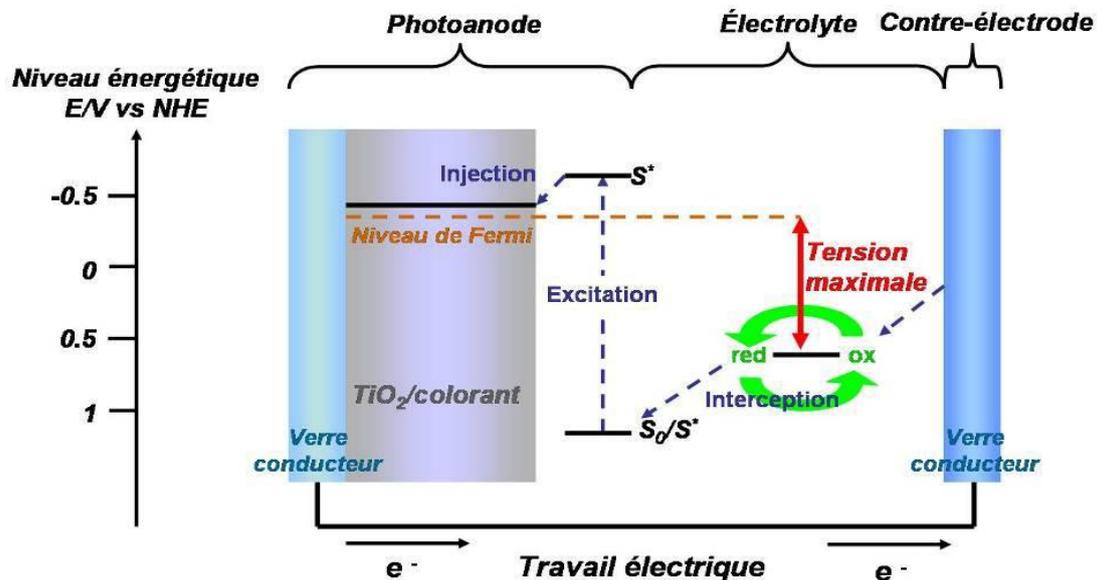


Figure I.15 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant (13)

I.7 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire à colorant

Les propriétés d'une cellule solaire à colorant sont caractérisées par un certain nombre de paramètres extraits de caractéristique courant-tension (52), (53).

1. Tension en circuit ouvert :

C'est la tension mesurée aux bornes de la cellule et pour laquelle le courant débité par la cellule solaire est nul, elle est donnée par la relation :

$$V_{co} = nV_{th} \log \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (I-3)$$

où :

n : le facteur de qualité de la diode; sans dimension

I_s : le courant de saturation en Ampère (A).

I_{ph} : un terme tenant compte du photo-courant (courant photogène) en Ampère (A)

V_{th} : Le potentiel thermique en Volt (V), il est donné par : $V_{th} = KT$

où :

K : la constante de Boltzmann ($1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.61400 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$).

T : la température absolue en Kelvin (K).

q : la charge absolue d'un électron en coulomb ($1.60281 \times 10^{-19} \text{ C}$).

2. Courant de court-circuit :

En court-circuit $V=0$, d'où

$$I_{cc} = I_{ph} \quad (I-4)$$

3. Point du fonctionnement $P_m (V_M, I_M)$:

La puissance maximale d'une cellule solaire à colorant éclairée est la grandeur essentielle pour évaluer sa performance; elle est donnée par la relation :

$$P_M = V_{MP} \times I_{MP} \quad (I-5)$$

Elle traduit sur la caractéristique courant - tension le point du fonctionnement $MPP(V_M, I_M)$ qui est situé au coude de la caractéristique courant - tension et dit point de puissance maximale où les valeurs de tension V_{MP} et du courant I_{MP} appelées également tension et courant maximums respectivement.

Facteur de forme FF :

Le facteur de forme (FF) « en anglais : Fill Factor » représente l'efficacité de la cellule solaire, il est défini comme le rapport entre la puissance maximale et le produit (I_{cc}); d'où il est donné par la relation:

$$FF = \frac{PM}{V_{cc} \times I_{cc}} = \frac{I_{MP} \times V_{MP}}{I_{cc} \times V_{co}} \quad (I-6)$$

Chacune de ces grandeurs ($V_{MP}, I_{MP}, I_{cc}, V_{co}$) est représentée sur la figure I.16 :

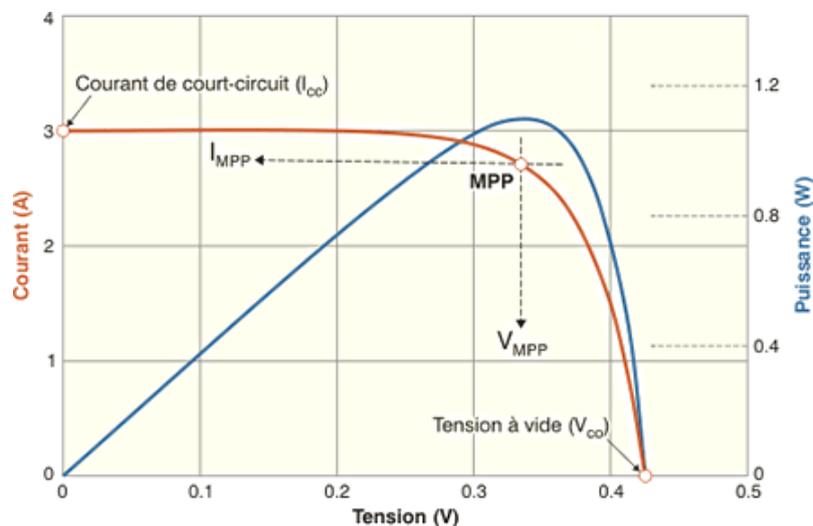


Figure I.16: Caractéristique courant-tension (rouge) et puissance tension (bleu) (54)

Ce paramètre est compris entre 0 et 1, on l'exprime en %, il qualifie la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique courant - tension de la cellule solaire. Si celle-ci était carrée le facteur de forme serait égal à 1, la puissance P_M sera égale à (V_{co}) . Cependant, le facteur de forme généralement prend des valeurs entre 0.6 et 0.85.

5 Rendement η :

Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur la cellule. Si S est la surface de la cellule (en m^2) et E est l'éclairement-irradiante (en W/m^2). Le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_M}{P_{inc} S} \quad (I-7)$$

Avec : P_{inc} : Puissance incidente et S : surface de la cellule photovoltaïque

Ou d'après : $P_M = FF \times I_{cc} \times V_{co}$

$$\eta = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{inc} S} \quad (I-8)$$

I.8 Avantages des cellules solaires à colorant

Bien que l'efficacité de conversion d'énergie du DSSC ne soit pas aussi bonne que celle d'autres cellules solaires inorganiques de première et deuxième génération, elle présente quelques avantages meilleurs.

Dans la plage de température de fonctionnement normale comprise entre 20 et 70°C, l'efficacité du DSSC est presque indépendante de la température.

Pour la même gamme, le rendement des cellules solaires en Si diminue de 20% (55).

1. Performances en basse lumière

- Le DSSC fonctionne dans une large gamme de conditions d'éclairage, ce qui le rend approprié pour une grande variété d'emplacements d'ombre et de lumière diffuse.

2. Procédé de fabrication à basse consommation d'énergie

- Le DSSC est fabriqué avec une consommation d'énergie réduite. Les DSSC sont fabriqués à partir de matériaux peu coûteux, et donc les DSSC sont moins coûteux que d'autres types de cellules solaires.

3. Ecologique

- Les matériaux utilisés dans les DSSC sont des nanomatériaux écologiques.
- Le DSSC est produit sur un substrat mince, flexible, robuste, en plastique, en métal et en verre.

5. Fonctionne à des températures plus basses

- En partie grâce à leur robustesse mécanique, les DSSC ont des rendements plus élevés à des températures plus basses que les 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.

I.9 Exemples d'applications

Lors de ces deux dernières décennies, les cellules solaires à colorant ont connu de nombreuses améliorations, notamment concernant la stabilité des composants, mais aussi en termes de performance globale des systèmes développés. Les rendements à l'échelle du module ayant atteint des valeurs de l'ordre de 10 %.

Quelques exemples d'applications actuellement développées et/ou commercialisées sont présentés ci-dessous (56) :

1. DSSCs pour l'habitat et la décoration intérieure : la figure I.17 présente un exemple d'utilisation des DSSCs dans le bâtiment :

Des fenêtres semi-transparentes, développées par la compagnie australienne Dyesol, sont directement intégrées à la structure de la maison et permettent de générer de l'électricité pour les besoins de l'habitat.



Figure I.17: Fenêtres DSSCs semi-transparentes intégrées à la façade d'un bâtiment : « House of the Future », Parc Olympique de Sydney (Australie) (56)

2. Des lampions dont les façades en DSSCs permettent de recharger une batterie le jour et faisant fonctionner une lampe la nuit ont été développés par Sony (Fig I.18). Les représentations de plantes rappellent la photosynthèse imitée par les cellules solaires à colorant. Ceci démontre la grande diversité de « design » accessible avec cette technologie.



Figure I.18 : Lampions décoratifs développés par Sony (56)

3. DSSCs pour les technologies nomades :

Un exemple de sac à dos développé par la société G24 Innovations Limited (G24i) est représenté (Fig I.19). Par ailleurs, ces cellules offrent également une multitude de possibilités en termes de design pour appareils électroniques portatifs. Ceci est parfaitement illustré par un prototype de chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony (Fig I.20) dont la cellule photovoltaïque de couleur pourpre est décorée avec un motif floral.



Figure I.19: Sac à dos avec DSSCs intégrées développé par G24i (56)



Figure I.20 : chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony (56)

4. Enfin, les sociétés G24i et Logitech ont collaboré pour créer et commercialiser un clavier sans fil autoalimenté par des DSSCs (Fig I.21) et la première housse pour tablette numérique (iPad et iPad2) à clavier photovoltaïque intégré (Fig I.22). Ces produits représentent la première

application à grande échelle de la technologie des DSSCs dans le domaine de l'électronique grand public.



Figure I.21 : Clavier solaire sans fil K760 (56)



Figure I.22: Housses de protection pour tablette numérique avec clavier solaire intégré Folio (56)

CHAPITRE II :
METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

II.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée aux procédés expérimentaux utilisés pour la réalisation de la contre électrode, allant de la synthèse et le dopage du polypyrrole par le FeCl_3 ainsi que la fonctionnalisation du FTO par les deux polymères, puis nous finirons cette partie par l'assemblage des cellules solaires en utilisant une photo anode de TiO_2 . La deuxième partie regroupe les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des matériaux élaborés et les performances des cellules solaires réalisées.

II.2 Produits utilisés

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

Tableau II- 1 : Produits chimiques utilisés

Produit	Pureté	Fabriquant
Pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)	98%	ALDRICH
Acétonitrile (CH_3CN)	99,5%	Sigma-Aldrich
Tetrabutylammonium tetrafluoroborate ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$)	$\geq 99.0\%$	Fluka
Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	99,9%	Fisher Chemicals
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	99,8%	Riedel-de Haen
Verre FTO	Résistivité 7 Ω/sq	Sigma-Aldrich
Chlorure de fer(III) (FeCl_3)	98%	BIOCHEM
Iodure de lithium (LiI)	99%	Sigma-Aldrich
Iodine (I_2)	$\geq 99,8\%$	Sigma-Aldrich
Perchlorate de lithium (LiClO_4)	$\geq 95\%$	Sigma-Aldrich
N719	95%	Sigma-Aldrich

II.3 Formation de la contre électrode

II.3.1 Préparation du substrat

II.3.1.1 Dégraissage des échantillons

Pour l'élaboration de la contre électrode des lames de verre de (2.5cm.2.5 cm) sont coupées à l'aide d'un stylo diamanté, recouverts d'une fine couche d'oxyde d'étain dopé au fluor « FTO » (Longueur (50mm), Largeur (50mm), Epaisseur (2.2mm), résistivité 7 Ω /sq)

Les lames du FTO sont ensuite nettoyées et dégraissées afin d'éliminer toutes les impuretés en surface. L'intérêt du nettoyage des échantillons réside dans le fait que les propriétés électriques, physiques et la stabilité des échantillons peuvent être affectées par les contaminants extérieurs auxquels ils sont exposés ainsi la modification de surface sera de mauvaise qualité.

Pour ce faire, le protocole de nettoyage suivant a été suivi scrupuleusement :

1. Mettre dans un bécher solution savonneuse avec de l'eau dé-ionisée (EDI).
2. Laver la surface des échantillons délicatement, puis rincer avec de l'EDI.
3. Déposer les échantillons lavés dans un bécher rempli d'EDI, puis mettre le tout dans un bain à ultrason pendant 10min.
4. Plonger les échantillons dans de l'acétone puis les mettre dans un bain à ultrason pendant 10min.
5. Tremper les échantillons dans de l'éthanol puis les mettre de nouveau dans un bain à ultrason pendant 10min.
6. Une fois ces étapes terminées, sécher délicatement les échantillons avec de l'azote N₂.

II.3.2 Modification de la surface du FTO

La polymérisation électrochimique présente des avantages tels qu'une facilité de mise en œuvre, l'obtention de films dont l'épaisseur et la structure peuvent être contrôlées et reproductibles, l'adhérence et l'homogénéité des films et la possibilité d'étudier la croissance.

Le dépôt électrochimique du PPy sur le FTO est réalisé avec un système formé de trois électrodes : électrode de travail, contre électrode (électrode auxiliaire) et électrode de référence, le tout est plongé dans un creuset en céramique qui contient la solution polymérique dans un milieu aéré à température ambiante. Pour cela deux techniques électrochimiques ont été choisies : la voltammétrie cyclique et la Chronoampérométrie.

II. 3.2.1 Dispositif de réalisation

- **Electrode de travail :**

L'électrode de travail utilisée est définie par l'échantillon étudié. Dans notre travail, il s'agit d'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur du verre, d'une dimension de (2,5cm x2,5cm).

- **Electrode de référence :**

L'électrode de référence utilisée est une électrode d'argent Ag/AgCl, elle permet de maintenir le potentiel de référence constant grâce à sa résistance très élevée. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte.

- **Contre-électrode :**

La contre électrode utilisée est une contre électrode en or pur 99%. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.

Le respect des distances entre les électrodes, la concentration de la solution d'attaque ainsi que le bon déroulement des étapes de nettoyage permet d'assurer une bonne homogénéité de la densité de courant et donc d'obtenir de bons résultats.

La figure II.1 représente le dispositif électrochimique utilisé lors de la modification de surface du FTO.

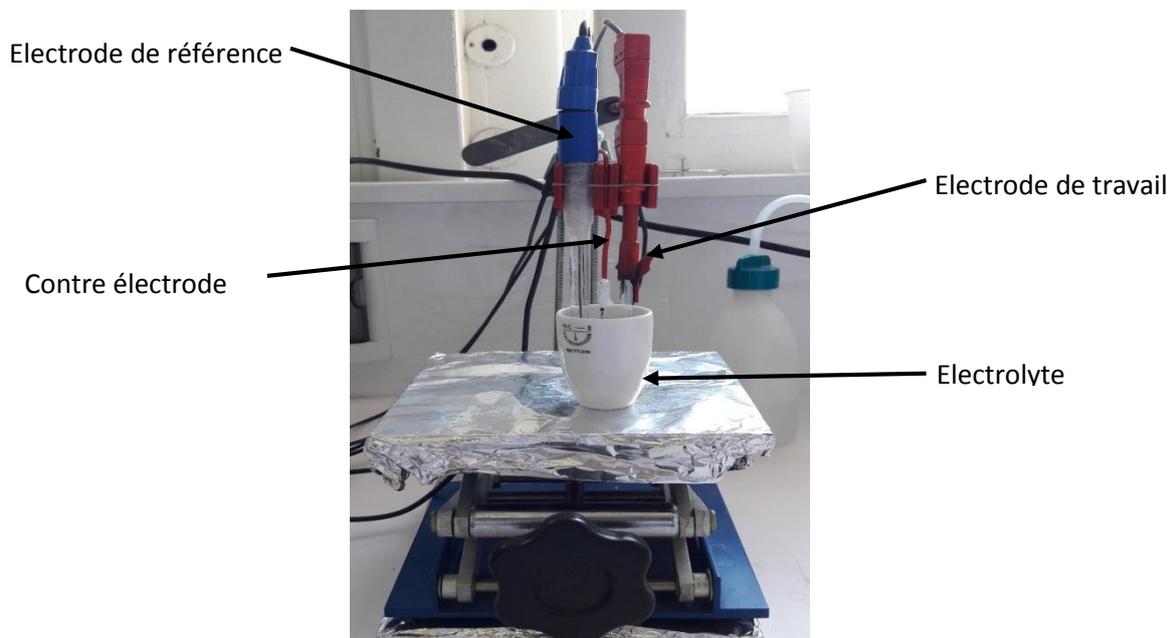


Figure II.1: Schéma du électrochimique utilisé lors de la modification de surface du FTO.

- **Potentiostat :**

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



Figure II.2 : Potentiostat AUTOLAB

a/ Electrodeposition par voltammétrie cyclique (CV)

Dans notre travail, une étude électrochimique du polypyrrole sur le FTO a été menée par voltammétrie cyclique (CV) à partir du monomère pyrrole.

L'échantillon est monté sur la cellule électrochimique précédente. La surface utilisée est de $0,25 \text{ cm}^2$. Tous les potentiels sont relatifs au système de (vs Ag/AgCl 0,001M) dans l'acétonitrile.

La voltammétrie cyclique (CV) du polypyrrole à 0,01 M a été obtenue en utilisant une solution d'acétonitrile (0,1% d'eau) contenant 0,1 M de tetra-butylammonium tetrafluoroborate $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$ (TBATFB). La même solution a été étudiée pour l'élaboration d'un capteur à base de silicium modifié par le PPy (37).

Les mesures sont réalisées en effectuant des balayages linéaires de potentiels autour de -1 V à 3 V. Toutes apparitions et/ou disparitions de réactions électrochimiques (oxydation et/ou réduction) ont été notées. L'électrode recouverte est soigneusement rincée par l'acétonitrile.

b/ Electrodéposition par Chronoampérométrie (CA)

Nous avons préparé des solutions de 0,01 M de PPy, 0,1 M de tetra-butylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) dans l'acétonitrile pour le dépôt du PPy sans dopage, et pour le dépôt du PPy dopé au FeCl_3 , nous ajoutons à la solution 0,001 M de FeCl_3 .

Nous avons effectué ces modifications par Chronoampérométrie (CA) en imposant un potentiel de 2.5V correspondant au potentiel d'oxydation du pyrrole (début de polymérisation) et en faisant varier le temps de dépôts afin de modifier les épaisseurs des couches polymériques déposées à la surface du FTO.

Cette technique permet la préparation des films qui adhèrent bien sur la surface étudiée avec une épaisseur contrôlée, et une stabilité remarquable.

II.4 Etude de l'activité électrocatalytique de la contre électrode avec l'électrolyte

L'activité électrocatalytique du polypyrrole et du polypyrrole dopé avec du FeCl_3 a été étudiée en utilisant la voltammétrie cyclique (CV). Pour cela, nous avons préparé une solution d'acétonitrile contenant un mélange de 10 mM de I_2 , 500 mM de LiClO_4 , 50 mM de LiI .

L'étude de l'activité électrocatalytique des deux polymères a été réalisée en deux étapes :

1. Afin de déterminer la vitesse de balayage optimale, nous avons choisi un échantillon d'un temps de dépôt de 10s pour le polypyrrole non dopé, et un échantillon d'un temps de dépôt de 5s pour le polypyrrole dopé avec du FeCl_3 , puis nous avons effectué un balayage sur chaque échantillon en faisant varier la vitesse de balayage (10, 30,50 ,100 et 150mV).
2. Pour déterminer les valeurs des pics d'oxydoréduction des deux polymères avec l'électrolyte, deux balayages ont été effectués avec une vitesse de 50mV pour les différents échantillons avec un temps de dépôt de 1, 3,5 et 10 secondes.

II.5 Assemblage et scellage des cellules

Les photos-anodes à base de TiO_2 et les contre-électrodes à base de PPy et de PPy/ FeCl_3 ont été assemblées pour former des DSSCs de type sandwich.

La photoanode a été trempée dans une solution de colorant préalablement préparée (le colorant N719 dissous dans un mélange d'acétonitrile et de tert-butanol (un rapport 1 :1) pour atteindre une concentration de 0,5 mM.)

La durée de sensibilisation à l'obscurité a été de 24 h à température ambiante. Une fois la sensibilisation terminée, l'électrode a été rincée avec un solvant utilisé pour la sensibilisation afin d'éliminer l'excès de colorant non absorbé, dans notre travail on a utilisé l'éthanol.

L'électrode est ensuite séchée à l'azote. Le dépôt de TiO_2 paraît bien coloré (violet) indiquant le greffage effectif du colorant à la surface du TiO_2 (Fig II.3.a)

Les électrodes ont été scellées avec un film thermoplastique en appliquant une température de 100°C (Fig II.3.b)

L'électrolyte qui est un mélange de 10 mM de I_2 , 500 mM de LiClO_4 , 50 mM de LiI, est introduit dans la cellule à l'aide d'une seringue à travers les trous déjà percés dans la contre électrode. Une fois l'électrolyte introduit, les trous sont scellés avec de la résine (Fig II.3.c).

Une laque d'argent est appliquée sur les extrémités de la cellule pour assurer un bon contact ohmique (Fig II.3.d)

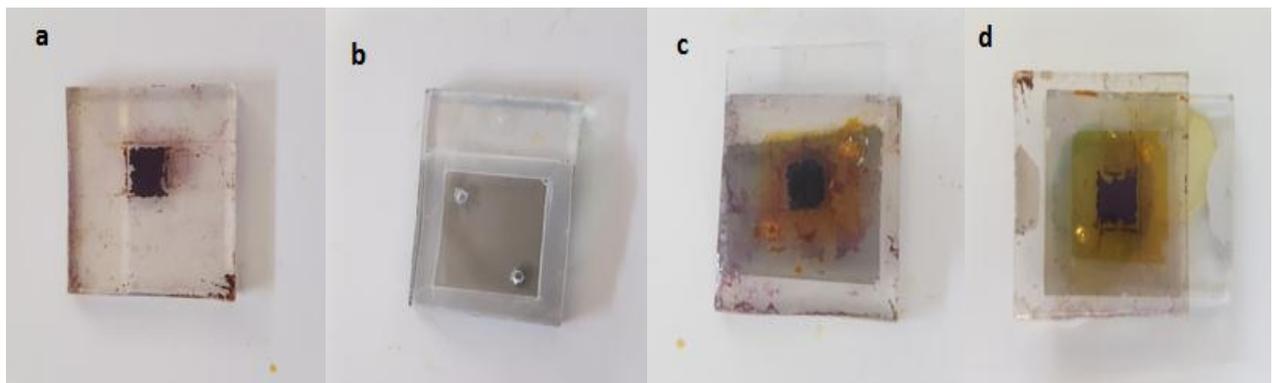


Figure II.3 : Les différentes étapes de l'assemblage et scellage de la cellule solaire

II.6 Caractérisations

II.6.1 Méthodes de caractérisations morphologiques

II.6.1.1 Microscope électronique à balayage « MEB »

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la morphologie des surfaces. Elle 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 5 nm et une grande profondeur de champ (57).

Cette technique permet d'observer la morphologie des surfaces des différentes structures élaborées qui présentent un relief compatible avec la résolution spatiale du MEB (58) , (59) mais elle permet aussi de donner des renseignements sur l'échantillon relatif à la répartition des constituants ainsi que des informations cristallographiques et compositionnelles (60).

Les images MEB de notre travail ont été obtenues avec le microscope électronique JEOL équipé de l'analyseur EDX (spectroscopie d'analyse élémentaire) qui permet d'identifier les éléments présents en surface (Fig II.4).



Figure II.4: Microscope électronique à balayage JEOL

II.6.1.2 Analyse par dispersion d'énergie de rayon X (EDX)

L'analyse EDX est une technique associées 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.

II.6.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Pour déterminer la présence des chaînes de PPy sur le FTO, nous avons utilisé la Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (FT-IR). C'est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant ainsi une identification des groupements chimiques (61).

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), à l'aide d'un appareil de marque Thermo-Nicolet model Nexus 670 (FigII.5). Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge $4000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages dans le but de confirmer le greffage du polypyrrole sur la surface du FTO réalisé par la méthode électrochimique. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (OMNIC).

II.6.1.4 Angle de contact

La méthode de la goutte posée consiste à déposer sur la surface une goutte de quelques microlitres et à déterminer l'angle de contact. La mesure est réalisée à l'aide d'un goniomètre constitué d'une caméra CCD, d'un système optique à fort grossissement et d'une source lumineuse. Le système de dépôt du liquide peut être manuel ou automatisé, ce qui est préférable pour obtenir une meilleure reproductibilité dans les mesures. Pour la caractérisation du mouillage de surfaces texturées, l'angle de contact doit être mesuré sur les côtés gauche et droit

de la goutte et également à différents endroits de la surface afin de calculer une moyenne de l'angle de contact et l'écart type de la série de mesures (62).

L'angle de contact a été mesuré en utilisant 1 μL d'EDI et un système de géométrie contrôlé (DIGIDROP), la marge d'erreur est estimée à 2°.



Figure II.5 : *Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.*



Figure II.6 : *Dispositif de mesure de l'angle de contact*

II.6.2 Caractérisation électrique de la cellule

Un simulateur solaire est utilisé pour la caractérisation électrique courant tension (I-V) de la cellule (Fig II.7), cette dernière est d'abord caractérisée sous obscurité puis sous éclairage ou I_{cc} et le V_{co} de la cellule seront mesurés sous l'éclairage d'une lampe d'une puissance de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

Les caractéristiques courant-tension (I-V) sont réalisées en mesurant le courant généré par la cellule de Grätzel en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. L'application de la tension et la mesure du courant parcourant le dispositif sont effectuées à l'aide d'un potentiostat type AUTOLAB piloté par le logiciel NOVA 1.8.



Figure II.7 : Simulateur solaire de laboratoire



Figure II.8: Cellule solaire : a- sous éclairage. b- sous obscurité

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'étude des différentes structures hybrides obtenues, à savoir, le FTO, le FTO sur lequel le polypyrrole a été déposé et le FTO sur lequel le polypyrrole dopé au FeCl_3 a été déposé.

Dans un premier temps, nous allons effectuer une caractérisation morphologique du FTO, puis nous allons étudier le comportement électrochimique du monomère et du polypyrrole par voltammétrie cyclique (CV). De plus, une électrodéposition par chronoampérométrie du polypyrrole et du polypyrrole dopé au FeCl_3 sera effectuée sur le FTO, suivie de différentes caractérisations, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX), et par mesure de l'angle de contact. Ensuite, nous allons mener une étude de l'activité électrocatalytique de la contre électrode avec l'électrolyte.

Finalement les résultats des différentes caractérisations électriques des cellules solaires à colorant scellées seront présentés.

III.2 Caractérisations du FTO

III.2.1 Caractérisation par MEB

La figure III.1 montre une image MEB de la surface du semi-conducteur FTO. Nous observons clairement la présence de nanostructures de différentes tailles distribuées d'une manière homogène sur toute la surface du FTO. Wenjing Hou et al (63) ont étudié les contre-électrodes à base de polypyrrole / nanotubes de carbone à parois multiples pour les DSSCs, électropolymérisé sur du FTO et ont obtenu la même morphologie du FTO après caractérisation par MEB.

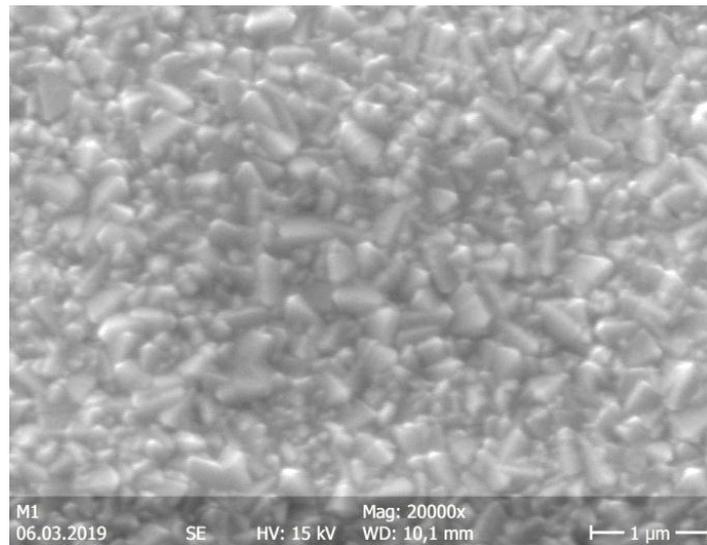


Figure III.1 : Images MEB de la surface du FTO (1 μ m.20000).

III.2.2 Caractérisation par mesure d'angle de contact

L'angle de contact d'un liquide sur un solide est l'angle formé par la surface du solide avec la tangente à une goutte du liquide déposée sur ce solide passant par le bord de la goutte. De façon générale, dans le cas du mouillage de la surface par l'eau, on parle de surface hydrophobe pour $\theta \geq 90^\circ$ et de surface hydrophile pour $\theta < 90^\circ$. Quand $\theta = 0^\circ$ la surface est totalement mouillée et quand $\theta > 150^\circ$, la surface du solide est dite super hydrophobe (64).

Pour étudier les propriétés physico-chimiques du FTO, nous avons mené des mesures d'angle de contact. La figure III.2 illustre la photographie d'une goutte d'eau sur la surface du FTO.

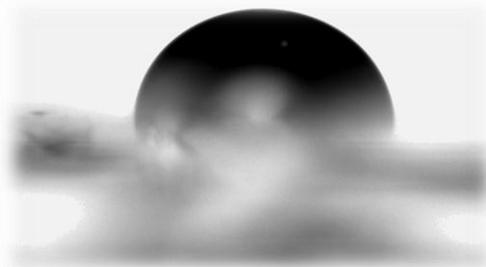


Figure III.2: Photographie d'une goutte d'eau sur la surface du FTO

Nous pouvons conclure, à partir de cette méthode, que la surface du FTO présente un caractère hydrophobe étant donné que la valeur de l'angle de contact est de 102° .

III.3 Fonctionnalisation de la surface FTO

III.3.1 Dépôt électrochimique du polypyrrole sur le FTO

La voie électrochimique a l'avantage d'être une technique rapide, simple et propre. L'électrochimie permet également de contrôler le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur du film de polymère.

La qualité des films de polymère déposé électrochimiquement dépend de plusieurs paramètres. En effet, la nature du solvant, l'électrolyte support, la température du milieu, la nature des électrodes et la densité de courant ou encore le potentiel imposé pour l'électropolymérisation (65) sont des paramètres qui jouent des rôles importants pour l'obtention d'un film avec les propriétés désirées.

En même temps, au cours de ces balayages, nous remarquons que la surface de l'électrode se colore en gris attestant du dépôt comme illustré dans la figure III.3. L'intense de la coloration provient de l'épaisseur du polymère.

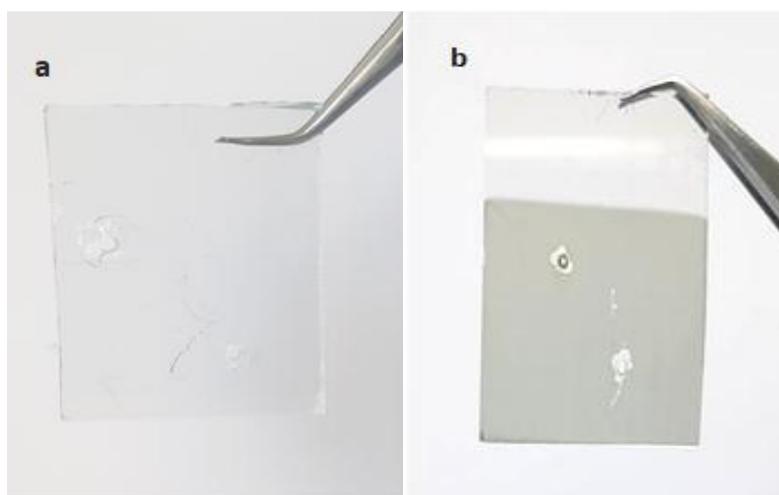


Figure III.3 : Les interfaces : a- FTO -b- FTO/PPy

III.3.2 Electrodeposition du pyrrole par voltammétrie cyclique

Avant l'élaboration de la structure FTO/PPy par chronoampérométrie, nous avons jugé utile d'étudier le comportement voltammétrique du pyrrole.

L'étude voltammétrique du pyrrole a été réalisée dans une solution contenant du tétrabutyl ammonium tétrafluoroborate $C_{16}H_{36}BF_4N$ dissous à une concentration de 0,1 M dans l'acétonitrile et de 0,01 M de pyrrole.

Le choix du système électrochimique nous permet de réaliser les meilleurs dépôts de nos polymères, l'électropolymérisation dans l'acétonitrile à 1% du volume d'eau fournit de bons et stables résultats (66). Nous le choisirons comme solvant de base pour toutes les réactions de polymérisation.

La Figure III.4 représente les voltamogrammes enregistrés avec du pyrrole à 0,1M dans de l'acétonitrile entre deux bornes de potentiel différents. En balayant entre -1 et 3V, nous enregistrons un pic d'oxydation à 2,3V relatif à la formation du radical-cation du pyrrole. Cette espèce va déclencher l'électropolymérisation du pyrrole.

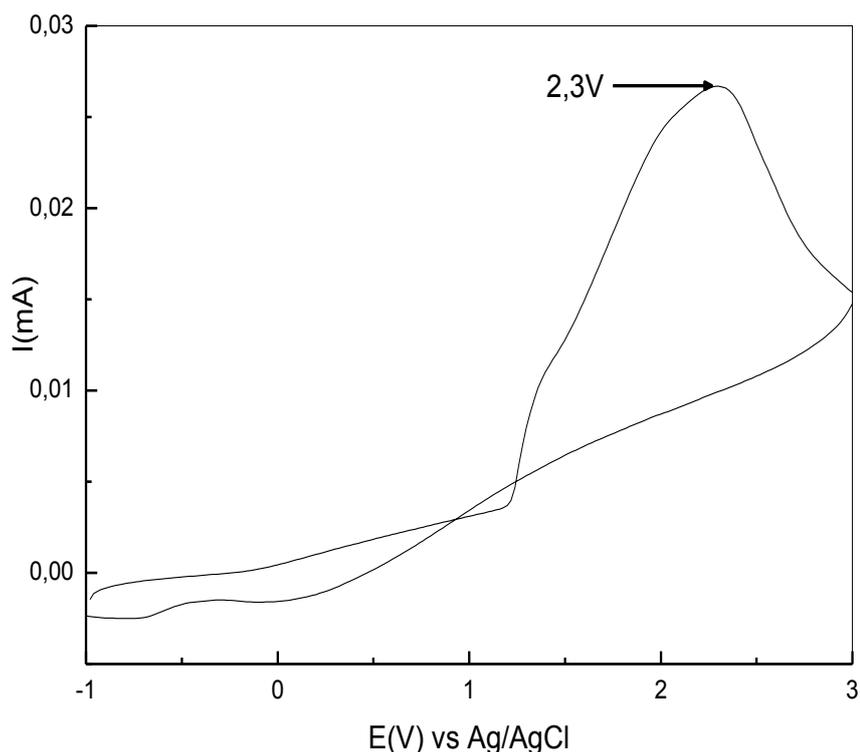


Figure III.4 : Voltamogramme cyclique du pyrrole 0,01 M sur du FTO à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

Le polymère greffé vient de la surface et non pas de la solution, il est initié à partir de la surface grâce au transfert de charge électrochimique sur un premier monomère venu s'adsorber puis s'oxyder à l'interface du FTO et croit à partir de cette interface (Fig III.5).

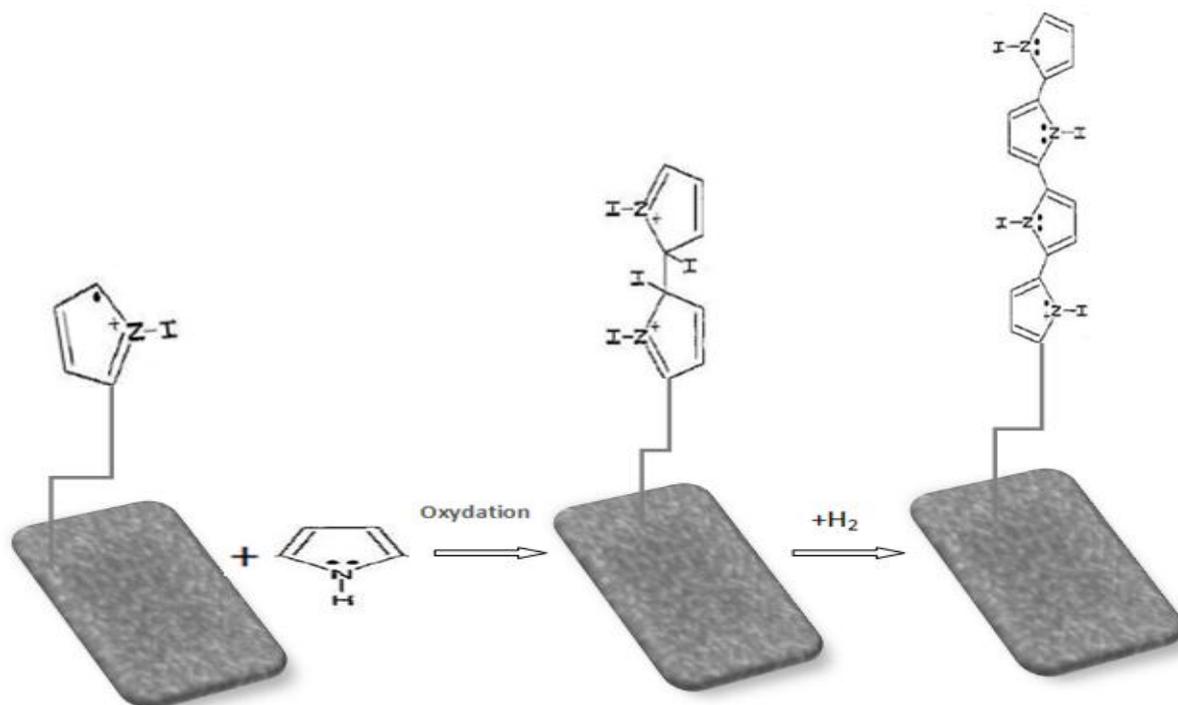


Figure III.5 : Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le FTO.

Cependant, dès le balayage retour du premier cycle, une nouvelle vague de réduction apparaît. Ce qui indique que l'électrodéposition du polypyrrole est une réaction réversible. Nous verrons que cette nouvelle vague est liée à la réponse du polymère formé à la surface du FTO.

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

A partir du second balayage, le pic d'oxydation diminue impliquant la consommation des monomères présents en solution au détriment de la croissance des chaînes polymériques à la surface du FTO. En parallèle, le pic relatif à la réduction localisé aux environs de -0,45V Vs Ag/AgCl s'amplifie, le système réversible est lié à la réponse du polymère formé sur la surface de l'électrode. L'intensité du pic et, par conséquent, l'épaisseur du dépôt croissent avec le nombre de cycles de balayage effectués (Fig III.6).

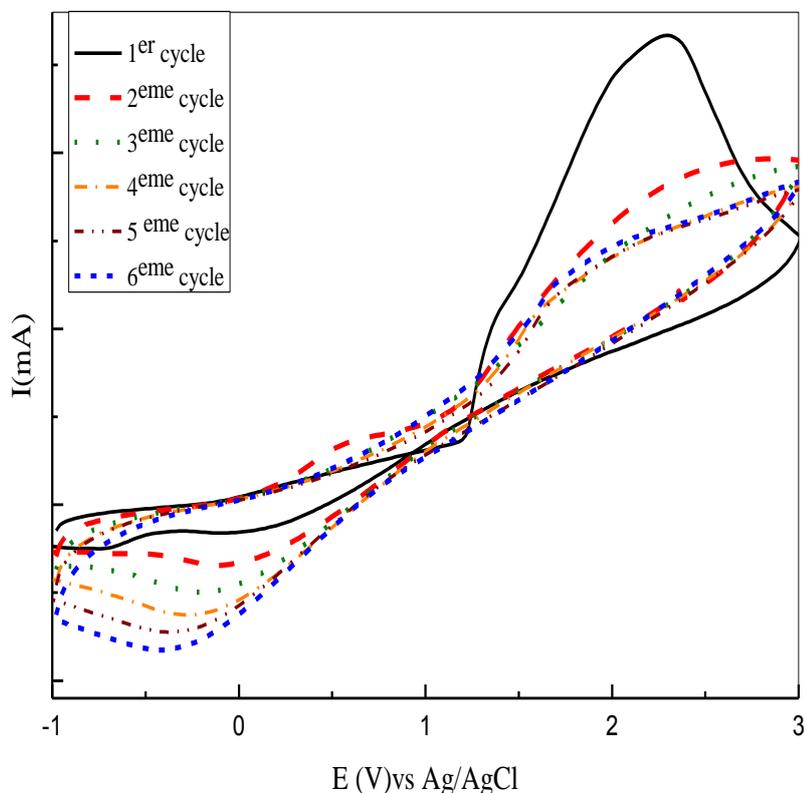


Figure III.6: Les six premiers voltamogrammes cycliques du pyrrole 0,01M sur du FTO à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} .

III.3.3 Caractérisation électrochimique du polypyrrole sur le FTO

La stabilité est plus souvent exprimée par l'utilisation des caractéristiques électriques d'un système redox, en fonction du nombre de cycles de potentiel. Ainsi, une diminution d'une de ces grandeurs est une façon d'estimer une diminution de la stabilité du film.

Le comportement électrochimique du film polypyrrole électrodéposé sur le FTO par CV, après rinçage par le solvant, a été étudié dans une solution d'acétonitrile et 0,1M en TBATFB en absence de monomère à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La stabilité du dépôt du polypyrrole a été testée en soumettant, cette électrode à des balayages cycliques en continu dans le domaine de potentiel exploré (-1 et 3 V/Vs AgCl).

La figure III.7 illustre la caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB (0,1 M) sur le FTO à une vitesse de balayage de 50 mV/s, 3 balayages.

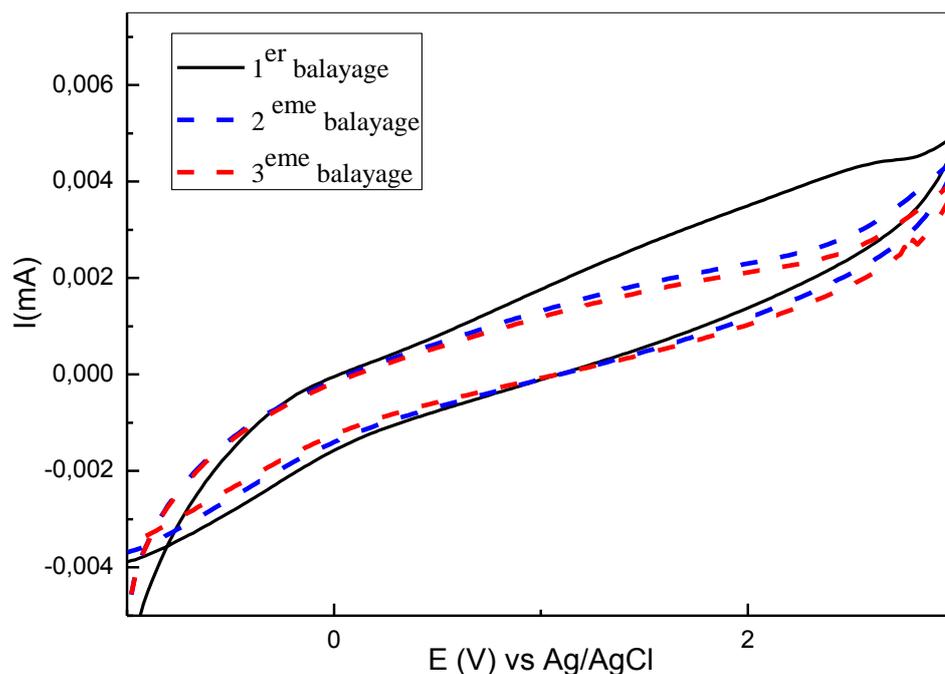


Figure III.7 : Caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB (0,1 M) sur le FTO à une vitesse de balayage de 50 mV/s, 3 balayages.

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

III.4 Dépôt du polypyrrole sur le FTO par Chronoampérométrie

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

A cet effet, nous avons procédé à l'électrodéposition de 0,01 M en pyrrole et de 0,1 M en tetrabutyl ammonium tetrafluoro borate dans l'acétonitrile, sur la surface du FTO, par chronoampérométrie en fixant le potentiel à 2,5V (Fig III.8) pour un temps de dépôt d'une seconde.

Au cours de ces dépôts, nous observons clairement la modification de la surface du FTO par le polypyrrole en fonction du temps de l'électrodéposition. L'électrode se colore en noir et devient de plus en plus sombre à mesure que le temps de dépôt augmente (Fig III.9). Ce dernier influe considérablement sur l'épaisseur du film polymérique déposé sur notre substrat, nous procurant ainsi des contres électrodes de différentes épaisseurs.

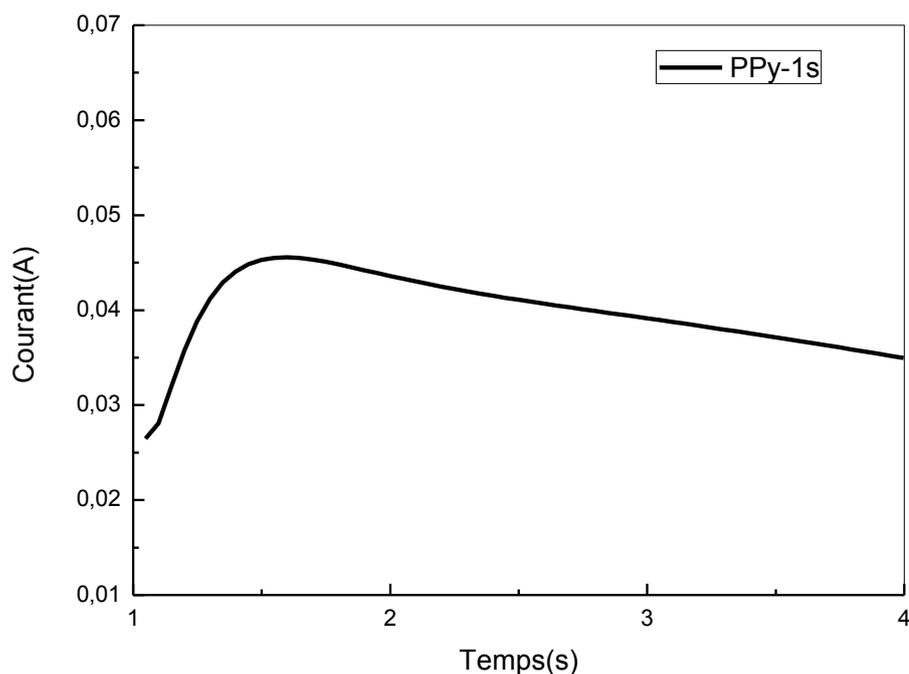


Figure III.8 : Chronoampérométrie du Polypyrrole dans 0,01 M d'acétonitrile pour un temps de dépôt d'une seconde et un potentiel de 2,5 V.

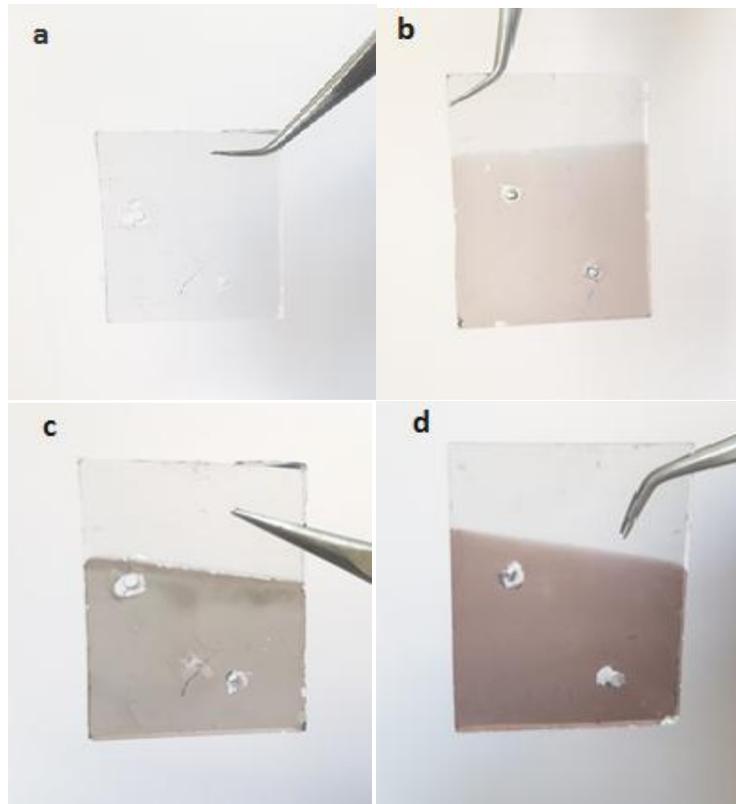


Figure III.9: Electrode de travail : a-avant le depot du PPy.b- après un depot de 1 s. c-après un depot de 3 s. d-après un depot de 5 s.

III.5 Caractérisations de la structure FTO/ PPy

III.5.1 Caractérisation morphologique de la structure FTO/ PPy par MEB

Pour une étude plus approfondie, une caractérisation par MEB a été effectuée sur une contre-électrode FTO/PPy pour observer la morphologie des différentes structures. Le film de PPy a été synthétisé par chronoampérométrie en fixant le potentiel et en faisant varier le temps de dépôt (1, 3, 5s). Les images obtenues sont présentées dans la figure III.10.

Les morphologies sont caractérisées par un film polymérique uniforme sous forme de chou-fleur. Cette morphologie est sous forme d'un réseau dense où les interactions entre les chaînes sont fortes. La taille moyenne de ces choux-fleurs est de l'ordre de 0,28 jusqu'à 0,4 μm pour les différents temps de dépôt. Sougueh et al (67) ont étudié l'influence du silane pré-greffé

à base de pyrrole sur l'électrodéposition et les propriétés chimiques des films de polypyrrole déposé sur du FTO et ont obtenu une morphologie pareille pour une concentration de 0,1M.

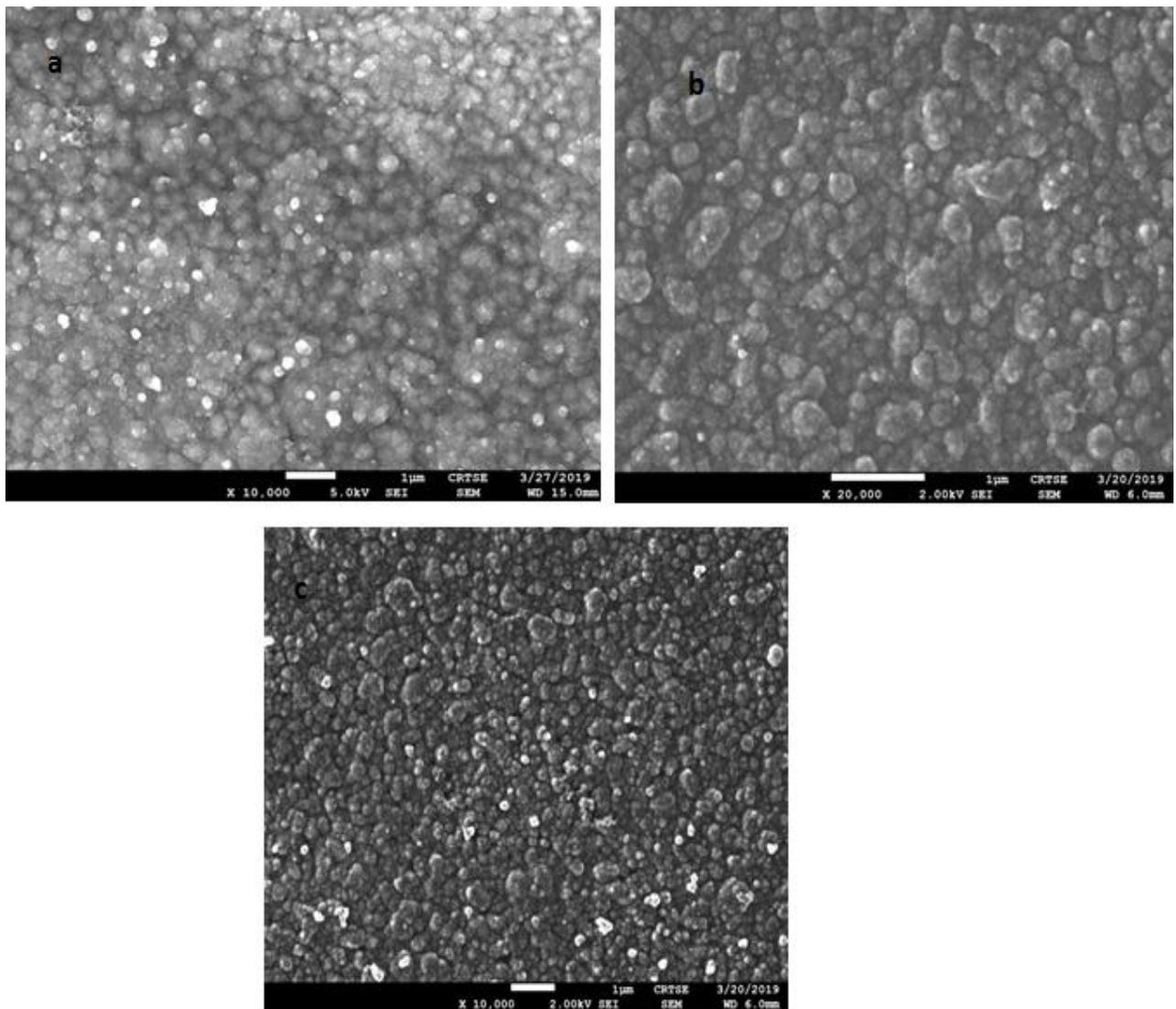


Figure III.10 : Images MEB de dépôt du polypyrrole sur l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO/PPy)
a- Temps de dépôt 1 s (1μm.20000).b- Temps de dépôt 3 s (1μm.20000).
c-Temps de dépôt 5 s (1μm.20000).

III.5.2 Etude de la mouillabilité de la surface du FTO/PPy par mesure des angles de contact

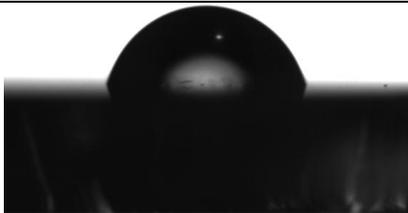
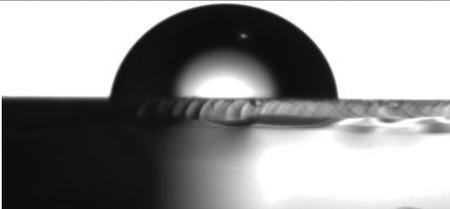
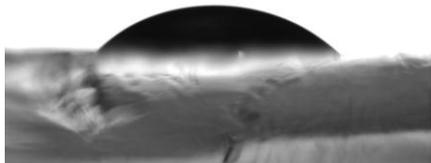
Afin de vérifier le dépôt du polypyrrole, un test de mouillabilité a été effectué. Lorsque la surface du FTO est modifiée, le caractère hydrophile/ hydrophobe change. En mesurant l'angle de contact entre l'interface greffée et l'eau on peut évaluer cette propriété.

Les mesures ont été effectuées pour chaque échantillon à différentes positions de la surface et les résultats obtenus sont reportés en fonction du temps de dépôt et représentent les valeurs moyennes des angles de contact calculés (Voir tableau III.1).

En déposant le PPy sur le FTO, on observe une nette diminution de l'angle de contact ($\theta < 90^\circ$) pour tous les temps de dépôt. Ceci prouve que la modification de surface du FTO a bien eu lieu après le dépôt et que les propriétés du PPy ont rendu la surface hydrophile, ce caractère favorisera les interactions avec le milieu extérieur.

De plus, nous avons remarqué qu'en augmentant le temps de dépôt, l'angle de contact diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation du temps de dépôt augmente le dépôt des molécules du PPy sur le FTO (épaississement de la couche du PPy et probablement, le développement d'interactions intramoléculaires). Néanmoins, quand les temps de dépôt sont rapprochés on peut ne pas remarquer une grande différence entre les angles de contact. Ceci est peut-être dû au fait que l'épaisseur de la couche déposée ne varie pas toujours significativement, la polymérisation continue d'avoir lieu dans l'électrolyte mais la couche peut ne pas être déposée sur la surface.

Tableau III.1: Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (FTO/PPy) en fonction du temps de dépôt.

Interface	Angle de contact (°)	Type de surface	Photo de la goutte d'eau déposée sur l'interface
FTO	102,0	Hydrophobe	
FTO/PPy (1 s)	74,0	Hydrophile	
FTO/PPy (3 s)	71,2	Hydrophile	
FTO/PPy (5 s)	83,2	Hydrophile	
FTO/PPY (10 s)	47,0	Hydrophile	
FTO/PPY (20 s)	15,8	Hydrophile	

III.5.3 Caractérisation par spectroscopie FTIR

a/Région (400- 1700) cm^{-1}

D'après le spectre infrarouge de la structure FTO/ PPy greffé électrochimiquement à partir de la chronoampérométrie de 0,01 M de pyrrole dans l'acétonitrile pour un temps de dépôt de 1s (Fig III.11), différentes liaisons chimiques caractéristiques du polypyrrole sont visibles. Les principaux pics sont regroupés dans la région (400-1700) cm^{-1} permettant de conclure sur un éventuel changement de la structure chimique de la surface par le polypyrrole.

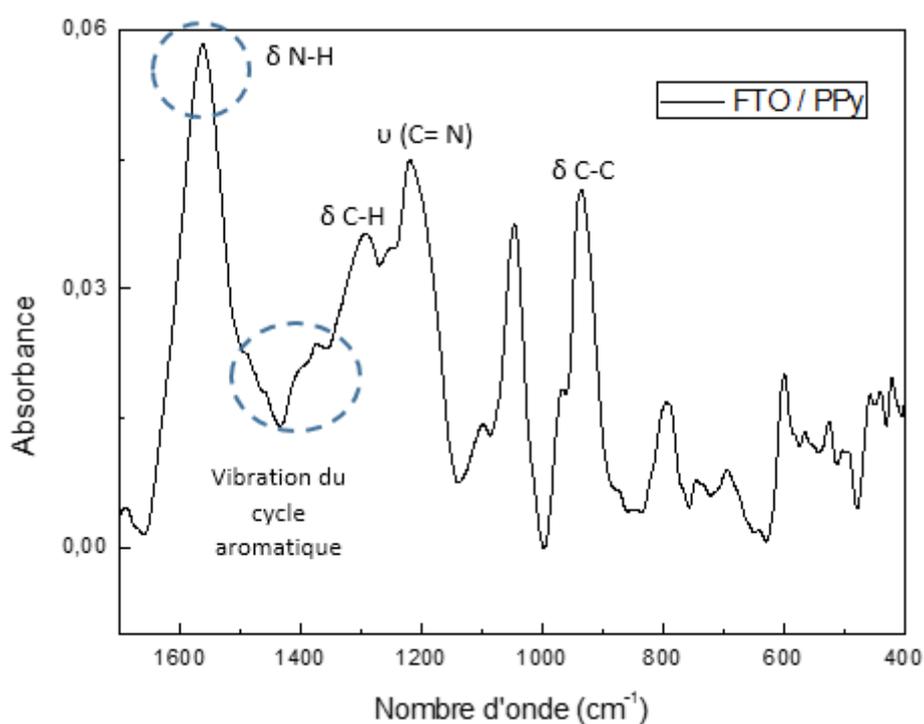


Figure III.11 : Spectre FTIR de la structure FTO / PPy dans la région (400-1700) cm^{-1}

Un bilan des bandes visibles en infrarouge, des liaisons carbonyles, est donné dans le tableau III.2 :

Tableau III.2: Liaisons chimiques visibles en infrarouge dans la gamme de longueur d'onde 990-1480 cm^{-1}

Longueur d'onde (cm^{-1})	Vibrations	Environnement
1545	Vibration d'élongation C=C	Cycle aromatique du PPy
1480	Vibration de déformation de la liaison CH_2	Cycle aromatique du PPy
1395	Vibration de déformation C-H (cisaillement asymétrique δ_{as})	CH_2 du PPy
1365	Vibration de d'élongation C-C	Cycle aromatique du PPy
1270	Vibration de déformation C-C (mode cisaillement)	Cycle aromatique du PPy
1180	C=N (élongation ν)	Cycle aromatique du PPy
990	C-C (cisaillement δ)	C- CH_2 du PPy

De plus, d'autres bandes très importantes à la modification de la surface sont distinguées :

- Une petite bande autour de 1623 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H (68).
- Les bandes des vibrations du cycle aromatique du polypyrrole apparaissent autour de 1630, 1615, 1542, 1496 cm^{-1} (69).

b/Région (2800-3100) cm^{-1}

La figure III.12 illustre le spectre FTIR après greffage du polypyrrole sur le FTO dans la région (2800-3100) cm^{-1} .

Nous observons l'apparition des bandes relatives aux groupements alkyles du polypyrrole déposé sur la surface du FTO.

Les bandes distinguées dans cette région sont relatives aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des groupements CH_2 localisés à 2960 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} et à 2877 cm^{-1} . Ceci confirme la fonctionnalisation de la surface de notre contre électrode par le polymère PPy.

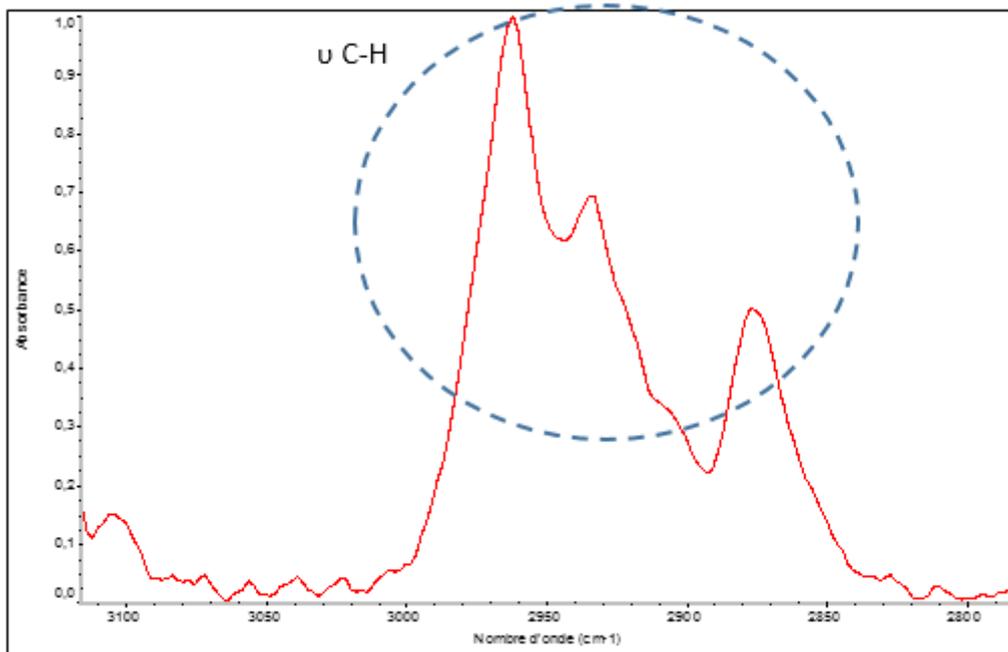


Figure III.12 : Spectre FTIR après greffage du polypyrrole sur le FTO dans la région (2800-3100) cm^{-1} .

III.6 Electrodéposition du PPy dopé au FeCl_3 sur le FTO par chronoampérométrie

Le dépôt de films de polymères dopés à la surface des électrodes peut être obtenu soit par des balayages répétitifs de potentiels, soit par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé.

Pour cela, la technique électrochimique utilisée dans cette partie de travail pour la synthèse du polypyrrole dopé au FeCl_3 est la chronoampérométrie. Cette technique est d'un grand intérêt pour la synthèse de films polymériques dopés avec une épaisseur contrôlée et une bonne stabilité.

Les films de polypyrrole ont été déposés par voie électrochimique à partir d'une solution d'acétonitrile contenant du pyrrole de concentration 0,01 M, de 0,01 M FeCl_3 et de 0,1 M en tetrabutyl ammonium tetrafluoro borate sur la surface du FTO.

Au cours de ce travail, plusieurs films ont été synthétisés en appliquant le même potentiel de 2,5V Vs (Ag/AgCl) pour plusieurs temps de dépôt (1s, 3s et 5s).

Au cours de ces dépôts, nous observons clairement la modification de la surface du FTO en fonction du temps de l'électrodéposition. L'électrode se colore en noir et sombre de plus en plus que le temps de dépôt augmente (FigIII.13). Ce dernier influe considérablement sur l'épaisseur du film polymérique déposé sur notre substrat, nous procurant ainsi des contres électrodes de différentes épaisseurs.

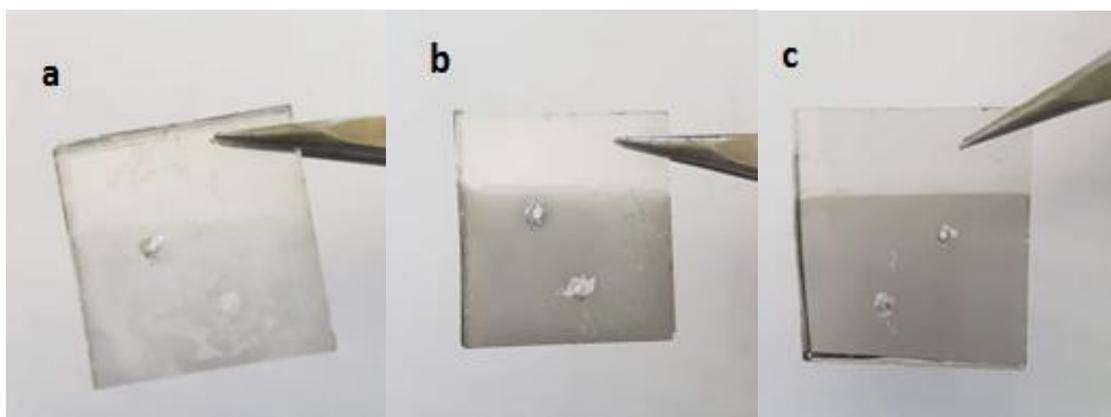


Figure III.13: Electrode de travail : a- après un depot de 1 s. b- après un depot de 3 s. c- après un depot de 5 s.

La figure III.14 montre les chronoampéromètres obtenus lors de l'application d'un temps de dépôt de 3 s.

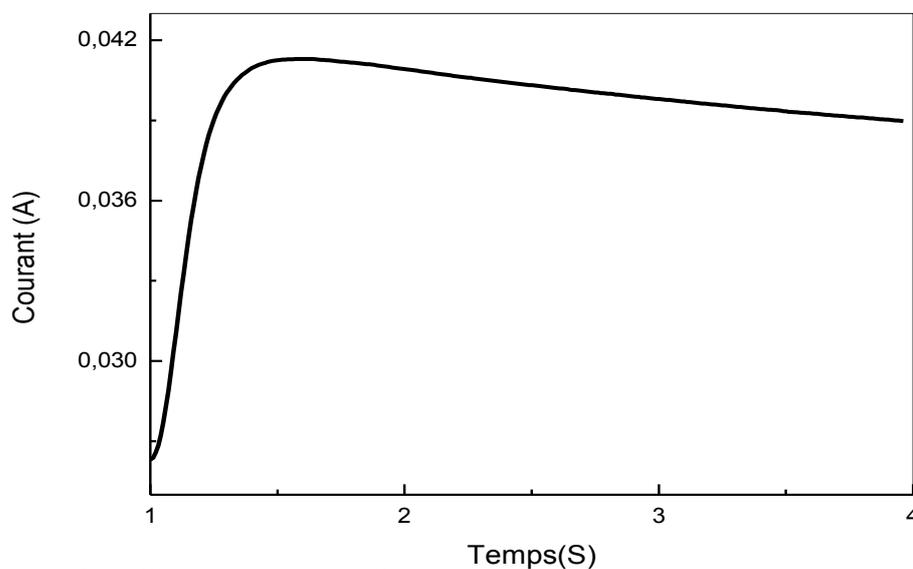


Figure III.14 : Chronoampérométrie du polypyrrole dopé au chlorure de fer (III) pour un temps de dépôt de 3 s et un potentiel de 2,5 V.

III.7 Caractérisation de la structure FTO/ PPy/FeCl₃

III.7.1 Caractérisation morphologique de la structure FTO/ PPy /FeCl₃ par MEB

Les images MEB ont été collectées sur un microscope électronique équipé d'un analyseur élémentaire EDX (spectroscopie d'analyse élémentaire).

Les figures III.15 et III.16 illustrent les photos MEB du film de PPy dopé au FeCl₃ greffé par chronoampérométrie sur du FTO pour un temps de dépôt de 3 et 5 s, respectivement.

Les surfaces FTO/PPy dopé au FeCl₃ sont caractérisées par un dépôt uniforme sous forme de chou-fleur, en l'occurrence nous observons une croissance de chaînes polymériques enchevêtrées qui se lient les unes aux autres pour former une structure de réseau poreux interconnecté. Ceci permet une réaction facile entre le polymère et l'électrolyte pour les réactions redox et permet ainsi d'atteindre une capacité spécifique élevée. Cette morphologie peut être expliquée par l'effet du dopant FeCl₃. *Thi Hien et al* (70) ont étudié l'effet de la concentration du FeCl₃ sur la morphologie et l'homogénéité du polypyrrole déposé sur un substrat de Al₂O₃ pour la détection de l'ammoniac. Ils ont obtenu une morphologie pareille pour une concentration de 0,02 M.

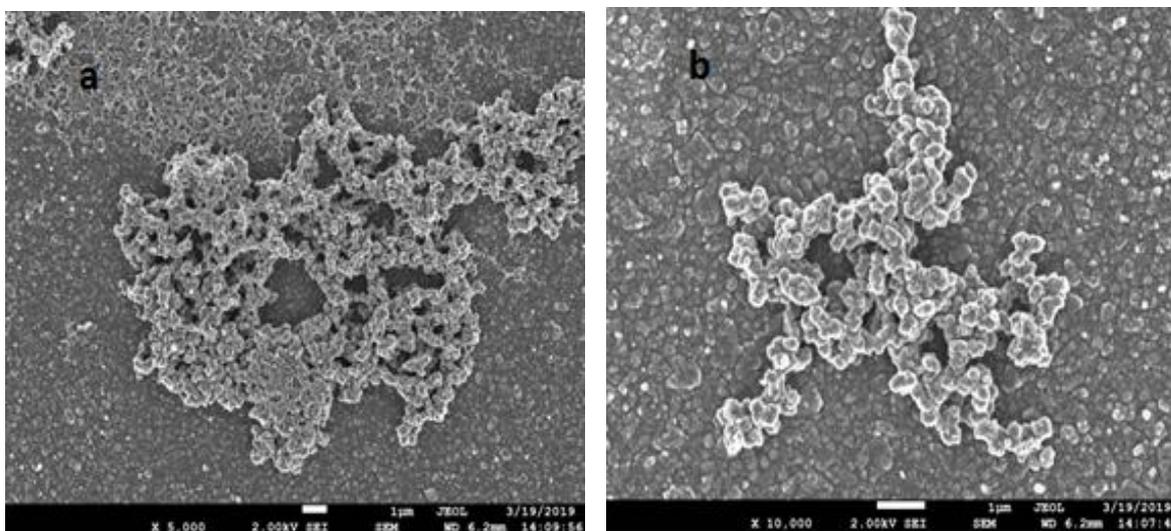
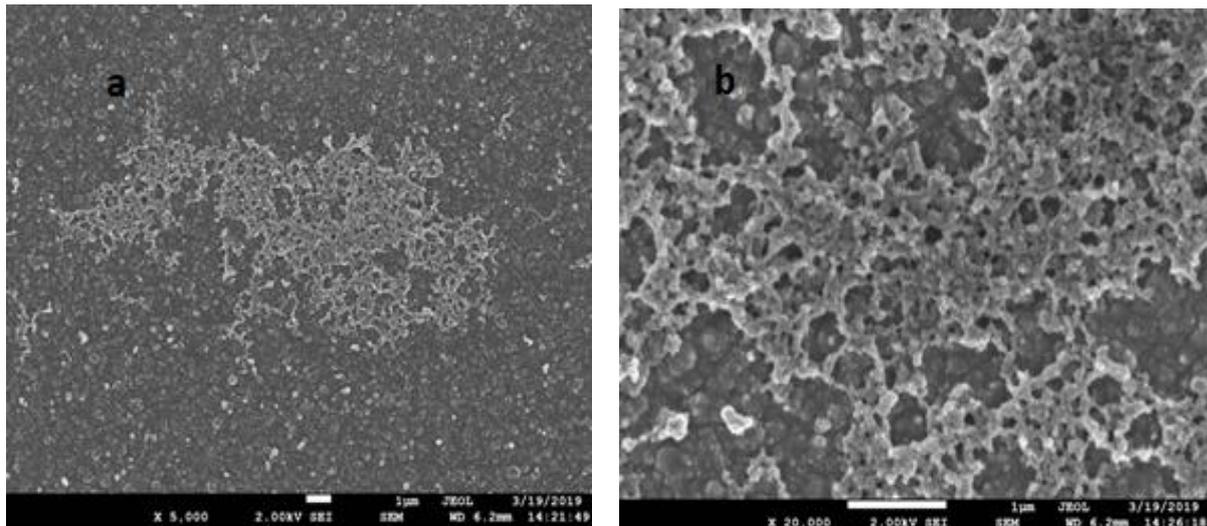


Figure III.15 : Images MEB de dépôt du polypyrrole dopé au FeCl₃ sur le FTO (FTO/PPy/FeCl₃) pour un temps de dépôt de 3 s.
a- (1µm.5000).b- (1µm.10000).



*Figure III.16. : Images MEB de dépôt du polypyrrole dopé au $FeCl_3$ sur le FTO ($FTO/PPy/FeCl_3$) pour un temps de dépôt de 5 s
a- ($1\mu m.5000$).b- ($1\mu m.10000$).*

III.7.2 Caractérisation de la structure FTO/ PPy / $FeCl_3$ par spectroscopie d'analyse élémentaire EDX

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

Durant cette analyse du dépôt de PPy dopé au $FeCl_3$ à la surface du FTO réalisée au cours de l'observation de l'échantillon au MEB, nous observons que la couche analysée est composée de plusieurs éléments (Fig III.17).

En effet, le spectre EDX révèle la présence en surface du carbone et de l'azote, les principaux éléments caractéristiques du polypyrrole. Aussi, le dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO) déposé sur le verre est bien présent dans le spectre EDX suite à la présence du fluor, de l'étain et de l'oxygène.

De plus, le spectre nous a permis d'identifier les spectres relatifs au fer et au chlore confirmant ainsi la présence du dopant $FeCl_3$ au sein des chaînes polymériques du polypyrrole. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus préalablement.

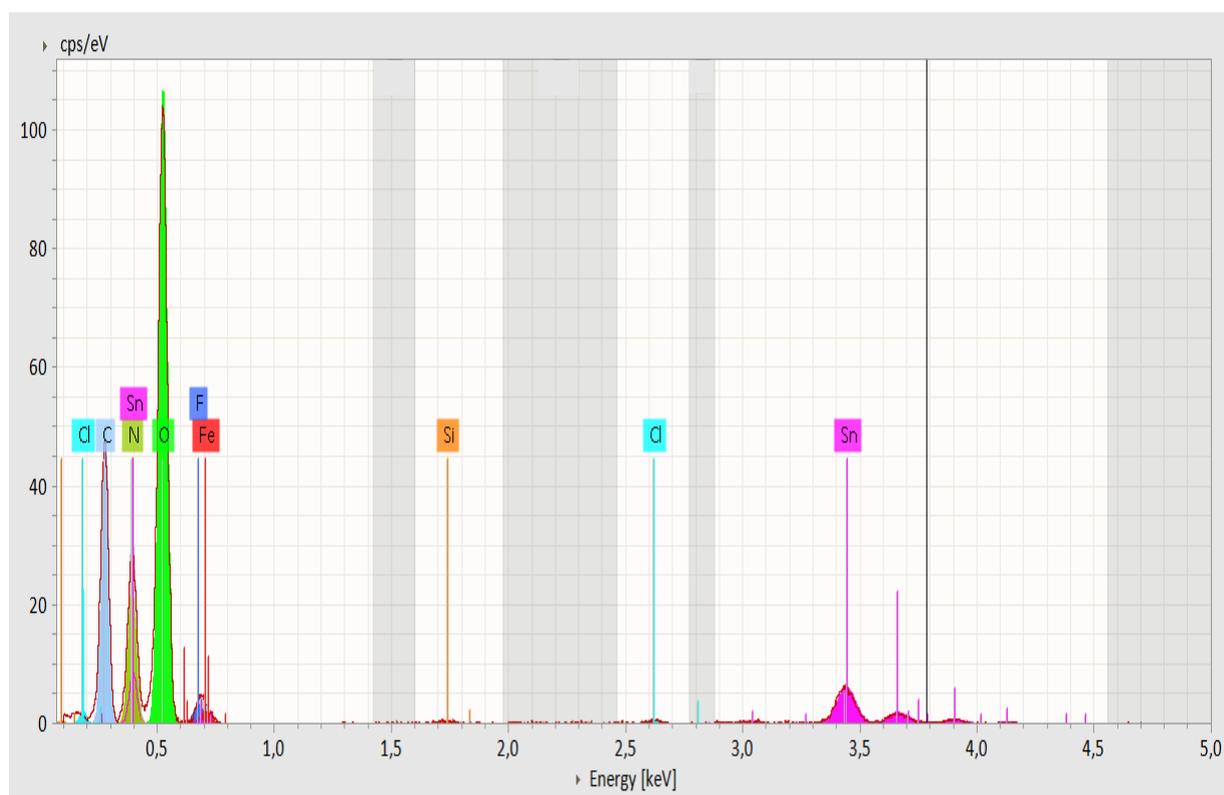
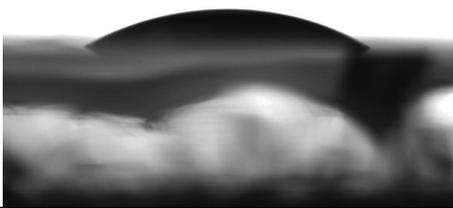


Figure III.17 : Analyse EDX du dépôt du PPy dopé au FeCl_3 dans l'acétonitrile par chronoampérométrie pour un temps de dépôt de 3 s.

III.7.3 Etude de la mouillabilité de la surface du FTO/ PPy / FeCl_3 par mesure d'angle de contact

Pour les échantillons dopés au FeCl_3 , nous avons remarqué une grande diminution de l'angle de contact en comparaison avec les échantillons non dopés, pour des petits temps de dépôts, cela est dû aux propriétés hydrophiles du dopant (Voir Tableau III.3).

Tableau III.3 : Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (FTO/PPy/ FeCl₃) pour différents temps de dépôt.

Interface	Angle de contact (°)	Type de surface	Photo de la goutte d'eau déposée sur l'interface
FTO/PPY/FeCl ₃ (1 s)	31,2	Hydrophile	
FTO/PPY/FeCl ₃ (3 s)	30,7	Hydrophile	
FTO/PPY/FeCl ₃ (5 s)	50,1	Hydrophile	

III.7.4 Caractérisation par spectroscopie FTIR

La figure III.18 présente le spectre FTIR des structures FTO / PPy et FTO/PPy/FeCl₃ dans la région (500-1700) cm⁻¹.

Nous remarquons que les deux spectres du FTO/PPy et FTO/PPY/FeCl₃ présentent les mêmes bandes correspondant aux différentes liaisons chimiques caractéristiques du polypyrrole.

Néanmoins nous observons un élargissement de certaines bandes du spectre FTIR du FTO/PPy/FeCl₃ par rapport aux bandes du spectre FTIR du FTO/PPy dans la région (500-1000) cm⁻¹, en plus d'une apparition de deux nouvelles bandes localisées à 653 et 823 cm⁻¹ et un épaulement vers 1200 cm⁻¹, qui sont relatives à la présence de nouvelles interactions développées entre les liaisons minérales du dopant FeCl₃ et l'air ou le solvant, sachant que les modes de vibration compris entre 1090 et 250 cm⁻¹ sont généralement associés à la fréquence de vibration des liaisons métal- oxygène (71).

Lors de son étude de la décomposition d'un complexe de Fer(III), Jolicoeur (72) a obtenu des bandes dans la région de 790 et 803 cm⁻¹ correspondant à la liaison $\nu(\text{Fe-O})$, et une bande vers 531 cm⁻¹ correspondant à la liaison $\nu(\text{Fe-O})$, ce qui confirme le dopage du PPy par le FeCl₃

lors de la modification de la surface du FTO. Ces résultats concordent parfaitement avec les caractérisations précédentes.

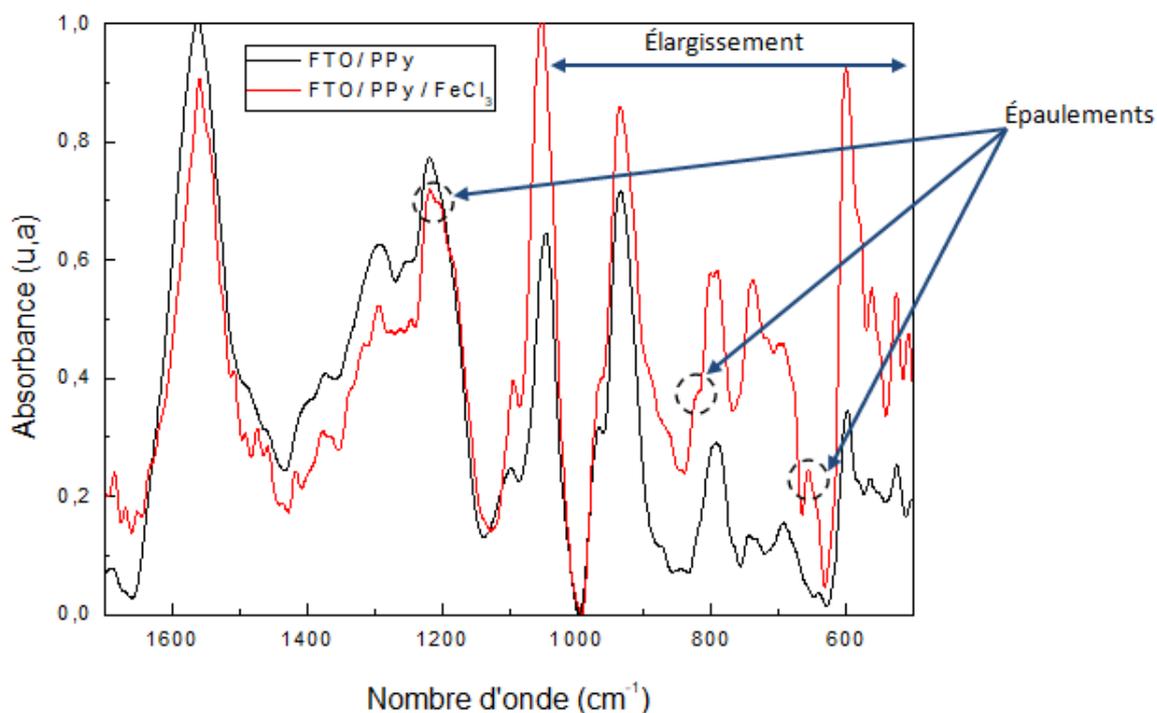


Figure III.18 : Spectres FTIR des structures FTO / PPy et FTO/PPy/FeCl₃ dans la région (500-1700) cm⁻¹.

III.8 Étude de l'activité électrocatalytique des structures FTO /PPy

Afin d'évaluer la réactivité électrocatalytique de nos contre électrodes à base de polypyrrole, une caractérisation par voltamétrie cyclique en présence de notre électrolyte a été menée.

L'électrolyte étudié, dans cette partie, est composé d'un mélange de 10 mM d'iode (I₂), 500 mM de perchlorate de lithium (LiClO₄) et 50 mM d'iode de lithium (LiI).

a/Effet du temps de dépôt du PPy

La figure III.19 illustre les deux courbes obtenues lors du premier et du deuxième balayage pour l'échantillon FTO/PPy à une vitesse de balayage de 50 mV/s, et un temps de dépôt de 1 s.

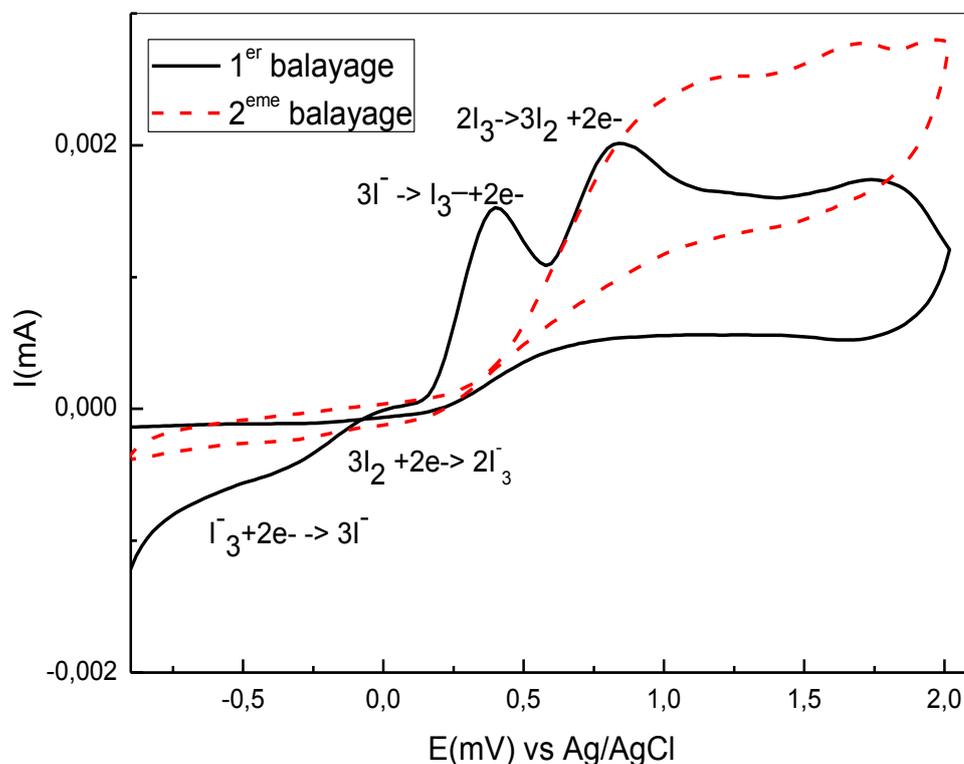


Figure III.19 : Voltammogramme de l'activité électrocatalytique de la surface FTO/ PPy pour un temps de dépôt de 1 seconde, vitesse de 50 mV/s

L'activité électrocatalytique de la couche sensible du PPy pour un temps de dépôt d'une seconde a été étudiée dans l'électrolyte en utilisant la voltammétrie cyclique. Deux balayages ont été effectués avec une vitesse de 50 mV/s.

Lors du 1^{er} balayage, nous remarquons deux pics d'oxydation à 0,4V correspondant à la réaction ($3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$) et à 0,8V correspondant à la réaction ($2I_3^- \leftrightarrow 3I_2 + 2e^-$), mais aucun pic de réduction n'a été observé. Ceci est dû au fait que l'oxydation de l'ion iodure I^- est plus facile que la réduction de l'ion triiodure I_3^- à la surface des électrodes de PPy, probablement à cause des interactions entre l'ion triiodure I_3^- et le PPy dans la chaîne polymérique (73) (74), contrairement au deuxième balayage où les pics d'oxydation et de réduction sont clairement observés.

Les deux pics de réduction apparaissent à -0.4V correspondant à la réaction ($\text{I}_3 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$) et à 0.16V correspondant à la réaction ($3\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}_3^-$), tandis qu'un déplacement des deux pics d'oxydation a été observé vers des valeurs plus élevées. Cela est dû au changement d'état de surface de nos structures après le premier balayage (gonflement de surface et insertion d'iode).

Ce comportement électrochimique a aussi été observé par *Shan Lu et al* (75) lors de l'étude de l'interaction entre l'électrolyte et le PPy sur du verre FTO par cyclovoltamétrie dans une solution contenant du pyrrole, avec différentes concentrations de TsOH.

La figure III.20 illustre l'activité électrocatalytique du polypyrrole dans l'électrolyte en fonction des temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes.

Le même phénomène a été observé pour les trois temps de dépôt. Nous observons la présence des pics d'oxydoréduction pour les 3 temps de dépôt. Par ailleurs, nous constatons un très léger déplacement des pics pour un temps de dépôt de 3 et 5 s, ceci est dû probablement à la modification de surface avec l'épaississement de la couche du polymère, qui peut être expliquée par la croissance des chaînes polymériques enchevêtrées avec l'augmentation du temps de dépôt.

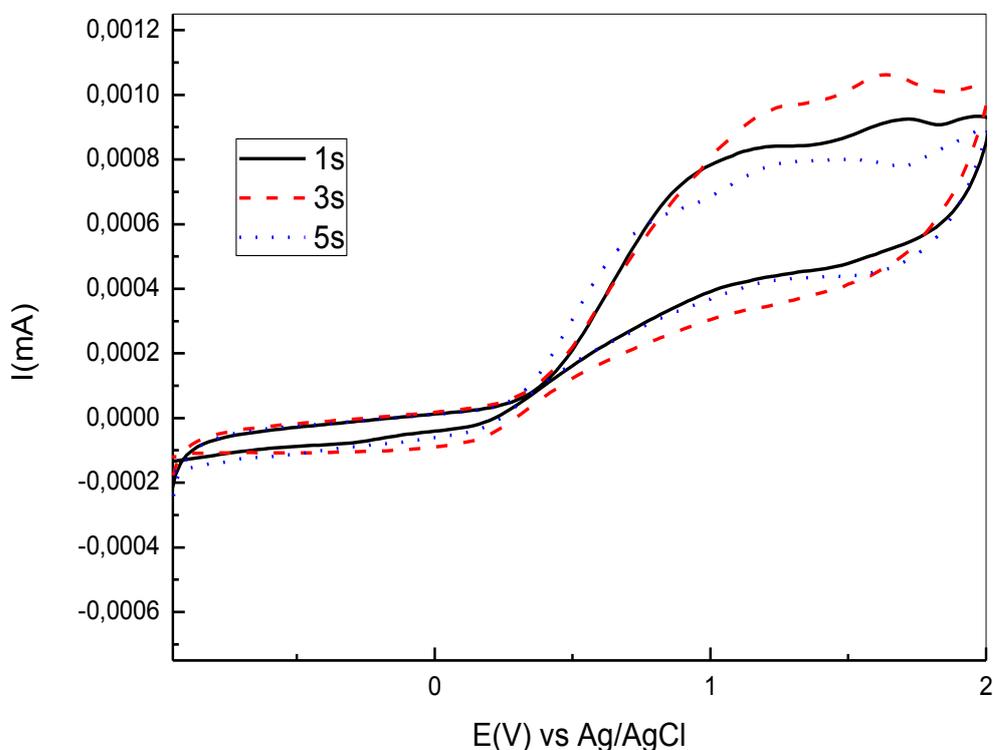


Figure III.20 : Voltammogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dans l'électrolyte en fonction du temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes

b/ Effet de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels imposés au cours de la mesure électrochimique sur l'intensité d'oxydation apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors de la réaction à l'électrode. Le fait de travailler à des vitesses de balayage en tension différentes permet d'amplifier ou d'atténuer certains pics de courants.

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'étude de la réactivité catalytique du polypyrrole sur le FTO, nous avons réalisé une étude par voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir: 10, 30, 50, 100 et 150 mV/s.

La figure III.21 illustre l'activité électrocatalytique de la surface des structures FTO/ PPy dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100,150 mV/s) en utilisant la voltamétrie cyclique pour un temps de dépôt de 10 s.

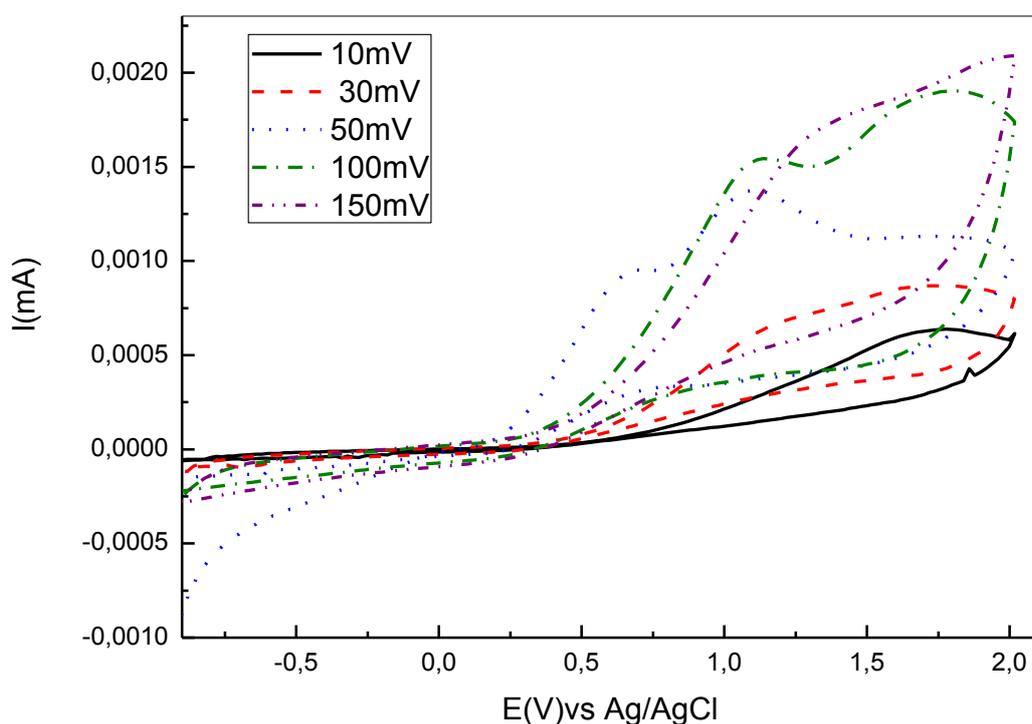


Figure III.21: Voltamogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100, 150 mV/s) pour un temps de dépôt de 10 secondes

Nous constatons qu'à des vitesses de balayage très faibles 10 mV/s les pics d'oxydation de l'électrolyte sont totalement absents. Cela peut être expliqué par le fait que des vitesses très faibles ne permettent pas d'atteindre l'équilibre des réactions d'oxydo-réduction, tandis qu'à partir d'une vitesse de 30 mV/s les pics d'oxydation sont facilement remarquables.

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

Il est à noter que l'intensité du courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

III.9 Étude de l'activité électrocatalytique des structures FTO/ PPy/FeCl₃

a/ Effet du temps de dépôt du PPy

De la même manière, une étude de l'activité électrolytique de nos contre électrodes à base de structures de polypyrrole dopé au FeCl₃ déposé sur du FTO, pour différents temps de dépôt (1, 3 et 5 secondes) dans l'électrolyte, a été menée.

La figure III.22 illustre les deux courbes obtenues lors du premier et deuxième balayage pour l'échantillon FTO/PPy/FeCl₃ avec un temps de dépôt de 1 seconde.

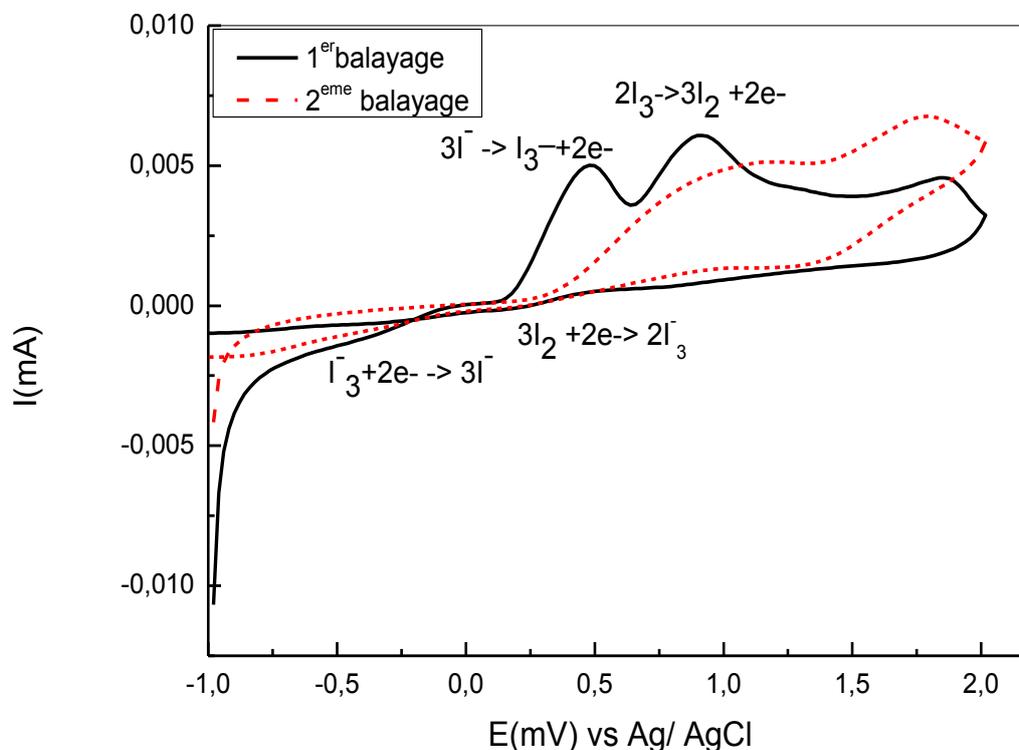


Figure III.22 : Voltammogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dopé au chlorure de fer à une vitesse de 50 mV/s pour un temps de dépôt de 1 seconde.

Lors du 1^{er} balayage, on remarque deux pics d'oxydation à 0,4V correspondant à la réaction ($3\text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$) et à 0,9V correspondant à la réaction ($2\text{I}_3^- \leftrightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{e}^-$), mais aucun pic de réduction n'a été observé, contrairement au deuxième balayage où les pics d'oxydation et de réduction sont clairement observés. Les deux pics de réduction apparaissent à 0,16V correspondant à la réaction ($\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$) et à -0,81V correspondant à la réaction ($3\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}_3^-$), tandis qu'un déplacement des deux pics d'oxydation a été observé vers des valeurs plus élevées. Le même phénomène a été noté lors de l'étude similaire menée avec le PPy/FTO. Un léger déplacement des pics d'oxydoréduction a été noté, ceci revient à la modification de surface due à l'effet du dopant.

La figure III.23 illustre l'activité électrocatalytique du polypyrrole dopé au FeCl_3 dans l'électrolyte en fonction du temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes.

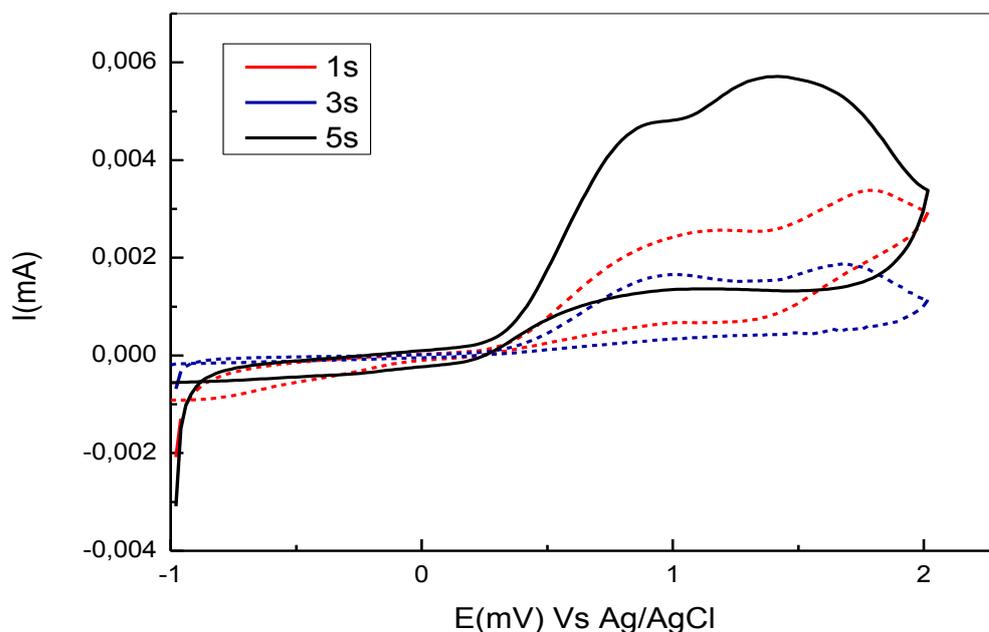


Figure III.23: Voltammogramme de l'activité électrocatalytique du polypyrrole dopé au chlorure de fer en fonction du temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes

Nous observons l'apparition des pics d'oxydoréduction pour les 3 temps de dépôt. Par ailleurs, on constate un très léger déplacement des pics pour un temps de dépôt de 3 et 5 s, ceci est dû à la modification de surface avec l'épaississement de la couche de dépôt qui peut être expliquée par la croissance des chaînes polymériques enchevêtrées avec l'augmentation du temps de dépôt. Le même phénomène a été observé lors de l'étude similaire menée avec le PPy/FTO. Nous pouvons conclure que le dopage du polypyrrole par FeCl_3 ne modifie pas le comportement catalytique de notre contre électrode.

b/ Effet de la vitesse de balayage

L'activité electrocatalytique a été étudiée en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100, 150 mV/s) en utilisant la cyclovoltamétrie pour un temps de dépôt de 10 s, de la même manière que celle effectuée sur la structure FTO/PPy.

La figure III.24 illustre l'activité electrocatalytique du PPy dopé au FeCl₃ dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100, 150 mV/s) en utilisant la voltammétrie cyclique pour un temps de dépôt de 10s.

Nous constatons cette fois aussi qu'à des vitesses de balayage très faibles (10 mV/s) les pics d'oxydation de l'électrolyte sont totalement absents. Cela peut être expliqué par le fait que des vitesses très faibles ne permettent pas d'atteindre l'équilibre des réactions d'oxydo-réduction, tandis qu'à partir d'une vitesse de 30 mV/s, les pics d'oxydation sont facilement remarquables. De plus la vitesse de balayage de 50 mV/s permet de donner des pics d'oxydo-réduction sont plus définis, ce qui explique encore notre choix de la vitesse 50 mV/s.

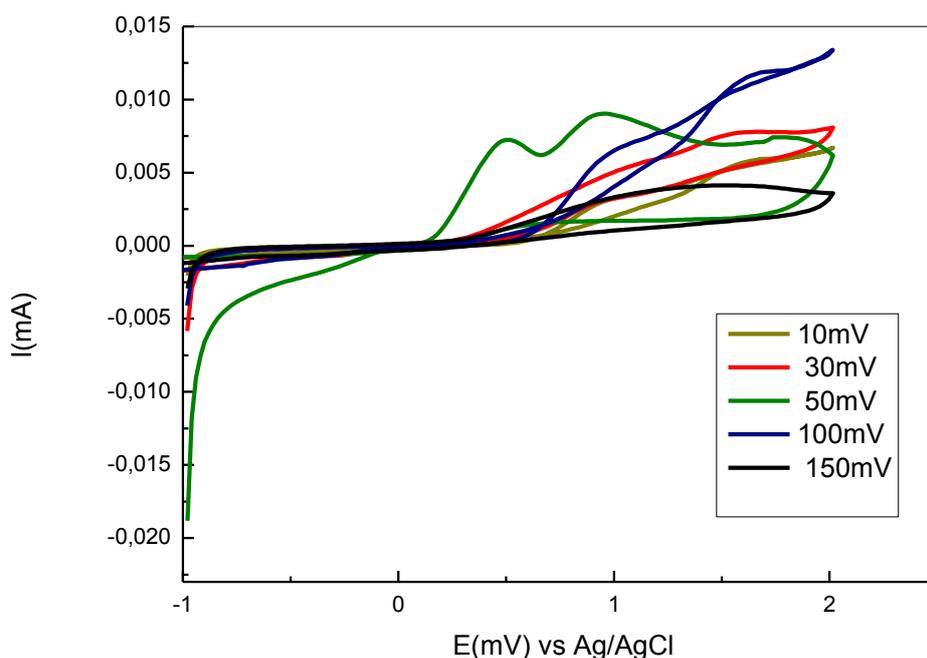


Figure III.24 : Voltammogramme de l'activité electrocatalytique du polypyrrole dopé au chlorure de fer en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100, 150 mV/s) pour un temps de dépôt de 10 secondes.

III.10 Caractérisations des cellules solaires à colorants

Une fois montée, la cellule peut être caractérisée par différentes techniques qui vont nous permettre, non seulement, d'accéder au rendement global de photoconversion, mais aussi d'étudier différents mécanismes intervenant lors de son fonctionnement.

III.10.1 Caractérisation électrique Courant-Tension de la structure

FTO/PPy

Il s'agit de la caractéristique fondamentale des cellules solaires (quel que soit le type de cellule). Elle permet d'accéder au rendement de photoconversion du dispositif (noté η).

Les courbes courant-tension sont présentées sur les figures III.25, III.26 et III.27 respectivement pour les cellules solaires à base de polypyrrole déposé sur du FTO par chronoampérométrie pour les temps de dépôt de 1,3 et 5 secondes, sous obscurité et éclairage. Elles ont été obtenues en effectuant un balayage en tension sur la cellule sous un éclairage d'une lampe de puissance 100 W (0,1 Sun),

Nous pouvons déduire à partir des caractéristiques I-V la variation du courant sous l'effet de l'éclairage. Comme on le remarque sur les figures ci-dessous, la caractéristique courant-tension sous obscurité est celle d'une diode (courant nul), tandis que sous éclairage cette caractéristique se décale vers les courants positifs et la cellule solaire peut alors jouer le rôle d'un générateur de puissance.

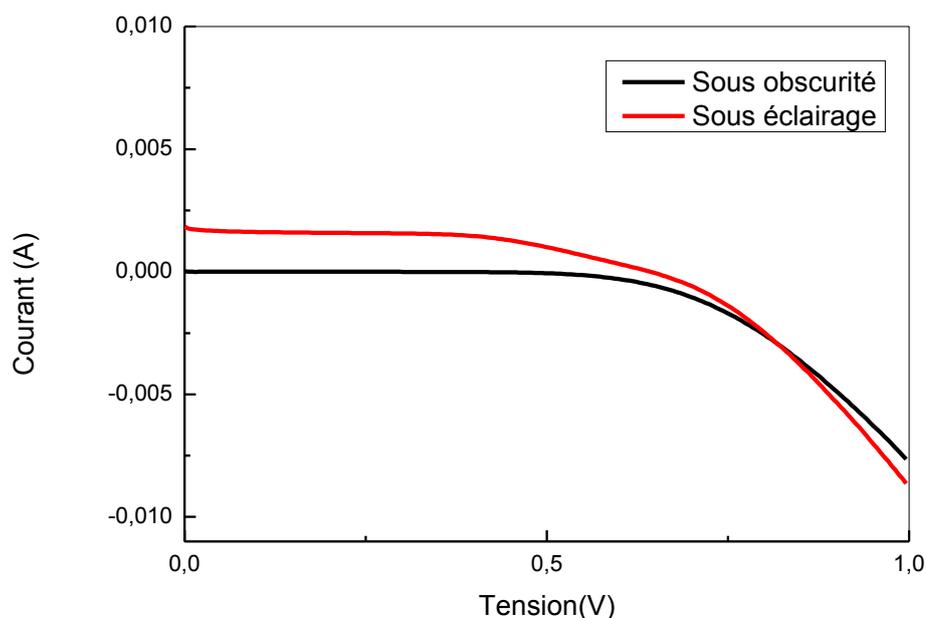


Figure III.25 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire avec un temps de dépôt de polypyrrole sur FTO d'une seconde.

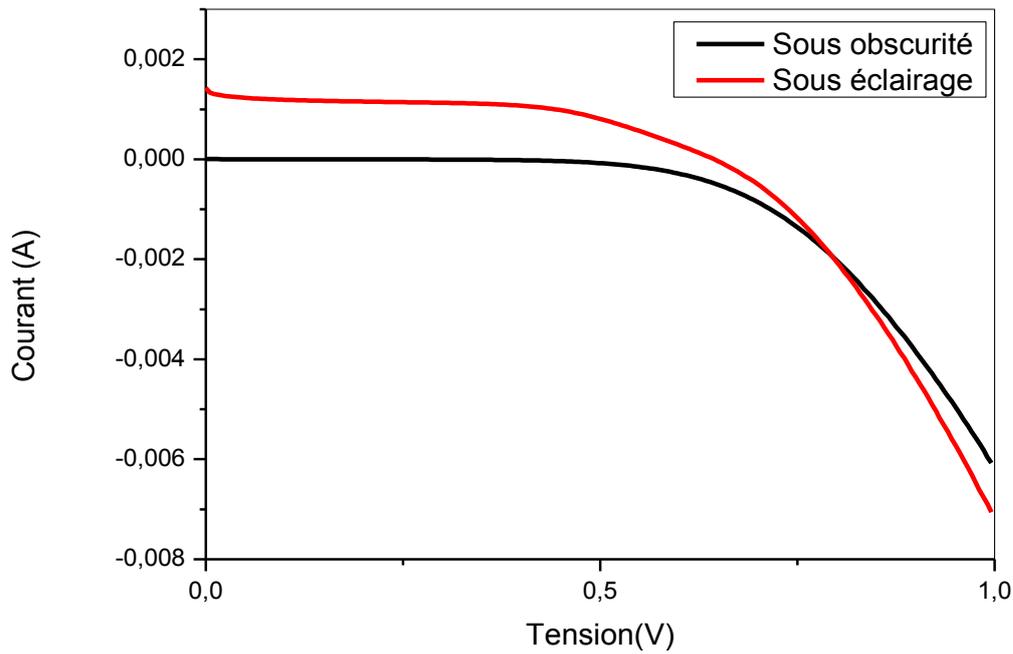


Figure III.26 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire avec un temps de dépôt de polypyrrole sur FTO de 3 secondes.

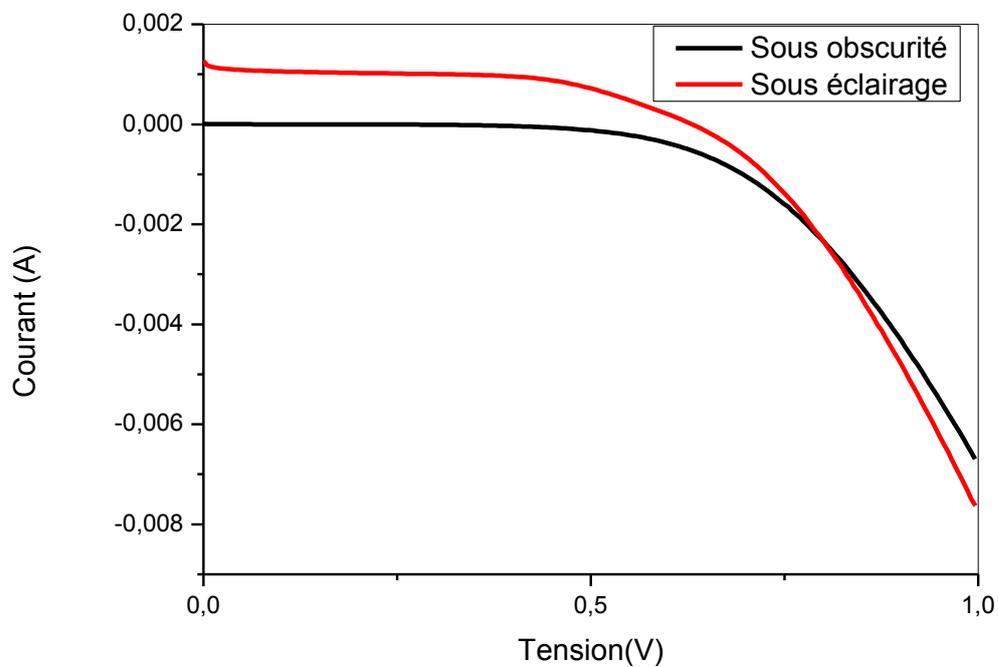


Figure III.27 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire avec un temps de dépôt de polypyrrole sur FTO de 5 secondes.

Afin de calculer le rendement et le facteur de forme des différentes cellules solaires, nous avons tracé la courbe Puissance-Tension et Courant-Tension sur le même graphe et cela pour déterminer les paramètres photovoltaïques des cellules à savoir, le courant de court-circuit, la tension de court-circuit, le courant et la tension du point de fonctionnement.

Les paramètres photovoltaïques obtenus sont rassemblés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de contre électrode de polypyrrole avec un temps de dépôt de 1,3 et 5 secondes

Cellule	V_{co} (mV)	I_{cc} (mA)	V_{MP} (mV)	I_{MP} (mA)	FF (%)	η (%)
Cell 1 PPy (1 s)	640	1,82	412,30	1,42	49,7	2,35
Cell 2 PPy (3 s)	640	1,42	434,00	1,00	47,7	1,74
Cell 3 PPy (5 s)	630	1,24	0,86	455,00	50,2	1,57

Les figures III.28, III.29 et III.30 représentent les caractéristiques courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 1, 3 et 5 secondes, respectivement.

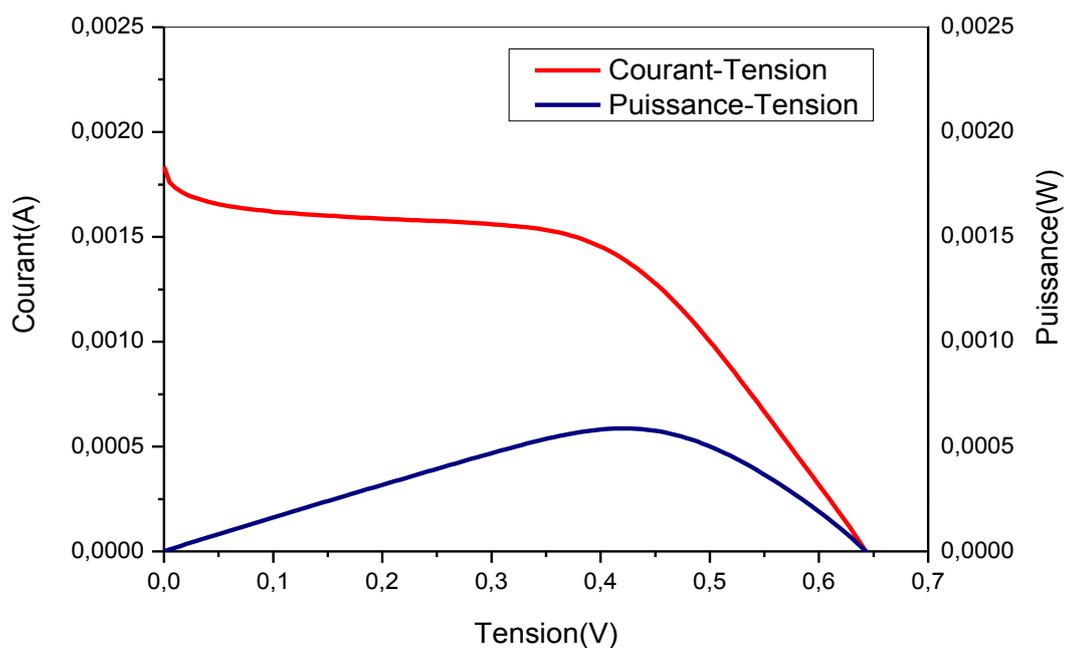


Figure III.28 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 1 s.

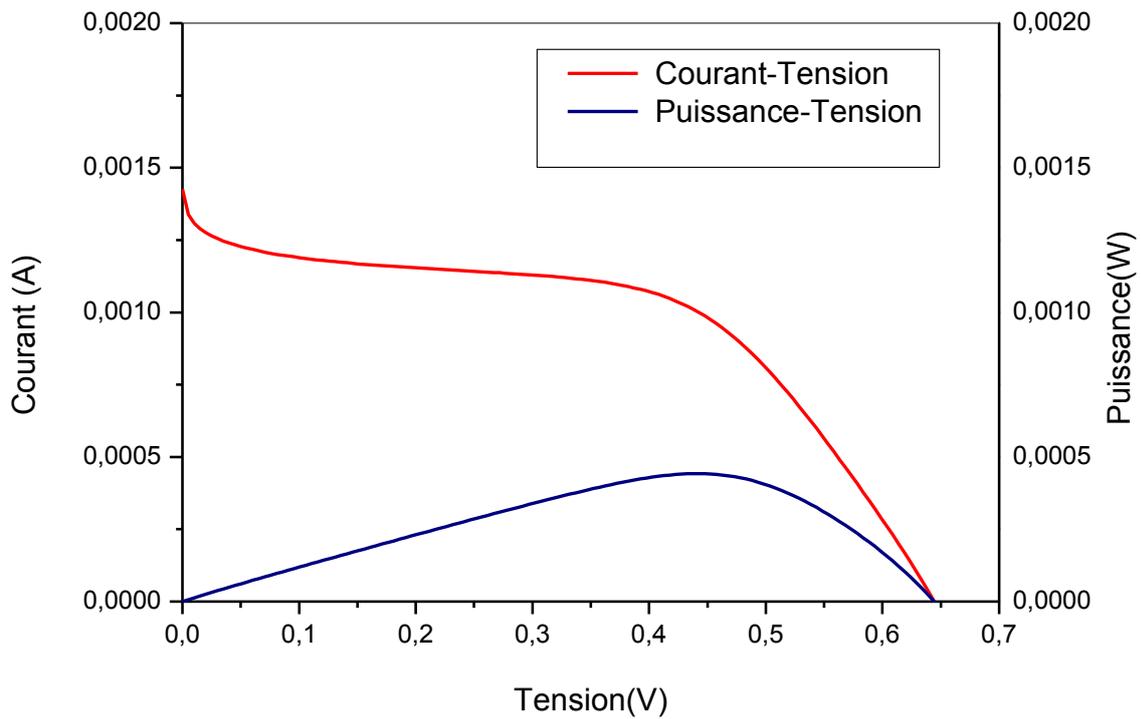


Figure III.29 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 3 s.

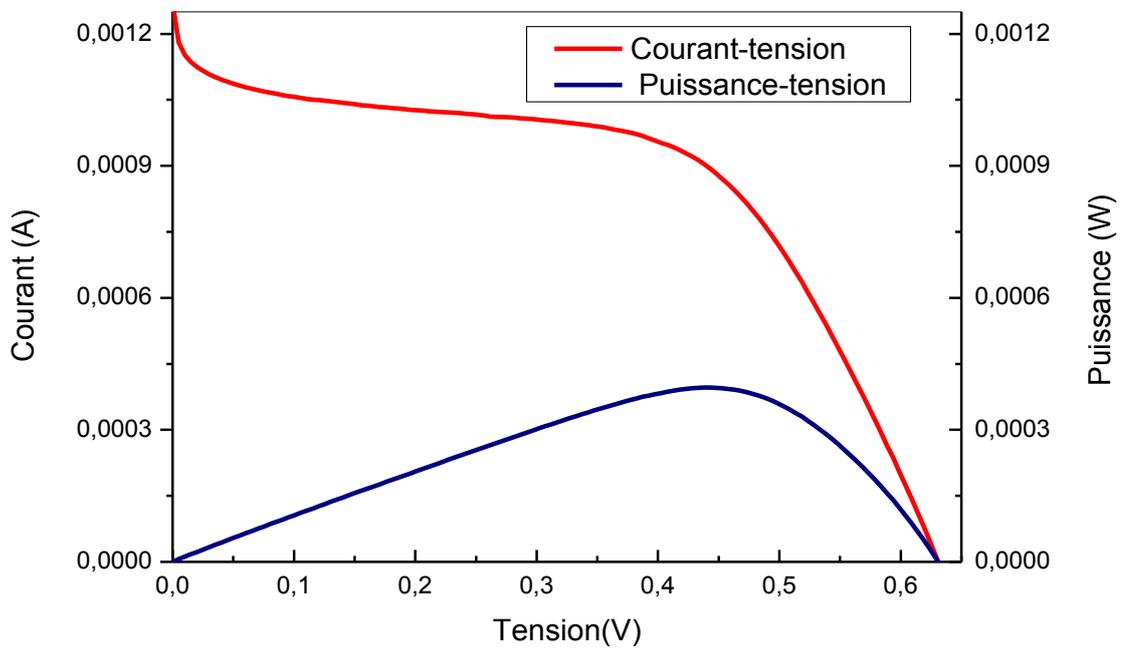


Figure III.30 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 5 s.

Les résultats obtenus montrent que les rendements des cellules solaires à colorant sont élevés pour de faibles temps de dépôt (1 s). Par contre, en augmentant ce temps de dépôt, nous remarquons une diminution sensible du rendement de la cellule. Cela est probablement dû aux réactions secondaires entre les chaînes polymériques qui deviennent compétitives avec les réactions polymère électrolyte, et aussi au fait que l'épaississement de la couche du PPy diminue la transparence de la contre électrode qui est un paramètre important pour l'obtention d'un bon rendement. Le même phénomène a été observé par *Keothongkham et al* (76) lors de l'élaboration d'une contre électrode à base de PPy déposé sur du FTO, en utilisant une solution d'acide sulfurique.

Le rendement le plus élevé qu'on a obtenu est de **2,35%**. Ce rendement aurait pu être meilleur si on avait amélioré notre photoanode et cela en utilisant une autre morphologie de TiO_2 (morphologie plus poreuse). *Hou et al* (63) ont obtenu un rendement de 5,72% lors de l'élaboration d'une cellule solaire à colorant en utilisant une contre électrode à base de PPy à partir d'une solution aqueuse contenant du pyrrole, du LSS (lauryl sulfate de sodium) et du LiClO_4 , et une photo anode à base de TiO_2 .

Afin de comparer le rendement de nos cellules solaires en fonction du temps de dépôt et la nature de notre contre électrode, nous avons tracé la densité de courant-tension d'une contre électrode en platine (Pt) et en polypyrrole (PPy) avec un temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes (Fig III.31).

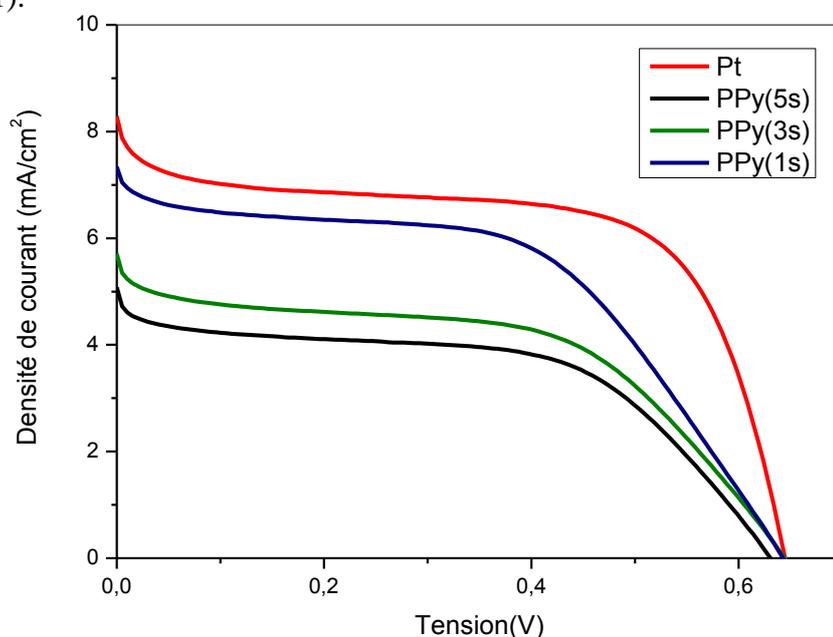


Figure III.31 : Caractéristique densité de courant-tension du platine (Pt) et polypyrrole (PPy) avec un temps de dépôt de 1, 3 et 5 secondes.

Nous pouvons déduire à partir du tableau III.5 que le rendement de la cellule solaire à colorant pour un temps de dépôt de PPy de 1 seconde (Cell1-PPy (1 s)) (2,35%) n'est pas très

loin du rendement d'une cellule à colorant à base d'une contre électrode de platine (3%). Le rendement peut être amélioré en jouant sur certains paramètres tels que la nature du solvant et la concentration du monomère.

Tableau III.5: Comparaison entre la densité de courant de court-circuit et le rendement des différentes cellules photovoltaïques.

Cellule	$I_{cc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	η (%)
Cell 1- PPy (1s)	7,28	2,35
Cell 2 - PPy (3s)	5,68	1,74
Cell 3- PPy (5s)	4,96	1,57
Cell 4 – Pt	8,00	3,00

III.10.2 Caractérisation électrique Courant-Tension de la structure

FTO/PPy/FeCl₃

La même caractérisation a été effectuée pour les cellules solaires à colorant à base de polypyrrole dopé au chlorure de fer (III).

Les courbes courant-tension sont présentées sur les figures III.32, III.33 et III.34 respectivement pour les cellules solaires à base de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) déposé sur du FTO par chronoampérométrie pour les temps de dépôt de 1,3 et 5 secondes, sous obscurité et éclairage. Elles ont été obtenues en effectuant un balayage en tension sur la cellule sous un éclairage d'une lampe de puissance 100 W (0,1 Sun),

Le même comportement électrique des cellules a été observé pour les contre électrodes dopées, la caractéristique courant-tension sous obscurité est celle d'une diode (courant nul), tandis que sous éclairage, cette caractéristique se décale vers les courants positifs et la cellule solaire peut alors jouer le rôle d'un générateur de puissance.

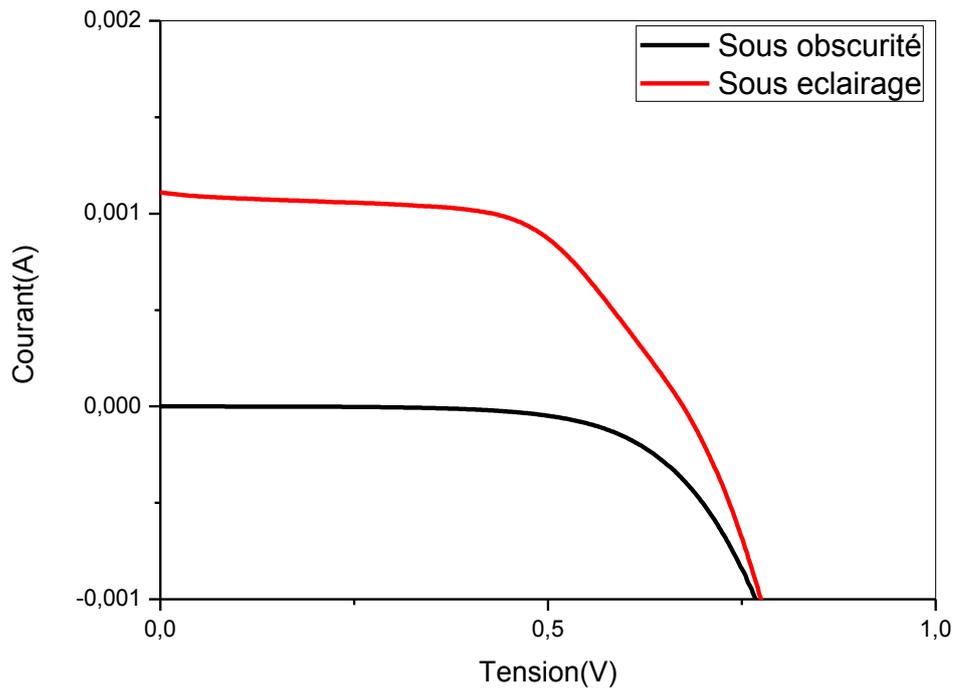


Figure III.32 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire de polypyrrole dopé au Chlorure de Fer(III) avec un temps de dépôt d'une seconde.

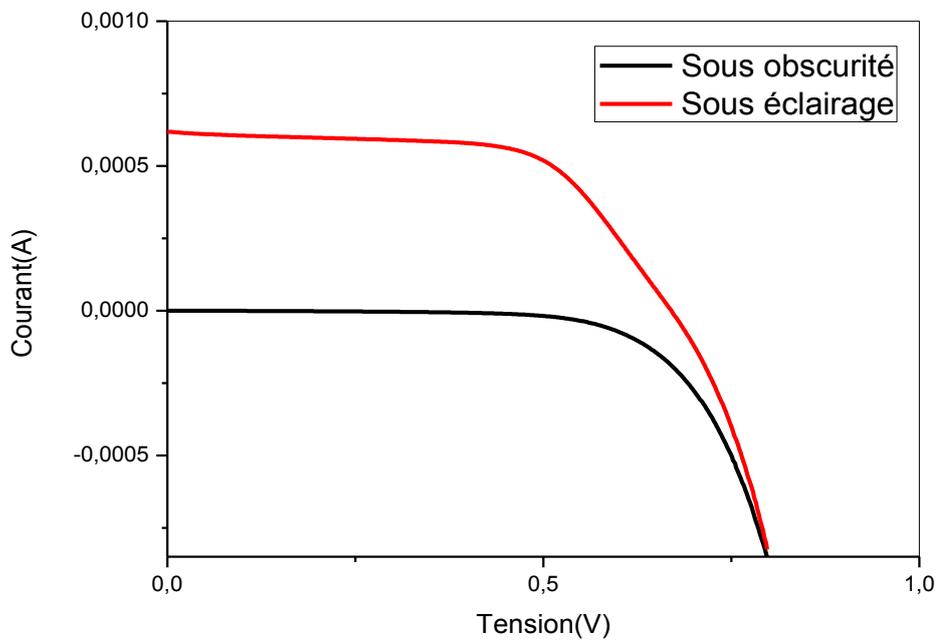


Figure III.33: Caractéristique courant-tension de la cellule solaire de polypyrrole dopé au Chlorure de Fer(III) avec un temps de dépôt de 3 secondes.

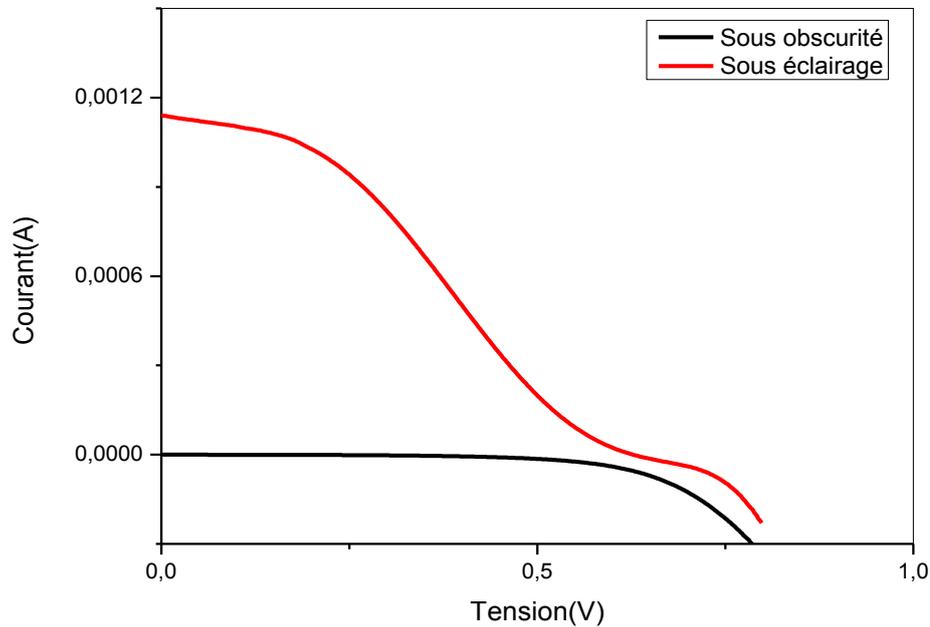


Figure III.34 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) avec un temps de dépôt de 5 secondes.

Afin de calculer le rendement et le facteur de forme des différentes cellules solaires, nous avons tracé la courbe Puissance-Tension et Courant-Tension sur le même graphe et cela pour déterminer les paramètres photovoltaïques des cellules, à savoir, le courant de court-circuit, la tension de court-circuit, le courant et la tension du point de fonctionnement.

Les paramètres photovoltaïques obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de contre électrode de polypyrroledopé au Chlorure de Fer(III) $FeCl_3$ avec un temps de dépôt de 1,3 et 5 secondes.

Cellule	V_{co} (mV)	I_{cc} (mA)	V_{MP} (mV)	I_{MP} (mA)	FF (%)	η (%)
Cell 5 PPy- $FeCl_3$ (1 s)	810	1,10	492	0,887	0,49	1,74
Cell 6 PPy- $FeCl_3$ (3 s)	810	0,61	490	0,529	0,52	1,03
Cell 7 PPy- $FeCl_3$ (5 s)	800	1,10	277	0,870	0,27	0,91

Les figures III.35, III.36 et III.37 représentent les caractéristique courant-tension et puissance-tension pour un dépôt de 1, 3 et 5 secondes respectivement.

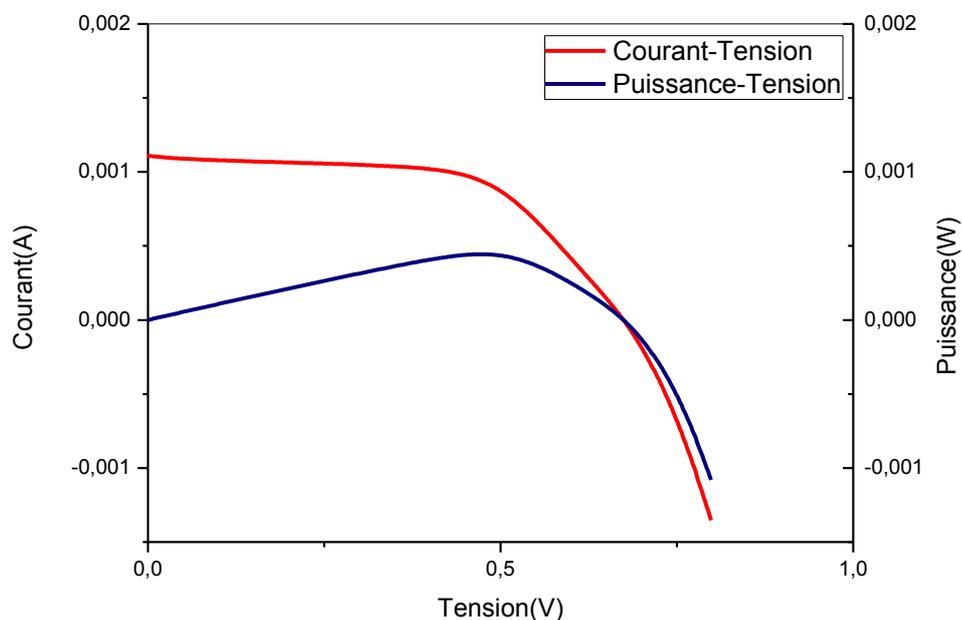


Figure III.35: Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) $FeCl_3$ avec un temps de dépôt de 1 s.

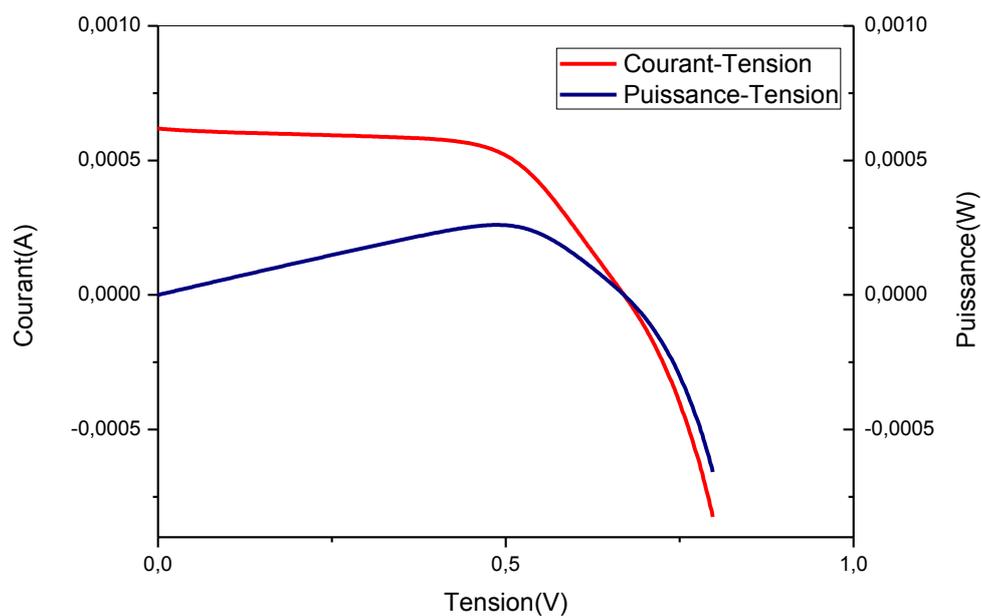


Figure III.36: Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) avec un temps de dépôt de 3 s.

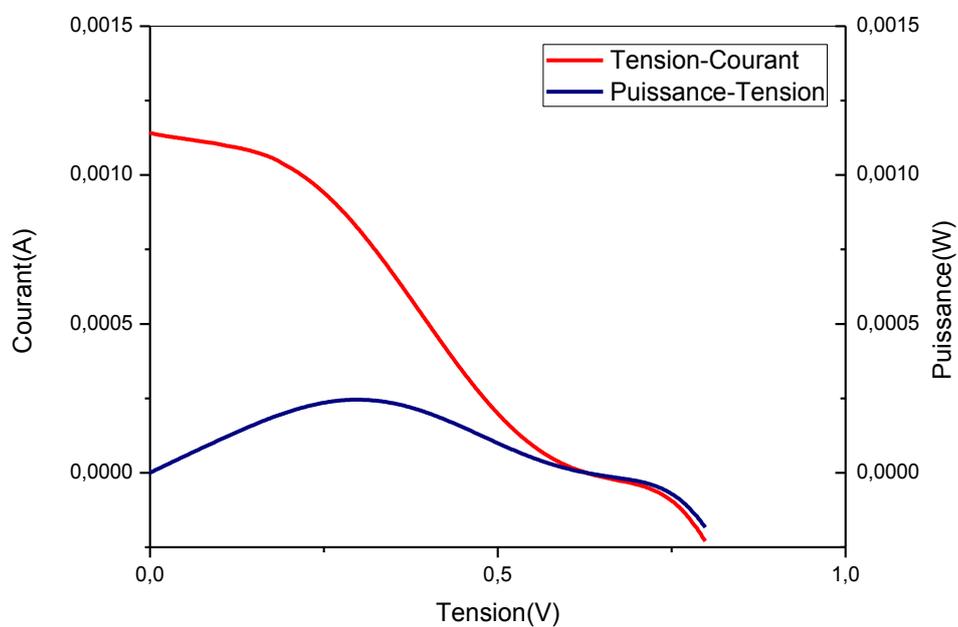


Figure III.37 : Caractéristique courant-tension et puissance-tension pour la cellule solaire de polypyrrole dopé au chlorure de fer(III) avec un temps de dépôt de 5 s.

Les résultats obtenus montrent que les rendements des cellules solaires à colorant sont plus élevés pour de faibles temps de dépôt (1 s). Par contre, en augmentant ce temps de dépôt, nous remarquons une diminution sensible du rendement de la cellule, ce qui a déjà été observé précédemment pour les cellules solaires à base de contre électrode de PPy non dopé, et qui peut être dû aussi aux réactions secondaires entre les chaînes polymériques qui deviennent compétitives avec les réactions polymère électrolyte, et par la diminution de la transparence de la contre électrode.

Cependant, nous remarquons une diminution du rendement des cellules à base de contre électrodes de PPy dopé par rapport aux cellules à base de PPy non dopé.

La non amélioration de nos rendements par le dopage au FeCl_3 revient probablement à la concentration qu'on a utilisée et qui n'a pas été optimisée, tandis que la diminution du rendement peut être expliquée par le fait que le greffage du FeCl_3 sur le FTO était compétitif avec le greffage du PPy.

Des chercheurs ont utilisé d'autres dopants et ont pu améliorer le rendement de leurs cellules. Parmi les travaux effectués, on cite le travail de *Jinghao Huo et al* (77) qui ont comparé les rendements des cellules solaires à colorant composées d'une photoanode de TiO_2 , un électrolyte de I^-/I_3^- , une contre électrode à base de PPy, PPy dopé au FeS et de Pt. Ils ont trouvé que la cellule avec la CE de PPy/FeS présente une bonne performance photovoltaïque (rendement de 7,48%), meilleure que celle des DSSCs avec la CE de Pt (7,10 %) et PPy (6,45%) et ont conclu que la CE à base de PPy/FeS est une bonne candidate pour remplacer le Pt.

CONCLUSION GENERALE

Depuis quelques années, les cellules solaire à colorant à base de matériaux organiques sont développées dans le but de remplacer les cellules à base de silicium et de réduire le coût des technologies utilisées.

Cependant, les cellules solaires à colorant nécessitent des investigations supplémentaires afin d'améliorer le rendement de conversion et la stabilité de la cellule. Le meilleur rendement obtenu avec ces cellules est inférieur à **7 %**, et un rendement minimal de **10 %** est vraisemblablement nécessaire pour un développement industriel.

Pour cela, le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'étude et la réalisation d'une contre électrode à base de FTO modifié par le polypyrrole et le polypyrrole dopé par le chlorure de fer(III) (FeCl_3).

Dans un premier temps nous avons présenté d'une manière générale l'énergie photovoltaïque, ses différentes générations ainsi que le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant.

Puis, nous avons présenté les différents procédés expérimentaux utilisés pour la réalisation de la contre électrode, allant de la synthèse au dopage du polypyrrole par le FeCl_3 , la fonctionnalisation du FTO par les deux polymères, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des matériaux élaborés et les performances des cellules solaires réalisées.

Enfin, la dernière partie a été divisée en deux volets :

Le premier a été consacré à l'élaboration des structures hybrides FTO/ PPy et FTO/PPy/ FeCl_3 . À cet effet, nous avons utilisé une voie de dépôt électrochimique par cyclovaltamétrie, à l'aide d'une solution d'acétonitrile, où nous avons bien pu observer la modification de surface du FTO grâce à la couleur intense du PPy, puis nous avons constaté que les couches du PPy déposées étaient épaisses et nous avons décidé de choisir une nouvelle méthode électrochimique de dépôt qui est la chronoampérométrie, et cela après avoir déterminé le pic d'oxydation du pyrrole à 2,3V en étudiant son comportement voltamétrique. Cette nouvelle méthode nous a permis de contrôler le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur du film de polymère et son taux de dopage.

CONCLUSION GENERALE

Une fois les structures élaborées, différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour les caractériser et démontrer la modification de surface du FTO :

- La caractérisation par MEB nous a permis d'observer la morphologie des différentes structures, qui s'est présentée comme un film polymérique uniforme sous forme de chou-fleur pour la structure FTO/PPy tandis que pour la surface du FTO/ PPy /FeCl₃ nous avons observé la même structure suivie d'une croissance de chaînes polymériques enchevêtrées qui se lient les unes aux autres pour former une structure de réseau poreux interconnecté.
- La mesure de l'angle de contact des différentes structures FTO/PPy et FTO/ PPy /FeCl₃ à différents temps de dépôt nous a permis d'observer une nette diminution de l'angle de contact ($\theta < 90^\circ$) témoignant du changement du caractère hydrophobe du FTO et prouvant la modification de surface.
- Les spectres infrarouges des structures FTO/ PPy et FTO/ PPy /FeCl₃ ont présenté les mêmes bandes correspondant aux différentes liaisons chimiques caractéristiques du polypyrrole. De plus nous avons observé l'apparition de nouvelles bandes pour la structure FTO/ PPy /FeCl₃ confirmant le dopage par le FeCl₃.
- L'analyse EDX nous a permis d'identifier tous les éléments présents dans les surfaces FTO/PPy/FeCl₃.

Dans le second volet, nous avons procédé à la fabrication des différentes cellules solaires et nous avons effectué les caractérisations électriques.

Nous avons étudié l'impact de la nature des couches interfaciales (le polymère) sur les performances des cellules solaires à colorant.

De ce fait, Nous avons constaté que ces cellules solaires sont beaucoup plus performantes avec des contre électrodes à base de polypyrrole pour des épaisseurs très faibles. Nous avons atteint un rendement de **2,35%** avec la cellule solaire à colorant pour un temps de dépôt de PPy de 1 seconde (Cell1-PPy (1 s)) qui n'est pas très loin du rendement d'une cellule à colorant à base d'une contre électrode de platine (**3%**). Nous avons aussi atteint un rendement de **1,74%** avec la cellule solaire à colorant pour un temps de dépôt de PPy dopé au FeCl₃ de 1 seconde (Cell5-PPy- FeCl₃ (1 s)). Ces résultats sont très prometteurs et peuvent être améliorés en jouant sur plusieurs paramètres.

CONCLUSION GENERALE

Comme perspectives de travail à court terme, des études supplémentaires expérimentales sur le choix du solvant et la concentration du dopant et du monomère pourraient être réalisées.

Des caractérisations par profilomètre pourraient être effectuées afin de déterminer les épaisseurs exactes des couches minces élaborées.

Aussi, l'insertion du graphène dans les chaînes polymériques du polypyrrole pourrait être envisagée. Comme il est connu, ce matériau fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine du photovoltaïques. Ses propriétés en tant que matériaux flexible, transparent et conducteur sont sérieusement étudiées en vue de son utilisation dans les applications hybrides organiques/graphène qui pourraient améliorer la stabilité et le rendement des cellules solaires à colorants.

Références bibliographiques

1. S.M.Degbia Wangata, Semi-conducteurs organiques conjugués pour l'élaboration des dispositifs photovoltaïques hybrides solides à colorant. 216p. Thèse de doctorat: chimie/physique: Université François-Rabelais, Tours: 2014.
2. <https://www.futura-sciences.com>.
3. M. Motlak, N. Barakat, M. Akhtar, A.M. Hamza. "Influence of GO incorporation in TiO₂ nanofibers on the electrode efficiency in dye-sensitized solar cells". *Ceram. Int.*, 2015, n°2, p.1205-1212.
4. H. Sun, Y. Luo, Y. Zhang, D. Li, Z. Yu, K. Li, Q. Meng. "In situ preparation of a flexible polyaniline/carbon composite counter electrode and its application in dye-sensitized solar cells". *ACS Publications*, 2010, n°26, p.11673-11679.
5. D. Chen, Y. Zhao, Y. Fan, W. Wang, X. Li. "Preparation and characterization of core-shell-like PbPt nanoparticles electro-catalyst supported on graphene for methanol oxidation". *Int J Hydrogen Energy*, 2014, n°28, p.15293-16262.
6. T. Mambrini. Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies. 176p. Thèse de doctorat : Physique : Université Paris-Sud, Paris. 2014.
7. M. Tawheed Kibria, A. Ahammed, S.M. Sony, F. Hossain, S. Ul-Islam. "Comparative studies on different generation solar cells technology". *ICEAB*, 2014, n°2, p.51-53.
8. A. Benahmed, M. Temimi. Etude des propriétés électriques des cellules photovoltaïques organiques. 69p. Mémoire de Master : Physique Energétique et Matériaux : Université Abou-Bakr Belkaid, Tlemcen : 2011.
9. A. Adaine. Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d'InGaN. 141p. Thèse de Doctorat : Physique : Université de Lorraine, Nancy: 2018.
10. T. Le. Bahers. Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience. 181p. Thèse de Doctorat : Chimie physique et analytique : Université Pierre et Marie Curie, Paris: 2011.
11. M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. "Solar cell efficiency tables. Prog". *Photovoltaics*, 2010, n°3, p.606-6014.
12. D. Nocera. "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization". *PNAS*, 2006, n°43, p.15729-15735.
13. C. Magne. Optimisation de couches d'oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant. 203p. Thèse de Doctorat : Sciences des Matériaux : Université Pierre et Marie Curie, Paris: 2012.
14. S. Zhang. Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaic applications. 197p. Thèse de doctorat: matériaux: Université Grenoble Alpes, Grenoble: 2017.

15. Z. Shan-Ting, Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications. 203p. Thèse de Doctorat: Materials and Geoscience :Technische Universität,Darmstadt :2017.
16. F.Z.Tighilt.Synthèse et greffage de polymères sur les semi-conducteurs.Applications dans le domaine de l'environnement.217 p. Thèse de doctorat :Génie de l'Environnement:Ecole Nationale Polytechnique,Alger:2013.
17. Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao."ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells".*Adv.Mater*,2009,n°21,p.4087-4108.
18. A.Hagfeldt,G. Boschloo,L.C. Sun,L. Kloo,H. Pettersson."Dye-sensitized solar cells".*Chem.rev*,2010,n°11,p.6595-6663.
19. A.Jena,S.P. Mohanty,P. Kumar,J. Naduvath,V. Gondane."Dye sensitized solar cells".*Trans.Indian.Ceram*,2012,n°1,p.1-16.
20. J.G.Nam, Y.J. Park, B.S.Kim,J.S. Lee."Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode" .*Scripta.Mater*,2010,n°3,p.148-150.
21. T.N.Murakami,M. Gratzel." Counter electrodes for DSC:application of functional materials as catalysts".*Chim.Acta*,2008,n°3,p.1113-1116.
22. L.K.Lee, V.Suryanarayanan,K.C.Ho." A photo-physical and electrochemical impedance spectroscopy study on the quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on poly (vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene)".*J. Power Sources*,2008,n°2,p.1605-1612.
23. K.Imoto, K.Takahashi,T.Yamaguchi, T.Komura, J.Nakamura,K.Murata. "High-performance carbon counter electrode for dyesensitizedsolar cells". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*,2003,n°4,p.456-469.
24. J.G.Nam,Y.J.Park,B.S.Kim,J.S.Lee."Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode". *Screpta.Mater*,2010,n°8,p.8860-8867.
25. Q.Zhang,G.Cao." Nanostructured photoelectrodes for dyesensitizedsolar cells". *NanoToday*,2011,n°6,p.91-109.
26. S.Xu, Y.Luo, W.Zhong."Investigation of catalytic activity of glassy carbon with controlled crystallinity for counter electrode in dyesensitized solar cells". *RSC*,2011,n°5,p.8182-8188.
27. W.Maiaugree,S.Pimanpang, M.Towannang."Optimization of TiO₂ nanoparticle mixed PEDOT:PSS counter electrodes for high efficiency dye sensitized solar cell". *J. Non-Cryst. Solids*,2012,n°17,p.2489-2495.
28. W.We, H.Wang, Y.H.Hu."A review on PEDOT-Based counter electrodes for dye-sensitized solar cells" *Int. J. Energy Res*,2014,n°1,p.1-17.
29. L.Bay, K.West,B.Winther-Jensen, T.Jacobsen."Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cell—the iodide/tri-iodide redox system". *Sol. Energy Mater*,2006,n°7,p.124-128.
30. Q.Tang, H.Cai, S.Yuan, X.Wang."Counter electrodes from double-layered polyaniline nanostructures for dye-sensitized solar cell applications". *J. Mater. Chem*,2013,n°2,p.317-323.

Références bibliographiques

31. D.K.Hwang,S.SooJeon,T.HeeHan,Y.Soo Kang, S.SoonIm.” Ultrathin polypyrrolenanosheets doped with HCl as counter electrodes in dye-sensitized solar cells.”J. Mater. Chem,2014,n°2,p.859-865.
32. S.Lu, S.Wang,R.Han, T.Feng, L.Guo, X.Ahang, D.Liu , T.He.”The working mechanism and performance of polypyrrole as a counter electrode for dye sensitized solar cells” J.Mater.Chem.A,2014,n°32,p.12805-12811.
33. M.Derranceschi.Polymères organiques conducteurs de la formulation et de la structuration. Technique de l'ingénieur . 2013. p. 1.
34. A.J.Attias.Polymères conjugués et électronique organique. Technique de l'ingénieur . 2017. p. 1 2.
35. O.Grari.Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable 304.255 p. Thèse de doctorat :Chimie,Université de Tunis El-Manar et Université de Franche-Comté,Tunis,France-Comté:2013.
36. C. W. Tang. "Two-layer organic photovoltaic cell". Appl. Phys. Lett,1986,n°2,p.183-185.
37. F.Zane.Modification de la surface de semi-conducteurs par le polypyrrole: Application pour la détection de polluants.60p.Mémoire de fin d'études d'ingénieur en génie l'Environnement:Ecole Nationale Polytechnique,Alger :2011.
38. C.Liang.Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz).134 p.Thèse de doctorat:Electronique:Université du Littoral Côte d'Opale,France:2010.
39. A.R.M.Rahal.Élaboration et caractérisation de structures hybrides pour l'environnement.75 p.Mémoire de fin d'études en génie de l'Environnement:Ecole Nationale Polytechnique,Alger:2015.
40. A.Benali.Synthèse et Caractérisation Electrochimique du polypyrrole. Application comme primaire.115 p.Mémoire de magister en Chimie:Université M'Hamed Bougara,Boumerdes:2009.
41. L.Lamiri.Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux .70 p.Mémoire de Magister:Electochimique:Université Ferhat,Sétif:2011.
42. M.A. Olatunji, M.U. Khandaker, M. Ladan."Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications:Polypyrrole-based nanocomposite adsorbents and its application in removal of radioactive materials".Elsevier Ltd,2018,n°2,p.465-489.
43. Y. Osada, D. E. De Rossi. Macromolecular systems. Polymer Sensors and Actuators.F.Scholz.Hongrie:Springer.1999.243p.
44. I.György. Conducting Polymers.F.Scholz.Hongrie:Springer.2008.243p. pp. 68 71 .ISBN 978-3-540-75929-4.

Références bibliographiques

45. M.Porcher.Matériaux nanostructurés Polymères Conjugués / NanoTubes de Carbone Verticalement Alignés pour la réalisation de supercondensateurs.320 P.Thèse de Doctorat:Chimie Physique:Université François-Rabelais,Tours:2016.
46. I.Fosting.Etude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques.140 p.Thèse de Maîtrise ès sciences appliquées:Métallurgie:Ecole Nationale Polytechnique,Montréal:2015.
47. J.Muller. Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate.260 p.Thèse de doctorat:Chimie et Science des Matériaux:Université Paris Est – Créteil,Paris:2010.
48. S.Derbal.Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn.90 p.Mémoire de Magister:Electrochimique: Ferhat Abbas,Sétif:2014.
49. B.Bideau.Développement d'un composite PPy-nanocellulose.290 p.Thèse de Doctorat:Matériaux:Université du Québec à Trois -Rivières,Québec:2017.
50. M.Grätzel."Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dyesensitized solar cells". J.Photochem Photobiol ,2004,n°1,p.4-14.
51. H.Haffar.Electropolymérisation et caractérisation de nouveaux polymères phénothiaziniques obtenus sur substrat transparent (FTO) .92p.Thèse de Doctorat :Chimie organique:Université de Msila,Msila:2014.
52. H.Berrezzoug.Principe de fonctionnement et mesure des caractéristiques d'une cellule photovoltaïque.72p. Mémoire de Master : Physique des matériaux : Université Dr Moulay Tahar,Saida :2016.
53. W.C. Benmoussa, S. Amara , A. Zerga."Etude comparative des modèles de la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire au silicium monocristallin".ICRES-07, 2007,n°7,p.301-316.
54. <https://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16696>.
55. N.Touil, S.Ghenbazi.Modélisation et Simulation d'un Système Photovoltaïque.58p.Mémoire de Master : Génie Électrique: Université Echahid Hama Lakhder,:El Oued: 2015.
56. S.Soussa.Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant.221p.Thèse de Doctorat : Chimie organique :Université de Bordeaux 1,Bordeaux:2013.
57. J.Ruste,Mesures - Analyses | Techniques d'analyses:Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement.Techniques de l'ingénieur .Paris:2013.
58. V. Lehman, U.Gösele," Porous silicon formation: a quantum effect, Appl".AIP.1991,n°4,p.856-858.
59. H. Föll." properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization" .Appl Phys A,1991,n°1,p.8-19.
60. G.Beranger, H.Mazille. Approches scientifiques des surfaces : Caractérisation et propriétés. Techniques de l'ingénieur:2005.

61. K. Haddad, 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.216p.Mémoire de Master:G.Procédés:Université A.M,Bejaia:2018.
62. C.Virgilio.Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence.193p.Thèse de doctorat:électronique:Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis,Vaelencienne:2017.
63. W.Hou, Y.Xiao, G.Han."Electro-polymerization of polypyrrole/multi-wall carbon nanotube counter electrodes for use in platinum-free dye-sensitized solar cells".Electrochim.Acta,2016,n°10,p.720-728.
64. F.M.MANCIO REIS. Dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène : Application à l'intensification des transferts de chaleur.167p.Thèse de Doctorat :Énergétique et transferts: Université Toulouse 3 Paul Sabatier,Toulouse:2015.
65. C.Kitts, C. & Vanden Bout." The effect of solvent quality on the chain morphology in solutions of poly(9,9'-dioctylfluorene)". Polym,2007 ,n°48,p. 2322–2330 .
66. M. Zhou, J. Heinze." Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: Evidence for structural diversity of polypyrrole". J.Phys. Chem B, 1999,n°103,p. 8451–8457.
67. C.M. Souguez, S. Lakard, J. Husson, E. Contal, S. Monney, V. Moutarlier."Influencee of pre-grafted pyrrole-based silane on the electrodeposition and chemical properties of polypyrrole films".Synthetic Metals.2018.
68. M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, M. J. Sailor." Sensing CO₂ in a Chemically Modified Porous Silicon Film. Phys". Stat. Sol,2003, n°197,p.365– 369.
69. C. R. K. Rao, D. C. "Trivedi. Tailoring the gold-polypyrrole nanostructures at water-toluene interphase". Synthetic Met, 2007,n°157,p. 432-436.
70. H.Thin Hien,C.Van Tuan,D.Thin."Influence of surface morphology and doping of pypolymerized by vapour phase on gaz sense".Synthetic.Met,2019,n°2,p.35-41.
71. A.Duchatlet.Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépot d'oxyde mixte de cuivre-indium-gallium.264p.Thèse de doctorat:Science de la matière :Université Lille1,Lille:2012.
72. B.Jolicoeur."Préparation et étude de décomposition d'un complexe de fe(III)".ARC,2000,n°2,p.149-163.
73. H. Tang, A. Kitani, M. Shiotani." Cyclic voltammetry of KI at polyaniline-filmed Pt electrodes Part II: Effects of pH". J. Appl. Electrochem,1996,n°26,p.45-50.
74. H. Tang, A. Kitani, M. Shiotani ."Cyclic voltammetry of KI at polyaniline-filmed Pt electrodes Part I: Formation of polyaniline-iodine charge transfer complexes". J. Appl. Electrochem,1996,n°26,p.36-44.
75. S.Lu, S.Wang,R.Han, T.Feng, L.Guo, X.Ahang, D.Liu , T.He."The working mechanism and performance of polypyrrole as a counter electrode for dye sensitized solar cells".J.Mater.Chem.A,2014,n°32,p.12805-12811.

Références bibliographiques

76. K.Keothongkham,S.Pimanpang,W.Maiaugree.Electrochemically deposited PPy for dye-sensitized solar cell counter electrodes. Int.J.Photoenergy,2012,n°5,p.55-62.
77. J.Huo.M.Zgeng,Y.Tu."High performance dand transparant counter electrodes based on PPy and ferrous sulfide nanoparticlesfor DSSCs".Cross.Mark ,2016,n°2,p.45-50.