

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique d'Alger



DÉPARTEMENT DU GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
Division Couches Minces, Surfaces et Interfaces C.M.S.I du Centre de Recherche en
Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique

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

Élaboration d'une contre électrode flexible à base de Polypyrrole pour cellule solaire à colorant

Présenté par :
ADJEZ Yanis
AKROUR Sabrina

Présenté et soutenu publiquement le 06/09/2020, devant le Jury suivant :

Président :	M. A. CHERGUI	Professeur	ENP
Promotrices :	Mme F-Z. TIGHILT	Maître de recherche A	CRTSE
	Mme N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs :	Mme S. BELHOUSSE	Maître de recherche A	CRTSE
	M. Y. KERCHICH	Maître de recherche A	ENP
Invité :	M. M. BERRAZOUANE	Professeur	ENSTP

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique d'Alger



DÉPARTEMENT DU GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
Division Couches Minces, Surfaces et Interfaces C.M.S.I du Centre de Recherche en
Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique

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

Élaboration d'une contre électrode flexible à base de Polypyrrole pour cellule solaire à colorant

Présenté par :
ADJEZ Yanis
AKROUR Sabrina

Présenté et soutenu publiquement le 06/09/2020, devant le Jury suivant :

Président :	M. A. CHERGUI	Professeur	ENP
Promotrices :	Mme F-Z. TIGHILT	Maître de recherche A	CRTSE
	Mme N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs :	Mme S. BELHOUSSE	Maître de recherche A	CRTSE
	M. Y. KERCHICH	Maître de recherche A	ENP
Invité :	M. M. BERRAZOUANE	Professeur	ENSTP

Dédicaces

À Nos très chers parents

À Nos frères et sœurs

À Tous ceux qui nous sont chers

Sabrina & Yanis

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de la division Couches Minces, Surfaces et Interfaces C.M.S.I du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE).

Nous tenons à remercier chaleureusement tout le personnel de ce centre en particulier notre promotrice **Mme F-Z. TIGHILT**, Maitre de Recherche A au CRTSE, pour la confiance qu'elle nous a accordée, pour sa disponibilité et sa patience malgré ses obligations, pour son soutien qu'il soit scientifique, technique ou moral, ainsi que pour tous les efforts fournis de sa part qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous remercions, vivement et profondément, notre co-promotrice, **Pr. N. BELHANECHÉ-BENSEMRA** de l'École Nationale Polytechnique, qui n'a jamais cessé de nous aider, de nous soutenir et de nous prodiguer ses précieux conseils. Nous vous sommes fortement reconnaissants.

Nous adressons nos remerciements à monsieur le **Pr. A. CHERGUI**, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de notre soutenance. Que vous soyez assuré de notre entière reconnaissance.

Nos remerciements vont également à **M. Y. KERCHICH**, Maitre de Recherche A à l'ENP, et à **Mme S. BELHOUSSE**, Maitre de Recherche A au CRTSE, pour avoir accepté d'examiner ce travail avec diligence et de faire partie du jury.

Nous témoignons un grand respect et une profonde gratitude à nos professeurs du département du Génie de l'Environnement, notamment ceux qui ont participé à notre formation d'ingénieur pendant toutes ces années.

Nous ne remercierons jamais assez nos parents pour leurs encouragements, et même pour nous avoir soutenus tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous gardons la fin pour remercier cordialement tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire. **Un grand merci à tous !!**

ملخص

تعد الطاقة الشمسية واحدة من أكثر الطاقات الواعدة وهي موضوع بحث مكثف. ضمن هذا الإطار، يتكون هذا العمل من تطوير هياكل هجينة جديدة تعتمد على البوليمرات المترافقة وأشباه الموصلات التي يمكن استخدامها في أجهزة DSSC للتحويل الكهروضوئي. الهدف هو دراسة الأسطح والأشكال المختلفة لـ ITO/PET المرنة المعدلة بواسطة PPy بالإضافة إلى إدخال الجرافين وتوصيف ITO/PET/PPy و ITO/PET/PPy/GNP من خلال تقنيات مختلفة مثل قياس زاوية التلامس، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) والتحليل الطيفي للعناصر (EDX). تتناول هذه الدراسة أيضًا تقييم تقني-اقتصادي للقطب الكهربي المرن القائم على PPy. أخيرًا، تمت مناقشة الإمكانيات الهائلة لاستخدام الطاقة المتجددة بناءً على DSSCs والفرص المفيدة لتحقيق أهداف التنمية المستدامة (SDGs)، لا سيما في فترة ما بعد كوفيد-19.

الكلمات الدالة: البوليبيرول (PPy)، الجرافين (GNP)، الخلايا الشمسية الحساسة للصبغة (DSSC)، القطب المضاد (CE)، المرنة، تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية، التقييم التقني والاقتصادي.

Abstract

Photovoltaic energy, which is still the subject of intense research, is one of the most promising sources of energy. This work, which is part of the photovoltaic sector, consists of the development of new hybrid structures based on conjugated polymers and semiconductors that can be used in dye-sensitized solar cells (DSSCs) for photoelectric conversion. The aim is to study different surfaces and morphologies of indium and tin oxide / polyethylene terephthalate (ITO/PET) flexible modified by polypyrrole (PPy) and graphene insertion (GNP) and to characterize the counter-electrodes (CEs) developed ITO/PET/PPy and ITO/PET/PPy/GNP by various techniques such as contact angle measurement, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis spectroscopy (EDX). This study also discusses a financial evaluation of PPy-based flexible CE. Finally, the enormous potential in the use of renewable energy based on DSSCs and the opportunities that can be beneficial to the achievement of Sustainable Development Goals (SDGs), particularly in the post-Covid-19 era are discussed.

Keywords : Polypyrrole (PPy), graphene (GNP), dye-sensitized solar cell (DSSC), counter-electrode (CE), flexible, conversion of solar energy into electrical energy, financial evaluation.

Résumé

L'énergie photovoltaïque qui fait encore l'objet d'intenses recherches est l'une des sources d'énergie les plus prometteuses. Ce travail, inscrit dans la filière photovoltaïque, consiste en l'élaboration de nouvelles structures hybrides à base de polymères conjugués et de semi-conducteurs susceptibles d'être utilisées dans les cellules solaires à colorant (DSSCs) pour la conversion photoélectrique. Il s'agit d'étudier différentes surfaces et morphologies d'oxyde d'indium et d'étain / polytéréphtalate d'éthylène (ITO/PET) flexibles modifiées par le polypyrrole (PPy) ainsi que l'insertion du graphène (GNP) et de caractériser les contre-électrodes CÉs élaborées ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPy/GNP par diverses techniques telles que la mesure d'angle de contact, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX). Cette étude aborde aussi une évaluation financière de la CÉ flexible à base de PPy. Enfin, le potentiel énorme dans l'utilisation d'énergie renouvelable à base de DSSCs et les opprtunités qui peuvent être profitables à la réalisation des Objectifs de Développement Durable (ODD), particulièrement dans l'ère post-Covid-19 sont discutés.

Mots clés : Polypyrrole (PPy), graphène GNP, cellules solaires à colorants (DSSC), contre-électrode (CÉ), flexible, conversion d'énergie solaire en énergie électrique, évaluation financière.

Table des matières

Liste des tableaux	7
Listes des figures	8
Liste des abréviations	10
Introduction générale	11
1 Revue bibliographique	14
1.1 Introduction	14
1.2 Cellule solaire à colorant	14
1.2.1 Historique et niveau d'efficacité des DSSCs	14
1.2.2 Constituants d'une DSSC conventionnelle	16
1.2.2.1 Contre-électrode (CÉ)	16
1.2.2.2 Photo-anode	17
1.2.2.3 Colorant	17
1.2.2.4 Médiateur rédox	18
1.2.2.5 Matériau d'étanchéité	18
1.2.3 Principe et mécanisme de fonctionnement des DSSCs	19
1.2.4 Principe de fonctionnement d'une contre électrode	20
1.2.5 Avantages & inconvénients des DSSCs	20
1.2.6 Applications des DSSCs	22
1.2.7 Coût d'une cellule Grätzel conventionnelle	23
1.2.8 Cellule solaire à colorant flexible (FDSSC)	25
1.2.8.1 Facteurs affectant la performance des FDSSCs	26
1.2.8.2 Applications des FDSSCs	27
1.3 Contre-électrodes flexibles dans les FDSSCs	29
1.3.1 Avancées en matière de CÉs à base de polymères conducteurs	29
1.3.1.1 Généralités et historique sur les polymères conducteurs	30
1.3.1.2 Polymères électroactifs nanoporeux comme CÉs	33
1.3.2 CÉs flexibles à base de polypyrrole (PPy)	34
1.3.2.1 Historique du PPy	34
1.3.2.2 Propriétés du PPy	34
1.3.2.3 Polymérisation du pyrrole en PPy	35
1.3.2.4 Mécanisme de polymérisation du pyrrole	35
1.3.2.5 Méthodes électrochimiques de préparation du PPy	36
1.3.2.6 Applications du PPy	38
1.3.3 CÉs hybrides à base de polymère/carbone	39
1.3.3.1 Du graphite au graphène	39
1.3.3.2 Graphène	40
1.3.3.3 Les nanoplaquettes de graphène	40

2	Méthodologie expérimentale	42
2.1	Introduction	42
2.2	Produits utilisés	42
2.3	Fabrication de la CÉ flexible à base de PPy	42
2.3.1	Préparation de la cellule électrochimique	42
2.3.2	Dispositif de réalisation de la contre électrode	44
2.3.3	Polymérisation électrochimique du pyrrole sur le substrat PET/ITO	45
2.3.3.1	Mode opératoire	45
2.3.3.2	Électrodéposition par voltampérométrie cyclique	45
2.3.3.3	Électrodéposition par chronoampérométrie	45
2.4	Activité électrocatalytique de la CÉ avec l'électrolyte	46
2.5	Techniques de caractérisations et d'analyses physicochimiques utilisées	47
2.5.1	Microscopie électronique à balayage MEB et EDX	47
2.5.2	Mesure de l'angle de contact (Goniométrie)	48
2.5.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR	50
3	Résultats et discussion	52
3.1	Introduction	52
3.2	Caractérisations de l'ITO/PET	52
3.2.1	Caractérisation par MEB	52
3.2.2	Caractérisation par mesure d'angle de contact	53
3.2.3	Caractérisation électrochimique	54
3.3	Fonctionnalisation de la surface ITO/PET	54
3.3.1	Dépôt électrochimique du PPy sur l'ITO/PET	54
3.3.2	Électrodéposition du PPy par voltammétrie cyclique	55
3.3.3	Caractérisation électrochimique du PPy sur l'ITO/ PET	57
3.4	Dépôt du PPy sur l'ITO/PET par chronoampérométrie	59
3.5	Caractérisations de la structure ITO/PET/PPy	60
3.5.1	Caractérisation morphologique par MEB	60
3.5.2	Caractérisation par spectroscopie EDX	61
3.5.3	Étude de la mouillabilité de la surface de l'ITO/PET/PPy	61
3.5.4	Caractérisation par spectroscopie FTIR	63
3.6	Insertion du graphène lors de l'électrodéposition du PPy sur l'ITO/PET	64
3.7	Caractérisation de la structure ITO/ PET/ PPy/ GNP	66
3.7.1	Caractérisation morphologique de la structure par MEB	66
3.7.2	Étude de la mouillabilité de la surface du ITO/PET/PPy/GNP	68
3.7.3	Caractérisation par spectroscopie FTIR de la contre électrode	69
3.8	Étude de l'activité électrocatalytique des nouvelles contre-électrodes	70
3.8.1	Étude de l'activité électrocatalytique de l'ITO/PET/PPy	71
3.8.2	Étude de l'activité électrocatalytique de l'ITO/PET/PPy/GNP	73
3.9	Rentabilité économique de la contre électrode réalisée à l'échelle laboratoire	75
3.9.1	Calcul du coût de la matière première	75
3.9.2	Calcul du coût de l'énergie	76
3.10	Coût total et dimensionnement d'une DSSC	79
3.11	Discussion générale	79
3.12	Conjoncture actuelle et opportunités	80
	Conclusion générale	81
	Références bibliographiques	91

Liste des tableaux

1.1	Coût des différents matériaux d'une DSSC.	24
1.2	Résumé des performances des DSSCs à CÉs en PPy.	38
2.1	Produits chimiques utilisés.	42
3.1	Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO/PET/PPy) en fonction du temps de dépôt.	62
3.2	Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO/ PET/ PPy/ GNP) pour différents temps de dépôt.	68
3.3	Prix des produits chimiques utilisés (échelle laboratoire).	75
3.4	Coût de la matière première utilisée pour la CÉ en PPy.	75
3.5	Puissance des appareils utilisés.	76

Liste des figures

1.1	De la photosynthèse aux cellules Grätzel.	15
1.2	Cellules solaires Pérovskites : L'avenir de l'énergie.	15
1.3	Illustration schématique des différents composants de la DSSC.	16
1.4	Six types de CÉs employées dans les DSSCs.	17
1.5	Chromophores de référence dans le domaine des DSSCs.	18
1.6	Couple de colorants ayant permis d'atteindre le rendement record de 12,3%.	18
1.7	Illustration schématique du principe de fonctionnement d'une DSSC.	19
1.8	Illustration schématique du principe de fonctionnement d'une CÉ.	20
1.9	Images de DSSCs avec divers couleurs et designs.	21
1.10	EPBT des nouveaux panneaux solaires à couches minces.	21
1.11	Évolution du coût du photovoltaïque selon l'ensoleillement.	22
1.12	Façade de DSSCs colorées à l'EPFL (Solaronix) - Ecublens, Suisse (2014).	23
1.13	Différentes applications des DSSCs.	23
1.14	Schéma de la fabrication d'une DSSC de type sandwich.	24
1.15	Nombre de publications utilisant les "DSSCs" comme mots-clés dans le titre.	25
1.16	Structure du PET.	26
1.17	FDSSCs en plastique de taille 100mm×100mm.	26
1.18	Photographie d'un prototype réel de FDSSC avec une CÉ en CuS/PET.	28
1.19	Photo d'un textile en TENG/FDSSCs.	28
1.20	Photographies du dispositif HS avec différents angles de courbure.	29
1.21	Principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique.	31
1.22	Représentation schématique des structures de bandes.	32
1.23	Évolution des DSSCs pour les cellules solaires à haut rendement.	33
1.24	Structure chimique des différents polymères conducteurs.	34
1.25	Structure du monomère Pyrrole.	35
1.26	Mécanisme de la polymérisation électrochimique du pyrrole.	36
1.27	Voltammogramme cyclique typique et ses grandeurs caractéristiques.	37
1.28	Voltammogramme de l'électrosynthèse d'un polymère conducteur.	37
1.29	Sept types de CÉs hybrides employées dans les DSSCs.	39
1.30	Évolution du graphène	40
2.1	Vérification de la face conductrice à l'aide d'un Multimètre METRIX.	43
2.2	Schéma du dispositif électrochimique utilisé.	43
2.3	Potentiostat AUTOLAB et son schéma.	44
2.4	Modification de surface de l'ITO	46
2.5	Préparation de la solution pour la voltampérométrie cyclique.	46
2.6	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	47
2.7	Photographie de l'appareil MEB JEOL équipé d'un détecteur EDX.	48
2.8	Schéma d'un angle de contact.	48
2.9	Gouttes de différents liquides, déposées sur un même solide.	49
2.10	Dispositif utilisé de l'angle de contact.	49
2.11	Spectrophotomètre Nexus 670.	50

3.1	Image MEB de la surface de l'ITO déposé sur du PET (10 μ m \times 500).	52
3.2	Photographie d'une goutte d'eau sur la surface de l'ITO/PET.	53
3.3	Voltamogramme cyclique de l'ITO/PET dans l'acétonitrile à 50 $mV.s^{-1}$	54
3.4	Les interfaces : a- ITO/PET, b- ITO/PET/PPy.	55
3.5	Voltamogramme cyclique du pyrrole 0,01 M sur de l'ITO/PET à 50 $mV.s^{-1}$.	55
3.6	Les six premiers voltamogrammes cycliques du pyrrole sur de l'ITO/PET. s^{-1} .	56
3.7	Mécanisme de polymérisation du pyrrole sur l'ITO/PET	57
3.8	Caractérisation électrochimique du PPy sur l'ITO/PET.	57
3.9	Effet de la vitesse de balayage sur le dépôt du PPy à différentes vitesses.	58
3.10	Chronoampérométrie du PPy dans 0,01 M d'acétonitrile.	59
3.11	Électrodes de travail ITO/PET/PPy à différents temps de dépôt.	60
3.12	Images MEB de dépôt du PPy sur une interface d'ITO/PET.	60
3.13	Analyse EDX du dépôt du PPy sur ITO/PET dans l'acétonitrile par CA.	61
3.14	Spectre FTIR du PPy pour un dépôt sur l'ITO/PET de 3 s, élaboré par CA dans la région (2750-3150 cm^{-1})	63
3.15	Spectre FTIR du PPy déposé sur l'ITO/PET (CA 3 s), élaboré par CA dans la région (700-1800 cm^{-1}).	64
3.16	Électrodes de travail : a- après un dépôt de 300 s, b- après un dépôt de 900 s.	65
3.17	CA du dépôt du PPy et du graphène pour un temps de dépôt de 300 s.	65
3.18	Images MEB de dépôt du mélange PPy/graphène sur l'ITO/PET (300 s)	66
3.19	Images MEB de dépôt du mélange PPy/graphène sur l'ITO/PET (900 s)	67
3.20	Spectres FTIR des structures ITO/PET/PPy (dépôt 3 s) et ITO/ PET/ PPy/ GNP (300 s, 400 s et 900 s) dans la région (700-1700 cm^{-1})	69
3.21	Spectre FTIR des structures ITO/PET/PPy (dépôt 3 s) et ITO/ PET/ PPy/ GNP pour (300 s, 400 s et 900 s) dans la région (520 - 700 cm^{-1}).	70
3.22	Voltamogramme de l'activité électrocatalytique de la surface ITO/PET/ PPy pour un temps de dépôt de 3 s, vitesse de 75 mV/s	71
3.23	Voltamogramme de l'activité électrocatalytique du PPy dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (3 s).	72
3.24	Voltamogramme de l'activité électrocatalytique de la CÉ ITO/ PET/ PPy/ GNP (300 s) à une vitesse de 50 mV/s .	73
3.25	Voltamogramme de l'activité électrocatalytique de la CÉ ITO/ PET/ PPy/ GNP (300 s) en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100 mV/s).	74
3.26	Fiche technique du potentiostat utilisé AUTOLAB.	76
3.27	CÉ flexible réalisée (2,5 cm x 2,5 cm).	77
3.28	Économie d'échelle.	78
3.29	Quatre types de CÉs chargés en Pt utilisés dans les DSSCs.	78
3.30	Vue et superficie de l'ENP avec Google maps et le département du GE recouvert de DSSCs.	79

Liste des abréviations

Ag :	Argent
AgCl :	Chlorure d'argent
C ₁₆ H ₃₆ BF ₄ N :	Tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate (TBATFB)
C ₄ H ₅ N :	Pyrrole
CA :	Chronoampérométrie
CH ₃ CN :	Acétonitrile
CÉ :	Contre-électrode
CS :	Cellule solaire
CV :	Voltammétrie cyclique
DSSC :	Dye-Sensitized Solar Cell (cellule solaire à colorant)
EDX :	Spectroscopie d'analyse élémentaire
ÉT :	Électrode de travail
FDSSC :	Flexible Dye-Sensitized Solar Cell (cellule solaire à colorant flexible)
FFSC :	Flexible Film Solar Cell (cellule solaire à film flexible)
FTIR-ATR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - Réflexion totale atténuée
FTO :	Fluorine-doped Tin Oxyde (oxyde d'étain dopé au fluor (<i>SnO₂ : F</i>))
GNP :	Nanoplaquettes de Graphène
I :	Courant
I ⁻ :	Iodure
I ₂ :	Iode
I ₃ ⁻ :	Triiodure
IPCE :	Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency (efficacité de conversion des photons en courant)
ITO :	Indium Tin Oxyde (oxyde d'indium et d'étain (<i>In₂O₃ : Sn</i>))
LiClO ₄ :	Perchlorate de lithium
LiI :	Iodure de lithium
MEB :	Microscope électronique à balayage
N ₂ :	Azote
NG :	Nanogénérateurs
PCE :	Power Conversion Efficiency (efficacité de conversion énergétique)
PET :	Polytéréphtalate d'éthylène
PPy :	Polypyrrole
Pt :	Platine
SC :	Supercondensateur
TCO :	Transparent Conductive Oxide (oxyde transparent conducteur)
TiO ₂ :	Dioxyde de titane
TMC :	Transition metal compounds (composés de métaux de transition)
V :	Tension
UV :	Ultra-violet
ZnO :	Oxyde de zinc
π :	Liaison double

Introduction générale

La demande d'énergie augmente rapidement avec la croissance de la population et l'industrialisation. Selon l'*International Energy Outlook 2016* de l'administration américaine, la demande mondiale d'énergie devrait augmenter de 48% entre 2012 et 2040 pour une période de 28 ans [1].

La production énergétique mondiale dépend principalement des sources d'énergie primaire, notamment le pétrole et le charbon, suivis par le gaz naturel. Les statistiques indiquent que le pétrole contribue pour environ 33% à la demande totale d'énergie, étant le premier combustible au monde. En 2014, la demande mondiale de pétrole était de 92,4%, et devrait atteindre 99,1% en 2020. La deuxième source en termes de consommation est le charbon et la demande de charbon pour produire de l'énergie a augmenté de 64% entre 2000 et 2014. La troisième source, les gaz naturels, contribue à hauteur de 24% à la demande énergétique mondiale [2].

Bien que la demande en sources d'énergie primaire connaisse une augmentation spectaculaire, ces sources à base de pétrole s'épuisent à un rythme alarmant. De plus, l'utilisation de ces combustibles a entraîné une augmentation des gaz à effet de serre nocifs émis dans l'atmosphère. Ces effets néfastes ont conduit les scientifiques à concentrer leurs recherches sur l'exploitation des énergies renouvelables telles que le vent, les marées, la géothermie et le solaire [3].

Pour faire face à la dégradation de l'environnement global induite par les effets du changement climatique et satisfaire les besoins énergétiques d'une population mondiale en constante augmentation, le développement de sources d'énergies propres, respectueuses de l'environnement et économiquement viables devient une action nécessaire.

Parmi les nombreuses sources d'énergie renouvelable, l'utilisation de l'énergie solaire a augmenté de façon exponentielle au cours des dernières décennies, car c'est la source d'énergie la plus abondante, la plus constante et la moins polluante qui puisse être exploitée. La quantité d'énergie émise du soleil sur la surface de la terre est d'environ $3 \times 10^{24} \text{ J an}^{-1}$, soit 10^4 fois la consommation mondiale. Couvrir 0,1% de la surface totale de la terre en utilisant des cellules solaires (CS) efficaces à 10% serait suffisant pour répondre à la demande énergétique mondiale [4].

Les CSs à base de silicium sont les plus populaires sur le marché et offrent des rendements allant jusqu'à 15 - 17% [5]. Le problème majeur des CS est leur coût de fabrication élevé, car il nécessite du silicium très pur (99,9999% de pureté), ce qui les rend onéreuses [6]. Une solution prometteuse à ce problème a été donnée par Grätzel avec la percée de la cellule solaire à colorant (DSSC) qui présente de nombreuses propriétés intéressantes telles qu'une plus grande flexibilité pour le choix des matériaux de départ, une plus grande transparence et une moindre pollution de l'environnement en plus d'être peu onéreuse [7].

De nos jours, alors que divers appareils électroniques mobiles nous apportent un certain confort, la brièveté du temps de service est toujours préoccupante, de sorte que la demande en source d'énergie portable augmente aussi fortement [8]. Les cellules solaires flexibles à couche mince (FFSCs) sont un type de source d'énergie prometteur en raison de leur excellente portabilité, de leur rendement durable et de leur remarquable efficacité de

conversion [9]. Les *FFSCs*, comme le silicium amorphe flexible (α -Si, 13,6 % [10]), le sélénure de cuivre, d'indium et de gallium flexible (CIGS, 21,7 % [11]), le tellure de cadmium flexible (CdTe, 16,5 % [12]), l'arséniure de gallium flexible (GaAs, 26,7 % [13]), les *FFSCs* à pérovskite (PSC, 17,3 % [14]) et les cellules solaires flexibles à colorants (*FDSSCs*) ont toutes été largement étudiées et ont atteint des rendements de conversion remarquables.

Parmi les dispositifs flexibles ci-dessus, les *FDSSCs* présentent un énorme potentiel pour l'énergie portable en raison de leur facilité de fabrication, de l'abondance des matériaux, du faible coût de production, du rendement potentiel de conversion (jusqu'à 32% en théorie) et de leur excellente flexibilité.

Des recherches approfondies ont été menées pour améliorer les composants de la *FDSSC* tels que l'anode, le colorant, les électrolytes et les contre-électrodes (CÉs) afin d'accroître l'efficacité globale de la *FDSSC* [15]. La CÉ est l'un des principaux éléments de la *FDSSC* qui transfère les électrons du circuit externe vers le couple iodure/tri-iodure (médiateur typique de l'oxydoréduction). Une cellule efficace et performante exige que la CÉ ait une conductivité et une activité catalytique élevées [16]. Le platine (Pt), matériau de prédilection, est principalement utilisé comme CÉ dans la fabrication des *FDSSCs*, mais ses ressources limitées, son coût élevé et sa susceptibilité à la corrosion dans les solutions électrolytiques le rendent inapproprié pour une fabrication à faible coût [17].

Ces limitations ont souligné l'importance et la nécessité d'explorer d'autres matériaux fonctionnels rentables. Les polymères conducteurs avec des systèmes d'électrons conjugués étendus sont un matériau de substitution prometteur pour le Pt dans les *FDSSCs*. Un large éventail de polymères conducteurs et de composites hybrides de polymères ont été étudiés pour leur applicabilité en tant que CÉ dans les *FDSSCs*. Ces polymères ont gagné en popularité non seulement en raison de leur rentabilité par rapport au Pt, mais aussi en raison de leur conductivité prometteuse, de leurs propriétés électrocatalytiques supérieures et de leur facilité de préparation et de fabrication.

Ce présent travail s'intéresse à l'élaboration et à la caractérisation d'une nouvelle CÉ économique et flexible à base d'un polymère conducteur, en l'occurrence, le polypyrrole (PPy). Une fois cette CÉ élaborée, ses performances seront étudiées.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur l'état de l'art des *DSSCs*, les CÉs flexibles à base de polymères conducteurs ainsi que les CÉs hybrides.

Dans le deuxième chapitre, on présente, d'une part, les procédés expérimentaux utilisés pour la réalisation de la CÉ, allant de la synthèse du PPy à l'insertion du graphène (GNP), et, d'autre part, les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les CÉs élaborées.

Le troisième et dernier chapitre a été consacré, d'une part, à l'étude des différentes modifications de surface de l'ITO/PET par le PPy et le PPy/GNP et, d'autre part, aux caractérisations des structures ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPy/GNP telles que la mesure de l'angle de contact, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie d'analyse élémentaire.

Afin de déterminer l'efficacité de la CÉ, une étude de l'activité électrocatalytique du PPy et du PPy/GNP 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). Aussi, une évaluation financière de la CÉ flexible à base de PPy est donnée. Enfin, le potentiel énorme dans l'utilisation d'énergie renouvelable à base de *DSSCs* et les opportunités qui peuvent être profitables à la réalisation des Objectifs de Développement Durable (ODD), particulièrement dans l'ère post-Covid-19 sont discutés.

Le mémoire se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1 Introduction

Ce chapitre présente dans un premier temps un aperçu sur les cellules solaires à colorant (DSSCs) et s'attarde plus particulièrement sur le principe de fonctionnement des contre-électrodes (CÉs). Par la suite, quelques exemples sont donnés sur les types et les progrès des CÉs utilisées dans les DSSCs. Le chapitre introduit ensuite les CÉs hybrides et flexibles. Nos travaux porteront sur ce type de CÉs en particulier.

1.2 Cellule solaire à colorant

1.2.1 Historique et niveau d'efficacité des DSSCs

Au cours des 20 dernières années, les DSSCs en tant que cellules solaires de nouvelle génération ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur faible coût, de leur fabrication simple et de leur rendement élevé de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par rapport aux cellules solaires à base de silicium et à couche mince.

Les premières DSSCs remontent aux travaux de *Gerischer* et *Tributsch* à la fin des années 1960, qui ont découvert que les colorants organiques adsorbés sur des électrodes monocristallines de ZnO pouvaient produire des photocourants [18].

Par la suite, *Tributsch* et *Calvin* ont démontré que les semi-conducteurs sensibilisés au ZnO jouent un rôle clé dans la conversion de l'énergie solaire [19]. L'efficacité de la conversion de l'énergie de ce type de cellules électrochimiques est beaucoup plus faible à cette époque, ce qui n'a pas attiré l'attention du public dans de nombreux laboratoires du monde entier [20].

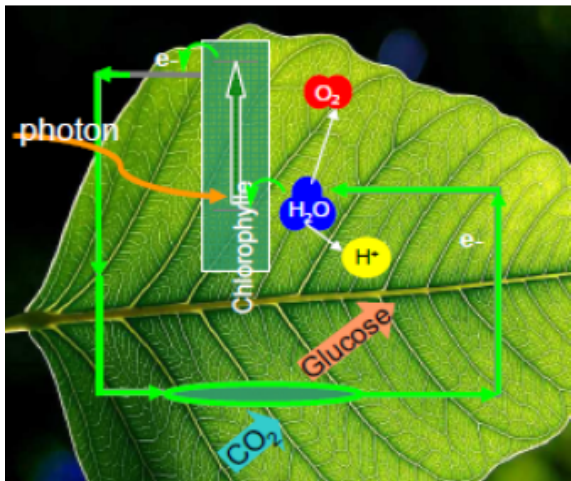
Environ 10 ans plus tard, en 1977, l'utilisation d'une électrode de TiO_2 rutile dans cette cellule électrochimique a permis, à l'inverse de la tendance, d'améliorer les performances de la cellule [21]. De nombreux chercheurs de divers groupes dans le monde se consacrent à l'étude des cellules électrochimiques. Une grande percée a alors été réalisée, et un rendement élevé de 7,1 à 7,9% a été rapporté dans le célèbre article NATURE de *O'Regan* et *Grätzel* en 1991 [22].

Par la suite, ce type de cellule électrochimique a été appelé DSSC en raison de l'utilisation du semi-conducteur TiO_2 mésoporeux avec une grande surface spécifique. Cette cellule solaire révolutionnaire à couche mince a ouvert une nouvelle ère de recherche et développement de DSSCs à faible coût et à haute performance.

Au cours des deux dernières décennies, de grands progrès ont été réalisés dans la recherche fondamentale et l'application technologique des DSSCs [23].

De la photosynthèse aux cellules à colorant : C'est en observant le phénomène naturel de la photosynthèse des plantes que **Michael Grätzel**, chimiste suisse et professeur à l'EPFL¹, eut l'idée de créer un dispositif permettant de convertir l'énergie solaire en énergie électrique via l'insertion d'un pigment coloré : les cellules à colorant (DSSC) [24]. En effet, la photosynthèse qui signifie littéralement synthèse réalisée à l'aide de l'énergie lumineuse, est une réaction chimique qui permet de convertir, en présence d'eau, le dioxyde de carbone de l'air en matière organique (des glucides) et en oxygène, comme illustré dans la figure 1.1a [25].

Cette réaction photochimique n'est possible que sous apport d'une énergie lumineuse, et catalysée par un pigment initiateur de réaction : la chlorophylle. En effet, ce pigment de couleur verte va absorber une énergie lumineuse (typiquement celle du soleil) dans une large gamme du spectre visible (le rouge et le bleu). La chlorophylle va ensuite restituer cette énergie à la plante sous forme d'énergie chimique permettant la réaction de conversion du CO_2 en O_2 [24]. Sur ce principe, **M. Grätzel** va ainsi créer en 1991, une révolution dans le monde du photovoltaïque en fabriquant la première cellule solaire photoélectrochimique (fig. 1.1b), à base d'un oxyde semi-conducteur de TiO_2 sensibilisé par un pigment coloré imitant la photosynthèse, et d'un médiateur rédox, à base du couple triiodure/iodure I_3^-/I^- [22].



(a) Schéma de la photosynthèse végétale [26].



(b) Cellule solaire à pigment photosensible.

FIGURE 1.1 – De la photosynthèse aux cellules Grätzel.

Cellule pérovskite hybride Il est à noter que depuis 2013, l'émergence d'une nouvelle cellule à bas coût basée sur la technologie de Grätzel vient bouleverser le domaine du photovoltaïque : la cellule pérovskite hybride. Celle-ci embarque un matériau de type pérovskite hybride d'halogénure de plomb méthyl ammonium ($CH_3NH_3PbI_3$) au lieu du colorant (figure 1.2). Son rôle combine la séparation des charges électrons/trous par photosensibilisation puis le transport des électrons vers la couche mésoporeuse de TiO_2 . Un tel système permet d'obtenir aujourd'hui un rendement record de 21,02% établi par le **Pr. Grätzel** [27]. Néanmoins, ces cellules se heurtent à des problèmes de toxicité chimique (présence de plomb), de stabilité et de résistance à l'eau.

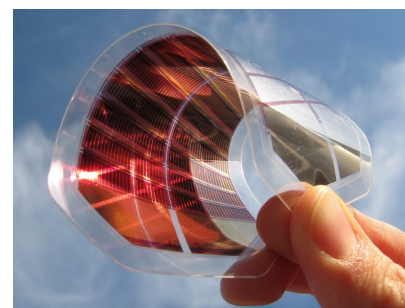


FIGURE 1.2 – Cellules solaires Pérovskites : L'avenir de l'énergie.

1. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE (SUISSE).

1.2.2 Constituants d'une DSSC conventionnelle

Un dispositif de DSSC typique comprend une contre-électrode (CÉ) pour réduire les ions triiodure dans l'électrolyte, une photo-anode ayant un semi-conducteur à large bande interdite pour l'absorption de colorants, et un électrolyte redox ayant des couples iode/triiodure (I^-/I_3^-) (figure 1.3). Dans une DSSC, une CÉ efficace peut accélérer la régénération pour la récupération du colorant et réduire la réaction de recombinaison [28].

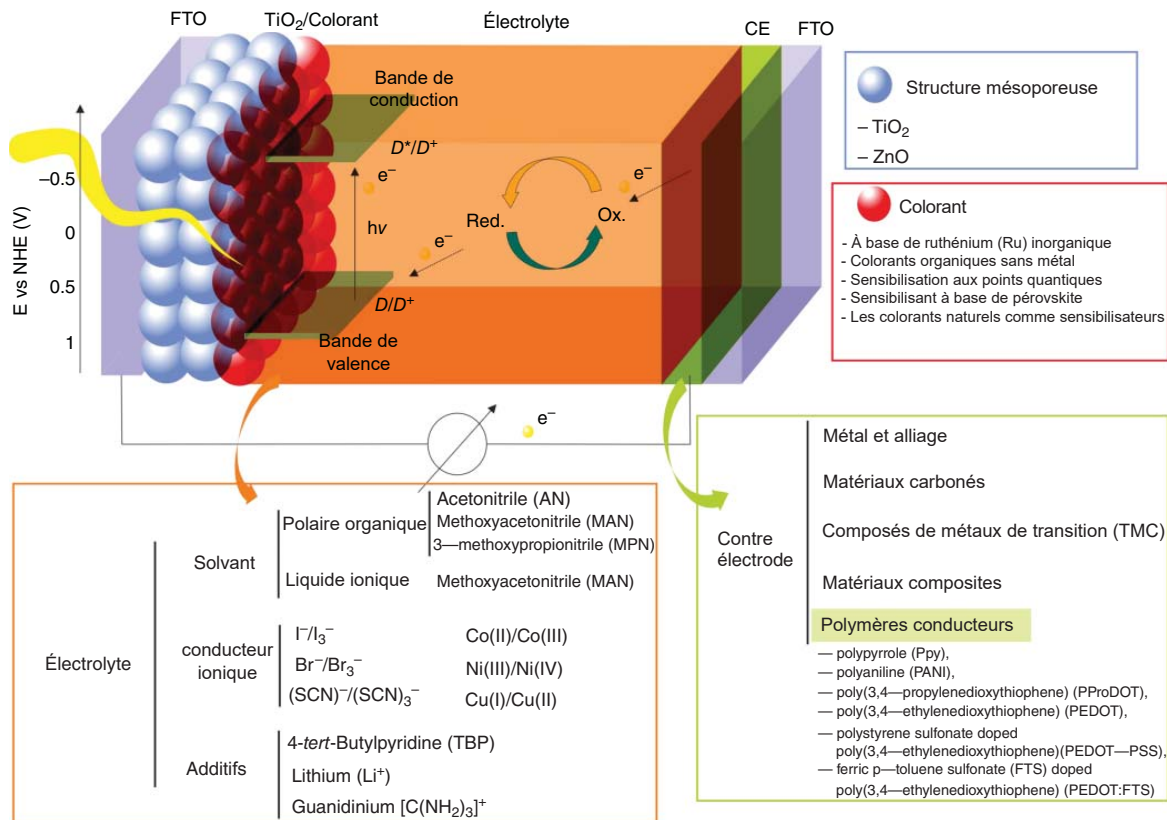


FIGURE 1.3 – Illustration schématique des différents composants de la DSSC [29].

1.2.2.1 Contre-électrode (CÉ)

La CÉ, élément critique des DSSCs, est responsable de la réduction des espèces redox en injectant des électrons photoexcités dans l'électrolyte. Elle joue un rôle essentiel dans le transfert de charge et la réduction de I_3^- en I^- dans une DSSC [30]. En général la CÉ qui a des performances élevées a les caractéristiques suivantes [31] :

- Activité catalytique élevée pour faciliter la réduction du tri-iodure (I_3^-).
- Forte stabilité chimique et grande résistance à la corrosion pour améliorer la durée de vie.
- Excellente transmission lorsque la lumière doit passer par la CÉ.
- Bonne conductivité électrique (faible résistance pour réduire les pertes de tension)

De nouveaux matériaux catalytiques pour CÉ se développent rapidement comme alternative à l'électrode Pt pour les systèmes DSSCs. Selon les éléments constitutifs, la CÉ est classée en électrodes à base de métal, de carbone, de polymères conducteurs et à base de composites ou hybrides (figure 1.4).

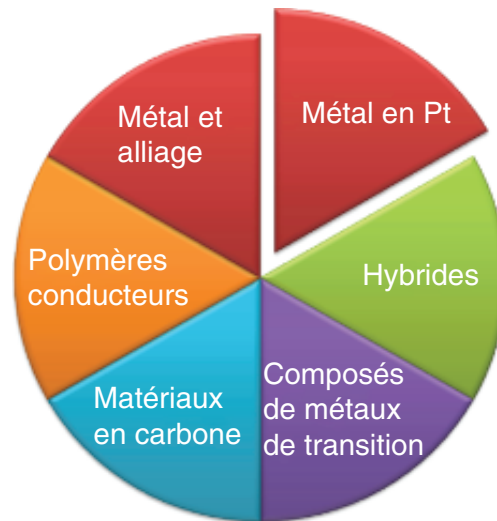


FIGURE 1.4 – Six types de CEs employées dans les DSSCs [32].

1.2.2.2 Photo-anode

La photo-anode (ou photoélectrode) dans une DSSC sert à récolter la lumière, puis à collecter/transporter les électrons.

Généralement, on trouve des photo-anodes avec du TiO_2 (*anatase*) comme matériau de base [33]. La photo-anode correspond au substrat où est déposée la couche de semi-conducteur. Dans le cas d'une DSSC flexible, elle est constituée d'un polymère rendu conducteur par dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent TCO². Généralement, deux types d'oxyde conducteur sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (*ITO*) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (*FTO*). Une électrode conductrice transparente adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit présenter une transparence maximale dans le domaine du visible (transmission > 80%), mais doit également posséder une conductivité électrique élevée. Pour des épaisseurs de *TCO* comparables, l'*ITO* est plus conducteur que le *FTO* car il possède une meilleure stabilité thermique [34]. Dans le cas du développement des DSSCs flexibles, la nature du support de type plastique contraint à utiliser des procédés de mise en forme à basse température. Ceci rend alors l'utilisation de l'*ITO* possible, une photo-anode de type *PET – ITO* est ainsi généralement employée pour la mise en forme de cellules solaires à colorant sur support plastique [35].

Oxyde semi-conducteur : Le film semi-conducteur est une voie inévitable pour le transport des électrons dans les DSSCs, de sorte que sa propriété physique et sa structure déterminent les performances du dispositif [36]. Parmi les oxydes métalliques utilisés dans les DSSCs on trouve, le TiO_2 et le ZnO .

1.2.2.3 Colorant

Le colorant (ou chromophore) peut être considéré comme étant le cœur de ce système. C'est, en effet, essentiellement de sa capacité à absorber efficacement les photons et les convertir en électrons, que dépendra le rendement total de la cellule solaire [37]. De très nombreux exemples de colorants pour les cellules solaires existent dans la littérature, les deux principales familles représentées étant les colorants à base de complexes de coordination de ruthénium comme le **N3** ou le **N719** (figure 1.5), et les colorants de type « push-pull » (donneur-accepteur) comme le **YD2-o-C8**, la porphyrine de zinc, et le **Y123**,

2. Transparent Conductive Oxide.

un chromophore dit « tout organique » de la famille des triarylamines (figure 1.6). Ces deux derniers chromophores sont ceux qui ont permis d'atteindre le meilleur rendement de conversion en laboratoire à ce jour [38].

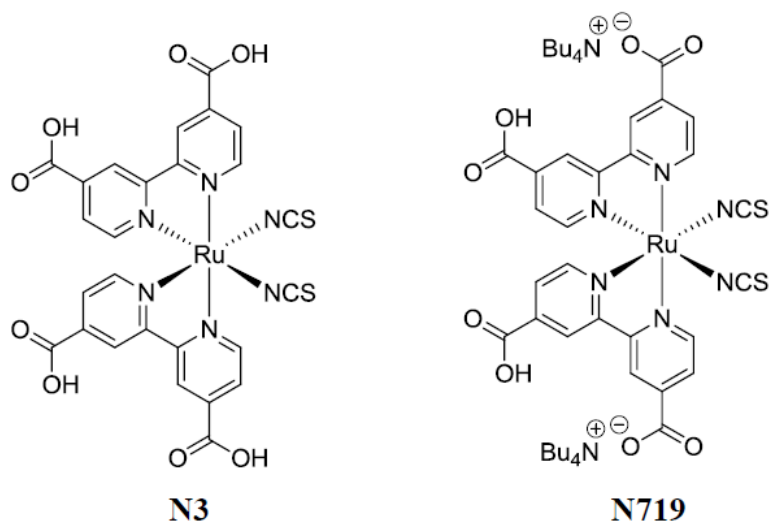


FIGURE 1.5 – Chromophores de référence dans le domaine des DSSCs [39].

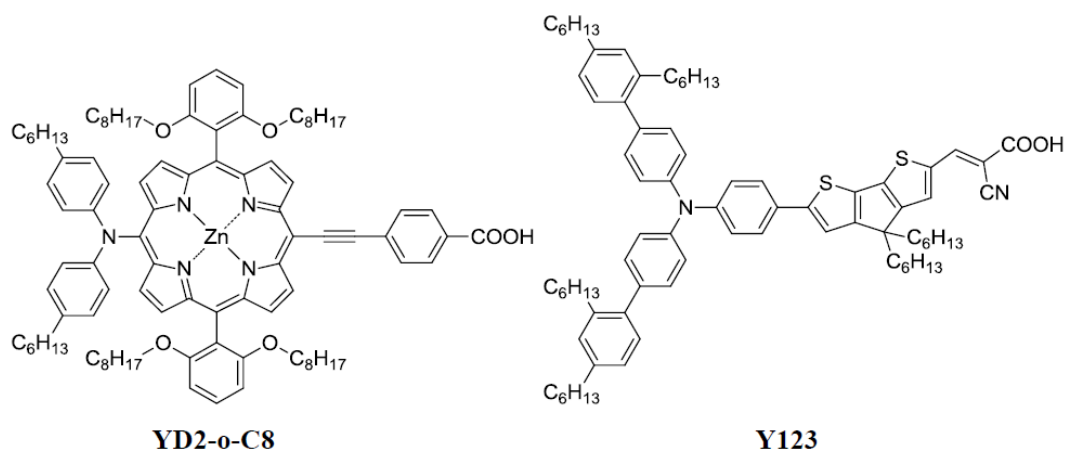


FIGURE 1.6 – Couple de colorants ayant permis d'atteindre le rendement record de 12,3% [39].

1.2.2.4 Médiateur rédox

Entre ces deux électrodes se situe un électrolyte liquide contenant un médiateur rédox, historiquement, à base du couple iodure/triiodure (I^-/I_3^-). Cet électrolyte va permettre le transfert des charges d'une électrode à une autre, fermant ainsi le circuit électrique de la cellule. Le couple I^-/I_3^- possède en effet un potentiel standard adapté à la régénération d'une majorité des colorants utilisés pour les DSSCs [40].

1.2.2.5 Matériau d'étanchéité

Un matériau d'étanchéité est nécessaire pour éviter le débordement de l'électrolyte et l'évaporation du solvant. Ce matériau doit avoir une stabilité chimique et photochimique avec l'électrolyte. Un copolymère de l'éthylène et de l'acide acrylique répond à ces exigences [41].

1.2.3 Principe et mécanisme de fonctionnement des DSSCs

Une illustration schématique des principes de fonctionnement d'un système DSSC est présentée à la figure 1.7.

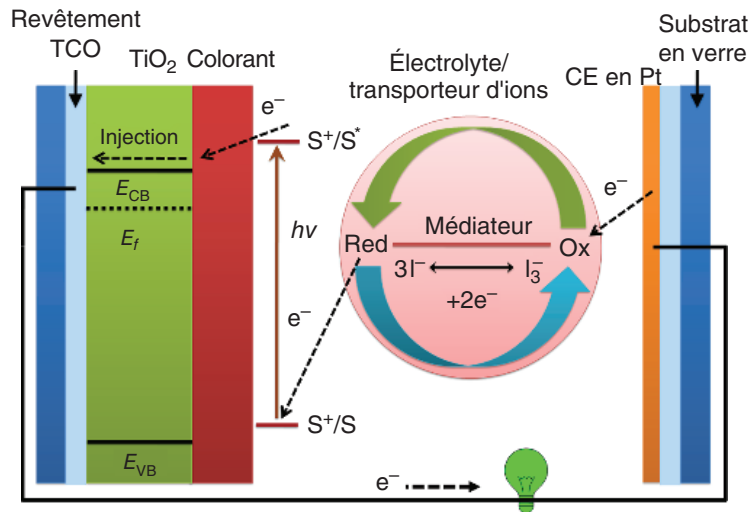


FIGURE 1.7 – Illustration schématique du principe de fonctionnement d'une DSSC [42].

Dans cette DSSC de type sandwich, la molécule du colorant absorbe la lumière et génère des porteurs de charge.

Sous l'éclairage solaire, les photons entrants sont capturés par les molécules du colorant. Les molécules du sensibilisateur adsorbées sur la surface du film de TiO_2 sont excitées de l'état fondamental (S) à l'état excité (S^*) et injectent rapidement un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 , laissant ainsi un trou dans le sensibilisateur (S^+). Les électrons injectés sont transportés à travers un circuit externe pour atteindre la CÉ.

La régénération des molécules de colorant et de l'électrolyte est terminée au cours du processus de transformation photoélectrique. Le S^+ a été réduit en S par des ions I^- , tandis que l'électrolyte lui-même I_3^- est régénéré par réduction à la surface de la CÉ. Les électrons diffusent à travers le film TiO_2 structuré en réseau pour atteindre la charge externe à la surface de la contre-électrode.

Dans une DSSC à l'état solide, la molécule du colorant est régénérée par le transporteur à trous au lieu du couple redox liquide. Le principe de fonctionnement de base des DSSCs à l'état solide est totalement similaire à celui des DSSCs à l'état liquide [43].

Le fonctionnement de la DSSC peut être résumé en terminologie des réactions suivantes :

-Au niveau de l'anode (photo-anode) :



-Au niveau de la cathode (contre-électrode) :



-Au niveau de la cellule :



1.2.4 Principe de fonctionnement d'une contre électrode

En tant que composante essentielle des DSSCs, la CÉ joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule. Comme l'illustre la figure 1.8, la CÉ joue deux rôles. Premièrement, la CÉ doit assurer efficacement le transfert d'électrons du circuit externe vers l'électrolyte. Deuxièmement, la CÉ peut catalyser la réduction de I_3^- en ions I^- à l'interface CÉ/Électrolyte. Par conséquent, une activité catalytique supérieure et une conductivité électrique élevée sont fortement souhaitées pour les catalyseurs de la CÉ. Cependant, il est difficile pour un matériau de CÉ de présenter à la fois une conductivité électrique élevée et l'activité catalytique requise pour un travail efficace.

Dans cette DSSC avec le colorant N719 et l'électrolyte à couple redox I^-/I_3^- , des composés de métaux de transition tel que Ta³ (TaO⁴ et TaC⁵) ont incorporé le carbone mésoporeux (MC), TaO/MC et TaC/MC ont été utilisés comme catalyseurs de la CÉ.

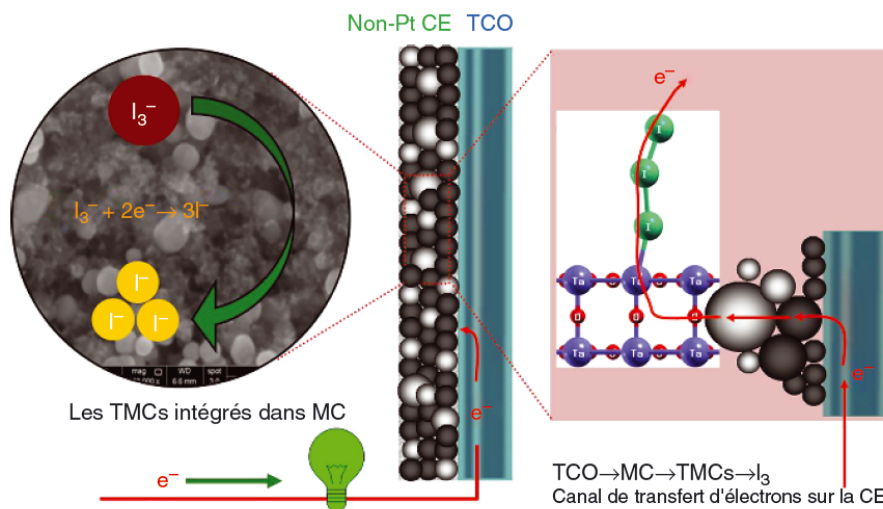


FIGURE 1.8 – Illustration schématique du principe de fonctionnement d'une CÉ [44].

Dans une DSSC traditionnelle la CÉ est composée de matériaux en Pt. Cependant, le métal Pt est coûteux et rare, et son offre limitée ne peut répondre à la demande croissante pour ses applications pratiques. Pour surmonter ce défi, le développement de matériaux catalytiques de haute performance sans Pt est une stratégie efficace pour fournir simultanément une conductivité électrique et une activité catalytique élevées [23].

1.2.5 Avantages & inconvénients des DSSCs

Pour comprendre comment les DSSCs vont impacter le paysage énergétique, ci-dessous les avantages qu'elles procurent :

Fonctionnement simple : Le mécanisme de fonctionnement, décrit au paragraphe 1.2.3, est simple et sans consommation de matière.

Grande adaptabilité : Panneaux solaires légers, flexibles et fonctionnant très bien en lumière diffuse ou sous un faible éclaircissement.

3. Le tantale est un métal de transition gris-bleu, lourd, dur mais ductile, très résistant à la corrosion des acides, et bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

4. Oxyde de tantale

5. Carbure de tantale

Bonne stabilité dans le temps : Durée de vie estimée à 20 ans.

Esthétique : Cellule transparente et de couleurs diverses en fonction de la nature du colorant. Formes et designs modulables (figure 1.9) [24].



FIGURE 1.9 – Images de DSSCs avec divers couleurs et designs [24].

Écologique : La DSSC est l'une des technologies importantes en matière d'énergie renouvelable qui joue un rôle crucial pour atténuer les problèmes liés au changement climatique. Du point de vue empreinte environnementale, une étude quantitative a été réalisée par *Greijer et al.* [45] pour comparer les émissions de CO_2 générées par un système DSSC et une centrale électrique au gaz naturel pour la production d'électricité. Il a été constaté que les niveaux d'émission du système DSSC étaient sensiblement plus faibles. Le rapport est de 1 à 10 en terme d'émissions de CO_2 , puisque le système DSSC produirait entre 19 et 47 g de CO_2/kWh , tandis que la centrale au gaz produirait 450 g de CO_2/kWh . En outre, les analyses du cycle de vie ont confirmé que la DSSC a un impact négatif très limité sur l'environnement [46].

Temps de retour énergétique : Un autre avantage pour les DSSCs est le EPBT⁶ qui représente le temps nécessaire pour produire de l'énergie nouvelle, ou plus précisément, le temps qui correspond au ratio entre l'énergie totale consommée au cours de sa fabrication, de son transport, de son installation, de son recyclage et l'énergie produite annuellement (voir figure 1.10).

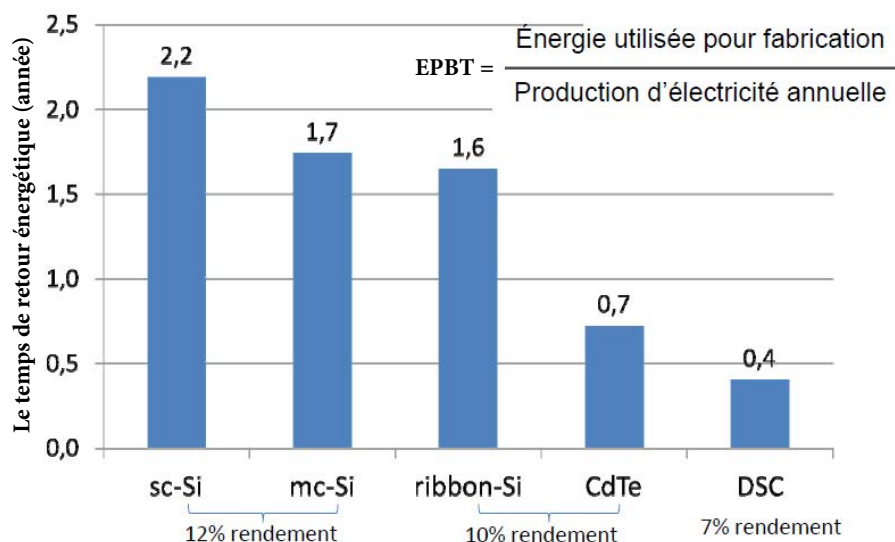


FIGURE 1.10 – EPBT des nouveaux panneaux solaires à couches minces[47].

6. Energy payback time

Efficacité élevée en faible luminosité : La technologie DSSC présente l'avantage sur les cellules solaires classiques en silicium d'une efficacité élevée par conditions nuageuses ou sous lumière artificielle.

L'un des avantages des DSSCs par rapport à la technologie Silicium est **la faible incidence de l'orientation des cellules sur le rendement**. Cependant, elles sont encore moins performantes que des cellules photovoltaïques classiques, surtout si ces dernières sont orientées plein Sud.

Faible coût : On note aussi que le prix du kWh issu des panneaux en silicium polycristallin ne fait que diminuer depuis les années 2000, et les projections [48] montrent que le solaire photovoltaïque devrait rivaliser sérieusement le nucléaire en 2030, comme le montre la figure 1.11, d'où un futur optimiste pour cette énergie verte.

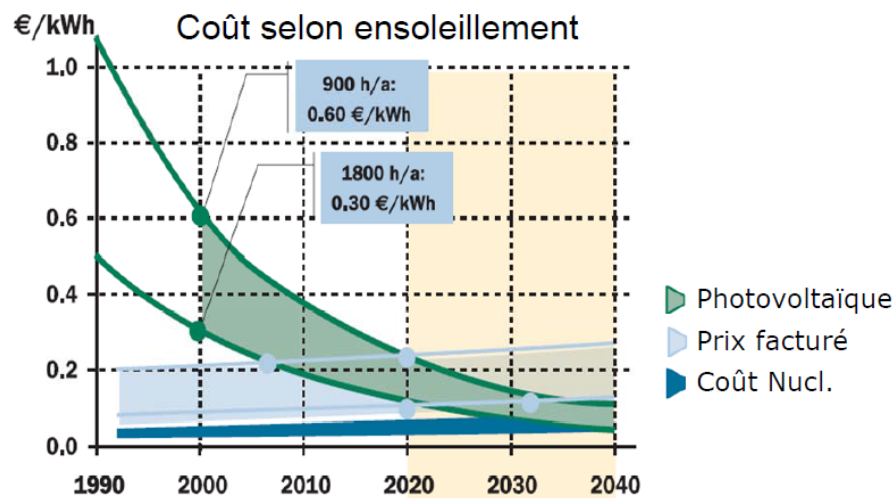


FIGURE 1.11 – Évolution du coût du photovoltaïque selon l'ensoleillement[48].

Malgré des avantages séduisants propres aux DSSCs, ces cellules solaires ont des rendements actuels encore trop faibles. On s'attend à ce que l'amélioration du rendement de conversion de l'énergie et l'application de colorants végétaux aient un impact positif [49].

On a donc des cellules de rendement plus faible que les cellules au silicium, dont la durée de vie n'est pas supérieure, et dont le prix de revient actuel (2400 €/kWc⁷[50]) n'est pas meilleur marché que le silicium, que l'on produit désormais en couches minces et en grandes quantités. De plus, les cellules à base de Silicium, qui sont à la fois fiables et performantes sont solidement implantées sur le marché de l'énergie.

1.2.6 Applications des DSSCs

La clé de la réussite pour les cellules Grätzel se trouve dans la diversité de leurs applications que ne permettent pas les autres technologies photovoltaïques. Voici quelques applications variées des panneaux solaires à colorants, aux stades de recherche, mais aussi de commercialisation.

Le bâtiment : Le domaine d'application majeur visé par les cellules de Grätzel est le secteur du bâtiment. La grande adaptabilité et l'esthétisme de ces cellules leur permettent

7. Le kilowatt-crête (ou kWc) est une unité de mesure de l'énergie solaire dans l'industrie photovoltaïque (PV) utilisée pour évaluer la puissance atteinte par un panneau solaire lorsqu'il est exposé à un rayonnement solaire maximal.

de trouver place dans des vitrages, murs et façades notamment sur la façade ouest du "Swiss Tech Convention Center" de Lausanne (figure 1.12). Le but à terme est de rendre chaque bâtiment énergétiquement indépendant et autosuffisant [51].

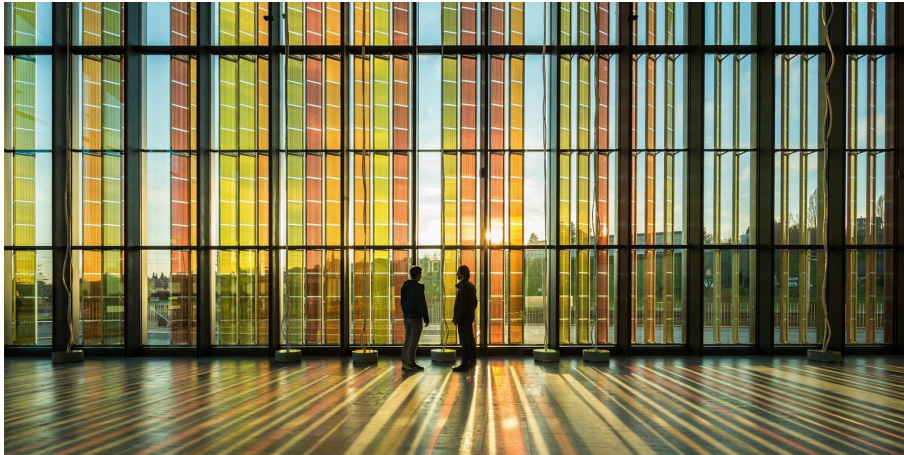


FIGURE 1.12 – Façade de DSSCs colorées à l'EPFL (Solaronix) - Ecublens, Suisse (2014).

Source : https://www.richterдахlrocha.com/fr/project/swisstech_graetzel_epfl

Les nouvelles technologies : Qui n'a jamais rêver de recharger son portable à n'importe quel moment de la journée ? À l'heure où les nouvelles technologies sont de plus en plus présentes et portables, les cellules de Grätzel apparaissent comme une solution simple pour ne plus jamais être en panne de batterie. Leur légèreté et flexibilité permettent de les intégrer facilement dans n'importe quel type de tissu (manteau, sac) tel qu'illustré dans la figure 1.13a, ou directement sur des dispositifs électroniques (téléphone, iPad).

L'automobile : L'utilisation des DSSCs dans le secteur de l'automobile est encore loin d'être aussi aboutie que pour les applications citées auparavant. Malgré tout, le développement d'un prototype de "voiture solaire" entre Fiat et SolarPrint reste en cours d'étude (figure 1.13b) [24].



(a) DSSC intégrée à un sac à dos [52].



(b) Fiat Phylla, un petit bijou vert !

www.caradisiac.com/La-Fiat-Phylla-Un-petit-bijou-vert-3948.htm

FIGURE 1.13 – Différentes applications des DSSCs.

1.2.7 Coût d'une cellule Grätzel conventionnelle

En utilisant des matières premières relativement abondantes, la fabrication, relativement simple, des cellules DSSCs peut s'effectuer à un coût abordable et concurrentiel.

Tout d'abord, le prix des matières premières constituant une cellule DSSC de type sandwich est détaillé (Fig. 1.14). Dans cette partie, la plupart des données viennent du groupe Dyesol, leader mondial de la cellule DSSC [53].

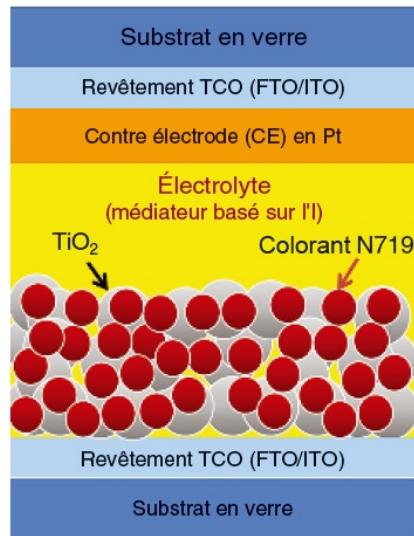


FIGURE 1.14 – Schéma de la fabrication d'une DSSC de type sandwich [32].

La fabrication des composants d'une cellule DSSC nécessite les matériaux suivants :

1. Les substrats en verre sont utilisés (sur lesquels des couches de TCO sont gravées). Produits à de grandes quantités, le coût du substrat serait inférieur à 10 $\$/m^2$.
2. Le semi-conducteur transparent TiO_2 a un prix qui dépend fortement des quantités produites. Le coût du TiO_2 lors de la fabrication d'une cellule passerait alors de 20-25 $\$/m^2$ à moins de 7 $\$/m^2$ (500 $\$/kg$).
3. Le colorant choisi le plus souvent est le N719, fabriqué à base de Ruthénium. Il faut environ 0,1 gramme de Ru par m^2 de cellule. Son coût dans la fabrication est donc de 0,7 \$ (soit 7000 $\$/kg$).
4. L'électrolyte : Pour que le coût de ce dernier ne dépasse pas 10% du coût total des matériaux, son prix doit être inférieur à 140 $\$/kg$.
5. Le catalyseur (Pt) est le plus utilisé et de faibles quantités sont nécessaires (0,02 g/m^2). À 70 $\$/g$, le coût du platine n'est que de 1,4 $\$/m^2$, ce qui est très peu comparé aux prix des colorants et des substrats.

Le tableau 1.1 donne le coût de fabrication d'un module DSSC de type sandwich.

TABLE 1.1 – Coût des différents matériaux d'une DSSC [54].

Composant	$\$/m^2$
TCO	10,0
Pt	1,4
Électrolyte	7,0
TiO_2	20,0
Colorant (N719)	20,7
Total	59,1

D'après cette analyse, les cellules de 3ème génération présentent de faibles coûts de production.

1.2.8 Cellule solaire à colorant flexible (FDSSC)

Un nouveau type de DSSC existe, connu sous le nom de cellule solaire à colorant flexible (FDSSC). Afin de comprendre l'état de la recherche et du développement des *FDSSCs*, la figure 1.15 présente l'enquête sur les publications entre 2008 et 2017 pour les cellules solaires à colorants *DSSCs* et les *FDSSCs*.

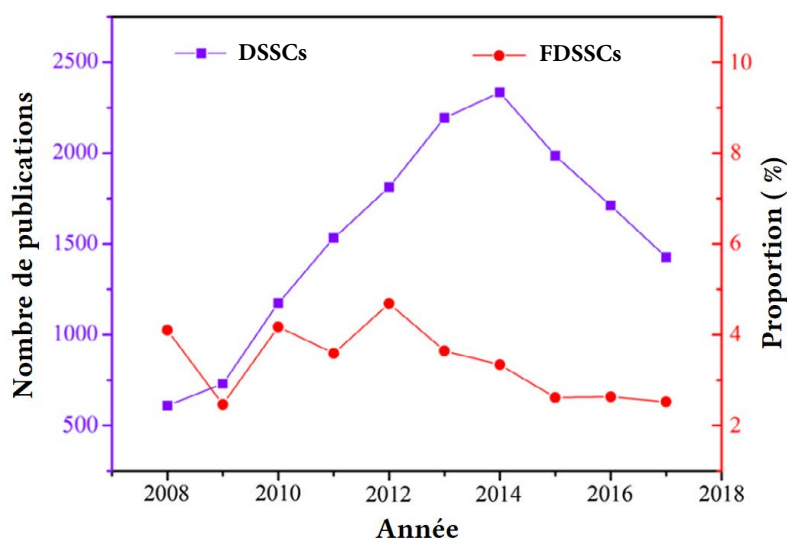


FIGURE 1.15 – Nombre de publications utilisant les "DSSCs" comme mots-clés dans le titre, et la proportion de FDSSCs/DSSCs.

La figure révèle que des milliers de publications sur les cellules solaires à colorant (*DSSCs*) ont été signalées chaque année au cours de la dernière décennie, mais les publications dont les titres incluent "flexible" ou "plastique" représentent 2 à 5% des publications⁸. Le nombre de publications annuelles augmente de 2008 à 2014, et commence à diminuer après 2014. Ce phénomène est probablement induit par les facteurs suivants : Les *DSSCs* possèdent un énorme potentiel de commercialisation rentable qui attire l'attention d'une masse de chercheurs. Une série de tentatives ont donc été faites pour exploiter ce potentiel avant 2014. Cependant, aucune amélioration radicale n'a été réalisée en matière d'efficacité de conversion, ce qui affaiblit l'enthousiasme des chercheurs pour les *DSSCs*. Entre-temps, un progrès important a été réalisé dans différents types de cellules solaires, comme cellules solaires pérovskite. Ainsi, le nombre de publications annuelles a atteint son plus haut niveau en 2014. Après cela, ce nombre a diminué progressivement. Comparé à l'effort de recherche et développement des *DSSCs*, le nombre des contributions pour les *FDSSCs* est plutôt petit en raison de leur efficacité de conversion relativement faible et d'une connaissance insuffisante du potentiel des sources d'énergie portables malgré des perspectives prometteuses [55].

De nombreux éléments des *FDSSCs* peuvent hériter directement des *DSSCs* rigides, tels que les sensibilisateurs, les matériaux pour CÉ, les couples redox, la structure sandwich, etc. Toutefois, l'exigence de flexibilité a entraîné certaines différences par rapport aux *DSSCs* rigides en termes de substrat.

En effet, les *FDSSCs* utilisent normalement comme substrat un film plastique conducteur transparent ou un matériau métallique flexible⁹ [56]. Dans ce qui suit, les facteurs affectant la performance des *FDSSCs* seront donnés.

8. Bases de données dont ScienceDirect, ACS, RSC, Wiley InterScience, SpringerLink, nature.com, IEEE.

9. Comme une feuille de titane, des fils de titane, un treillis métallique en titane ou en acier inoxydable.

1.2.8.1 Facteurs affectant la performance des FDSSCs

Substrats Les fonctions du substrat sont principalement de supporter les films semi-conducteurs et de collecter les électrons photo-excités (fonctionnant comme collecteur de courant). Il peut être séparé en substrats plastiques et métalliques. Les différents substrats entraînent divers processus de fabrication et des post-traitements.

Substrats en plastique : De nos jours, le polyéthylène téréphtalate (PET) est le substrat plastique le plus courant. De formule brute $(C_{10}H_8O_4)_n$, ce thermoplastique polyester (figure 1.16) est un matériau dur, rigide, solide, avec une bonne stabilité dimensionnelle et un faible taux d'absorption d'eau. Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique globale. Il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres. Sa densité se situe entre 1,3 et 1,4. Sa capacité calorifique se situe entre 1200 et 1350 $J.K^{-1}.Kg^{-1}$ et sa température de fusion vaut $260^{\circ}C$ (533 K) [57].

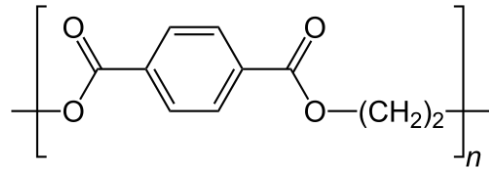


FIGURE 1.16 – Structure du PET.

Substrat conducteur en plastique (ITO/PET) : Le polymère transparent et conducteur utilisé dans ce travail est une feuille de plastique souple (PET) dont l'une de ses faces est revêtue d'une fine couche d'oxydes métalliques conducteurs ITO (oxyde d'étain et d'indium) protégée par un film mince facilement retirable.

Ce substrat commercial en polymères conducteurs est préparé par pulvérisation magnétron d'ITO sur le substrat PET, puis est recuit à haute température.

Ce matériau, notamment utilisé dans la recherche scientifique, est optiquement transparent et électriquement conducteur [58]. Sa résistance par carré est de 100 Ω/sq en moyenne (le film n'étant pas homogène).

Ce substrat à haute impédance est principalement utilisé dans la fabrication des écrans tactiles mobiles (LCD¹⁰/OLED¹¹). Le substrat à faible impédance quant à lui est utilisé dans les domaines exigeant une conductivité élevée, tels que les électrodes transparentes pour les cellules solaires (figure 1.17).

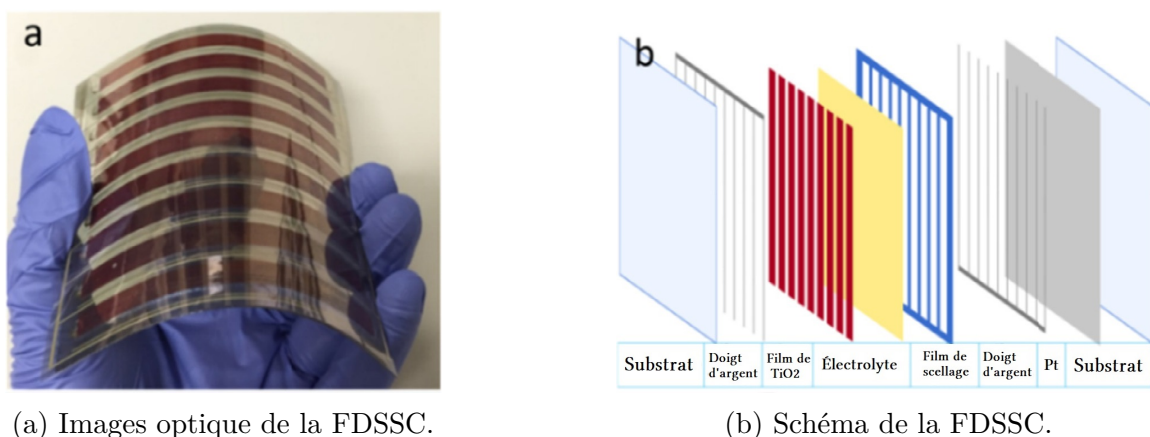


FIGURE 1.17 – FDSSCs en plastique de taille $100mm \times 100mm$ [59].

En effet, le film ITO/PET est le substrat polymère conducteur le plus souvent utilisé dans les FDSSCs [60], en raison de sa bonne conductivité, de son excellente transmittance

10. Écran à cristaux liquides.

11. Diode électroluminescente organique.

et de son excellente flexibilité. La lumière du soleil doit traverser le plastique pour atteindre la couche de colorant et être absorbée. Par conséquent, la performance des FDSSCs repose directement sur la propriété du film plastique conducteur. 4 %, 4,2 % d'IPCE¹² ont été obtenus pour les FDSSCs fabriquées par la technologie de revêtement par pulvérisation ultrasonique, procédé de plasmas à pression atmosphérique respectivement [61, 62].

Films semi-conducteurs Selon les rapports publiés, l'indice IPCE le plus élevé des FDSSCs à base de ZnO est de 5,24 % [63], ce qui représente seulement 58 % de l'indice IPCE le plus élevé des FDSSCs à base de TiO_2 . Cette différence est probablement due à la faible résistance à la corrosion de l'oxyde de zinc par les molécules d'électrolyte et de colorant acides (comme N3, N719, Black dye, etc.), et à la couche isolante formée par l'agrégation des molécules de colorant contenant du Zn^{2+} à la surface du ZnO [64–66].

Sensibilisateurs Le colorant joue le rôle de transfert de la lumière du soleil vers le courant. Sa propriété augmente la quantité de lumière visible absorbée par les FDSSCs. Le colorant à haute efficacité possède au moins quatre paramètres clés :

- Une énergie plus élevée de LUMO¹³ que l'énergie de la bordure du semi-conducteur pour faciliter l'injection d'électrons excités.
- Plus de groupes fonctionnels dans la molécule de colorant pour améliorer l'adsorption sur la surface du semi-conducteur.
- Large spectre d'absorption pour augmenter la récolte de la lumière incidente et la PCE¹⁴.
- Grande stabilité en cas d'ensoleillement intense, couple redox fort et longue durée de vie.

Avec un principe de fonctionnement similaire, tous les sensibilisants appliqués dans les DSSCs rigides peuvent être utilisés dans les FDSSCs. On note que les sensibilisateurs inorganiques à structure pérovskite peuvent constituer une avancée pour les FDSSCs.

Électrolytes L'électrolyte fonctionne comme l'allée qui fournit la conductivité électrique interne dans le processus lumière-courant. Il est divisé en électrolyte liquide, quasi-solide (gel) et entièrement solide. Parmi les trois électrolytes, l'électrolyte entièrement solide n'est guère utilisé dans les FDSSCs car sa faible mobilité de charge, sa haute résistance et sa mauvaise connexion interfaciale entraînent une faible efficacité de conversion. Au contraire, les électrolytes liquides et quasi-solides sont souvent utilisés dans les FDSSCs car leur grande mobilité ionique et leur remarquable connexion interfaciale avec les colorants entraînent un rendement de conversion élevé [67, 68]. Son utilisation peut permettre d'obtenir une excellente connexion entre la couche de colorant et l'électrolyte pour accélérer les réactions redox des colorants, mais l'électrolyte liquide souffre toujours de l'instabilité, de la volatilité et d'une étanchéité difficile [69].

1.2.8.2 Applications des FDSSCs

Avec le déploiement toujours plus important des systèmes micro/nano électroniques, la flexibilité représente une exigence obligatoire pour couvrir les surfaces non planes ou

12. Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency en anglais ou efficacité quantique (ÉQ). Ce paramètre est le rapport entre le nombre de charges électroniques collectées et le nombre de photons incidents sur une surface photoréactive. Il permet de caractériser un composant photosensible, comme une cellule photovoltaïque, en termes de sensibilité électrique à la lumière.

13. « Lowest Unoccupied Molecular Orbital » défini dans le § relatif à la théorie des bandes (page 31).

14. Power Conversion Efficiency en anglais ou efficacité énergétique de conversion. C'est le rapport entre le courant produit par un capteur donné et le courant théorique maximal. Le courant produit est évalué en intégrant sur tout le spectre du rayonnement lumineux l'efficacité quantique (ÉQ).

pliables, de plus en plus courantes dans les dispositifs électroniques actuels. On présente ici quelques intégrations innovantes de FDSSC avec plusieurs types d'électronique dans un seul dispositif.

Intégration avec un dispositif électronique portable : Les terminaux mobiles, même s'ils sont d'une grande commodité, souffrent, encore d'une énergie stockée limitée et d'une charge fréquente car ils dépendent tout simplement de l'énergie de la batterie Li-ion, ce qui limite leur utilisation. Par conséquent, l'énergie portable, légère, de faible volume, très rentable et durable était largement attendue pour supporter une longue durée de service ou un long voyage.

Xu et al. [70] ont fabriqué les FDSSCs qui se composent d'une CÉ *CuS/PET* et d'une photo-anode à base de feuille de *Ti* et ont montré un potentiel énorme dans les dispositifs portables de collecte d'énergie. Le prototype du dispositif correspondant est présenté dans la figure 1.18.

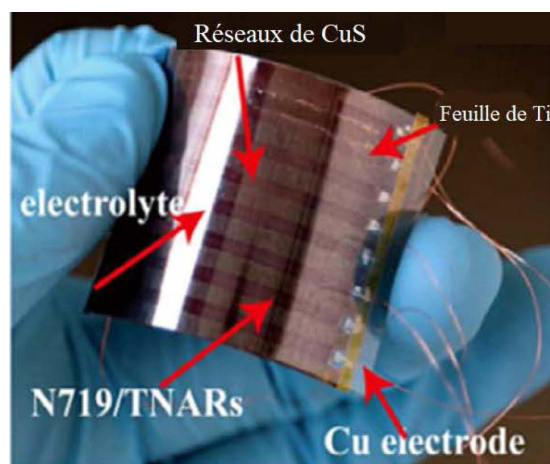


FIGURE 1.18 – Photographie d'un prototype réel de FDSSC avec une CÉ en *CuS/PET*[70].

Intégration avec un autre dispositif de collecte d'énergie : L'énergie solaire est intermittente, voire impossible à obtenir dans certaines circonstances, comme un jour nuageux ou un environnement intérieur. Parallèlement, le développement d'appareils électroniques portables stimule rapidement la demande de sources d'énergie flexibles. C'est pourquoi les chercheurs ont proposé de combiner les cellules solaires avec des nanogénérateurs (NG) pour surmonter ce défi. *Pu et al.* [71] ont mis au point un textile d'alimentation portable composé d'un nanogénérateur triboélectrique (TENG) à base de textile à réseau structuré. Par la suite, *Yun et al.* [72] ont intégré le TENG et une FDSSC à base de fibres dans un tissu comme le montre la figure 1.19.

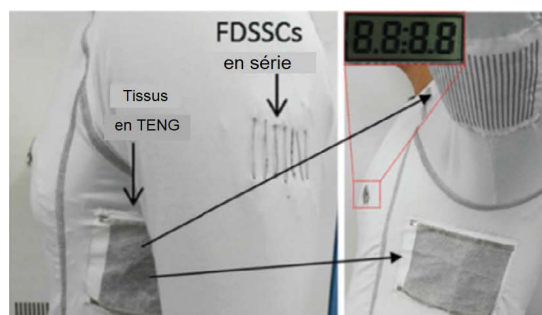


FIGURE 1.19 – Photo d'un textile avec une paire de tissus TENG et sept FDSSCs à base de fibres en série [71, 72].

Intégration avec un dispositif de stockage d'énergie : Les supercondensateurs (SCs) sont considérés comme les dispositifs le plus prometteurs pour le stockage de l'énergie électrique. Les SCs peuvent se combiner avec les FDSSCs, et cette combinaison apportera une révolution dans les cellules solaires, grâce à son excellente flexibilité, sa faible épaisseur, sa légèreté, sa longue durée de vie et sa haute densité de puissance.

Un dispositif de récolte et de stockage intégrant des SCs flexibles et des FDSSCs peut offrir la flexibilité temporelle nécessaire pour équilibrer la production et la consommation locales de l'énergie. À cette fin, *Scalia et al.* [73] ont conçu un dispositif innovant consistant en une architecture flexible intégrant une FDSSC à base de nanotubes de TiO_2 avec un SC flexible à double couche électrique à base de graphène.

Ce dispositif est une électronique à double fonction. Il permet la récolte et le stockage d'énergie (harvesting-storage ou HS). Il est illustré dans la Fig. 1.20(a-b).

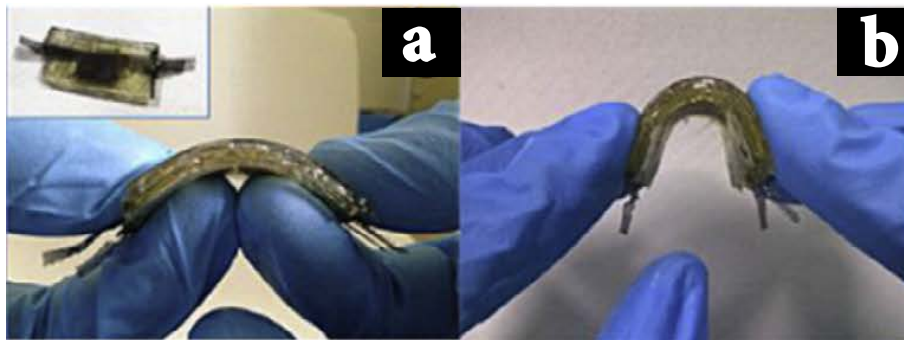


FIGURE 1.20 – Photographies du dispositif HS avec différents angles de courbure [73].

1.3 Contre-électrodes flexibles dans les FDSSCs

1.3.1 Avancées en matière de CÉs à base de polymères conducteurs

Jusqu'à présent, de grands progrès ont été réalisés en ce qui concerne les catalyseurs de CÉ dans les FDSSCs. Les polymères conjugués ont suscité un intérêt considérable en tant que catalyseurs de substitution pour les systèmes DSSCs en raison des températures ambiantes utilisées dans leur synthèse ainsi que des méthodes de dépôt faciles et naturelles utilisées [74]. Le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le poly (3,4-propylène dioxy thiophène) (PProDOT), le poly (3,4-éthylène dioxy thiophène) (PEDOT) et le poly (3,4-éthylène dioxy thiophène) dopé au polystyrène - sulfonate (PEDOT-PSS) ont présenté de bonnes propriétés catalytiques pour la réduction de I_3^- et ont montré une performance photovoltaïque relativement élevée.

En général, les catalyseurs de la CÉ à base de polymères possèdent de nombreuses caractéristiques de performance excellentes telles que la transparence, la flexibilité, la disponibilité, le faible coût, l'activité catalytique élevée et les valeurs d'efficacité de conversion énergétique élevées, qui sont aussi bonnes, voire bien meilleures, que l'électrode Pt dans les DSSCs.

En outre, la plupart des catalyseurs de CÉ à base de polymères ont une meilleure correspondance et adaptabilité dans les DSSCs à base d' I^- , de Co^- et de T^- avec les colorants Y123, FNE29, N719, Z907 et N3. Ces contributions importantes vont considérablement propulser la recherche future liée aux polymères conducteurs dans les FDSSCs à haute performance et à faible coût.

1.3.1.1 Généralités et historique sur les polymères conducteurs

Les polymères sont des matériaux composés de (macro)molécules, elles-mêmes constituées par la répétition d'unités simples appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. Les polymères possèdent des propriétés mécaniques intéressantes et on en distingue trois types : les thermoplastiques qui deviennent malléables lorsqu'ils sont chauffés ; les thermodurcissables qui durcissent sous l'effet de la chaleur ou par ajout d'un additif ; et les élastomères qui se déforment de manière réversible [75].

Contrairement aux matériaux conducteurs, la plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques, ce qui peut quelquefois poser des problèmes notamment lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements électriques ou électroniques, conduisant ainsi à la formation d'électricité statique. Ces polymères qui se trouvent donc au premier abord à l'état isolant doivent être rendus conducteurs.

Au milieu du XIX^e siècle, *Henry Letheby* fut le premier à synthétiser la polyaniline (PANI) à partir des produits d'oxydation électrochimiques et chimiques de l'aniline dans des milieux acides sur une électrode de platine. Il a noté que la forme réduite du polymère était incolore alors que les formes oxydées étaient de couleur bleue [76].

Au fil des années, plusieurs recherches ont permis de montrer que les composés organiques étaient susceptibles de transporter le courant électrique. C'est ainsi qu'en 1973, la mise en évidence par *Walatka et al.* [77] d'une conductivité de type métallique (environ 10^3 S.cm^{-1} à T° ambiante) pour le polynitrure de soufre $(\text{SN})_x$ a été le point de départ de nombreux travaux sur les polymères conducteurs.

En 1974, dans un laboratoire de chimie dirigé par *Hideki Shirakawa*, lors de la préparation du polyacétylène, un film de couleur argentée fut obtenu par erreur au lieu d'une poudre noire, forme sous laquelle on obtenait habituellement le polyacétylène [78]. En même temps, *Alan J. Heeger* et *Alan MacDiarmid* s'intéressaient à la conduction électrique dans des matériaux non métalliques.

En 1977, *Shirakawa*, *Heeger* et *MacDiarmid* ont démontré qu'il était possible d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique du polyacétylène par dopage (voir page 32), en exposant un film de ce matériau à des vapeurs d'iode. La conductivité du matériau ainsi obtenu était un milliard de fois supérieure à celle d'un polymère non dopé et était comparable à celle des métaux comme le cuivre et l'argent. Ils ont reçu, suite à ces travaux, le prix Nobel de chimie en 2000 pour « LA DÉCOUVERTE ET LE DÉVELOPPEMENT DE POLYMÈRES CONDUCTEURS » [79].

Le polyacétylène, malgré sa haute conductivité, n'a par la suite pas pu être utilisé dans des applications pratiques du fait de sa réactivité qui le rend très instable en présence de l'oxygène de l'air [80].

Mais le sujet était loin d'être épuisé puisque d'autres polymères conducteurs ont rapidement pris la relève. L'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

Intérêt des chercheurs pour les polymères conducteurs : Les polymères, qu'ils soient naturels ou synthétiques, sont largement utilisés dans la vie quotidienne en raison de leur bonne aptitude au traitement, de leur stabilité thermique, de leurs diverses propriétés optiques et mécaniques et de leur coût de fabrication relativement faible [81].

Toutefois, la plupart de ces applications étaient non électroniques avant la découverte des polymères conducteurs. Depuis ce temps, des scientifiques de différentes disciplines se sont précipités dans ce domaine et ont stimulé le développement des polymères conducteurs. Ce qui attire les chercheurs vers ces polymères, c'est que ces derniers ont une large gamme de conductivité électrique comme les métaux, tout en conservant leurs propriétés mécaniques polymériques (figure 1.21).

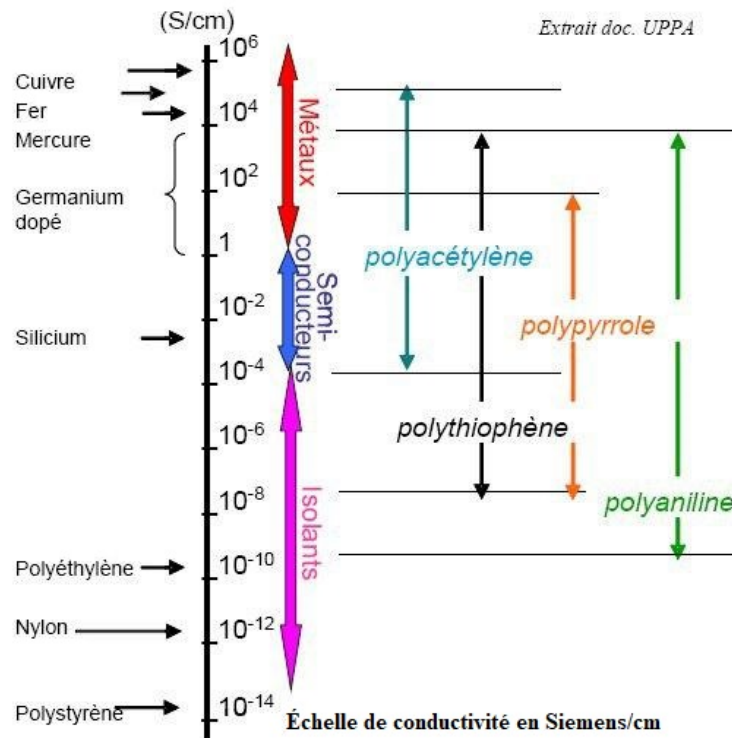


FIGURE 1.21 – Principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique [82].

En outre, la conductivité des polymères conducteurs n'est pas seulement déterminée par le type de monomères et de dopants, mais aussi par les conditions dans lesquelles les polymères sont fabriqués [83].

Types de polymères conducteurs : La classification des polymères conducteurs reste complexe et peut se faire selon différents critères. Ils peuvent être classés en plusieurs familles, telles que [84] :

◇ Les polymères extrinsèques : Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, afin d'augmenter la conductivité électrique.

◇ Les polymères intrinsèques : Ce sont des polymères conjugués. Eux-mêmes peuvent être classés en trois types :

- Les polymères conducteurs ioniques ;
- Les polymères à conductivités mixtes ;
- Les polymères conducteurs électriques.

Les polymères à conduction électrique reflètent leur structure électronique délocalisée au long d'un squelette conjugué unidimensionnel. L'alternance des liaisons simples et doubles est la caractéristique commune de ces matériaux. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé responsable de la conduction. Le recouvrement des orbitales π est maximal lorsque le système π conjugué est plan. Par ailleurs, tout écart de planéité entraîne une diminution de la conjugaison. La meilleure approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est : la théorie des bandes.

Théorie des bandes : D'après cette théorie, on peut distinguer deux catégories : la bande de valence (BV) qui contient l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et la bande de conduction (BC) contenant l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO). La largeur entre ces deux bandes s'appelle la bande interdite ou le gap énergétique [85].

C'est la valeur de ce gap qui fixe les propriétés du matériau. Il est ainsi possible de faire une distinction qualitative entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs, selon la valeur de leur gap E_g . La largeur du gap entre la BV et la BC va jouer un rôle essentiel. Si ce gap est nul, la BV et la BC se joignent, permettant ainsi à une partie des électrons de circuler librement dans la BC : c'est le cas pour les métaux. Si le gap est très important (supérieur à 5 eV), le matériau est isolant car l'énergie de la bande interdite est trop élevée pour être franchie par des électrons de la BV. Pour les matériaux semi-conducteurs, le cas est intermédiaire¹⁵. Ainsi, une simple excitation thermique permet à des électrons de la BV de franchir ce gap pour atteindre la BC : le matériau devient conducteur [86].

On peut noter que le niveau de Fermi (E_{Fermi}) comme ce qui est indiqué dans la (figure 1.22) est couramment approximé au niveau d'énergie le plus haut occupé par un électron dans la structure de bandes (équivalent au sommet de la BV ou le bas de la BC). En réalité, le niveau de Fermi est un paramètre propre à un système qui traduit la répartition des électrons dans ce système en fonction de la température. Cette fonction $f(T)$ est la probabilité d'occupation, par les électrons, des niveaux d'énergie du solide à une température donnée.

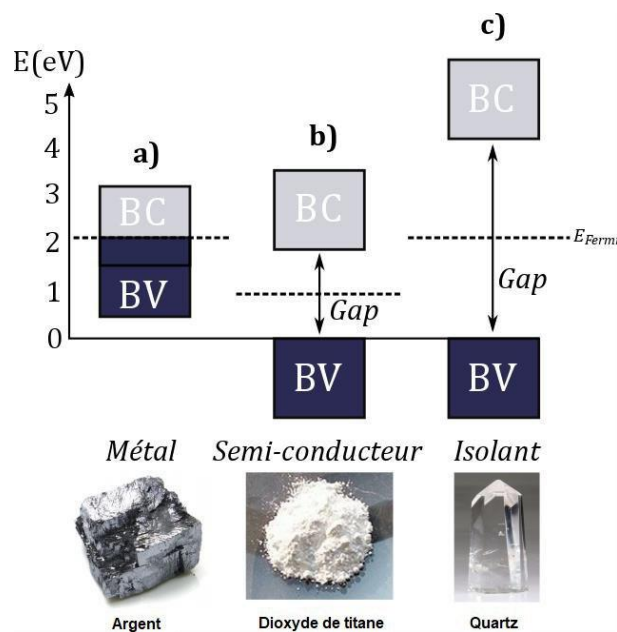


FIGURE 1.22 – Représentation schématique des structures de bandes des trois grandes familles de matériaux [85].

Dopage des polymères conducteurs : Le dopage d'un polymère conducteur se fait par ajout de charges (injection ou extraction d'électrons) et consiste à créer des défauts de structure. Ces derniers n'étant pas stables, ils s'apparient pour créer des cations appelés polarons qui vont par la suite créer des états d'énergie localisés dans la bande interdite. C'est le déplacement des polarons dans la bande interdite qui va induire la conduction électrique [87].

On distingue le dopage de type p et le dopage de type n. Le dopage de type p ou dopage par des molécules accepteuses d'électrons consiste en une oxydation partielle du système π , et donc à la création de sites déficients en électrons, donc riches en trous (polycations) à l'intérieur du réseau. Le dopage de type n ou dopage par des molécules donneuses d'électrons quant à lui consiste en une réduction partielle du polymère qui conduit à la

15. Le gap a une énergie moyenne située en général entre 0 et 5 eV.

création de sites riches en électrons (polyanions). Les défauts vont se délocaliser le long des chaînes du polymère et contribuer à sa conductivité électrique [88].

1.3.1.2 Polymères électroactifs nanoporeux comme CÉs

Il existe un large choix de matériaux pour fabriquer des DSSCs efficaces. Dans le cas idéal, il est essentiel que les matériaux constituant la contre-électrode aient une surface élevée, une activité catalytique supérieure, une structure 3D pour produire de la porosité et une conductivité électrique suffisante afin de remplir les principales cibles dans la cellule (pour catalyser la réaction de réduction et favoriser la régénération [29]). Dans ce contexte, les DSSCs classiques (figure 1.23) utilisaient du platine (Pt) en raison de sa conductivité et de sa forte activité électrocatalytique. Les flèches vertes représentent l'utilisation de polymères dans les nouvelles structures.

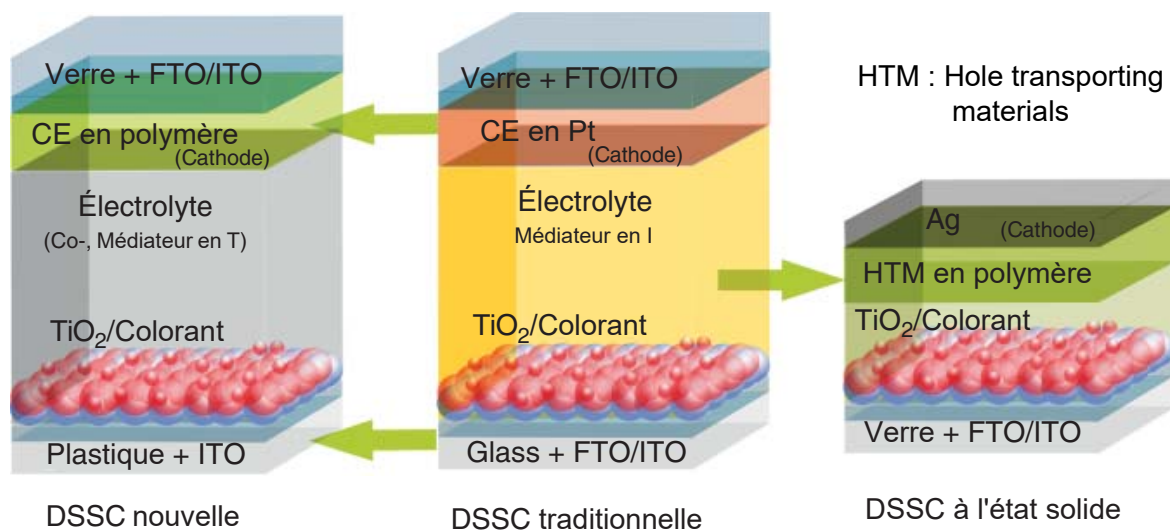


FIGURE 1.23 – Évolution des DSSCs pour les cellules solaires à haut rendement [29].

Toutefois, le platine se désactive avec le temps et ne convient pas non plus aux applications à grande échelle [89] : premièrement, son coût élevé, qui n'est pas compatible avec la technologie à faible coût, et deuxièmement, son instabilité à long terme en raison de l'empoisonnement par l'électrolyte redox corrosif.

Ainsi, le développement de matériaux alternatifs est d'une importance cruciale pour remplacer le platine comme électrocatalyseur. Parmi les contre-électrodes sans platine, celles à base de polymères conducteurs sont des catalyseurs efficaces dans les DSSCs en raison de leur structure poreuse, de leur conductivité, faible coût, abondance de matières premières et propriétés catalytiques acceptables [90].

Polyaniline (PANI) : Le PANI (1.24) est un polymère conducteur constitué d'un groupe NH réactif avec deux cycles phényle de chaque côté. Le groupe NH réactif peut subir une protonation et une déprotonation. La conductivité du PANI dépend donc non seulement de l'état d'oxydation, mais aussi du degré de protonation et du type de dopant. Le PANI est un matériau prometteur en tant que CÉ en raison de ses caractéristiques favorables telles que son faible coût, sa forte activité électrochimique et sa grande stabilité thermique et chimique [91]. Le PANI peut être synthétisé en utilisant deux méthodes distinctes, la méthode de polymérisation chimique et la méthode d'électropolymérisation.

Poly (3,4-Ethylene dioxy thiophene)(PEDOT) : Le PEDOT (1.24) est un polymère très exploité en raison de sa stabilité. C'est aussi un matériau de CÉ couramment utilisé. Il peut également être facilement dopé avec différents anions tels que le poly (styrène sulfonate) (PSS), le polyoxométalate (POM), ou le p-toluène sulfonate ferrique (FTS) [29].

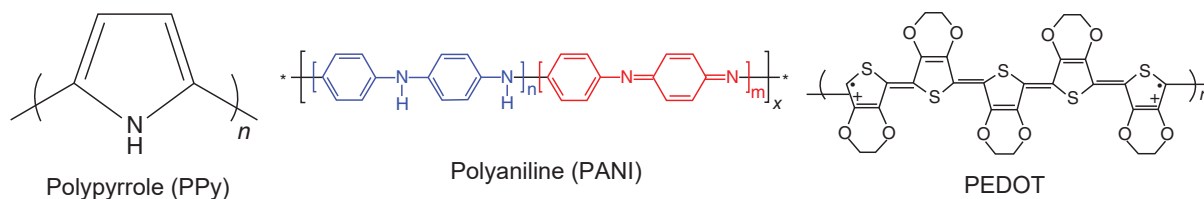


FIGURE 1.24 – Structure chimique des différents polymères conducteurs [29].

Polypyrrole (PPy) : Le PPy (1.24) est un autre matériau de substitution qui peut être utilisé à la place du Pt comme CÉ. Grâce à sa bonne stabilité mécanique et chimique et sa conductivité électrique élevée, le PPy présente une bonne activité catalytique pour la réduction de I_3^- lorsqu'il est utilisé comme CÉ, mais son PCE est légèrement inférieur à celui du Pt [92]. Dans ce qui suit, des détails concernant ce polymère seront donnés.

1.3.2 CÉs flexibles à base de polypyrrole (PPy)

1.3.2.1 Historique du PPy

Le PPy a été synthétisé chimiquement pour la première fois en 1916 par l'oxydation du monomère pyrrole en utilisant le peroxyde d'hydrogène [93]. Le polymère obtenu est sous la forme d'une poudre noire amorphe peu conductrice appelée «noir de pyrrole». Il a fallu attendre de nombreuses années plus tard quand la première synthèse électrochimique du polypyrrole a été rapportée par *Dall'Ollio et al.* [94] en 1968. La synthèse a été effectuée sur une électrode de platine dans une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant le pyrrole. C'est ce qui est à l'origine des travaux de *Osaka* [95] qui ont montré la possibilité d'obtenir des films de polypyrrole plus adhérents avec une morphologie plus régulière et un taux de dopage plus important en couvrant l'électrode de platine par une gomme de nitrilebutadiène.

Diaz [96] a considérablement amélioré les propriétés du polypyrrole en greffant un groupement alkyl sur la position N du pyrrole. De même, *Lacaze et al.* [97] ont montré l'influence de la nature du solvant et du sel support sur le processus d'électropolymérisation du pyrrole. Les films de polymères à base de polypyrrole et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses applications. C'est ainsi que *Shacklette et al.* [98] ont mis au point une batterie au lithium avec une cathode à base d'un composite formé de polypyrrole et de poly-méthyl-pyrrole, alors que *Ben-Lin et al.* [99] ont décrit l'usage des composites à base de polypyrrole et de ruthénium comme éléments de supraconducteur. En médecine, *C. Nicola* a réussi à piéger l'oxydase de glucose dans le polypyrrole et à mesurer son activité[85].

1.3.2.2 Propriétés du PPy

Le polypyrrole est formé d'unités de monomère pyrrole (C_4H_5N) (figure 1.25) [100] et de structure hétérocyclique aromatique. C'est peut-être le polymère conducteur le plus attrayant en raison de sa haute conductivité, sa stabilité en milieux organique et aqueux,

sa synthèse simple et non coûteuse, sa résistance mécanique et sa biocompatibilité. C'est un matériau d'électrode de capacité élevée [101].

La propriété électrochimique la plus importante du polypyrrole est sa capacité d'être sous forme oxydante (conductrice) ou réduite (isolante). En effet, à son état réduit, le polypyrrole est isolant et maintient un état neutre, mais dans sa forme oxydée, il est fortement conducteur et chargé positivement. En oxydation, les unités du polypyrrole ont des charges positives qui sont équilibrées par le contre-ion (dopant). Par contre, en réduction, par exemple sous l'action d'un potentiel suffisamment négatif, l'azote du pyrrole perd sa charge positive et devient neutre ; ce qui entraîne l'expulsion des anions du polypyrrole, ce processus est appelé dédopage [102].

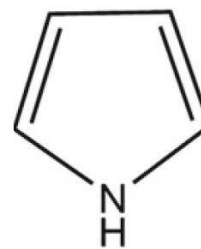


FIGURE 1.25 – Structure du monomère Pyrrole.

1.3.2.3 Polymérisation du pyrrole en PPy

Le polypyrrole peut être synthétisé par polymérisation oxydante soit par voie chimique soit par voie électrochimique. À noter que parmi les monomères organiques conduisant à des polymères conducteurs électriques, le pyrrole est le plus facile à oxyder. Cependant, afin de mieux contrôler les propriétés et la structure du dépôt ainsi que sa localisation, l'électropolymérisation est le mode de synthèse le plus approprié [88].

Polymérisation par voie chimique : La synthèse chimique conduit à l'obtention d'une poudre noire [103]. Elle consiste à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther, en y ajoutant un agent oxydant tel que $FeCl_3$. Le principal avantage du procédé chimique est la grande production à faible coût. Un inconvénient majeur de la polymérisation du pyrrole est la production du polypyrrole dans le volume de la solution et, par conséquent, une partie du polymère couvre la surface du matériau introduit dans la solution. En raison de ses propriétés mécaniques mauvaises et sa faible conductivité électrique, ses applications sont limitées [101].

Polymérisation par voie électrochimique : L'électropolymérisation est généralement la méthode la plus utilisée pour la synthèse des films de polypyrrole et de ses dérivés. Cette méthode autorise le contrôle du taux de croissance, et par conséquent l'épaisseur, en produisant des films de PPy avec une meilleure conductivité. La synthèse électrochimique du polypyrrole peut être obtenue par oxydation du monomère pyrrole à courant ou à potentiel imposés ou par balayage de potentiel, pour former un film mince et uniforme [104].

La solution d'électrolyte contient simplement le monomère pyrrole, et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Cette électropolymérisation offre plusieurs avantages [105] :

- L'absence de catalyseur (méthode propre) ;
- Le greffage direct du PPy sur un substrat ;
- Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité de courant utilisé.

1.3.2.4 Mécanisme de polymérisation du pyrrole

Quel que soit le moyen utilisé pour produire du PPy, la polymérisation se fait en trois étapes récurrentes suivant le mécanisme proposé par *Diaz et al.* [106] qui est le plus

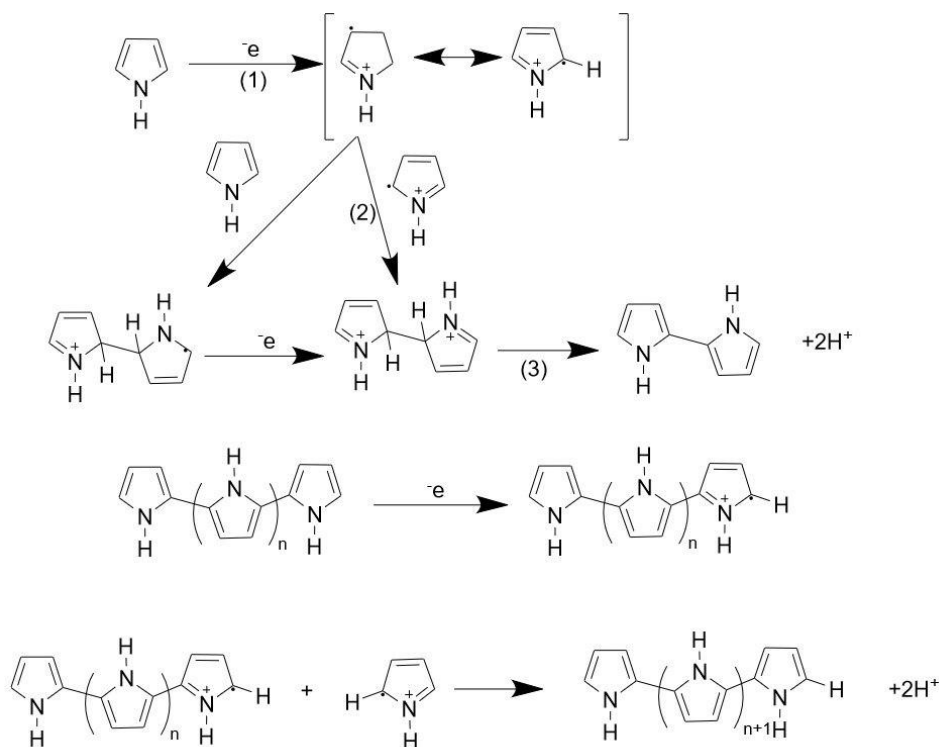


FIGURE 1.26 – Mécanisme de la polymérisation électrochimique du pyrrole [106].

couramment cité dans la littérature (figure 1.26). La première étape consiste à former des radicaux cations par oxydation du pyrrole (suite à un transfert électronique entre une électrode et le monomère (électrochimie) ou par un oxydant chimique). Lors de la seconde étape (cinétiquement déterminante), deux radicaux cations s'associent (couplage oxydant) pour former un dimère qui subit au cours de la troisième étape une réaromatisation par départ de deux protons. Ensuite, le dimère, puis le trimère (dont les potentiels d'oxydation sont inférieurs à celui du monomère) s'oxydent pour se coupler avec un radical cation.

Ainsi la chaîne s'allonge pour former un polymère qui précipite à la surface de l'anode (voie électrochimique) ou en solution (voie chimique). La polymérisation du pyrrole s'accompagne d'une acidification du milieu électrolytique au voisinage de l'électrode.

Le PPy est toujours obtenu à l'état dopé (sous forme oxydée) car son potentiel d'oxydation est inférieur à celui du pyrrole. Le dopant qui assure la neutralité électrique est un anion qui provient de l'électrolyte support si le PPy est obtenu par électropolymérisation, ou de l'oxydant chimique (polymérisation chimique) [107].

1.3.2.5 Principales méthodes électrochimiques de préparation du PPy

Selon la nature du polymère à synthétiser, l'une des deux méthodes (chimique ou électrochimique) est préférée à l'autre, bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus utilisée. C'est notamment cette méthode qu'on a privilégiée lors de nos démarches expérimentales. Ces méthodes électrochimiques sont utilisées pour caractériser toutes les composantes des DSSCs, elles donnent des informations importantes sur les niveaux d'énergie des composants, la réversibilité des réactions électrochimiques et la cinétique des processus électrochimiques, en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie [108].

Électropolymérisation potentiodynamique ou voltampérométrie cyclique (CV) :

C'est un outil important pour l'étude des contre-électrodes [109]. Un système à trois

électrodes est largement utilisé pour réaliser une voltampérométrie cyclique qui se compose d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode de comptage (auxiliaire). Le potentiel est balayé à une vitesse constante et inversé à un certain moment tandis que le courant est surveillé en permanence. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont représentées graphiquement sous forme de courant (I) en fonction du potentiel appliqué (E), comme indiqué dans la figure 1.27 [89].

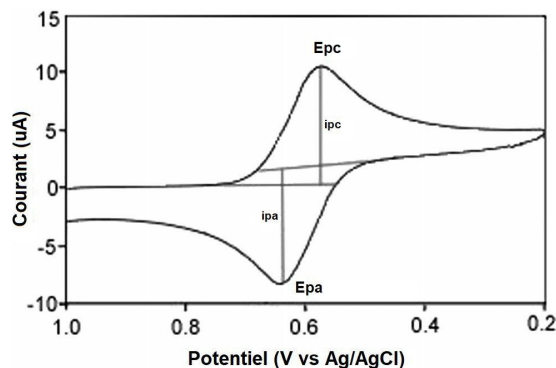
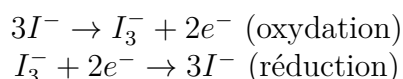


FIGURE 1.27 – Voltammogramme cyclique typique et ses grandeurs caractéristiques [89].

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique ;
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique ;

Deux paires de pics d'oxydoréduction sont obtenues lors des mesures CV, et les pics obtenus du côté positif sont appelés pic anodique ou d'oxydation, et le négatif est le pic cathodique ou de réduction. Dans les courbes CV, le pic cathodique correspond à la réduction du triiodure en iodure et les pics anodiques correspondent à l'oxydation de l'iodure et du triiodure (figure 1.27) [110].



Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les densités des courants d'oxydation et de réduction augmentent. C'est pourquoi, en balayage successif (plusieurs cycles d'électropolymérisation), l'augmentation de l'amplitude du courant pour chaque cycle met en évidence la polymérisation [111]. Un voltammogramme classique correspondant à la polymérisation montre un pic d'oxydation du monomère et des vagues d'oxydation et de réduction du polymère (figure 1.28) [112].

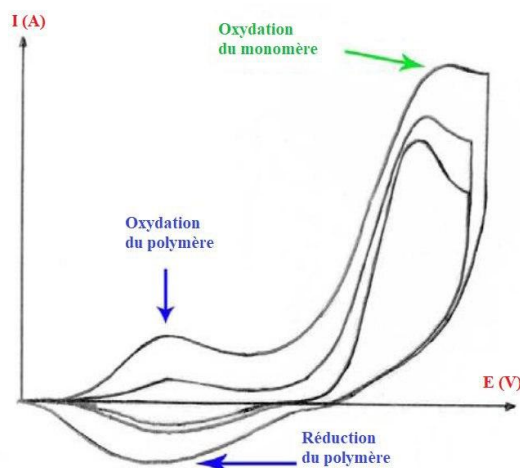


FIGURE 1.28 – Voltammogramme de l'électrosynthèse d'un polymère conducteur [111].

Électropolymérisation potentiostatique ou chronoampérométrie (CA) : Cette méthode consiste à appliquer un potentiel constant à une électrode de travail et mesurer la variation du courant en fonction du temps. Le potentiel appliqué convient à celui de l'oxydation du monomère utilisé (pyrrole), générant des espèces de monomères oxydées qui pourront être couplées à la surface de l'électrode de travail.

Pendant l'expérience, une fois que la double couche est chargée, le courant diminue lorsque la concentration des espèces à l'électrode diminue dans la solution et se dépose à l'électrode de travail. Le potentiel imposé ne doit pas dépasser le potentiel d'oxydation du monomère car cela entraînerait une sur-oxydation du polymère [111]. En effet, si le film est sur-oxydé, il devient résistif et non électroactif et mène à la passivité de l'électrode.

1.3.2.6 Applications du PPy

Pouvoir protecteur : Le PPy se caractérise par une remarquable stabilité à l'air (à l'état dopé), une résistance thermique et mécanique convenables, une grande simplicité de préparation et des propriétés électrochimiques intéressantes. Ces qualités ont fait du PPy un modèle qui a un pouvoir anticorrosif. En effet, depuis longtemps, de nombreux efforts ont été consacrés pour mettre au point des dispositifs mettant à profit la conductivité électrique du PPy, sa sensibilité aux gaz et aux ions, sa photoconductivité, et sa capacité à stocker des charges. L'utilisation du PPy dans les membranes échangeuses d'ions, dans les capteurs, dans les batteries rechargeables, dans les dispositifs électroluminescents ou électrochromiques, dans la protection anticorrosion se révèle très prometteuse [113–115].

CÉ à base de polypyrrole dans les DSSCs : Le PPy est un polymère conducteur qui a fait l'objet d'études approfondies en tant que CÉ des DSSCs. Les performances photovoltaïques de certaines DSSCs avec des CÉs en PPy sont énumérées dans le tableau 1.2. *Jeon et al.* [116] ont étudié les DSSCs avec des nanoparticules (NP) de PPy sur du verre FTO comme CÉ. Avec un film PPy comme CÉ, les DSSCs pourraient avoir une efficacité de conversion énergétique de 7,73%. *Xia et al.* [117] ont fait une étude comparative des polymères PPy préparés par la polymérisation en phase vapeur (VPP) et la polymérisation électrochimique. Les PPy par VPP avaient une taille de particules d'environ 100-150 nm, tandis que ceux par polymérisation électrochimique avaient une taille de particules plus importante d'environ 200-300 nm. Les rendements des DSSCs pour ces deux types de PPy étaient de 3,4% et 3,2%, respectivement.

TABLE 1.2 – Résumé des performances photovoltaïques de certaines DSSCs à contre-électrodes en PPy.

R_{ct} : Résistance au transfert de charge ; R_s : Résistance des substrats conducteurs ; J_{SC} : Courant de court-circuit ; V_{OC} : Tension de circuit ouvert ; FF : Facteur de forme

Structure des électrodes	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF	Efficacité (%)	Références
PPy/FTO			15,5	778	0,64	7,73	[116]
PPy Transparent/FTO	2,46	6,5	12,19	725	0,52	5,74	[118]
PPy/Tissu revêtu de Ni	0,50	47,21	9,60	652	0,52	3,30	[119]

Les films PPy avec une transparence de 65% à 550 nm ont également été étudiés en tant que CÉ des DSSCs [118]. Les DSSCs avec le PPy comme CÉ ont montré une efficacité de conversion énergétique de 5,74% en éclairage frontal et une efficacité de conversion énergétique de 3,06% en éclairage arrière. Le PPy a également été étudié comme CÉ flexible dans les DSSCs. *Xu et al.* [119] ont synthétisé le PPy sur un tissu de coton souple revêtu de nickel. La DSSC avec la CÉ en PPy/tissu revêtu de nickel a présenté une efficacité de conversion énergétique de 3,30%.

1.3.3 CÉs hybrides à base de polymère/carbone

Afin d'améliorer les performances des contre-électrodes, une grande attention a été accordée au développement des matériaux hybrides.

Les hybrides sont généralement composés de deux ou plusieurs substances. Ils ont été développés et utilisés dans les DSSCs en tant que CÉs sans Pt [44]. En effet, il existe principalement trois classes de matériaux hybrides à deux composants. Les matériaux en carbone, les polymères conducteurs et les composés de métaux de transition sont souvent utilisés comme composants de base, comme l'illustre la figure 1.29.

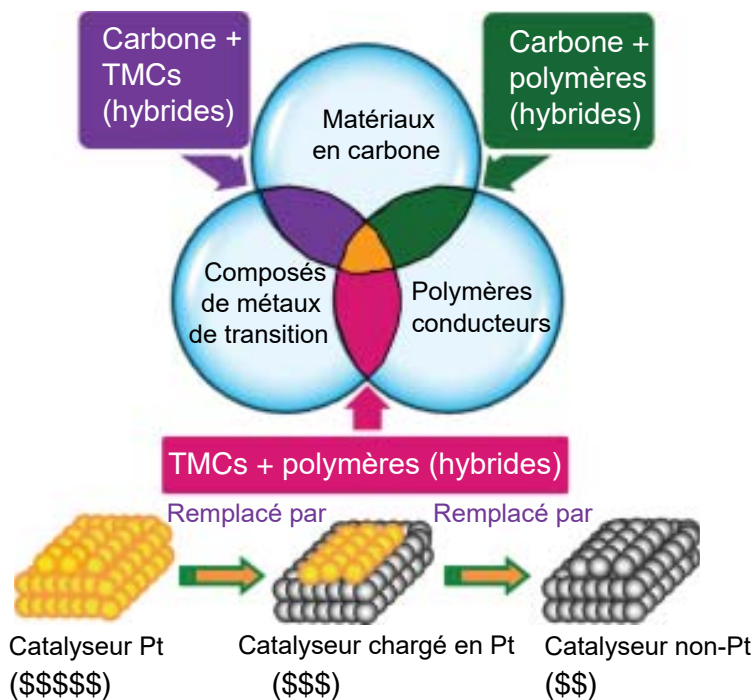


FIGURE 1.29 – Sept types de CÉs hybrides employées dans les DSSCs (C/C, TMC/TMC, polymères/polymères, C/TMC, C/polymère, polymère/TMC et TMC/polymère/C) [32].

Dans ce travail, on s'intéresse plus particulièrement aux matériaux composites à base de polymère (PPy) et de carbone (graphène). Ces composites ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur structure particulière et de leurs effets catalytiques synergiques résultants de divers composants des matériaux hybrides.

1.3.3.1 Du graphite au graphène

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiantes. C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon. Le graphène nanofeuillets a été isolé pour la première fois en 2004 par *Andre Geim et Konstantin Novoselov* [120].

Ces derniers ont aussi réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite ce qu'on appelle l'exfoliation du graphite¹⁶. Le graphène se présente comme un matériau 2D parfait et suscite un grand intérêt dans le monde scientifique depuis plusieurs années.

16. L'exfoliation du graphite est la première méthode expérimentale utilisée pour la production du graphène. C'est une dissolution du graphite dans des super-acides qui permet l'obtention des nanofeuillets de graphène.

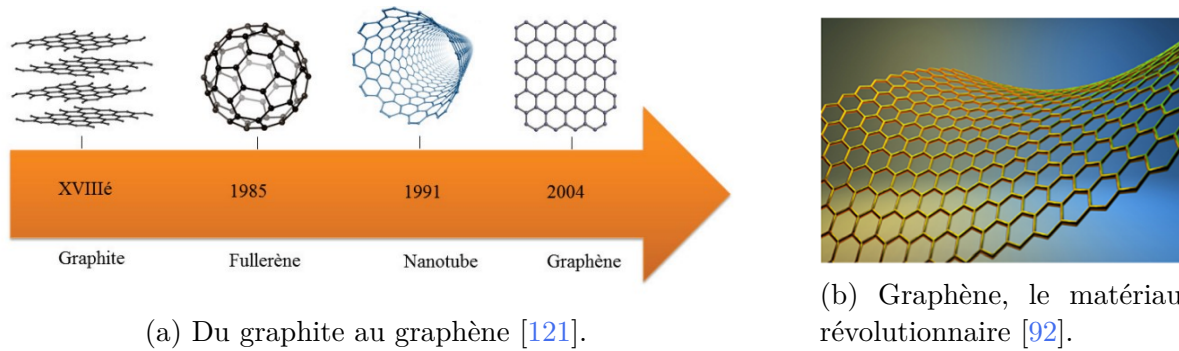


FIGURE 1.30 – Évolution du graphène

1.3.3.2 Graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel qui se compose d'une seule couche d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille. Il peut être un catalyseur pour la réduction des espèces redox. *Roy-Mayhew et al.* [122] ont été les premiers à signaler l'application du graphène comme CÉ des DSSCs en 2010.

Propriétés du graphène : Les attentes autour de ce matériau peuvent être expliquées par ses propriétés exceptionnelles :

Propriétés optiques : un plan de graphène est transparent à 97,7%, il est même considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger.

Propriétés mécaniques : le graphène possède d'excellentes propriétés mécaniques. Il possède une excellente flexibilité qui diminue dans le cas où plusieurs plans de graphène sont empilés. Il a une imperméabilité aux gaz standards, dont l'hélium [123].

Propriétés de transport : Le graphène étant un semi-conducteur à gap nul, les porteurs de charge n'ont aucune barrière énergétique à franchir entre la bande de valence et la bande de conduction [124].

1.3.3.3 Les nanoplaquettes de graphène

Diverses nanoparticules dérivées du graphène ont été créées pour élargir la "famille du graphène", telles que l'oxyde de graphène, le fluorogène et les nanoplaquettes de graphène (GNP). Ces dernières ont été utilisées dans les travaux de ce présent mémoire.

Pour un usage pratique, les GNP ont été utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et électriques des matrices polymères.

Le graphène exfolié s'obtient par chauffage rapide et pulvérisation, pour produire des plaquettes d'une épaisseur de 2 à 10 nm (6 à 30 couches), avec différentes tailles latérales.

Le GNP étant beaucoup plus épais qu'une simple couche de graphène avec une moindre surface et une résistance à la traction plus faible, peut offrir une excellente conductivité électrique et un bon renforcement mécanique [125].

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre 2

Méthodologie expérimentale

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présente les produits utilisés pour mettre en œuvre la contre-électrode flexible, y compris la synthèse et l'insertion du graphène dans le polypyrrole sur l'ITO/PET, puis l'étude de l'activité électrocatalytique des contre électrodes élaborées.

On décrit également les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les caractéristiques structurales et chimiques des matériaux élaborés, à savoir la contre électrode à base de polymères conducteurs ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPy/GNP.

2.2 Produits utilisés

Les réactifs chimiques commerciaux utilisés dans cette étude, leur pureté et leur fournisseur sont regroupés dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Produits chimiques utilisés.

Produit	Caractéristiques/Pureté	Fabriquant
Pyrrole (C_4H_5N)	98%	Aldrich
Acétonitrile (CH_3CN)	99,5%	Sigma - Aldrich
Tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate ($C_{16}H_{36}BF_4N$)	99.0%	Fluka
PET/ITO (In_2O_3/SnO_2)	Résistivité 100 Ω/sq	Sigma - Aldrich
Iodure de lithium (LiI)	99%	Sigma - Aldrich
Iode (I_2)	99.8%	Sigma - Aldrich
Perchlorate de lithium ($LiClO_4$)	95%	Sigma - Aldrich
Nanoplaquettes de graphène (GNP) grade C-300	Épaisseur moyenne de 1 à 5 nm Longueur inférieure à 2 μm	Sigma - Aldrich

2.3 Fabrication de la CÉ flexible à base de PPy

2.3.1 Préparation de la cellule électrochimique

Électrode de travail de la DSSC

Pour l'élaboration de la contre électrode, des échantillons de PET de (2,5 cm x 2,5 cm) sont coupés. Ces derniers sont revêtus d'une fine couche d'oxyde d'indium-étain (ITO), d'une résistivité de 100 Ω/sq . Après avoir découpé de petits échantillons de PET/ITO,

une protection en plastique bleue doit être enlevée. Elle permet d'empêcher l'ITO de se rayer. Une fois ce film retiré, la détermination de la face revêtue d'ITO peut se faire en testant la résistance à l'aide d'un multimètre (figure 2.1). Dans notre cas, la résistance des échantillons prélevés était dans l'intervalle [100-200 Ω]. Ainsi, l'échantillon est directement prêt à l'emploi.

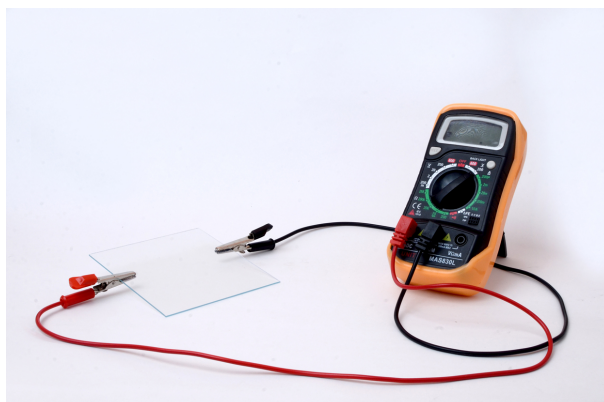


FIGURE 2.1 – Vérification de la face conductrice à l'aide d'un Multimètre METRIX.

Électrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode en argent Ag/AgCl, qui peut maintenir le potentiel de référence constant en raison de sa très haute résistance. Elle doit être placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la possible chute ohmique causée par la résistance de l'électrolyte.

Contre-électrode

La contre-électrode utilisée est en or pur à 99%. Son rôle est de s'assurer que le courant passe à travers la cellule électrochimique. Compte tenu de la distance entre les électrodes, et de la concentration de la solution d'attaque, il est possible d'assurer une bonne homogénéité de la densité de courant et ainsi obtenir de bons résultats. La figure 2.2 représente le dispositif électrochimique utilisé lors de la modification de la surface de l'ITO.

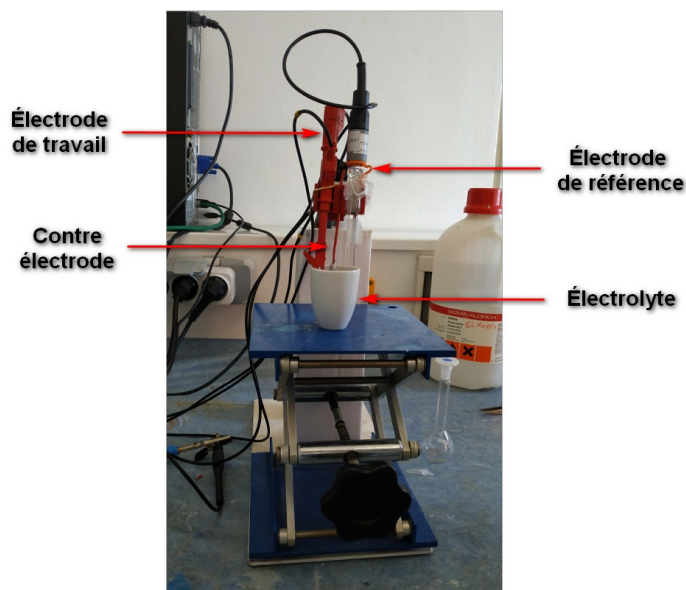
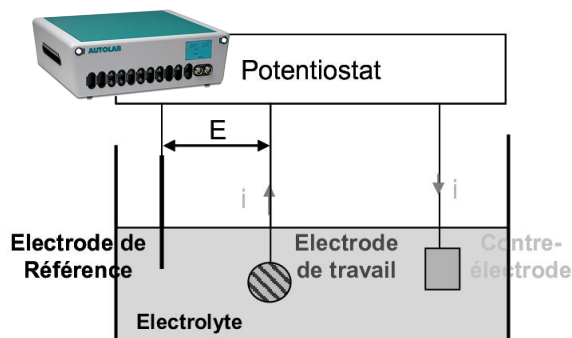


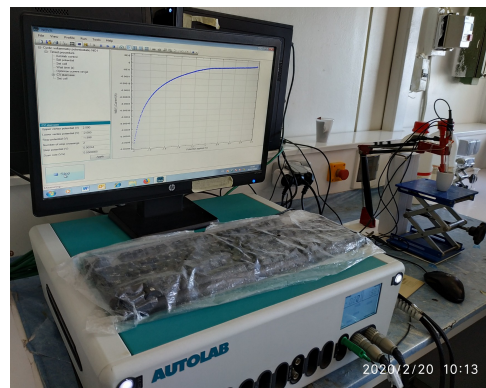
FIGURE 2.2 – Schéma du dispositif électrochimique utilisé.

2.3.2 Dispositif de réalisation de la contre électrode

Destiné à l'étude de phénomènes électrochimiques, un potentiostat est un appareil électronique de mesure qui permet de calculer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiostat utilisé est de marque AUTOLAB (figure 2.3b) muni du logiciel d'exploitation NOVA (version 1.8), ce qui permet de réaliser diverses expériences et de caractériser le système étudié par chronoampérométrie (CA) et voltampérométrie cyclique (CV) avec une large gamme de vitesses de balayage.



(a) Schéma du Potentiostat[126]



(b) Potentiostat AUTOLAB

FIGURE 2.3 – Potentiostat AUTOLAB et son schéma.

Caractéristiques principales :

- Conception modulaire pour toute exigence expérimentale ;
- Large gamme mesurable de courant et de potentiel ;
- Conçu pour interfacier tout instrument externe ;
- Contrôle flexible du logiciel ;
- Gamme complète d'accessoires.

Le logiciel utilisé pour les mesures électrochimiques : Le logiciel de contrôle est un élément crucial dans l'instrumentation moderne. La pièce la plus sophistiquée de l'équipement peut être inutile si elle est contrôlée avec un logiciel inapproprié.

Dans cette étude, on a utilisé une solution logicielle puissante (NOVA 1.8) développée par *Metrohm Autolab* qui a permis d'exploiter tout le potentiel du potentiostat/galvanostat Autolab. Ce logiciel permet le contrôle complet de procédures, paramètres et données.

Ses avantages : Éditeur de procédure flexible et puissant ; Aperçu clair des données pertinentes en temps réel ; Outil puissant d'analyse et de tracé des données. Le logiciel NOVA comprend tous les outils nécessaires pour configurer n'importe quelle expérience, acquérir les données, et effectuer des analyses de données.

NOVA est livré avec un éditeur de procédure puissant, ainsi qu'une bibliothèque de procédures couvrant la plupart des expériences électrochimiques et une longue liste de commandes. Ces commandes offrent la possibilité de personnaliser les méthodes existantes pour répondre pleinement aux besoins expérimentaux. Les outils pratiques comme les boucles de répétition, les conditions d'arrêt, et les instructions d'analyse de données ont facilité les expériences.

2.3.3 Polymérisation électrochimique du pyrrole sur le substrat PET/ITO

La polymérisation par la voie électrochimique peut s'avérer très avantageuse. En effet, elle permet :

- Un traitement facile (aucun catalyseur n'est utilisé) ;
- L'obtention d'un film mince avec une épaisseur et une structure contrôlables ;
- L'adhésion et l'uniformité du film mince et possibilité d'étudier sa croissance.

2.3.3.1 Mode opératoire

Le dépôt électrochimique de PPy sur l'ITO/PET est effectué par un système composé de trois électrodes : électrode de travail, contre-électrode (électrode auxiliaire) et électrode de référence (Fig. 2.2). L'ensemble du système est immergé dans un creuset en céramique contenant une solution de polymère à température ambiante sous ventilation. À cette fin, deux techniques électrochimiques ont été sélectionnées pour la modification de la surface de l'ITO/PET : la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA) à l'aide d'un analyseur électrochimique contrôlé par ordinateur.

les CÉs ont été rincées avec l'acétonitrile puis à l'eau dé-ionisée et séchées avec l'azote.

2.3.3.2 Électrodéposition par voltampérométrie cyclique

Cette première technique (CV) a été appliquée sur le monomère pyrrole afin d'étudier électrochimiquement le polypyrrole sur le substrat PET/ITO. L'échantillon est monté sur la cellule électrochimique précédente. Tous les potentiels sont relatifs au système dans l'acétonitrile (par rapport à Ag/AgCl). La voltampérométrie cyclique du polypyrrole 0,01 M a été obtenue en utilisant une solution d'acétonitrile (0,1% d'eau) contenant 0,1 M de TBATFB.

La mesure est effectuée en balayant linéairement le potentiel d'environ -1 V à 3 V. Toutes les occurrences et / ou disparitions de réactions électrochimiques (oxydation et / ou réduction) ont été notées. L'électrode recouverte a été soigneusement rincée avec de l'acétonitrile et séchée avec de l'azote.

2.3.3.3 Électrodéposition par chronoampérométrie

Cette deuxième technique (CA) a été appliquée sur le monomère pyrrole afin de déposer le polypyrrole sur le substrat PET/ITO. L'échantillon est monté sur la même cellule électrochimique précédente. La CA du pyrrole 0,01 M a été obtenue en utilisant une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M de TBATFB. Par la suite, du graphène est inséré lors de l'électrodéposition du PPy 0,1 M.

On effectue ensuite des modifications au moyen de cette technique (CA) en appliquant un potentiel de 2 V, ce qui correspond au potentiel d'oxydation du pyrrole (début de polymérisation), et en modifiant le temps de dépôt pour changer l'épaisseur de la couche de polymère déposée sur la surface PET-ITO (figure 2.4). Cette technique permet de préparer un film qui adhère bien à la surface étudiée avec une épaisseur contrôlée et une excellente stabilité.

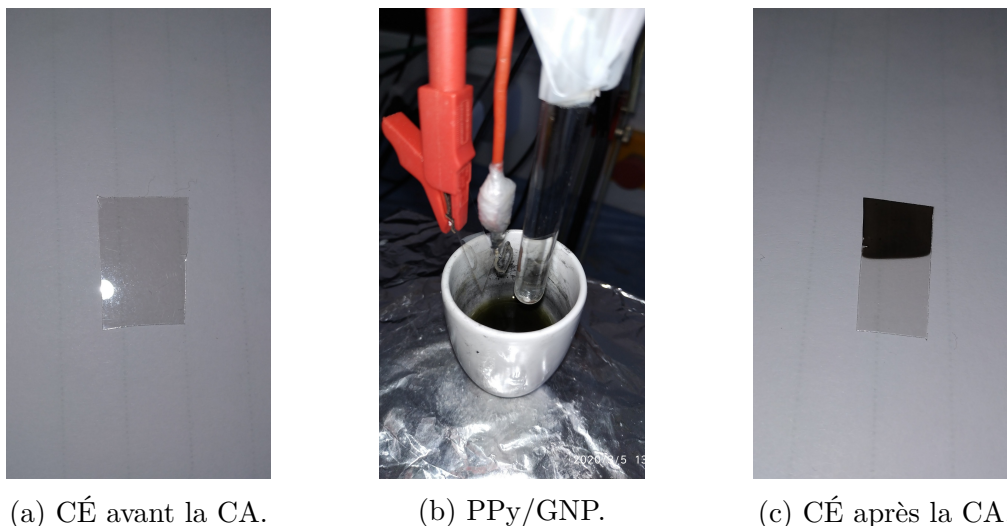


FIGURE 2.4 – Modification de surface de l'ITO

2.4 Activité électrocatalytique de la CÉ avec l'électrolyte

L'activité électrocatalytique du polypyrrole et du polypyrrole/graphène a été étudiée par voltampérométrie cyclique (CV). À cette fin, une solution d'acétonitrile est préparée. Elle contient un mélange de 10 mM I_2 , 500 mM $LiClO_4$ et 50 mM LiI (voir la figure 2.5).

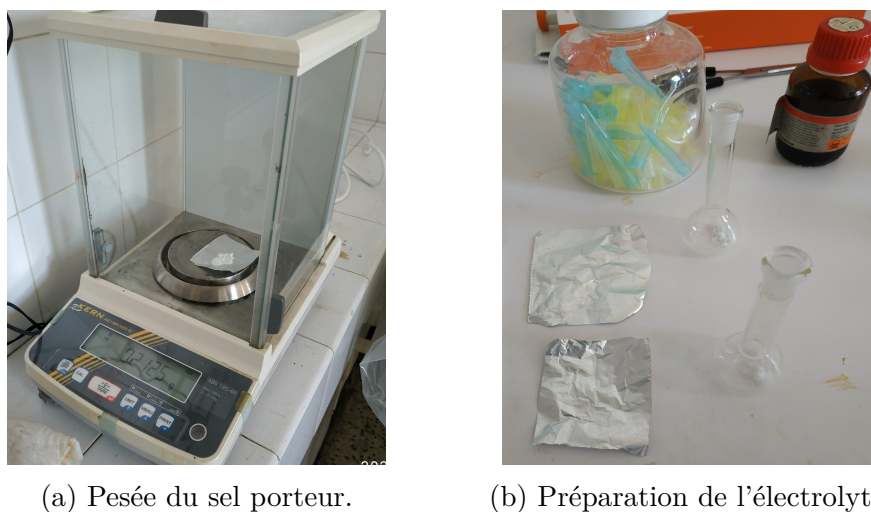


FIGURE 2.5 – Préparation de la solution pour la voltampérométrie cyclique.

Durant cette étude électrocatalytique des deux polymères avec l'électrolyte :

1. La valeur des pics d'oxydoréduction est déterminée en effectuant deux balayages de deux échantillons différents à une vitesse de 50 mV pour un temps de dépôt de 3 s pour la structure ITO/PET/PPY, et 300 s pour l'ITO/PET/PPY/GNP.
2. L'étude de l'effet de la vitesse de balayage est faite en sélectionnant une CÉ pour un temps de dépôt de 3 s, de PPy et une CÉ de PPy / graphène pour un temps de dépôt de 300 s, en variant la vitesse de balayage (10, 30, 50, 75 et 100 mV/s) pour chaque CÉ.

2.5 Techniques de caractérisations et d'analyses physicochimiques utilisées

2.5.1 Microscopie électronique à balayage MEB et EDX

La microscopie électronique à balayage (*MEB*) est une technologie d'observation de la surface qui révèle plusieurs informations sur l'échantillon, notamment la morphologie ou la texture superficielle, la composition chimique, la structure cristalline ou l'orientation des matériaux composant l'échantillon à étudier selon le principe des interactions électron-matière [127].

Le principe de cette technique est simple : générer des images à haute résolution pour révéler des informations concernant leurs morphologies de surface, la taille des grains (particules métalliques) et leur distribution. Ces images sont générées en bombardant la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'électrons primaires. Cela entraîne à son tour des électrons provenant de l'échantillon pour éjecter les électrons secondaires.

Ces électrons secondaires sont attirés et détectés par un détecteur chargé positivement et ensuite traduits en signaux qui sont amplifiés et analysés avant d'être traduits en images [128].

Un *MEB* est essentiellement constitué d'une colonne maintenue sous vide, d'un canon à électrons, d'un accélérateur d'électrons, de condenseurs destinés à former un faisceau fin et intense d'électrons, d'un condenseur final appelé généralement objectif, d'une platine porte-objet mobile permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, et de divers détecteurs (détecteur d'électrons secondaires, détecteur d'électrons rétro-diffusés, détecteur de rayons *X*) [129] (voir figure 2.6).

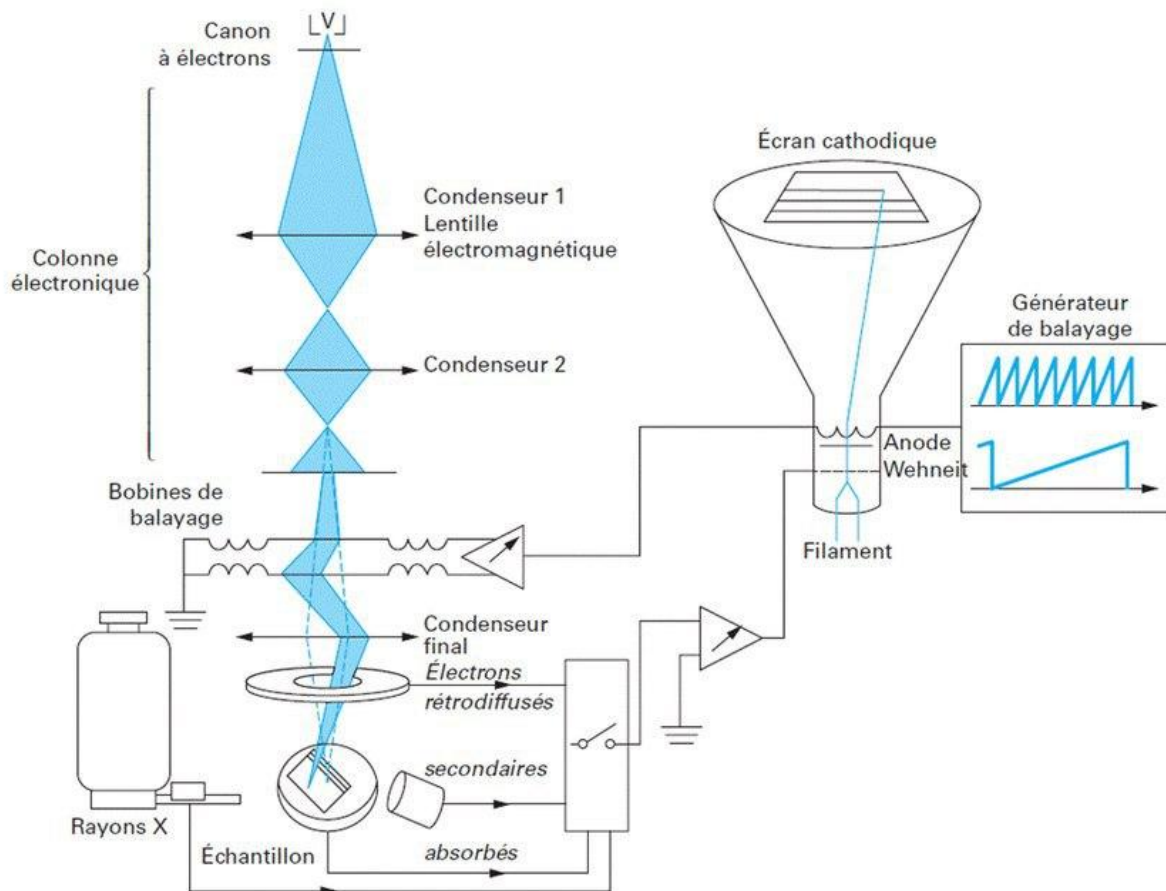


FIGURE 2.6 – Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [129].

Ce détecteur d'analyse à dispersion d'énergie aux rayons X (EDX) est utilisé pour effectuer des analyses de la composition des échantillons. Cela se fait en mesurant les rayons X omis de l'échantillon quand il est bombardé par les électrons primaires. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément à partir duquel il a été émis et par conséquent l'analyse EDX est très utile pour l'identification des constituants chimiques d'un matériau[130].

Les images MEB présentées dans ce travail sont obtenues à partir d'un microscope électronique à balayage **JEOL** équipé d'une sonde de microanalyse et d'imagerie X (Figure 2.7).



FIGURE 2.7 – Photographie de l'appareil MEB JEOL équipé d'un détecteur EDX.

2.5.2 Mesure de l'angle de contact (Goniométrie)

Un liquide placé sur une surface plane forme une goutte dont les caractéristiques géométriques répondent à plusieurs facteurs. La goutte s'étale plus ou moins sur la surface en fonction des interactions entre les molécules composant le liquide et les molécules composant la surface : on nomme ce phénomène mouillage¹ [131].

On peut alors définir un angle de contact θ entre la surface du solide et la tangente à la sphère partielle que forme la goutte aux points de contact avec la surface (figure 2.8). La valeur de cet angle à l'équilibre nous renseigne sur la nature des molécules présentes ainsi que, dans une moindre mesure, sur la rugosité de la surface [132].

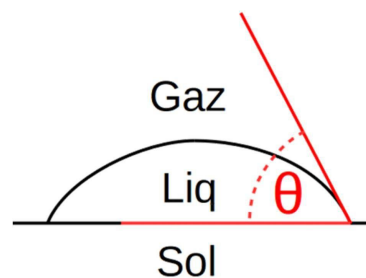


FIGURE 2.8 – Schéma d'un angle de contact [132].

1. La mouillabilité se détermine en utilisant un goniomètre qui est un appareil ou un capteur servant à mesurer les angles.

Les propriétés de mouillage sont spécifiques à un couple solide-liquide. Trois différents liquides peuvent avoir un comportement très différent lorsqu'ils sont déposés sur un même solide (figure 2.9).

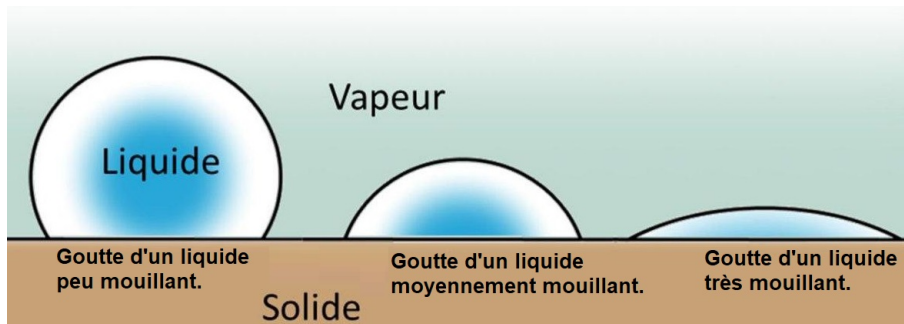


FIGURE 2.9 – Gouttes de différents liquides, déposées sur un même solide [132].

La loi de **Young-Dupré** (Équation 2.1) permet de calculer l'angle de contact théorique à partir des valeurs de tension superficielle des interfaces solide-liquide (γ_{SL}), liquide-vapeur (γ_{LV}) et vapeur-solide (γ_{VS}) et inversement.

L'angle de contact va d'une valeur non mesurable, où la goutte est tellement étalée à la surface que celle-ci ne se forme même plus, à une valeur limite de 180° avec la formation d'une sphère complète à la surface du solide pour les surfaces dites hyper-hydrophobes.

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{VS} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.1)$$

Ces mesures ont été effectuées avec un goniomètre de marque **DIGIDROP** (figure 2.10). Il permet de filmer en temps réel la goutte sur le substrat à l'aide d'une caméra CCD². Un logiciel permet ensuite de calculer l'angle de contact formé avec une marge d'erreur de 2° entre la goutte et la surface. Celles-ci sont déposées à l'aide d'une seringue et leur volume est de l'ordre de quelques dizaines de micro litres. Le solvant utilisé lors de notre étude est l'eau dé-ionisée.



FIGURE 2.10 – Dispositif utilisé de l'angle de contact.

2. Capteur photographique qui est un composant électronique photosensible servant à convertir un rayonnement en un signal électrique analogique. Ce signal est ensuite amplifié, puis numérisé et enfin traité pour obtenir une image numérique.

2.5.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR

La spectroscopie infrarouge (*IR*) est une classe de spectroscopie qui traite de la région des infrarouges du spectre électromagnétique entre 500 et 4000cm^{-1} (infrarouge moyen). Elle couvre une large gamme de techniques dont la spectroscopie par réflexion totale atténuée (*ATR*)³.

Le spectrophotomètre *IR* classique fonctionne de la même manière qu'un spectrophotomètre *UV-Visible*. Une source infrarouge envoie son rayonnement à travers un monochromateur avant que celui-ci ne passe à travers l'échantillon pour atteindre le module d'analyse. Le spectrophotomètre *IR* à transformée de Fourier (*FT-IR*) quant à lui mesure le signal infrarouge après son passage à travers un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive) [133].

Le spectrophotomètre utilisé pour nos analyses est un appareil **Thermo-Nicolet** modèle **Nexus 670** (figure 2.11). Les spectres ont été obtenus par accumulation de 32 balayages dans une gamme spectrale $4000 - 500\text{cm}^{-1}$ avec une résolution de 4cm^{-1} , leur analyse a été faite par un logiciel informatique (*OMNIC*).



FIGURE 2.11 – Spectrophotomètre Nexus 670.

Cet appareil est équipé d'un interféromètre, basé sur le principe de la transformée de Fourier, l'un de ses miroirs subit une translation à vitesse constant. Le déplacement du miroir mobile conduit à l'obtention d'un interférogramme dont la transformée de Fourier donne la répartition spectrale de la source lumineuse.

3. L'ATR est généralement utilisée pour la détection de fonctions chimiques et l'identification de composés chimiques en combinaison avec d'autres techniques. Elle est basée sur le principe optique de la réflexion, phénomène optique bien connu. Lorsqu'un faisceau passe d'un milieu dense à un milieu moins dense, la fraction du faisceau incident réfléchi augmente lorsque l'angle d'incidence devient plus grand. Au-delà d'un certain angle, la réflexion est totale.

Durant la réflexion, le faisceau pénètre d'une courte distance dans le milieu le moins dense. La profondeur de pénétration dépend des indices de réfraction des deux milieux, de la longueur d'onde utilisée et de l'angle du faisceau incident. À chaque réflexion le milieu le moins dense absorbe une partie de l'onde réfléchi. Le spectre obtenu est alors celui du milieu le moins dense. Le diamant constitue un excellent matériau pour l'analyse ATR-FTIR de réactions chimiques.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Introduction

Dans cette partie du mémoire, on présente les résultats de la synthèse des contre-électrodes à base de polypyrrole (PPy) et de composite PPy et graphène (GNP). Ces films sont déposés sur une surface de semi-conducteurs flexible ITO/PET par voie électrochimique dans un solvant organique.

Dans un deuxième temps, on effectue des 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, on mène une étude de l'activité électrocatalytique de la CÉ avec l'électrolyte afin d'estimer leur efficacité. Enfin, on termine avec une évaluation financière en calculant le coût de fabrication de cette CÉ flexible réalisée.

3.2 Caractérisations de l'ITO/PET

3.2.1 Caractérisation par MEB

La figure 3.1 montre une image MEB de la surface du semi-conducteur ITO déposé sur un substrat de PET.

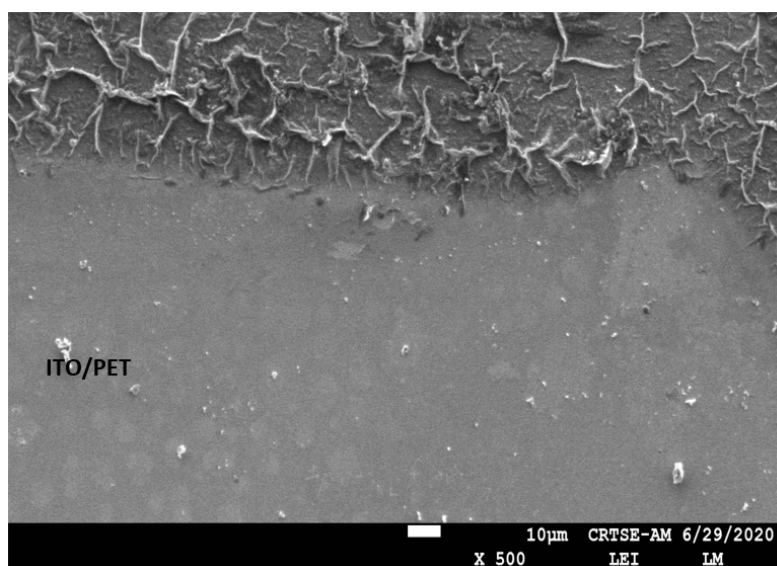


FIGURE 3.1 – Image MEB de la surface de l'ITO déposé sur du PET ($10\mu\text{m} \times 500$).

Une structure de grains est visible au MEB à différentes dimensions. *Jae-Ho Kim et al.* [134] ont étudié les contre-électrodes flexibles à base ITO/PET pour l'élaboration des cellules solaires pérovskite et ont obtenu la même morphologie du substrat ITO/PET après caractérisation par MEB. :

3.2.2 Caractérisation par mesure d'angle de contact

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle de la solution et de la nature de la surface. Si le liquide coule uniformément sur la surface solide, un mouillage complet est présent avec un angle de contact de 0° . Si l'angle est compris entre 0° et 90° , la surface est mouillable. La surface est hydrophile. Un angle compris entre 90° et 180° signifie que la surface n'est pas mouillable. Elle est hydrophobe. Si l'angle se rapproche clairement de la valeur de 180° , il s'agit d'une surface ultra-hydrophobe totalement repoussant les liquides [135].

On effectue des mesures d'angle de contact de notre substrat (ITO/PET) et cela pour déterminer ses propriétés physico-chimiques. La figure 3.2 illustre la photographie d'une goutte d'eau sur la surface de l'ITO déposé sur du PET.

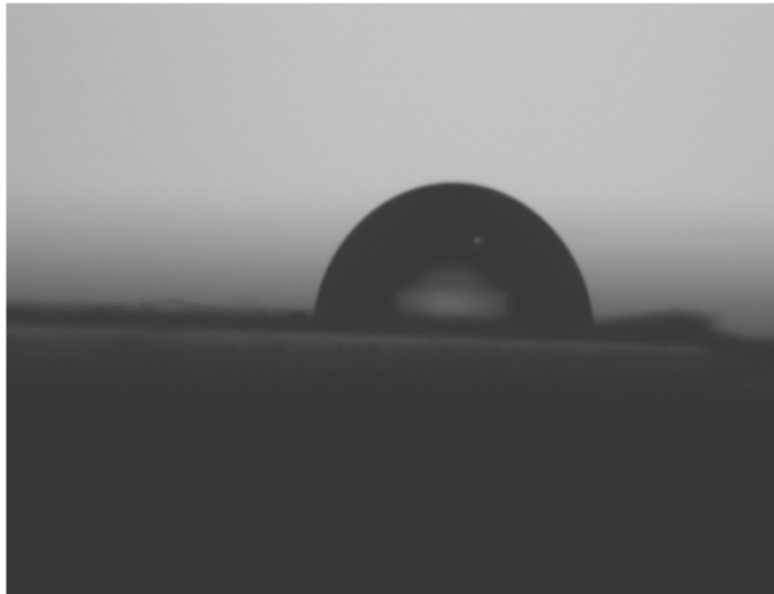


FIGURE 3.2 – Photographie d'une goutte d'eau sur la surface de l'ITO/PET.

On constate, à partir de cette méthode, que la surface de l'ITO déposé sur du PET présente une valeur d'angle de contact de 85° , ce qui lui confère un caractère hydrophile.

3.2.3 Caractérisation électrochimique

L'étude électrochimique du substrat ITO/PET dans l'acétonitrile (solvant) contenant le tétrabutyl ammonium tétrafluoroborate (TBATFB) à 0,1M comme électrolyte support a été menée (figure 3.3). L'électrode d'Ag/AgCl a été utilisée comme électrode de référence. On a effectué cette caractérisation électrochimique afin d'étudier le comportement du substrat et plus particulièrement le comportement du PET dans notre solution électrochimique en fonction du courant.

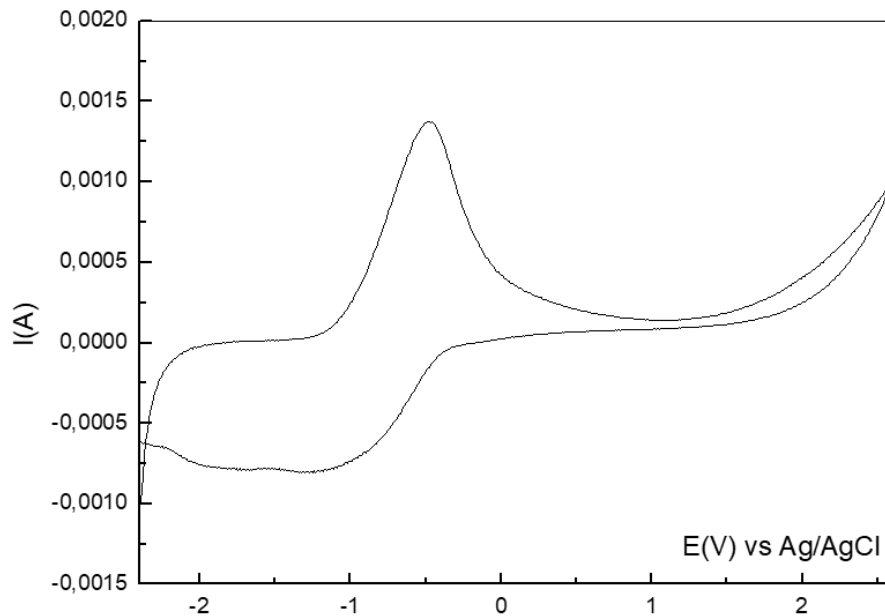


FIGURE 3.3 – Voltamogramme cyclique de l'ITO/PET dans l'acétonitrile à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1}

On observe lors du balayage de potentiel un pic très intense au voisinage de $-0,5\text{V}$ correspondant à l'oxydation du polymère PET sur lequel le semi-conducteur ITO est déposé. Par contre, au balayage retour, on constate un épaulement situé à -1V relatif à la réduction du polymère au cours de l'étude électrochimique dans l'acétonitrile.

3.3 Fonctionnalisation de la surface ITO/PET

3.3.1 Dépôt électrochimique du PPy sur l'ITO/PET

La méthode électrochimique a l'avantage d'être rapide, simple et propre. Cette technique permet de contrôler le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur du film de polymère. Plusieurs facteurs influent sur la qualité du dépôt à savoir la nature du solvant, l'électrolyte support, la température du milieu, la nature des électrodes, la densité de courant ou encore le potentiel imposé pour l'électropolymérisation [136].

Au cours de balayages de potentiel, on remarque que la surface de l'électrode se colore en gris attestant du dépôt, comme illustré dans la figure 3.4. L'intense coloration du PPy provient de son système fortement conjugué.

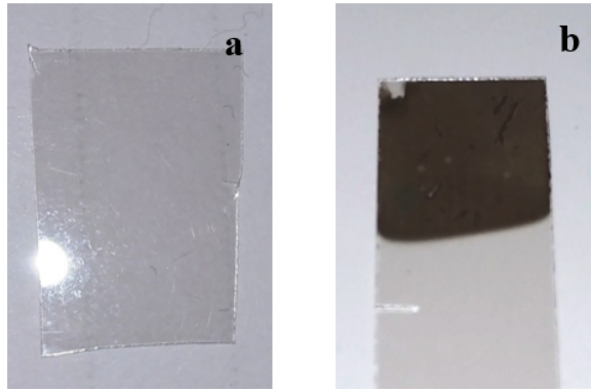


FIGURE 3.4 – Les interfaces : a- ITO/PET, b- ITO/PET/PPy.

3.3.2 Électrodéposition du PPy par voltammétrie cyclique

Il est très important d'étudier le comportement voltammétrique du PPy sur le substrat ITO/PET. L'étude voltammétrique du pyrrole a été réalisée dans une solution contenant du TBATFB dissous à une concentration de 0,1 M dans l'acétonitrile et de 0,01 M de pyrrole.

Le solvant organique choisi doit être stable dans les conditions expérimentales. Il ne doit subir aucune décomposition ou dégradation dans les limites du potentiel utilisé pour l'oxydation du substrat. Le monomère aussi doit être soluble dans le solvant, et son radical cation doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution, ce qui favorise la formation d'oligomères.

L'électropolymérisation dans l'acétonitrile à 1% de volume d'eau fournit des résultats bons et stables [137]. On le choisit comme solvant de base pour toutes les réactions de polymérisation.

La figure 3.5 représente les voltamogrammes enregistrés avec du pyrrole à 0,01M dans de l'acétonitrile entre deux bornes de potentiel différentes.

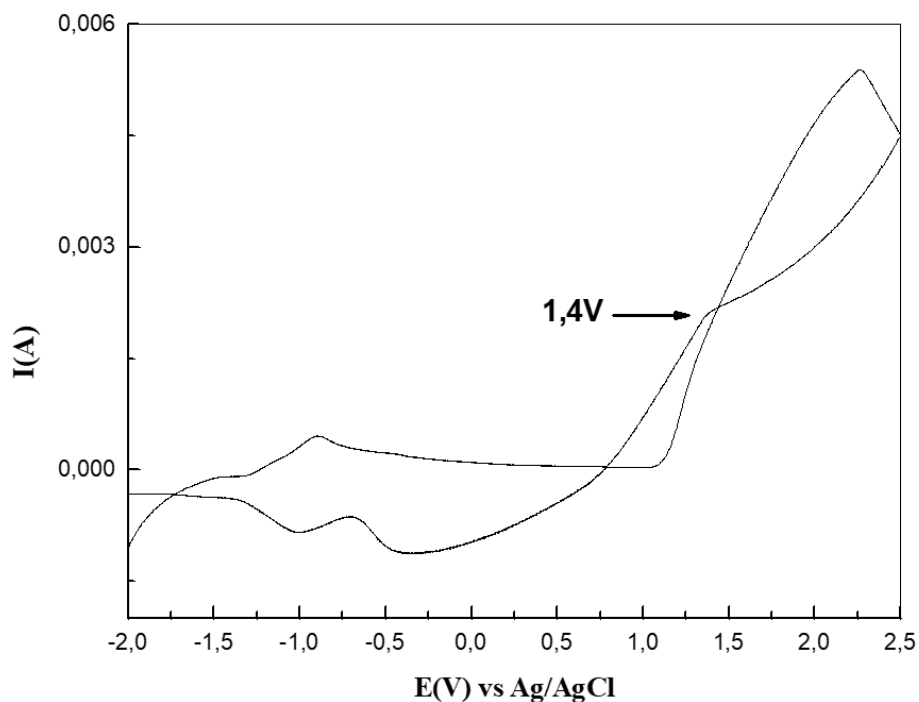


FIGURE 3.5 – Voltamogramme cyclique du pyrrole 0,01 M sur de l'ITO/PET à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le voltamogramme présente deux pics d'oxydations :

- Le premier pic, bien séparé du deuxième, est à $-0,9V$ et correspond à l'oxydation du polymère PET comme cela a déjà été vu dans la section 3.2.3.
- Le deuxième pic enregistré à $1,4V$ est relatif à l'oxydation et la formation du radical-cation du pyrrole. Cette espèce va déclencher l'électropolymérisation du pyrrole.

Au balayage retour, le voltamogramme présente deux pics de réductions, l'un vers $-0,4V$ et l'autre vers $-1V$. Le premier pic de réduction localisé à $-0,4V$ est attribué à la réduction du pyrrole.

Le voltamogramme de la figure 3.3, enregistré précédemment, montre la présence du pic de réduction à $-1V$ relatif à la réduction du PET qui représente le principal élément de notre électrode de travail flexible, ce qui indique que ce pic n'est pas lié à l'électropolymérisation du pyrrole.

Cependant, lors du balayage enregistré entre -2 et $2,5 V$ (figure 3.6) et dès le deuxième cycle, un pic d'oxydation apparaît à $0,7 V$. Ce dernier est accompagné par un pic de réduction à $-0,55 V$. Au cours des cycles, le courant de ces pics augmente faiblement mais de façon très régulière jusqu'au sixième cycle.

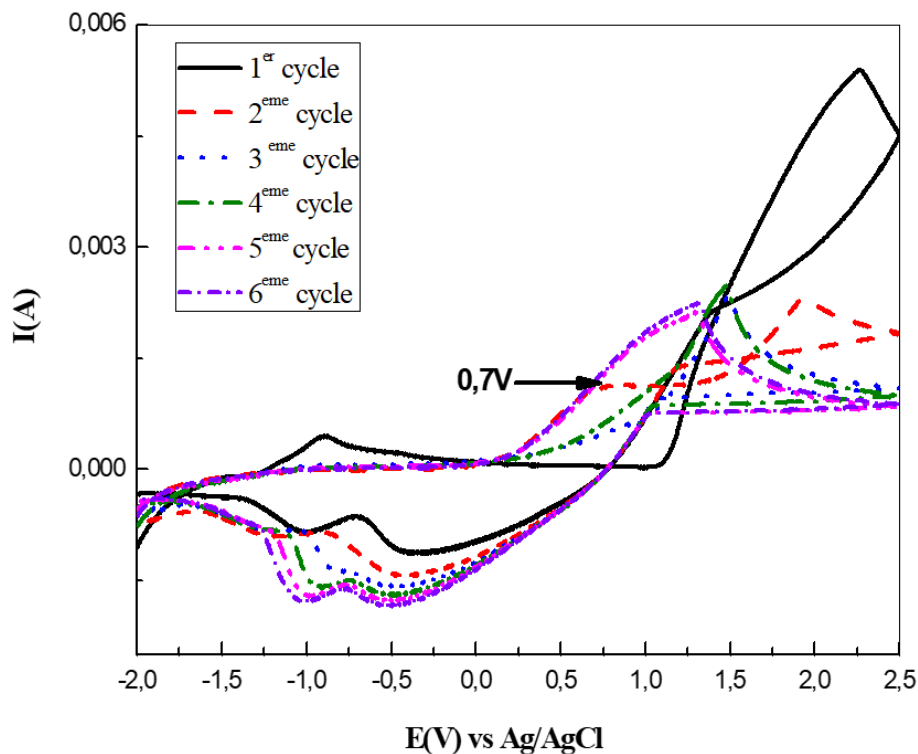


FIGURE 3.6 – Les six premiers voltamogrammes cycliques du pyrrole 0,01M sur de l'ITO/PET à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cet enregistrement est accompagné par le déplacement de la première vague d'oxydation, et ne peut être dû qu'à la modification de la surface active de l'électrode ITO/PET.

En effet, en observant l'électrode de travail après le premier cycle, on constate que la surface du substrat est déjà recouverte d'un dépôt gris foncé qui va faciliter l'oxydation. Il est important d'effectuer plusieurs balayages afin d'étudier le comportement électrochimique de ce polymère. On constate aussi que l'épaisseur du dépôt croît avec le nombre de cycles de balayage effectués.

La figure 3.7 montre le mécanisme proposé pour l'électropolymérisation du pyrrole. Le processus débute par l'oxydation du pyrrole pour former le radical cation correspondant.

Deux de ces radicaux réagissent ensuite entre eux pour former un dimère. Ce dimère est à son tour oxydé et la polymérisation continue jusqu'à ce que le film formé empêche tout autre transfert d'électrons [106].

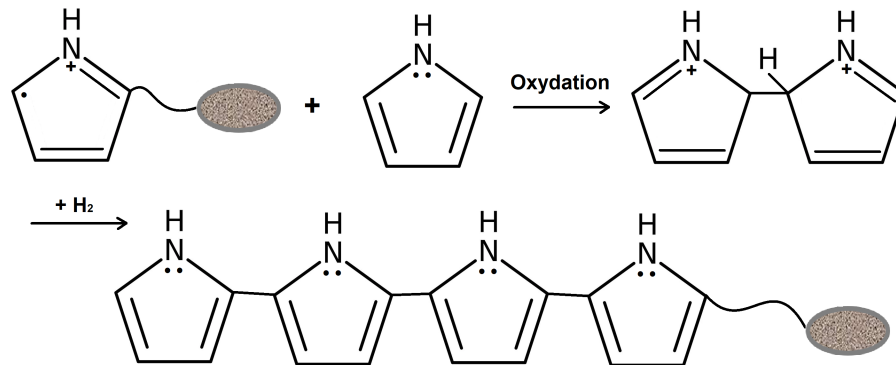


FIGURE 3.7 – Mécanisme de polymérisation du pyrrole sur l'ITO/PET

3.3.3 Caractérisation électrochimique du PPy sur l'ITO/ PET

Les techniques électrochimiques sont largement utilisées pour la synthèse des polymères aromatiques tels que le polypyrrole [138].

Le comportement électrochimique du film PPy électrodéposé sur l'ITO/PET 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 PPy a été testée en soumettant, cette électrode à des balayages cycliques en continu dans le domaine de potentiel exploré (-2 et 2,5 V/Vs AgCl).

La figure 3.8 illustre la caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/TBATFB (0,1 M) sur le ITO/PET à une vitesse de balayage de 50 mV/s, en 4 cycles.

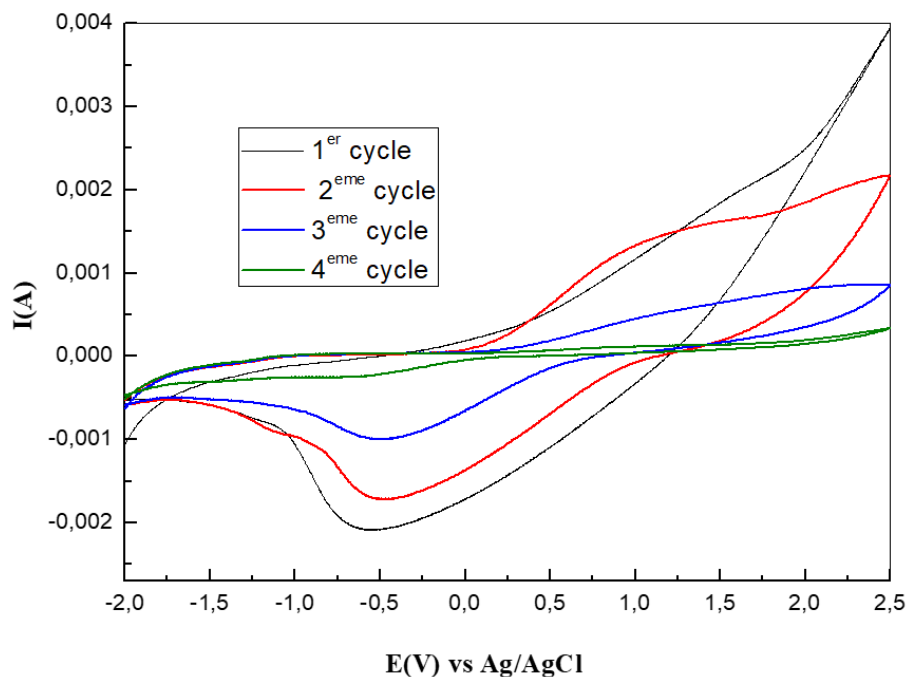


FIGURE 3.8 – Caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/TBATFB (0,1 M) sur l'ITO/PET à une vitesse de balayage de 50 mV/s, 4 cycles.

Le premier voltamogramme dévoile la présence du pic d'oxydation du pyrrole à 1,5V. Ceci est dû à l'existence des traces de monomères qui n'ont pas encore réagi à la surface du semi-conducteur. À partir du deuxième cycle, on constate la disparition de ce pic et la réapparition des pics du couple redox du PPy à l'interface des nouvelles structures. Ce phénomène est très observé lors de l'étude électrochimique d'un film de polymère déposé par voie électrochimique à l'interface d'un semi-conducteur [139].

De plus, ces voltamogrammes mettent en évidence une propriété très intéressante à savoir le phénomène de dopage/dédopage des polymères conducteurs, autrement dit la capacité de commuter entre un état réduit et un état oxydé et vice versa.

Ce processus est accompagné d'échanges ioniques (insertion/expulsion d'ions) afin de conserver l'électroneutralité des chaînes polymériques.

Notons par ailleurs que ce film de PPy conserve une bonne stabilité lorsqu'il est soumis à des cyclages continus (plusieurs cycles).

Effet de la vitesse de balayage sur le dépôt du polypyrrole sur l'ITO/PET :

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le dépôt du PPy sur notre substrat, on a réalisé une étude par voltammétrie à différentes vitesses de balayage, à savoir : 10, 30, 50, 100, 300 et 500 mV/s.

Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont présentées dans la figure 3.9. L'ensemble des courbes est caractérisé par des pics d'oxydo-réduction du monomère électro-déposé à la surface de l'ITO/PET.

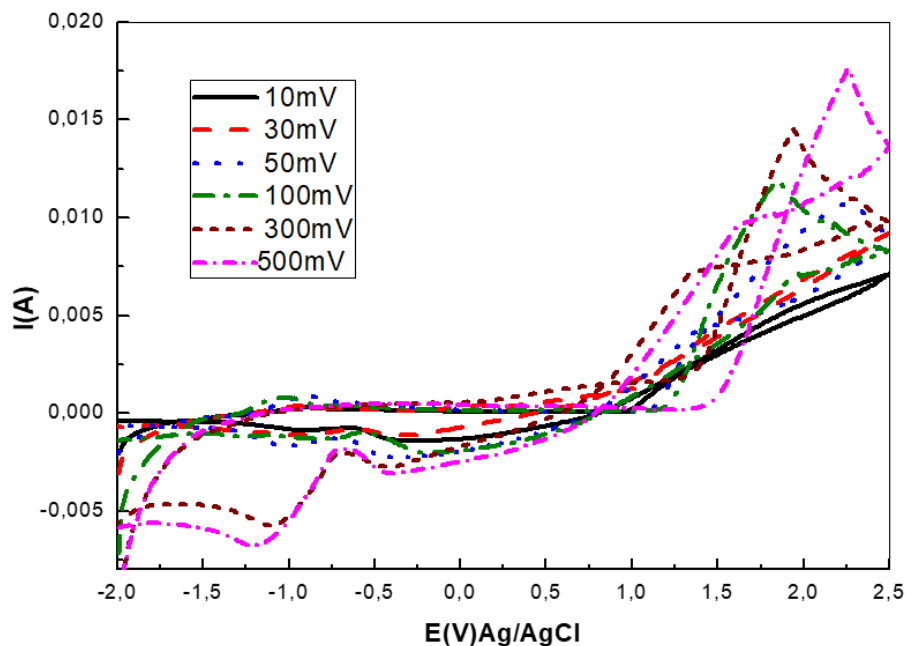


FIGURE 3.9 – Effet de la vitesse de balayage sur le dépôt du PPy à différentes vitesses.

Dans ce processus, on observe une évolution de la position des paliers d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage. En effet, lorsque la vitesse augmente, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus électronégatives. L'augmentation des pics correspond aussi à des densités de courants plus élevées. Autrement dit, l'augmentation de la vitesse de balayage accélère le processus de la charge et la décharge à travers le dépôt du polymère [140].

3.4 Dépôt du PPy sur l'ITO/PET par chronoampérométrie

Dans le but de procéder à l'élaboration de nouvelles contre-électrodes à base de PPy sur des substrats d'ITO/PET, on a choisi d'utiliser une autre méthode électrochimique qui permet de contrôler le taux de croissance et, par conséquent, l'épaisseur du film de polymère déposé. Cette dernière consiste à fixer le potentiel et à faire varier le courant en fonction du temps de dépôt.

Le potentiel optimum de formation du polymère déterminé par la voltammétrie cyclique, présente une importance primordiale dans l'électropolymérisation des monomères par CA. Sa valeur appliquée doit être celle correspondant à la valeur du potentiel déterminée au sommet du pic d'oxydation de l'entité à polymériser. Le fait d'imposer un potentiel plus élevé que le potentiel d'oxydation des monomères va induire une détérioration de la chaîne polymérique.

À cet effet, on procède à l'électrodéposition de 0,01 M de pyrrole et de 0,1 M de TBATFB dans l'acétonitrile sur le substrat ITO/PET par CA en fixant le potentiel à 2 V pour un temps de dépôt de 5 secondes (Fig. 3.10).

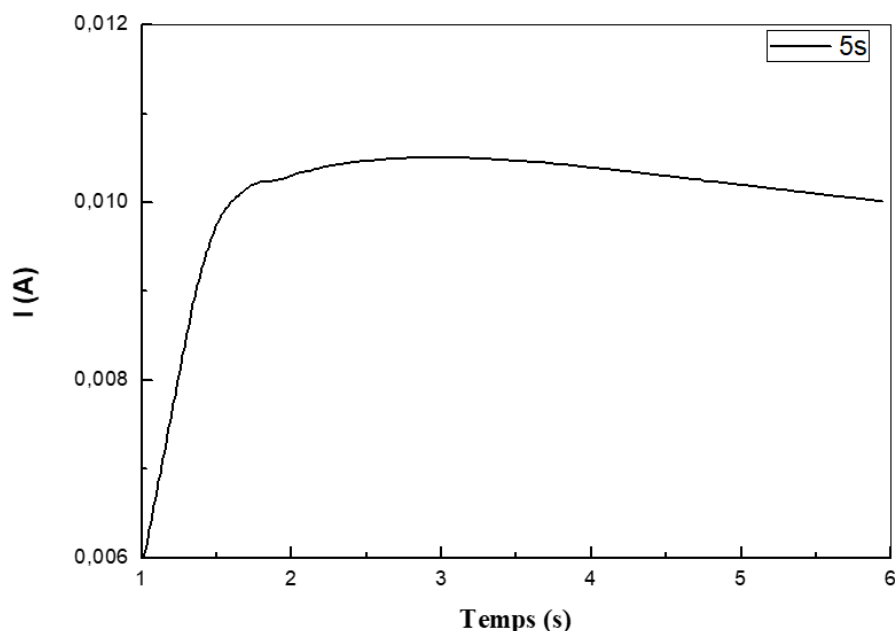


FIGURE 3.10 – Chronoampérométrie du PPy dans 0,01 M d'acétonitrile pour un temps de dépôt de 5 s et un potentiel de 2 V.

À partir de la courbe enregistrée au cours de cette opération, on distingue une augmentation rapide du courant en début de réaction correspondant au début du processus de polymérisation du pyrrole.

Lorsque la valeur du potentiel atteint une valeur stable (plateau), la qualité de PPy déposé devient régulière au cours du temps. Ainsi, un courant constant laisse supposer la formation d'un film homogène et uniforme, mais surtout fait apparaître que la formation du film est contrôlée par la diffusion du monomère vers la surface du substrat.

À la fin de l'enregistrement, une couche de PPy recouvre la surface active de l'ITO/PET. Cette surface devient de plus en plus sombre au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente.

La figure 3.11 illustre les différentes contre électrodes d'ITO/PET/PPy après dépôt du PPy avec différents temps de polymérisation. Ce dernier influe énormément sur l'épaisseur

du film polymérique déposé sur notre substrat. On obtient ainsi des CÉs de différentes épaisseurs.

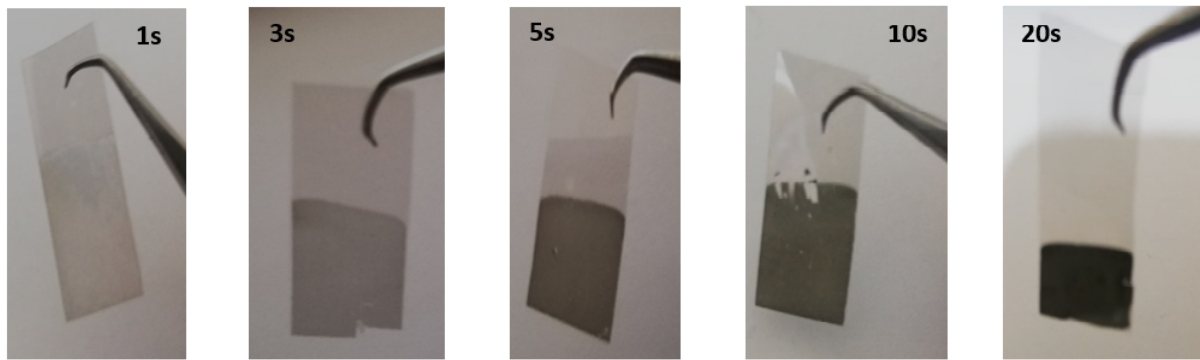


FIGURE 3.11 – Électrodes de travail ITO/PET/PPy à différents temps de dépôt (1 s, 3 s, 5 s, 10 s et 20 s).

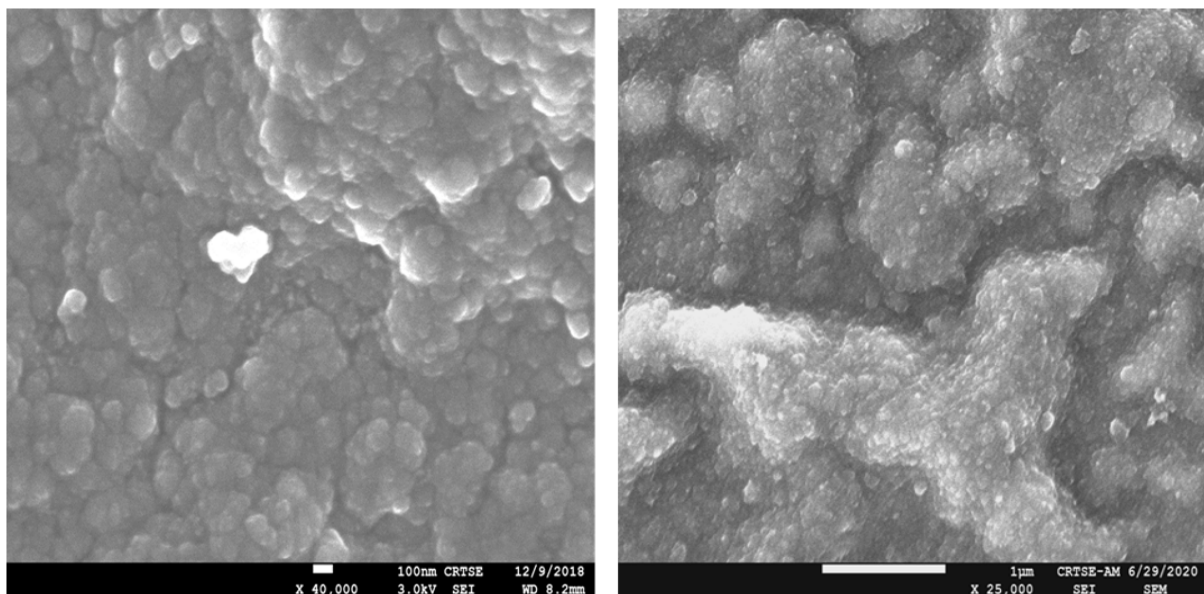
3.5 Caractérisations de la structure ITO/PET/PPy

3.5.1 Caractérisation morphologique par MEB

Les films polymériques des contre-électrodes ITO/PET/PPy pour un temps de dépôt de 3 et 5 s, ont été observés au MEB (figure 3.12). Visuellement, les deux films ont une teinte noire et semblent durs et rugueux. On reconnaît la structure globulaire en forme de choux-fleurs du PPy pour les deux dépôts. Ces derniers recouvrent pratiquement toute la surface. Ils paraissent compacts et sans défauts.

Toutefois, le dépôt de 5 s semble plus dense. En mesurant la taille des grains, on remarque qu'elle est pratiquement la même, de l'ordre de 1 μm , avec les deux films.

Grari et al. [141] ont étudié les propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de PPy électrodéposé sur l'acier et ont obtenu une morphologie identique pour une concentration de 0,1M.



(a) Temps de dépôt 3 s (1 μm .40000)

(b) Temps de dépôt 5 s (1 μm .25000)

FIGURE 3.12 – Images MEB de dépôt du PPy sur une interface d'ITO/PET à différents temps de dépôt.

3.5.2 Caractérisation par spectroscopie EDX

La figure 3.13 illustre le spectre EDX relatif à la structure ITO/PET/PPy pour un temps de dépôt de 3 s.

Le spectre du film correspondant à cette structure met en évidence la présence des principaux éléments du PPy, à savoir, le carbone et l'azote. Un élément mineur d'oxygène observé est attribué à l'oxydation de surface ainsi que la présence des groupements carboxyliques de l'ester existant dans la structure du PET de notre substrat.

Des résultats similaires ont été également observés dans des travaux préalables effectués par *Zane et al.* [137].

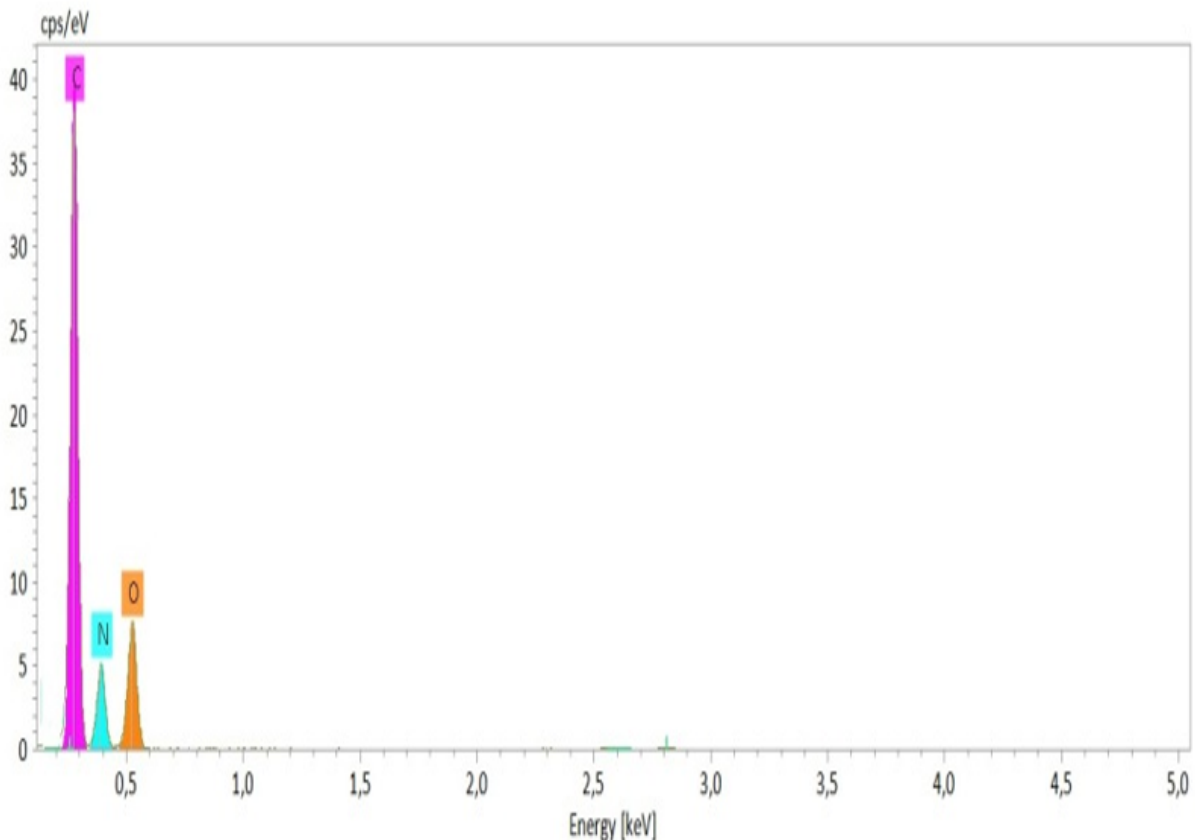


FIGURE 3.13 – Analyse EDX du dépôt du PPy sur ITO/PET dans l'acétonitrile par chronoampérométrie pour un temps de dépôt de 3 s.

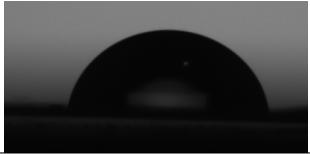
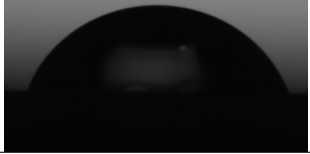
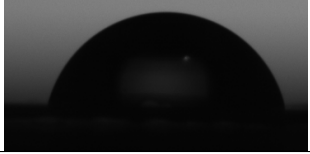
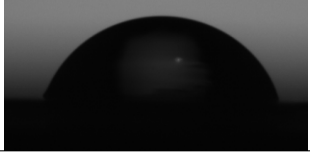
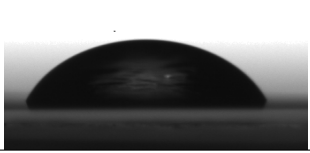
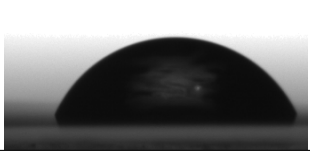
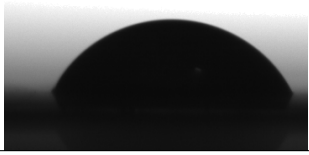
3.5.3 Étude de la mouillabilité de la surface de l'ITO/ PET/ PPy par mesure des angles de contact

Pour traduire la mouillabilité d'une surface, on mesure classiquement l'angle de contact d'une goutte de liquide posée sur la surface. Cet angle de contact est directement relié à l'aire de contact entre la goutte de liquide (eau) et la surface (ITO/PET et ITO/PET/PPy). Plus l'angle est grand, plus la surface de contact est petite et donc moins la surface est mouillée.

L'angle de contact des différentes structures élaborées est compris entre 61° et 89° , ce qui confirme qu'elles sont bien hydrophiles.

D'après les valeurs obtenues (voir tableau 3.1), les angles de contact relatifs aux dépôts de 1, 2 et 3 s augmentent par rapport à la valeur de l'angle de contact du substrat ITO/PET. Ceci est relatif à la présence d'une couche mince de polypyrrole. Ainsi, on peut conclure que le temps du dépôt du PPy influe sur la valeur de l'angle de contact et, par conséquent, sur la nature et l'épaisseur de la couche déposée.

TABLE 3.1 – Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO/PET/PPy) en fonction du temps de dépôt.

Interface	Angle de contact (°)	Type de surface	Photo de la goutte d'eau déposée sur l'interface
ITO/PET	85,0	Hydrophile	
ITO/PET/PPy (1 s)	89,5	Hydrophile	
ITO/PET/PPy (3 s)	74,8	Hydrophile	
ITO/PET/PPy (5 s)	71,1	Hydrophile	
ITO/PET/PPy (10 s)	66,9	Hydrophile	
ITO/PET/PPy (20 s)	63,4	Hydrophile	
ITO/PET/PPy (30 s)	61,8	Hydrophile	

3.5.4 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Afin d'accéder à la composition des films polymériques, on a réalisé une analyse de la surface par spectroscopie FTIR.

Cette caractérisation permet de mettre en évidence la présence des groupes caractéristiques du PPy synthétisé dans un milieu organique. En se référant à la littérature, ce résultat obtenu est confirmé par ceux de *Dai et al.* [142].

La figure 3.14 représente le spectre FTIR dans la région ($2750\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$) du film à base de PPy pour un dépôt sur l'ITO/PET de 3 s, élaboré électrochimiquement par CA en milieu acétonitrile avec 0,01 M de pyrrole.

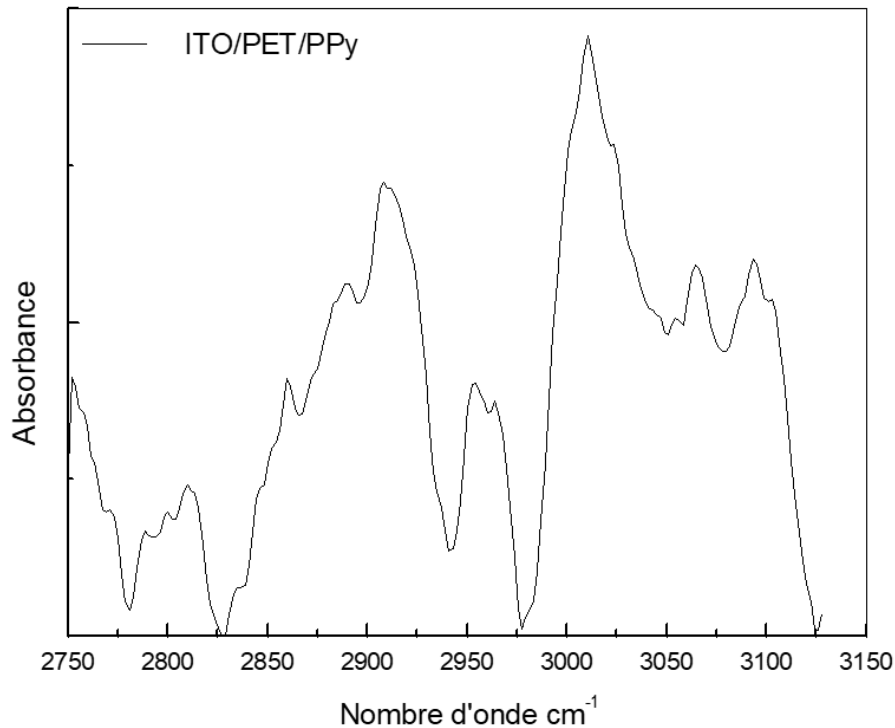


FIGURE 3.14 – Spectre FTIR du PPy pour un dépôt sur l'ITO/PET de 3 s, élaboré électrochimiquement (CA) en milieu acétonitrile avec 0,01M de pyrrole, dans la région ($2750\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$)

Sur le spectre de la contre électrode ITO/PET/PPy pour un dépôt de 3 s, on constate l'apparition de trois bandes relatives aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des groupements CH_2 , localisés à 2970 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} et à 2890 cm^{-1} [143]. Ceci confirme la présence des groupements alkyles du PPy sur la surface de notre substrat.

De plus, une bande très importante relative à l'azote des cycles aromatiques du pyrrole apparaît dans cette région. Elle est localisée à 3100 cm^{-1} et elle est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N-H aromatiques [144].

Afin de confirmer le greffage du PPy sur l'interface de l'ITO/PET (voir figure 3.15), on s'est intéressés à une autre région ($700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) et on a constaté les éléments suivants :

- Les bandes situées à 1636 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1491 cm^{-1} et 1456 cm^{-1} sont attribuées aux principales vibrations du cycle du pyrrole [145].
- La bande à 1480 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation (mode cisaillement) de la liaison CH_2 .
- Les bandes à 1280 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-C dans le cycle du pyrrole.

- Une petite bande autour de 1625 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H.
- De faibles bandes à 1310 cm^{-1} et 1223 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation confondues de la liaison C-N [146].
- La bande située à 1709 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des carbonyles C = O des groupements ester du polymère PET déposé sur l'ITO ainsi que deux larges bandes situées à 1230 cm^{-1} et à 1124 cm^{-1} correspondant au groupement terephthalate ($\text{OOC}_6\text{H}_4 - \text{COO}$) du PET [147].

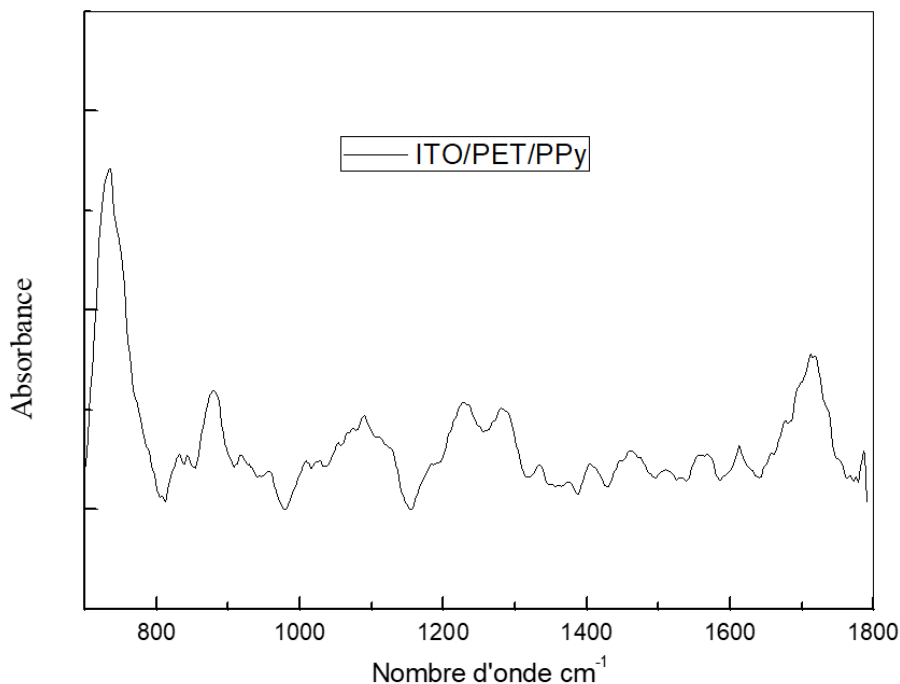


FIGURE 3.15 – Spectre FTIR du PPy déposé sur l'ITO/PET (CA 3 s), élaboré électrochimiquement en milieu acétonitrile avec 0,01M de pyrrole, dans la région ($700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$).

3.6 Insertion du graphène lors de l'électrodéposition du PPy sur l'ITO/PET par CA

Afin d'améliorer les propriétés électrocatalytiques de la structure ITO/ PET/ PPy élaborée électrochimiquement, l'ajout d'un matériau organique dans la solution a été envisagé. Il a été démontré que pour fabriquer de nouveaux systèmes nanocomposites de hautes performances, les techniques de mélange en solution représentent les méthodes les plus efficaces pour la dispersion des nanoplaquettes de graphène (GNP) dans une matrice de polymère [146].

Les films de PPy ont été déposés par voie électrochimique à partir d'une solution d'acétonitrile contenant du pyrrole de concentration 0,1 M, de 1% en masse de graphène et de 0,1 M en TBATFB sur la surface de l'ITO/PET.

Au cours de ce travail, plusieurs films ont été synthétisés en appliquant le même potentiel de 2 V Vs (Ag/AgCl) pour plusieurs temps de dépôt (300 s, 400 s, 600 s et 900 s).

Au cours de ces dépôts, on observe clairement la modification de la surface de l'ITO/PET en fonction du temps de l'électrodéposition. L'électrode se colore en noir sombre et devient de plus en plus uniforme au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente (Fig. 3.16).

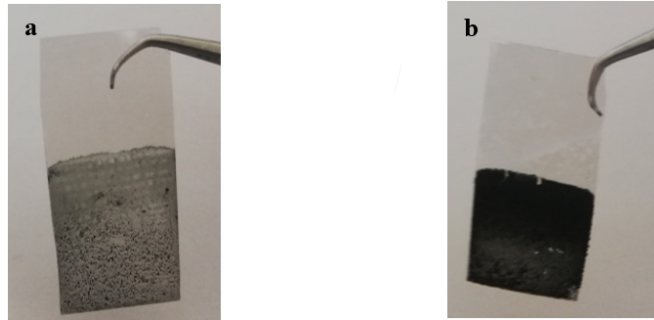


FIGURE 3.16 – Électrodes de travail : a- après un dépôt de 300 s, b- après un dépôt de 900 s.

Il apparait nettement qu'en augmentant le temps de dépôt le film apparait plus épais et plus uniforme.

La figure 3.17 illustre le chronoampérogramme de l'électrodéposition du PPy/GNP sur ITO/PET pour un temps de dépôt de 300 s.

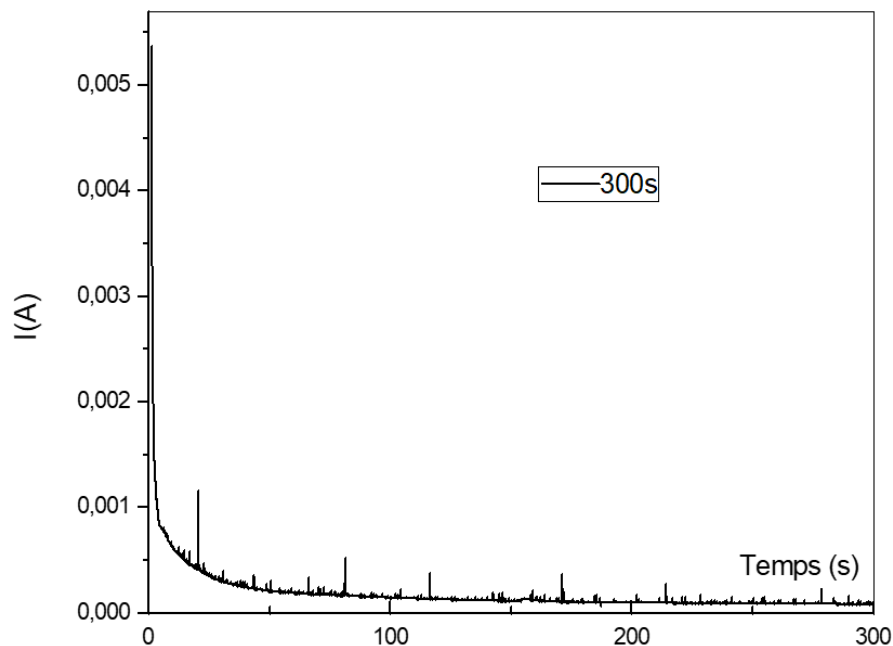


FIGURE 3.17 – CA du dépôt du PPy et du graphène pour un temps de dépôt de 300 s et pour un potentiel de 2V.

Au cours de l'étape initiale, le courant qui est élevé au début de l'expérience décroît rapidement jusqu'à atteindre une valeur très basse et plus ou moins constante. En polymérisation par couplage radicalaire, le courant est contrôlé par diffusion du graphène dans le pyrrole accompagnée d'une diminution du courant observée. Il est à noter que même après l'étape initiale, le courant anodique reste constant durant un temps de dépôt de 300 s. Les processus de nucléation correspondent à la première étape. La seconde étape quant à elle, correspond à la croissance des chaînes polymériques du PPy. En outre, les pentes courant/temps de la courbe sont également proportionnelles aux quantités de graphène incorporé.

3.7 Caractérisation de la structure ITO/ PET/ PPy/ GNP

3.7.1 Caractérisation morphologique de la structure par MEB

Des observations par MEB des nouvelles structures ITO/PET/PPy/GNP ont été effectuées après différentes périodes de dépôt. Les figures 3.18 et 3.19, regroupent les images MEB de l'insertion du graphène lors de l'électrodéposition du pyrrole dans l'acétonitrile, sur le substrat ITO/PET, pour des temps de dépôt de 300 s et 900 s respectivement.

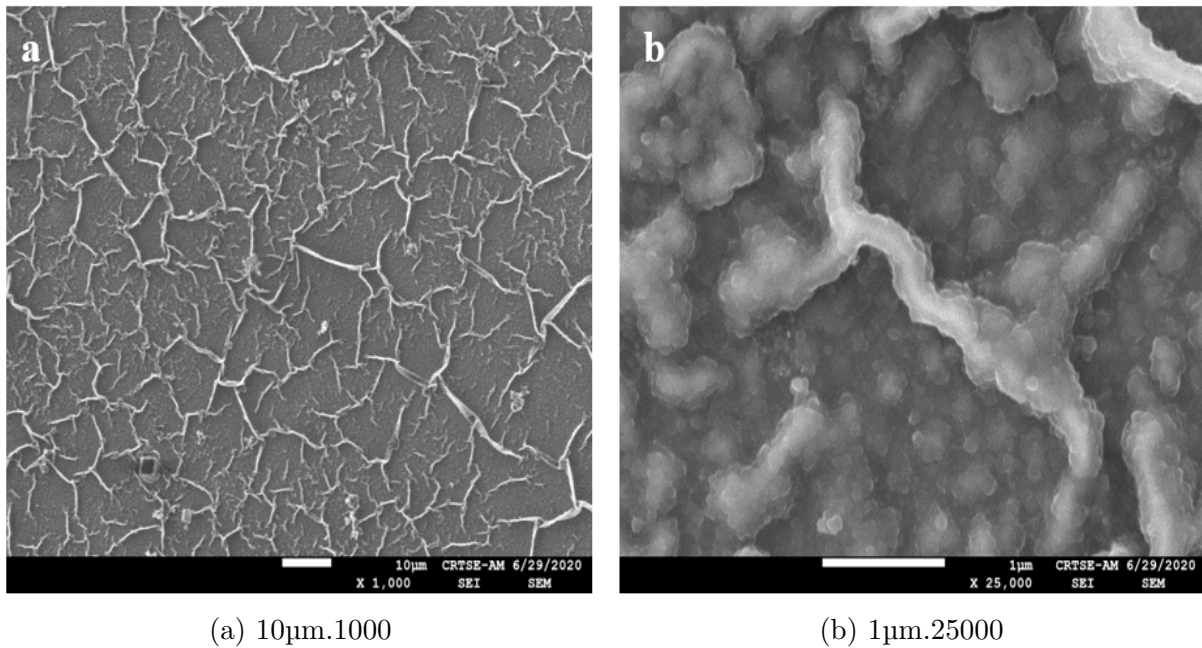


FIGURE 3.18 – Images MEB de dépôt du mélange PPy/graphène sur l'ITO/PET pour un temps de dépôt de 300 s.

Sur les images à faible grossissement, on constate que l'épaisseur des films polymériques et leur densité augmentent avec le temps du dépôt.

Les résultats de la figure 3.18a montrent une structure homogène sur toute la contre-électrode. On note clairement, sur la photo, la formation d'un réseau de polymère bien connecté et qui couvre la totalité de la surface. Cette morphologie est en corrélation avec les résultats donnés dans la littérature lors de l'insertion du graphène pendant l'électropolymérisation du pyrrole [148].

On retrouve clairement, à de forts grossissements (figure 3.18b), la structure semblable à celle du chou-fleur dispersée uniformément sur toute la surface, caractéristique au PPy. De plus, pour un dépôt de 900 s, une couche de PPy assez dense et rugueuse s'est développée sur l'ITO/PET comme illustré dans la figure 3.19a.

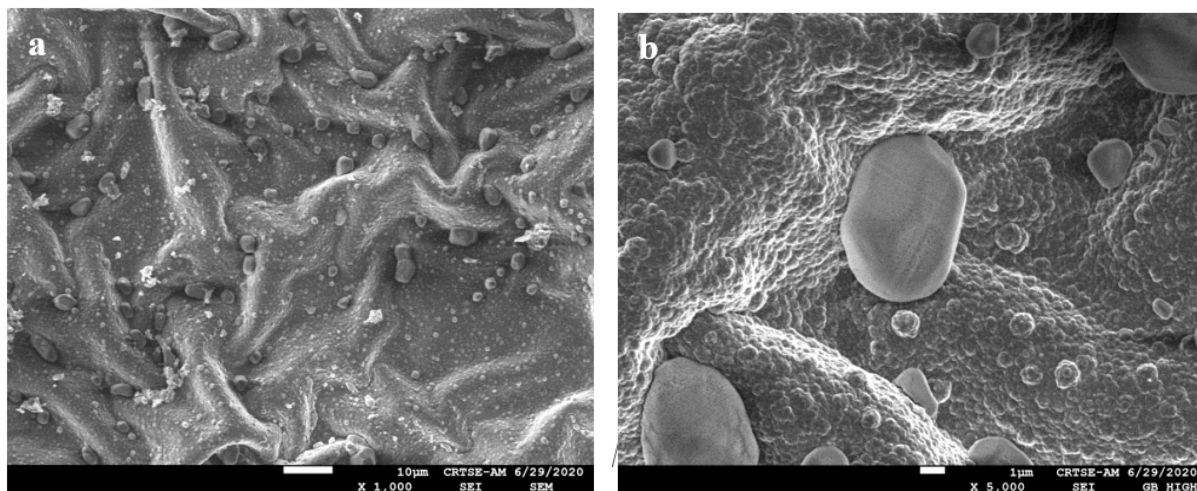
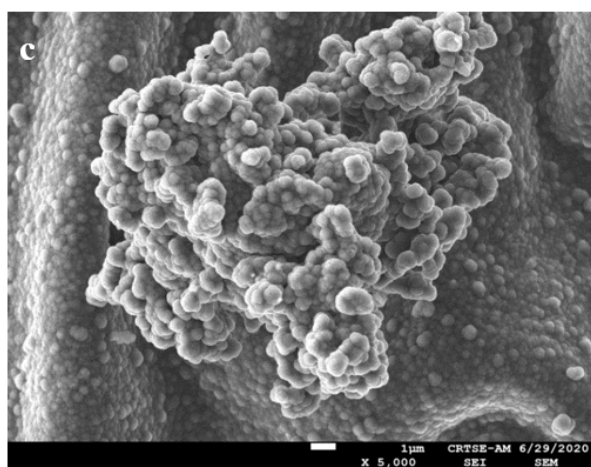
(a) 10 μm .1000.(b) 1 μm .5000.(c) 1 μm .5000.

FIGURE 3.19 – Images MEB de dépôt du mélange PPy/graphène sur l'ITO/PET pour un temps de dépôt de 900 s.

Aussi, on peut constater la présence de particules dispersées de différentes tailles sur toute la surface de notre substrat (figures 3.19b et 3.19c). Ces particules sont bien ancrées dans les chaînes polymériques et sont caractéristiques au graphène [149].

À partir de l'observation des images MEB, on peut clairement percevoir un changement notable dans la structure des contre électrodes ITO/PET/PPy/GNP par rapport aux contre électrodes ITO/PET/PPy. À partir du changement observé, on déduit que les nanoparticules de graphène ont été intégrées dans les chaînes polymériques du PPy via des interconnexions adéquates.

De plus, la (figure 3.19c) illustre bien la croissance des chaînes polymériques du PPy sous forme d'agrégats répartis sur la surface probablement due à l'augmentation conséquente du temps de dépôt (900 s).

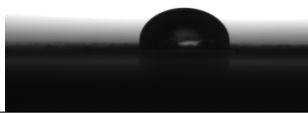
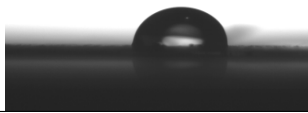
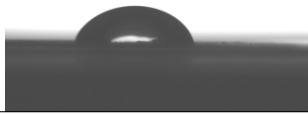

3.7.2 Étude de la mouillabilité de la surface du ITO/PET/ PPy /GNP par mesure d'angle de contact

Après insertion du graphène pendant l'électrodéposition du PPy, on remarque une grande variation de l'angle de contact, pour les différents temps de dépôts, cela est dû à l'insertion du graphène dans le PPy (voir tableau 3.2).

Les angles de contact des structures ITO/PET/PPy/GNP, pour des temps de dépôt de 300 et 400 s, mesurés par cette méthode sont de 92,9° et 91,4° respectivement. Ce qui leur attribue un léger caractère hydrophobe.

Par contre, dans le cas des temps de dépôt de 600 et 900 s, on obtient des valeurs d'angle de contact plus faibles de 67,2° et 57,9°. Ceci implique que les nouvelles interfaces présentent un caractère plus hydrophile, ce qui permet de favoriser les interactions avec le milieu extérieur.

TABLE 3.2 – Valeurs des angles de contact des différentes nanostructures (ITO/ PET/ PPy/ GNP) pour différents temps de dépôt.

Interface	Angle de contact (°)	Type de surface	Photo de la goutte d'eau déposée sur l'interface
ITO/PET/PPy/GNP (300 s)	92,9	Hydrophobe	
ITO/PET/PPy/GNP (400 s)	91,4	Hydrophobe	
ITO/PET/PPy/GNP (600 s)	67,2	Hydrophile	
ITO/PET/PPy/GNP (900 s)	57,9	Hydrophile	

3.7.3 Caractérisation par spectroscopie FTIR de la contre électrode ITO/ PET/ GNP

La figure 3.20 présente le spectre FTIR des structures ITO/PET/PPy (dépôt 3 s) et ITO/PET/PPy/GNP pour différents temps de dépôt (300 s, 400 s et 900 s), avec une soustraction de deux spectres de l'ITO/PET/PPY (dépôt 3 s) et ITO/PET/PPY/GNP (dépôt 300 s) dans la région ($700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$).

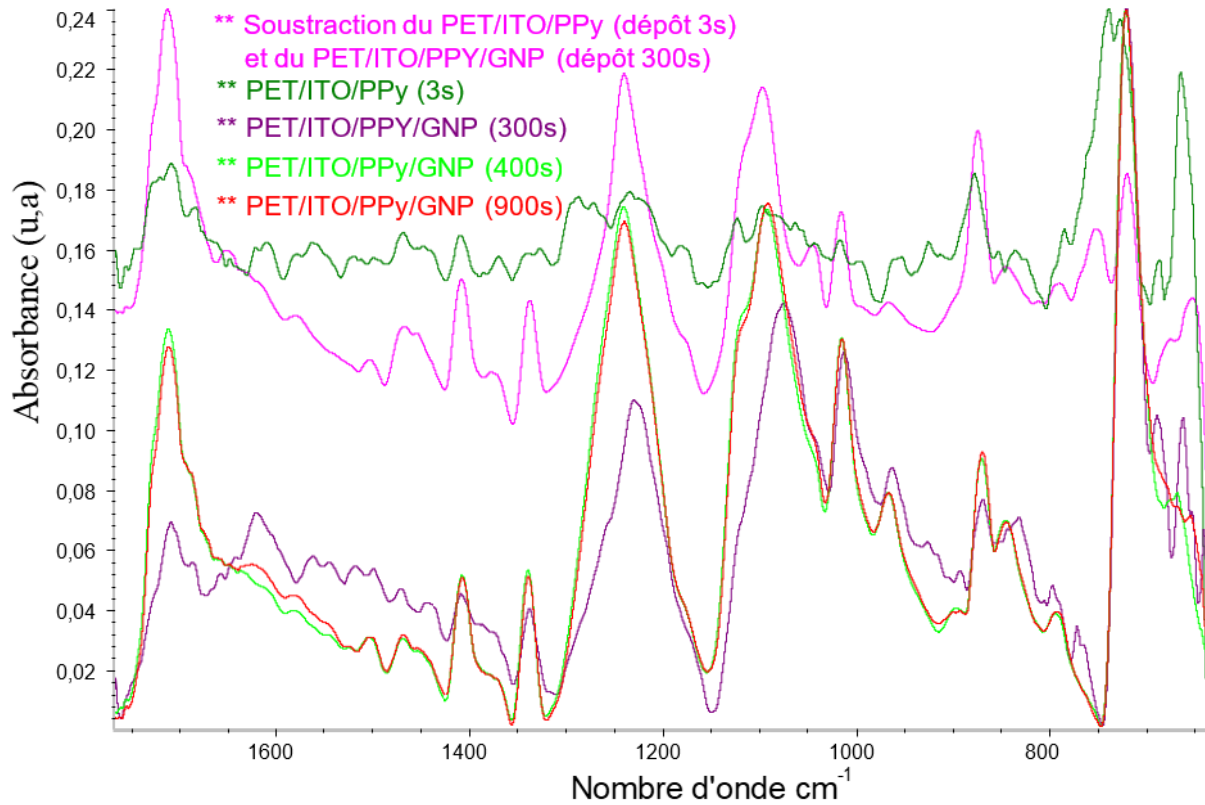


FIGURE 3.20 – Spectres FTIR des structures ITO/PET/PPy (dépôt 3 s) et ITO/PET/PPy/GNP pour différents temps de dépôt (300 s, 400 s et 900 s), avec une soustraction de deux spectres de l'ITO/PET/PPY (dépôt 3 s) et ITO/PET/PPY/GNP (dépôt 300 s) dans la région ($700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$).

On remarque que les spectres de l'ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPY/GNP présentent les mêmes bandes correspondant aux différentes liaisons chimiques caractéristiques du PPy. Les bandes à 1550 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} sont caractéristiques aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons C-C, C-N et N-H, respectivement, dans les cycles du PPy. Alors que les bandes à 1300 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-N et de la vibration d'élongation de liaison C-H du plan PPy, respectivement.

Toutefois, on observe un élargissement et un déplacement de certaines bandes du spectre FTIR de l'ITO/PET/PPy/GNP par rapport aux bandes du spectre FTIR de l'ITO/PET/PPy (figure 3.21).

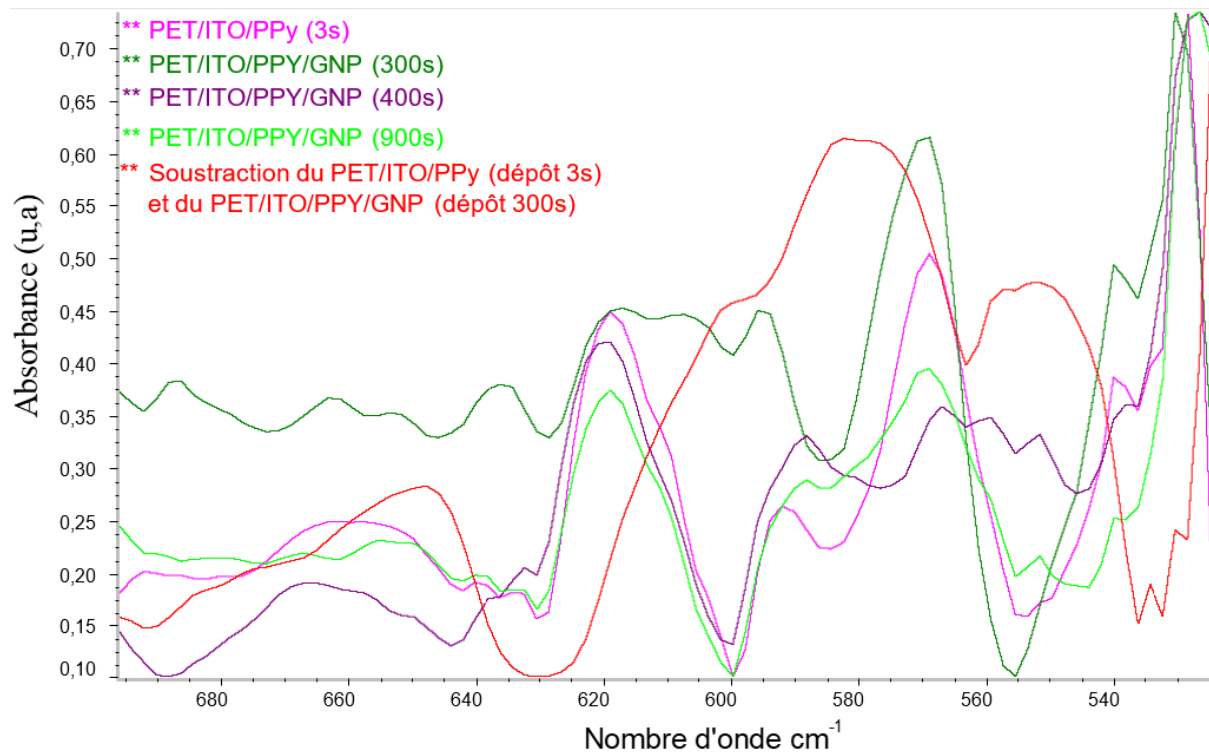


FIGURE 3.21 – Spectres FTIR des structures ITO/PET/PPy (dépôt 3 s) et ITO/PET/PPy/GNP pour différents temps de dépôt (300 s, 400 s et 900 s), avec une soustraction de deux spectres de l'ITO/PET/PPy (dépôt 3s) et ITO/PET/PPy/GNP (dépôt 300 s) dans la région ($520 - 700 \text{ cm}^{-1}$).

De plus, pour les systèmes avec différents temps de dépôt du composite PPy et GNP dans la région ($520 - 700 \text{ cm}^{-1}$), les bandes attribuées au PPy peuvent encore être observées, néanmoins décalées vers des longueurs d'onde plus élevées et l'apparition de nouvelles bandes après soustraction des spectres avant et après insertion du graphène peut être notée.

Ceci confirme que le graphène a été introduit avec succès dans la matrice PPy, et valide ainsi le processus d'électrodéposition [150].

3.8 Étude de l'activité électrocatalytique des nouvelles contre-électrodes ITO/ PET/ PPy et ITO/ PET/ PPy/ GNP

Dans ce travail, on a utilisé différents types de structures élaborées à base de polypyrrole (PPy) et de composite polypyrrole graphène (PPy/GNP) pour l'étude de l'activité électrocatalytique des contre-électrodes, pour voir l'efficacité de leur utilisation dans les cellules solaires à colorant flexibles.

3.8.1 Étude de l'activité électrocatalytique des structures ITO/PET /PPy

Une étude électrochimique par voltammétrie cyclique en présence d'un électrolyte a été menée, dans le but d'évaluer l'activité électrocatalytique de nos contre électrodes ITO/PET/PPy.

L'électrolyte étudié, dans cette partie, est composé d'un mélange de 10 mM d'iodure (I_2), 500 mM de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) et 50 mM d'iodure de lithium (LiI).

Le comportement électrolytique de la contre électrode ITO/ PET/ PPy pour une vitesse de balayage de 75 mV/s et un temps de dépôt de 3 s, est présenté dans la figure 3.22.

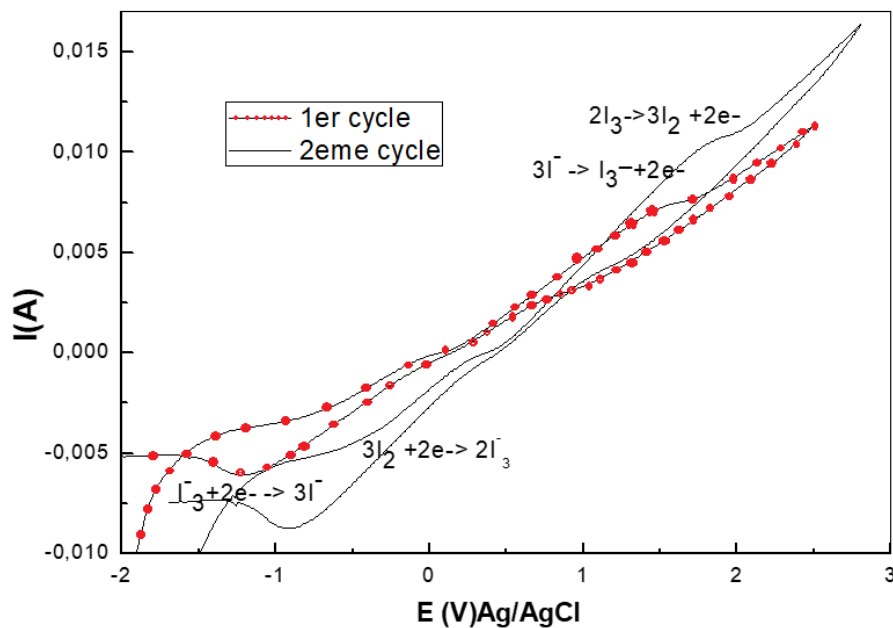


FIGURE 3.22 – Voltammogramme de l'activité électrocatalytique de la surface ITO/PET/PPy pour un temps de dépôt de 3 s, vitesse de 75 mV/s

On a effectué deux balayages pour une structure à base de PPy (temps de dépôt de 3 s) dans l'électrolyte avec une vitesse de 75 mV/s.

Pendant le premier balayage, on a constaté un seul pic d'oxydation à 1,5 V correspondant à la réaction ($2I_3^- \leftrightarrow 3I_2 + 2e^-$) et aucun pic correspondant à la réaction ($3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$) n'a été observé.

Cela peut être expliqué par le 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 [151].

Contrairement aux pics de réduction, ils apparaissent à -0,5 V correspondant à la réaction ($I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$) et à 0,12 V correspondant à la réaction ($3I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I_3^-$).

Pendant le deuxième balayage un déplacement du pic d'oxydation a été observé vers des valeurs plus élevées ainsi que le déplacement des pics de réduction. Cela est dû au changement d'état de surface des contre électrodes ITO/PET/ PPy (3 s) après le premier balayage. Un phénomène de gonflement des chaînes polymériques peut être observé après insertion d'iode.

Effet de la vitesse de balayage : Pour étudier l'influence de la vitesse de balayage sur l'étude de l'activité électrocatalytique du PPy sur l'ITO/PET, on a réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 10, 30, 50, 75 et 100 mV/s.

La figure 3.23 illustre l'activité électrocatalytique de la surface de la contre électrode ITO/PET/ PPy dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 75, 100 mV/s) en utilisant la voltammétrie cyclique pour un temps de dépôt de 3 s.

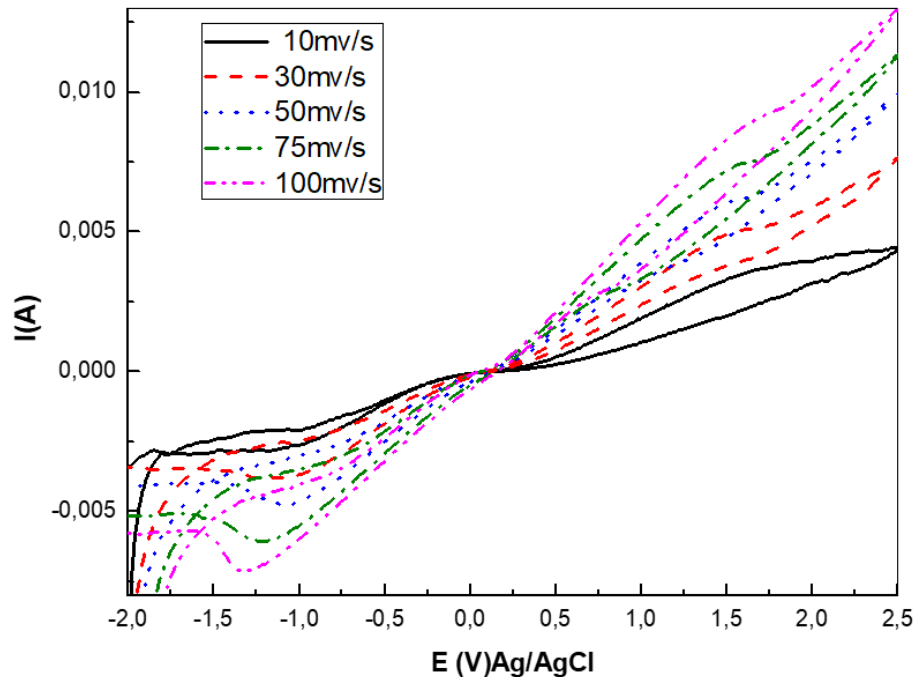


FIGURE 3.23 – Voltammogramme de l'activité électrocatalytique du PPy dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 75, 100 mV/s) pour un temps de dépôt de 3 s.

On observe qu'à des vitesses de balayage très faibles 10 mV/s, les pics d'oxydation et de réduction de l'électrolyte sont très faibles. 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'au-delà de cette vitesse les pics d'oxydation sont plus apparents et plus définis.

Aussi on constate, l'augmentation de l'intensité du courant avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

3.8.2 Étude de l'activité électrocatalytique des structures ITO/PET/PPy/ GNP

De la même manière, une étude de l'activité électrolytique de nos contre électrodes à base de structures de PPy et de graphène déposés sur de l'ITO/PET pour un temps de dépôt de 300 s dans l'électrolyte, a été menée.

La figure 3.24 illustre les deux courbes obtenues lors du premier et deuxième balayage pour l'échantillon ITO/PET/PPy/GNP avec un temps de dépôt de 300 s, à une vitesse de 50 mV/s.

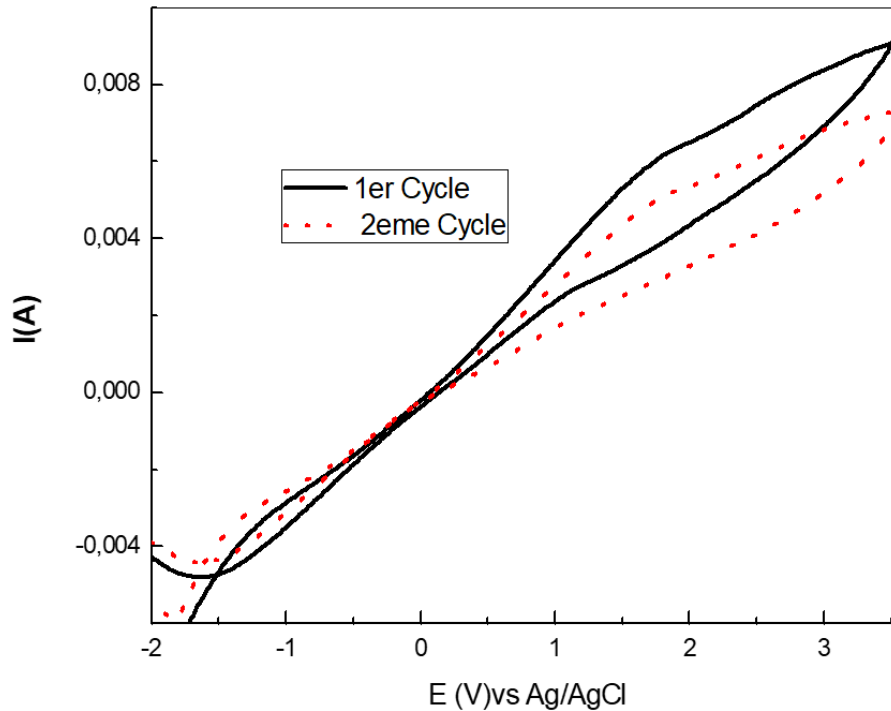


FIGURE 3.24 – Voltammogramme de l'activité électrocatalytique de la contre électrode ITO/PET/PPy/GNP à une vitesse de 50 mV/s, pour un temps de dépôt de 300 s.

Pendant le premier balayage, on remarque deux pics d'oxydation à 1,7 V correspondant à la réaction ($3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$), mais aucun pic de réduction n'a été observé.

Au contraire, pendant le deuxième balayage, les pics d'oxydation et de réduction sont clairement observés.

Les pics d'oxydation correspondant aux deux réactions ($2I_3^- \leftrightarrow 3I_2 + 2e^-$) et ($3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$) apparaissent à 1,7 V et 2,7 V, respectivement. Les pics de réductions restent totalement absents.

Effet de la vitesse de balayage : L'activité électrocatalytique a été étudiée en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100 mV/s) en utilisant la cyclovoltammétrie pour un temps de dépôt de 300 s, de la même manière que celle effectuée sur la structure ITO/PET/PPy.

La figure 3.25 illustre l'activité électrocatalytique de la contre électrode ITO/ PET/ PPy/ GNP dans l'électrolyte en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100 mV/s) en utilisant la voltammétrie cyclique pour un temps de dépôt de 300 s.

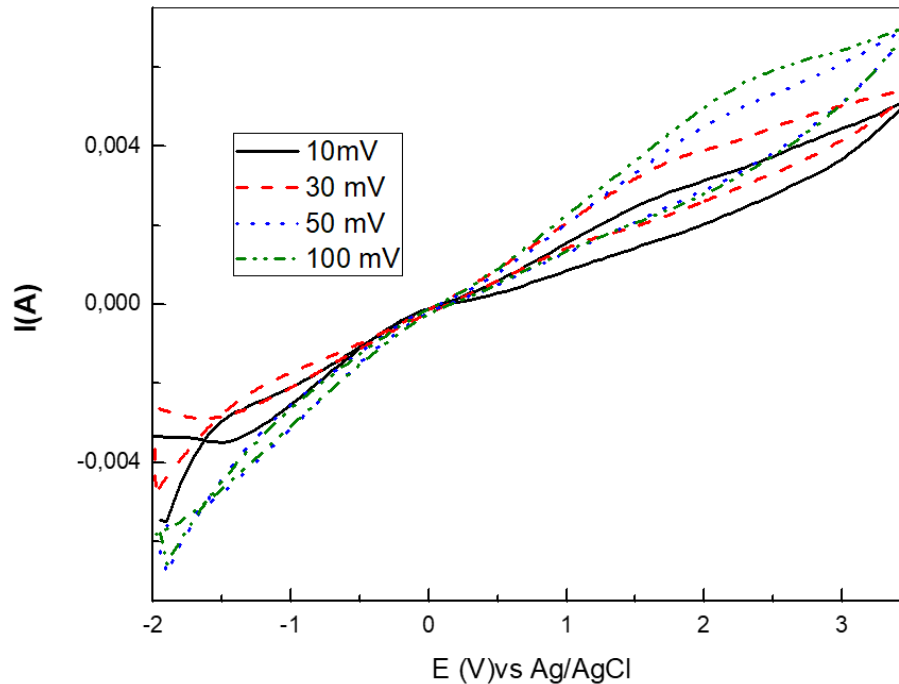


FIGURE 3.25 – Voltammogramme de l'activité électrocatalytique de la contre électrode ITO/PET/PPy/GNP en fonction de la vitesse de balayage (10, 30, 50, 100 mV/s) pour un temps de dépôt de 300 s.

On remarque, cette fois aussi, qu'à des vitesses de balayage très faibles (10 mV/s), les pics d'oxydation de l'électrolyte sont présentés par une large bande et deviennent de plus en plus apparents en augmentant la vitesse de balayage.

Un pic de réduction apparaît pour une vitesse de balayage de 10 mV/s et disparaît complètement en augmentant les vitesses de balayage.

Cela peut être expliqué par le fait que des vitesses très grandes ne permettent pas d'atteindre l'équilibre des réactions d'oxydo-réduction.

3.9 Rentabilité économique de la contre électrode réalisée à l'échelle laboratoire

L'objectif principal de tout projet d'ingénierie est d'améliorer l'efficacité ou de limiter les pertes, c'est pour cette raison qu'il faut toujours penser à une étude technico-économique du projet réalisé. Dans notre cas, on a calculé le coût de fabrication de notre CÉ à base de PPy pour une FDSSC, en tenant compte de :

- la matière première utilisée lors de l'élaboration de cette dernière ;
- l'énergie d'appareillage.

Les calculs suivants sont libellés en Dinar Algérien (DA) et incluent les éventuelles taxes.

3.9.1 Calcul du coût de la matière première

Ces prix ont été estimés à partir d'une facture proforma de la société EURL LABO-CHROM. Au prix d'achat de la matière première, des charges supplémentaires dues aux services de livraison et aux droits de douane appliqués à certains des produits sont ajoutées. Afin d'aboutir au prix toutes taxes comprises (TTC), on applique au prix hors taxe (HT), une majoration de 19% correspondant à la taxe sur la valeur ajoutée (TVA). Le tableau 3.3 regroupe les coûts des matières premières nécessaires à l'élaboration de la CÉ par voie électrochimique.

TABLE 3.3 – Prix des produits chimiques utilisés (échelle laboratoire).

Produit	Quantité	Prix HT (DA)
Pyrrrole 98%	25 ml	12500,00
Acétonitrile	2,5 L	6500,00
PET/ITO (300mm x 300mm)	5 packs	13600,00
Perchlorate de lithium	100 g	52000,00

On présente, dans le tableau 3.4, le coût de la matière première utilisée pour l'élaboration de la CÉ. On a utilisé à cet effet un échantillon carré de PET/ITO (In_2O_3/SnO_2) de 25 mm de côté, 17,5 μ l de pyrrole, 21,5 mg de sel porteur ($LiClO_4$), et 20 ml d'acétonitrile.

TABLE 3.4 – Coût de la matière première utilisée pour la CÉ en PPy.

Produit	Quantité	Prix (DA)
Pyrrrole	17,5 μ l	8,75
Acétonitrile	20 ml	52,00
PET/ITO	25 mm \times 25 mm	18,89
Perchlorate de lithium	21,5 mg	11,18
	Prix total HT	90,82
	TVA	17,26
	Prix total TTC	108,07

Donc, le coût de la matière première utilisée pour fabriquer une CÉ flexible à base de PPy (2,5 cm \times 2,5 cm) est approximativement égal à : 110 DA.

3.9.2 Calcul du coût de l'énergie

Les appareils doivent être alimentés avec une certaine quantité d'énergie lors de leur utilisation. Cette consommation d'énergie est essentiellement électrique. Dans ce qui suit, les chiffres du besoin en puissance sont donnés et traduits en coût.

Dans le calcul du coût de l'énergie, on a pris la tarification de la société **Sonelgaz** mise en application le 1^{er} janvier 2016. **Le coût d'un kWh d'énergie en Algérie pour le secteur industriel est fixé à 4,179 DA/kWh.**

L'équipement principal utilisé pour l'électrodéposition est un potentiostat AUTOLAB [152] (figure 3.26). Il joue un rôle majeur dans l'élaboration de la CÉ. On peut, ainsi, estimer le coût de la CÉ en se basant sur le coût énergétique de cet appareil, avec des outils informatiques pour former l'équipement complet de l'électropolymerisation.

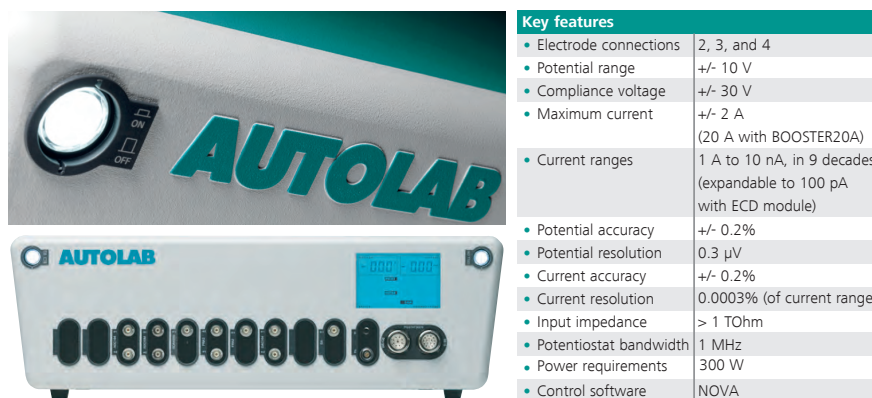


FIGURE 3.26 – Fiche technique du potentiostat utilisé AUTOLAB [152].

Le tableau 3.5 regroupe les coûts de l'énergie ainsi que la puissance des appareils utilisés nécessaires à l'élaboration de la CÉ par voie électrochimique.

TABLE 3.5 – Puissance des appareils utilisés.

Appareils	Puissance (W)
Potentiostat AUTOLAB	300 [152]
Outils informatiques (PC et moniteur)	200 [153]
Puissance totale de l'appareillage	500

Le coût énergétique est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Coût énergétique(DA)} = \text{énergie consommée(kWh)} \times \text{prix d'1 kWh}$$

$$\text{Énergie consommée(kWh)} = \text{Puissance de l'appareil(kW)} \times \text{temps d'utilisation(h)}$$

Pour un temps d'utilisation moyen de l'équipement égal à 5 min -qui est un temps relativement suffisant pour faire la manipulation complète-, on a donc :

$$\begin{aligned} \text{Énergie consommée} &= 0,5 \times \frac{5}{60} = 0,042 \text{ kWh.} \\ \text{Coût énergétique} &= 0,042 \times 4,179 = 0,176 \text{ DA.} \end{aligned}$$

De prime abord, on remarque que le coût énergétique pour la fabrication de la CÉ flexible est négligeable devant le coût de la matière première utilisée.

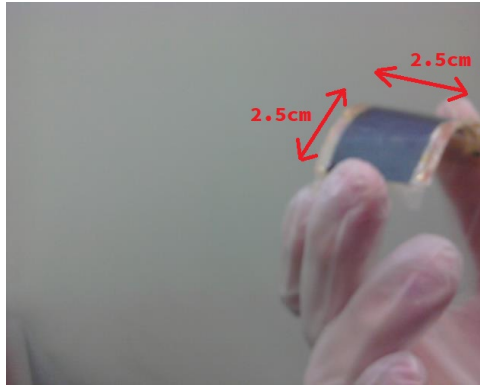


FIGURE 3.27 – CÉ flexible réalisée (2,5 cm x 2,5 cm).

À l'échelle laboratoire, on peut estimer que le prix de la CÉ flexible à base de PPy pour une FDSSC d'une surface de 625 mm^2 est de $\sim 110 \text{ DA}$.

Ce résultat obtenu est très satisfaisant en comparant avec le coût d'importation du produit. Il ressort de cette étude que la fabrication de cette CÉ flexible est rentable. À long terme la technologie des FDSSCs pourra être envisagée vu son faible coût de production et son impact environnemental minime. Cette technologie continue de susciter un intérêt croissant en tant qu'alternative très crédible aux cellules photovoltaïques en silicium standard et aux technologies à couches minces plus récemment développées.

Scale-up : la mise à l'échelle des FDSSCs Avant de passer à un développement industriel, il est nécessaire de regarder si les ressources en matières premières sont suffisantes. Dans ce sens, de nombreuses recherches ont été effectuées sur le substrat ITO (Indium-Tin-Oxyde), et il s'avère que ce dernier n'existe pas en quantités suffisantes. En effet, pour produire 1 GWp ¹, il faudrait au moins consommer 38 t d'indium par an, alors que la production mondiale d'indium est inférieure à 600 t/an .

Pour le moment, le substrat ITO, et en l'occurrence le PET/ITO qui est un élément clé de cette technologie, ne pourra pas être utilisé dans le cas d'un développement à grande échelle des FDSSCs.

De plus, en rapportant le coût de fabrication de la CÉ à l'échelle pilote au m^2 , on obtient :

$$\begin{aligned} 2,5 \times 2,5 &= 6,25 \text{ cm}^2 \quad \mapsto \quad 110 \text{ DA} \\ 1 \text{ m}^2 &= 10000 \text{ cm}^2 \quad \mapsto \quad 176000 \text{ DA} \end{aligned}$$

Ce prix de 176000 DA/m^2 ($1400 \text{ \$/m}^2$) est relativement élevé, il pourrait donc restreindre l'utilisation de la CÉ, sachant que le prix des autres composants de la FDSSC et des équipements n'est pas inclus. À titre indicatif, le prix d'un panneau solaire photovoltaïque classique est aux alentours de 30000 à 45000 DA/m^2 ($235\text{-}350 \text{ \$/m}^2$) [154].

Néanmoins, en produisant des quantités importantes de matières premières, ce prix devrait chuter significativement. L'objectif serait donc de produire plusieurs tonnes de ces matériaux car les coûts fixes sont importants (Réacteurs, R&D...) afin d'aboutir à une FDSSC encore plus rentable et plus compétitive à des coûts de fabrication raisonnables.

La figure 3.28 illustre l'économie d'échelle qui correspond à la baisse du coût unitaire d'un produit que réaliserait une entreprise en accroissant la quantité de sa production.

1. GWp (global warming potential) : Le potentiel de réchauffement global est un facteur de conversion qui permet de comparer l'influence de différents gaz à effet de serre sur le système climatique.

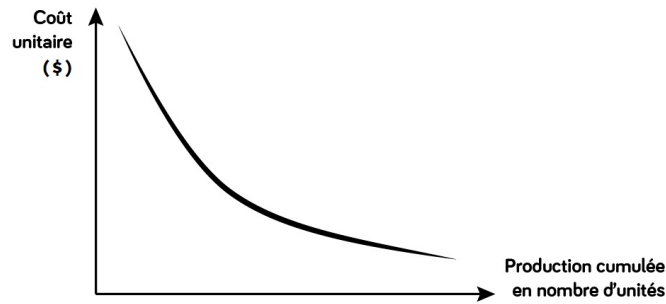


FIGURE 3.28 – Économie d'échelle.

Dans les DSSCs, l'électrode en métal Pt s'est imposée comme le matériau catalytique de CÉ privilégié en raison de sa forte activité catalytique. Afin d'utiliser la particularité du métal Pt et de réduire le coût des catalyseurs de CÉ, une approche possible est de réduire la quantité requise de métal Pt sur la surface de la CÉ en développant des catalyseurs hybrides chargés en Pt (Pt/carbone, Pt/polymère, Pt/TMC² et Pt/métal), comme l'illustre la figure 3.29.

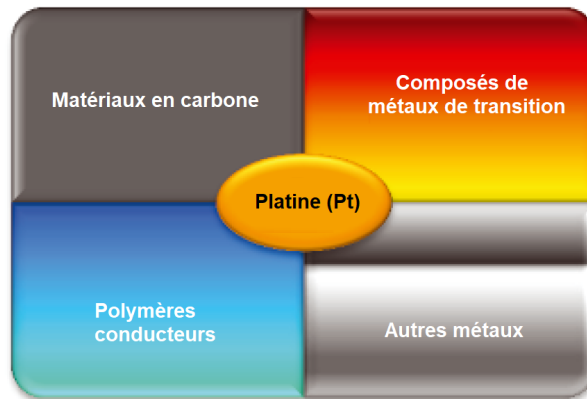


FIGURE 3.29 – Quatre types de CÉs chargés en Pt utilisés dans les DSSCs [32].

Cette stratégie ouvre en outre la possibilité de réduire le coût des dispositifs DSSCs, ce qui est vital pour promouvoir les applications à grande échelle [155].

Enfin, dans une étude menée au niveau du CRTSE en collaboration avec le département du Génie de l'Environnement, une DSSC a atteint un rendement de 2,35% avec un temps de dépôt de PPy de 1 seconde pour une CÉ en Verre/FTO [151]. Dans ce travail, l'assemblage de la cellule n'a pas pu être effectué en raison des restrictions imposées par la pandémie mondiale de Covid-19 et, par conséquent, le rendement n'a pas pu être déterminé. Toutefois, les DSSCs nécessitent davantage d'investigations 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 % serait nécessaire pour un développement à grande échelle.

2. Transition metal compounds en anglais ou les composés de métaux de transition.

3.10 Coût total et dimensionnement d'une DSSC

S'inspirant du modèle de l'école EPFL de Lausanne -Suisse-, on pourrait recouvrir tous les bâtiments de l'École Nationale Polytechnique d'Alger, dont la surface avoisine 50000 m^2 , de cellules DSSCs qui, avec un rendement de 7%, produiraient 3,5 MWe³.

Si on produisait des semi-conducteurs et des substrats en grande quantité, le coût total des matériaux serait inférieur à $60 \text{ \$/m}^2$ ou 7700 DA/m^2 (voir la section 1.2.7 relative au coût d'un module DSSC), soit pour 3,5 MWe, 3 millions de dollars. Le coût des matériaux pour installer 1 MWe est donc inférieur à un million de dollars [54].



FIGURE 3.30 – Vue et superficie de l'ENP avec Google maps et le département du GE recouvert de DSSCs.

Si l'on voudrait recouvrir de DSSCs le département du Génie de l'Environnement à l'ENP, d'une surface de 450 m^2 (Fig. 3.30), il faudrait s'équiper approximativement de 450 modules de 1 m^2 (+50 de réserve) de 60 \$, soit un budget de $\sim 30.000 \text{ \$}$ ($\sim 3,8$ millions de DA).

Ce résultat est très intéressant. En effet, pour la même superficie, l'installation de PV classique coûterait 4 à 5 fois plus cher afin d'alimenter une partie de l'école (+140.000 \$ / 17 millions de DA) [154].

D'après cette évaluation financière, on déduit les éléments suivants :

- Les DSSCs offrent des avantages économiques et environnementaux importants par rapport aux dispositifs photovoltaïques classiques, car ils peuvent être fabriqués à un coût relativement peu élevé et d'une manière efficace sur le plan énergétique et, de surcroît, respectant l'environnement.
- Les efforts visant à réduire la quantité et le coût des matériaux nécessaires à la fabrication des DSSCs sont impératifs pour une utilisation généralisée.

3.11 Discussion générale

Cette étude a permis de montrer tout le potentiel des cellules photovoltaïques à colorant. En effet, le photovoltaïque est une source d'énergie qui n'émet pas de dioxyde de carbone CO_2 pendant l'étape de production d'électricité, mais la fabrication et le recyclage consomment généralement beaucoup d'énergie. Pour les cellules photovoltaïques

3. Méga Watt crête (puissance électrique nominale dans des conditions standards).

à base de silicium, lors de la fabrication et du recyclage de cet équipement, il faut de l'énergie équivalente à 3 ans de temps de production. On dit que la dette énergétique⁴ de cette technologie est de 3 ans, par rapport à la durée de vie de 15 ans [54].

Pour les DSSCs, la dette énergétique n'est que de 2 à 4 mois, pour une durée de vie des cellules supérieure à 20 ans. Les rapports entre la dette énergétique et la période de production sont donc de 20% pour les cellules Silicium, et de 2% pour les cellules Grätzel.

De plus, par rapport à la technologie des films photovoltaïques ou des couches minces, les DSSCs ne comportent pas d'éléments toxiques comme le cadmium (Cd) ou des éléments rares (In, Ga, Te). En définitive, cette nouvelle technologie est économiquement moins chère, plus durable et plus écologique.

Cependant, les cellules à base de silicium, qui sont stables et performantes sont solidement implantées sur un marché, qui voit déjà émerger d'autres technologies photovoltaïques, comme les cellules à base de polymères. Ainsi, la clé de la réussite pour les cellules Grätzel se trouve sans doute dans la diversité de leurs applications que ne permettent pas les autres technologies.

3.12 Conjoncture actuelle et opportunités

Alors que tous les pays du monde sont affectés par la pandémie Covid-19 qui a causé des impacts socio-économiques considérables et, même si, les préoccupations actuelles sont beaucoup plus orientées pour la prise en charge sanitaire, la sauvegarde des vies, des actions de solidarité sociale afin de garantir les moyens de subsistance pour les catégories les plus vulnérables, il est, aussi, d'une importance primordiale de projeter un avenir post-covid qui soit basé sur une voie plus durable et plus inclusive.

Comme tous les pays, l'Algérie a, dans l'ère post-covid, une opportunité sans précédent pour mettre en branle un véritable plan de déploiement des énergies renouvelables, ceci, afin d'enclencher et booster son économie sobre en carbone, favoriser les emplois verts et s'inscrire véritablement dans les Objectifs de Développement Durable – ODD - concernant notamment les objectifs [156] :

- ✓ ODD no 7 : Garantir l'accès de tous à des services énergétiques fiables, durables et modernes, à un coût abordable ;
- ✓ ODD no 11 : Faire en sorte que les villes et les établissements humains soient ouverts à tous, sûrs, résilients et durables ;
- ✓ ODD no 13 : Prendre d'urgence des mesures pour lutter contre les changements climatiques et leurs repercussions.

4. La « dette énergétique » mesure la quantité d'énergie nécessaire à la fabrication d'un objet, appelée « énergie grise ».

Conclusion générale

L'objectif de ce projet de fin d'études était de concevoir des contre-électrodes à base de polymères conducteurs afin d'ouvrir la voie à de nouvelles cellules photovoltaïques.

Les résultats obtenus peuvent être résumés dans les points suivants :

- La synthèse par voltampérométrie cyclique nous a permis de déposer le PPy sur le semi-conducteur ITO/PET et d'étudier le comportement électrochimique de la contre électrode ITO/PET/PPy.
- L'utilisation de la chronoampérométrie, a permis d'élaborer deux contre électrodes différentes à base de polypyrrole et graphène. De même, il a été possible de contrôler l'épaisseur du polymère ainsi que l'insertion du graphène. Une fois les contre-électrodes ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPy/GNP réalisées, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin de confirmer la modification de surface de l'ITO/PET :
 - La caractérisation par MEB a permis d'identifier la morphologie des différentes contre-électrodes. Une morphologie globulaire en forme de choux-fleurs a été obtenue pour la structure ITO/PET/PPy, par contre pour la structure ITO/PET/PPy/GNP, une morphologie homogène en forme de choux-fleur a été observée et un réseau de polymère est formé sur toute la surface.
 - De plus, lors de l'insertion du graphène pour des temps de dépôt élevés, un dépôt assez dense et rugueux est développé sur l'ITO/PET. Aussi, on peut constater la présence de particules dispersées de différentes tailles sur toute la surface de notre substrat.
 - L'analyse par EDX confirme la modification de la surface de l'ITO/PET par le polypyrrole et confirme la présence des principaux éléments du polymère.
 - L'étude de la mesure de l'angle de contact des différentes structures ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPy/GNP en fonction du temps de dépôt, nous a permis de constater le changement des caractères hydrophile ou hydrophobe de nos structures et évidemment confirmer la modification des différentes surfaces.
 - Les spectres infrarouges à transformée de Fourier des contre-électrodes ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPy/GNP ont présenté toutes les bandes caractéristiques des liaisons chimiques du polypyrrole. Après insertion du graphène, on a constaté le déplacement et l'apparition de nouvelles bandes liées à cette modification.

Comme dernier objectif, on a mené une étude de l'activité électrocatalytique des contre-électrodes ITO/PET/PPy et ITO/PET/PPy/GNP dans l'électrolyte à base d'un mélange de diiode (I_2), de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) et d'iodure de lithium (LiI). Les différentes structures réagissent avec l'électrolyte et restent stables en faisant varier les vitesses de balayages.

Les FDSSCs offrent des avantages économiques et environnementaux importants par rapport aux dispositifs photovoltaïques classiques, car ils peuvent être fabriqués à un coût relativement peu élevé et d'une manière efficace sur le plan énergétique et respectueuse de l'environnement.

Recommandations : Parmi les principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de ce mémoire, on peut recommander les actions suivantes :

- ◇ Étude de l'influence de la concentration du monomère pyrrole sur son électropolymérisation.
- ◇ Utilisation d'autres techniques de caractérisations, particulièrement la microbalance à quartz pour suivre la croissance des films polymériques.
- ◇ Réalisation de mesures par profilomètre⁵ pour mesurer l'épaisseur des couches polymériques.
- ◇ Réalisation d'analyses par XPS⁶, afin d'étudier les liaisons existant à l'interface des contre-électrodes et confirmer éventuellement l'insertion du graphène.
- ◇ Étude de la variation de la concentration du graphène pendant l'électropolymérisation.
- ◇ Assemblage de la cellule à base des contre-électrodes élaborées et détermination des caractérisations électriques courant-tension et puissance-tension.
- ◇ Calcul du rendement de la cellule FDSSC réalisée.

5. La profilométrie permet de mesurer l'épaisseur des couches et de déterminer les profils de concentration des porteurs de charge et leur mobilité en fonction de la profondeur.

6. La spectroscopie photoélectronique induite par rayons X est une méthode d'analyse chimique d'échantillons solides (ou en poudre). Elle mesure le nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode détermine avec précision la nature chimique de la surface du matériau (10 nm de profondeur) [157].

Bibliographie

- [1] Energy Information Administration US and Government Publications Office. *International Energy Outlook 2016, with Projections to 2040*. Government Printing Office, 2016.
- [2] World Energy Council. World energy resources report. <https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf>, 2016.
- [3] World Nuclear Association et al. Renewable energy and electricity, sustainable energy, renewable energy. <http://www.world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/renewable-energy-and-electricity.aspx>, 2019.
- [4] Michael Grätzel. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20) :6841–6851, 2005.
- [5] Youn-Jung Lee, Byung-Sung Kim, SM Ifitiquar, Cheolmin Park, and Junsin Yi. Silicon solar cells : Past, present and the future. *Journal of the Korean Physical Society*, 65(3) :355–361, 2014.
- [6] AFB Braga, SP Moreira, PR Zampieri, JMG Bacchin, and PR Mei. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon : A review. *Solar energy materials and solar cells*, 92(4) : 418–424, 2008.
- [7] Michael Grätzel and Brian O'Regan. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio₂ films. *Nature*, 353(6346) :737–740, 1991.
- [8] Christopher L Stender, Jessica Adams, Victor Elarde, Todd Major, Haruki Miyamoto, Mark Osowski, Noren Pan, Rao Tatavarti, Francis Tuminello, Andree Wibowo, et al. Flexible and light-weight epitaxial lift-off gaas multi-junction solar cells for portable power and uav applications. In *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pages 1–4. IEEE, 2015.
- [9] Eunwoo Cho, Yoonmook Kang, Donghwan Kim, and Jihyun Kim. Post-growth process for flexible cds/cdte thin film solar cells with high specific power. *Optics express*, 24(10) :A791–A796, 2016.
- [10] Hitoshi Sai, Takuya Matsui, Takashi Koida, Koji Matsubara, Michio Kondo, Shuichiro Sugiyama, Hirotaka Katayama, Yoshiaki Takeuchi, and Isao Yoshida. Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6%. *Applied Physics Letters*, 106(21) :213902, 2015.
- [11] Adrian Chirilă, Patrick Reinhard, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Debora Keller, Christina Gretener, Harald Hagendorfer, et al. Potassium-induced surface modification of cu (in, ga) se 2 thin films for high-efficiency solar cells. *Nature materials*, 12(12) :1107–1111, 2013.
- [12] Arturo Morales-Acevedo. Thin film cds/cdte solar cells : research perspectives. *Solar Energy*, 80 (6) :675–681, 2006.
- [13] HC Hamaker, CW Ford, JG Werthen, GF Virshup, NR Kaminar, DL King, and JM Gee. 26% efficient magnesium-doped algaas/gaas solar concentrator cells. *Applied physics letters*, 47(7) : 762–764, 1985.
- [14] Jungjin Yoon, Hyangki Sung, Gunhee Lee, Woohyung Cho, Namyoung Ahn, Hyun Suk Jung, and Mansoo Choi. Superflexible, high-efficiency perovskite solar cells utilizing graphene electrodes : towards future foldable power sources. *Energy & Environmental Science*, 10(1) :337–345, 2017.

- [15] QW Jiang, GR Li, and XP Gao. Highly ordered tin nanotube arrays as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical communications*, 0(44) :6720–6722, 2009.
- [16] Zhang Wei. *Fabricataion of Dye Sensitized Solar Cells With Enhanced Energy Conversion Efficiency*. PhD thesis, National University of Singapore, 2011.
- [17] Luísa Andrade, Helena Aguilar Ribeiro, and Adélio Mendes. Dye-sensitized solar cells : An overview. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2011.
- [18] H Gerischer, ME Michel-Beyerle, F Rebertrost, and H Tributsch. Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochimica Acta*, 13(6) :1509–1515, 1968.
- [19] H Tributsch and H Gerischer. The use of semiconductor electrodes in the study of photochemical reactions. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 73(8-9) :850–854, 1969.
- [20] Helmut Tributsch and Melvin Calvin. Electrochemistry of excited molecules : photo-electrochemical reactions of chlorophylls. *Photochemistry and Photobiology*, 14(2) :95–112, 1971.
- [21] WDK Clark and N Sutin. Spectral sensitization of n-type titanium dioxide electrodes by polypyridineruthenium (ii) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 99(14) :4676–4682, 1977.
- [22] Brian O’regan and Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio 2 films. *nature*, 353(6346) :737–740, 1991.
- [23] Shahzada Ahmad, Elena Guillén, Ladislav Kavan, Michael Grätzel, and Mohammad K Nazeeruddin. Metal free sensitizer and catalyst for dye sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 6(12) :3439–3466, 2013.
- [24] Baptiste Polteau. *Study of transition metals based nanostructured p-type semi-conductors for DSSC-P applications*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France, 2016. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02289888>.
- [25] Encyclopaedia Universalis. *Encyclopaedia universalis*. Encyclopaedia universalis, 1992.
- [26] Jean-Marie Tarascon. Développement durable : environnement, énergie et société. *L’annuaire du Collège de France. Cours et travaux*, 0(111) :769–792, 2012.
- [27] Abd Rashid Bin, Mohd Yusoff, and Jin Jang. Highly efficient photoelectrochemical water splitting by a hybrid tandem perovskite solar cell. *Chemical Communications*, 52(34) :5824–5827, 2016.
- [28] Michael Grätzel. Photoelectrochemical cells. *nature*, 414(6861) :338–344, 2001.
- [29] Manuel Salado, Samrana Kazim, and Shahzada Ahmad. Conductive polymer based electrocatalysts for i-mediated dye-sensitized solar cells. *Counter Electrodes for Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells*, 1 :177–196, 2018.
- [30] SZ Yusof, Haw Jiunn Woo, Mohamed Abdul Careem, and Abdul Kariem Arof. Gel electrolytes with i-/i3- redox mediator based on methylcellulose for dye-sensitized solar cells. *Optical Materials*, 79 :381–389, 2018.
- [31] Qianji Han, Zaixin Hu, Hongrui Wang, Yuxin Sun, Jing Zhang, Lin Gao, and Mingxing Wu. High performance metal sulfide counter electrodes for organic sulfide redox couple in dye-sensitized solar cells. *Materials today energy*, 8 :1–7, 2018.
- [32] Sining Yun. Counter electrode catalysts in dye-sensitized solar cells—an overview. *Counter Electrodes for Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells*, 1 :1–25, 2018.
- [33] Isabella Concina and Alberto Vomiero. Metal oxide semiconductors for dye-and quantum-dot-sensitized solar cells. *Small*, 11(15) :1744–1774, 2015.
- [34] Takeshi Yamaguchi, Nobuyuki Tobe, Daisuke Matsumoto, and Hironori Arakawa. Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of tio 2 photoelectrodes. *Chemical Communications*, 0(45) :4767–4769, 2007.

- [35] Takeshi Yamaguchi, Nobuyuki Tobe, Daisuke Matsumoto, Takuma Nagai, and Hironori Arakawa. Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(5) :812–816, 2010.
- [36] Bibha Boro, B Gogoi, BM Rajbongshi, and A Ramchiary. Nano-structured tio₂/zno nanocomposite for dye-sensitized solar cells application : a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 :2264–2270, 2018.
- [37] Md K Nazeeruddin, A Kay, I Rodicio, and R Humphry-Baker. Mü ller, e.; liska, p.; vlachopoulos, n.; grätzel, m. *J. Am. Chem. Soc.*, 115 :6382, 1993.
- [38] Md K Nazeeruddin, SM Zakeeruddin, R Humphry-Baker, M Jirousek, P Liska, N Vlachopoulos, V Shklover, Christian-H Fischer, and M Grätzel. Acid- base equilibria of (2, 2 ‘-bipyridyl-4, 4 ‘-dicarboxylic acid) ruthenium (ii) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania. *Inorganic Chemistry*, 38(26) :6298–6305, 1999.
- [39] Samuel De Sousa. *Design, synthesis and study of organic and organometallic dyes for dye-sensitized solar cells*. Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, France, 2013. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00952228>.
- [40] Shufang Zhang, Xudong Yang, Youhei Numata, and Liyuan Han. Highly efficient dye-sensitized solar cells : progress and future challenges. *Energy & Environmental Science*, 6(5) :1443–1464, 2013.
- [41] Steven S Hegedus and Antonio Luque. Status, trends, challenges and the bright future of solar electricity from photovoltaics. *Handbook of photovoltaic science and engineering*, pages 1–43, 2003.
- [42] Sining Yun, Jilian Nei Freitas, Ana F Nogueira, Yanmin Wang, Shahzada Ahmad, and Zhong-Sheng Wang. Dye-sensitized solar cells employing polymers. *Progress in Polymer Science*, 59 :1–40, 2016.
- [43] Carole Grätzel and Shaik M Zakeeruddin. Recent trends in mesoscopic solar cells based on molecular and nanopigment light harvesters. *Materials Today*, 16(1-2) :11–18, 2013.
- [44] Sining Yun, Anders Hagfeldt, and Tingli Ma. Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Advanced Materials*, 26(36) :6210–6237, 2014.
- [45] Helena Greijer, Lennart Karlson, Sten-Eric Lindquist, and Anders Hagfeldt. Environmental aspects of electricity generation from a nanocrystalline dye sensitized solar cell system. *Renewable Energy*, 23(1) :27–39, 2001.
- [46] Maria Laura Parisi, Simone Maranghi, and Riccardo Basosi. The evolution of the dye sensitized solar cells from grätzel prototype to up-scaled solar applications : A life cycle assessment approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39 :124–138, 2014.
- [47] Mahmoud Zendejdel, Narges Yaghoobi Nia, and Mohammadreza Yaghoobinia. Emerging thin film solar panels. In *Reliability and Ecological Aspects of Photovoltaic Modules*. InterrtechOpen, 2020.
- [48] Global CCS Institute. Solar generation v-2008. <https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/142118/solar-generation-v-2008-solar-electricity-one-billion-people-two-million-jobs-2020.pdf>, 2008. Consulté le : 2020-07-20.
- [49] Jiawei Gong, K Sumathy, Qiquan Qiao, and Zhengping Zhou. Review on dye-sensitized solar cells (dsscs) : Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68 :234–246, 2017.
- [50] Giuseppe Calogero, Jun-Ho Yum, Alessandro Sinopoli, Gaetano Di Marco, Michael Grätzel, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 86(5) :1563 – 1575, 2012. ISSN 0038-092X. doi : <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.018>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X12000825>.
- [51] T. Le Bahers. *Optimization of ZnO based dye-sensitized solar cells by a combined theoretical and experimental approach*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, 2011. URL <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00661405>.

- [52] Photovoltaïque : fonctionnement et technologies. Photovoltaïque : fonctionnement et technologies. *Bruxelles Environnement / Leefmilieu Brussel*, 2011. URL https://document.environnement.brussels/opac_css/electfile/IF%20ENERGIE%20Mod3%20Fonctionnement%20technologies%20PV%20FR.
- [53] J Desilvestro, Michael Bertoz, S Tulloch, and G Tulloch. Packaging, scaling and commercialization of dye solar cells. In *Presentation at E-MRS 2009 spring meeting*, 2009.
- [54] Clément Girault, Emmanuel James, and Aurélien Monfort. Les cellules grätzel : L’avenir de la filière photovoltaïque? *ENSTA ParisTech*, 2011.
- [55] a) TV Arjunan and TS Senthil. Dye sensitised solar cells. *Materials Technology*, 28(1-2) :9–14, 2013.
- [56] Suresh Kannan Balasingam, Man Gu Kang, and Yongseok Jun. Metal substrate based electrodes for flexible dye-sensitized solar cells : fabrication methods, progress and challenges. *Chemical communications*, 49(98) :11457–11475, 2013.
- [57] A vd Vegt and LE Govaert. Polymeren, van keten tot kunststof. *Amsterdam : VSSD*, 2005.
- [58] Justin D Blethrow, Chao Tang, Changhui Deng, and Andrew N Krutchinsky. Modular mass spectrometric tool for analysis of composition and phosphorylation of protein complexes. *PloS one*, 2(4) :e358, 2007.
- [59] Congcong Wu, Bo Chen, Xiaojia Zheng, and Shashank Priya. Scaling of the flexible dye sensitized solar cell module. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157 :438–446, 2016.
- [60] Qi Qin and Rui Zhang. A novel conical structure of polyaniline nanotubes synthesized on ito-pet conducting substrate by electrochemical method. *Electrochimica Acta*, 89 :726–731, 2013.
- [61] Hyun-Gyu Han, Hashitha C Weerasinghe, Kwang Min Kim, Jeong Soo Kim, Yi-Bing Cheng, David J Jones, Andrew B Holmes, and Tae-Hyuk Kwon. Ultrafast fabrication of flexible dye-sensitized solar cells by ultrasonic spray-coating technology. *Scientific reports*, 5 :14645, 2015.
- [62] Heesoo Jung, Jaeyoung Park, Eun Sang Yoo, Gill-Sang Han, Hyun Suk Jung, Min Jae Ko, Sanghoo Park, and Wonho Choe. Functionalization of nanomaterials by non-thermal large area atmospheric pressure plasmas : application to flexible dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 5(17) :7825–7830, 2013.
- [63] Geng-Jia Chang, Shou-Yen Lin, and Jih-Jen Wu. Room-temperature chemical integration of zno nanoarchitectures on plastic substrates for flexible dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 6(3) :1329–1334, 2014.
- [64] Karin Keis, Jan Lindgren, Sten-Eric Lindquist, and Anders Hagfeldt. Studies of the adsorption process of ru complexes in nanoporous zno electrodes. *Langmuir*, 16(10) :4688–4694, 2000.
- [65] Hiroaki Horiuchi, Ryuzi Katoh, Kohjiro Hara, Masatoshi Yanagida, Shigeo Murata, Hironori Arakawa, and M Tachiya. Electron injection efficiency from excited n3 into nanocrystalline zno films : effect of (n3- zn2+) aggregate formation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(11) :2570–2574, 2003.
- [66] Esdras J Canto-Aguilar, Manuel Rodríguez-Pérez, Rodrigo García-Rodríguez, Francisco I Lizama-Tzec, Alexandra T De Denko, Frank E Osterloh, and Gerko Oskam. Zno-based dye-sensitized solar cells : Effects of redox couple and dye aggregation. *Electrochimica Acta*, 258 :396–404, 2017.
- [67] Ahmad Azmin Mohamad. Absorbency and conductivity of quasi-solid-state polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells : A characterization review. *Journal of Power Sources*, 329 :57–71, 2016.
- [68] Annette Delices, Jinbao Zhang, Marie-Pierre Santoni, Chang-Zhi Dong, François Maurel, Nick Vlachopoulos, Anders Hagfeldt, and Mohamed Jouini. New covalently bonded dye/hole transporting material for better charge transfer in solid-state dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 269 :163–171, 2018.

- [69] Serpil Denizalti, Abdulrahman Khalaf Ali, Çağatay Ela, Mesut Ekmekci, and Sule Erten-Ela. Dye-sensitized solar cells using ionic liquids as redox mediator. *Chemical Physics Letters*, 691 :373–378, 2018.
- [70] Zijie Xu, Teng Li, Qian Liu, Fayin Zhang, Xiaodan Hong, Shuyao Xie, Changxu Lin, Xiangyang Liu, and Wenxi Guo. Controllable and large-scale fabrication of rectangular cus network films for indium tin oxide-and pt-free flexible dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 179 :297–304, 2018.
- [71] Xiong Pu, Linxuan Li, Mengmeng Liu, Chunyan Jiang, Chunhua Du, Zhenfu Zhao, Weiguo Hu, and Zhong Lin Wang. Wearable self-charging power textile based on flexible yarn supercapacitors and fabric nanogenerators. *Advanced Materials*, 28(1) :98–105, 2016.
- [72] Sining Yun, Yong Qin, Alexander R Uhl, Nick Vlachopoulos, Min Yin, Dongdong Li, Xiaogang Han, and Anders Hagfeldt. New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11(3) :476–526, 2018.
- [73] Alberto Scalia, Federico Bella, Andrea Lamberti, Stefano Bianco, Claudio Gerbaldi, Elena Tresso, and Candido Fabrizio Pirri. A flexible and portable powerpack by solid-state supercapacitor and dye-sensitized solar cell integration. *Journal of Power Sources*, 359 :311–321, 2017.
- [74] Sara Thomas, TG Deepak, GS Anjusree, TA Arun, Shantikumar V Nair, and A Sreekumaran Nair. A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(13) :4474–4490, 2014.
- [75] Ahmed Fakhry. *Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support : applications aux (bio) capteurs*. Thèse de doctorat, Université de Paris 6, France, 2014.
- [76] György Inzelt. *Conducting polymers : a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [77] VV Walatka Jr, MM Labes, and Jerome H Perlstein. Polysulfur nitride—a one-dimensional chain with a metallic ground state. *Physical Review Letters*, 31(18) :1139, 1973.
- [78] Hideki Shirakawa, Edwin J Louis, Alan G MacDiarmid, Chwan K Chiang, and Alan J Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0(16) :578–580, 1977.
- [79] Wu-Song Huang, Brian D Humphrey, and Alan G MacDiarmid. Polyaniline, a novel conducting polymer. morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82 (8) :2385–2400, 1986.
- [80] AK Bakhshi. Electrically conducting polymers : from fundamental to applied research. *Bulletin of Materials Science*, 18(5) :469–495, 1995.
- [81] Ajay Kumar, Rishi Raj, and Satish V Kailas. A novel in-situ polymer derived nano ceramic mmc by friction stir processing. *Materials & Design*, 85 :626–634, 2015.
- [82] Abdeslam Et Taouil. *Effects of high frequency ultrasound on conducting polymers electrosynthesis*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2011. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00839877>.
- [83] Julian W Gardner and Philip Bartlett. Application of conducting polymer technology in microsystems. *Sensors and Actuators-A*, 51 :57–66, 1996.
- [84] Olfa Grari. *Improvement of physicochemical and anticorrosion properties of polypyrrole coating electrodeposited on 304 stainless steel*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, France, 2015. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01662449>.
- [85] Abdou Aziz Diagne. *Contribution a la caracterisation par spectroscopie d'impedance electrochimique des polymeres organiques conducteurs et application de la polyaniline au stockage de l'energie*. Thèse de doctorat, Universite Cheikh Anta Diop De Dakar, Sénégal, 2007.

- [86] Frederic Dubreuil. *Polymers at interfaces : atomic force microscopy studies*. Habilitation à diriger des recherches, Université Grenoble Alpes, France, 2016. URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01729170>.
- [87] Adam Pron and Patrice Rannou. Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in polymer science*, 27(1) :135–190, 2002.
- [88] Arindam Adhikari. *Conducting polyaniline and polypyrrole : studies of their catalytic properties*. PhD thesis, CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, 2004.
- [89] Jihuai Wu, Zhang Lan, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Yunfang Huang, Leqing Fan, Genggeng Luo, Yu Lin, Yimin Xie, and Yuelin Wei. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 46(19) :5975–6023, 2017.
- [90] Eric Singh and Hari Singh Nalwa. Graphene-based dye-sensitized solar cells : a review. *Science of advanced Materials*, 7(10) :1863–1912, 2015.
- [91] K Saranya, Md Rameez, and A Subramania. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells—an overview. *European Polymer Journal*, 66 :207–227, 2015.
- [92] Muhammad Shafiqur Rahman, Wasu Adebayo Hamed, Rosiyah Binti Yahya, and Habibun Nabi Muhammad Ekramul Mahmud. Prospects of conducting polymer and graphene as counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Journal of Polymer Research*, 23(9) :192, 2016.
- [93] A Angeli and L Alessandri. The electrochemistry of conducting polymers. *Gazz. Chim. Ital*, 46 : 279–285, 1916.
- [94] Tounes TAHMI and Ibtissam AMMARI. Synthèse et analyse d’un matériau composite polypyrrole/tio₂—utilisation comme revêtement contre la corrosion de l’acier a304. Projet de fin d’études d’ingénieur, Université Mohamed BOUDIAF de M’Sila, Algérie, 2019.
- [95] Tetsuya Osaka, Toshiyuki Momma, Shin-ichi Komaba, Himeko Kanagawa, and Sadako Nakamura. Electrochemical process of formation of an insulating polypyrrole film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 372(1-2) :201–207, 1994.
- [96] AF Diaz, J Castillo, KK Kanazawa, JA Logan, M Salmon, and O Fajardo. Conducting poly-n-alkylpyrrole polymer films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 133(2) :233–239, 1982.
- [97] CA Ferreira, S Aeiyaach, A Coulaud, and PC Lacaze. Appraisal of the polypyrrole/cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals. *Journal of applied electrochemistry*, 29(2) : 259–263, 1999.
- [98] Andy Rudge, Ian Raistrick, Shimshon Gottesfeld, and John P Ferraris. A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 39(2) :273–287, 1994.
- [99] Ben-Lin He, Ying-Ke Zhou, Wen-Jia Zhou, Bin Dong, and Hu-Lin Li. Preparation and characterization of ruthenium-doped polypyrrole composites for supercapacitor. *Materials Science and Engineering : A*, 374(1-2) :322–326, 2004.
- [100] F Beck, R Michaelis, F Schloten, and B Zinger. Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid. *Electrochimica Acta*, 39(2) :229–234, 1994.
- [101] Wen Zheng. *Analysis of high performance polypyrrole actuators*. PhD thesis, University of Wollongong, Australia, 2011.
- [102] JüRgen Heinze and Ralf Bilger. Ion movements during redox switching of polypyrrole—experiment and simulation. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97(3) :502–506, 1993.
- [103] Smain Bousalem, Claire Mangeney, Mohamed M Chehimi, Teresa Basinska, Beata Miksa, and Stanislaw Slomkowski. Synthesis, characterization and potential biomedical applications of n-succinimidyl ester functionalized, polypyrrole-coated polystyrene latex particles. *Colloid and Polymer Science*, 282(12) :1301–1307, 2004.

- [104] Walaiporn Prissanaroon-Ouajai, Paul J Pigram, Robert Jones, and Anuvat Sirivat. A novel ph sensor based on hydroquinone monosulfonate-doped conducting polypyrrole. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 135(1) :366–374, 2008.
- [105] Catherine Debiemme-Chouvy. Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array. *Electrochemistry communications*, 11(2) :298–301, 2009.
- [106] AF Diaz and J_ C Lacroix. Synthesis of electroactive/conductive polymer films : electrooxidation of heteroaromatic compounds. *New journal of chemistry (1987)*, 12(4) :171–180, 1988.
- [107] Said Sadki, Philippe Schottland, Nancy Brodie, and Guillaume Sabouraud. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 29(5) :283–293, 2000.
- [108] Richard Selindh Nicholson and Irving Shain. Theory of stationary electrode polarography. single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical chemistry*, 36(4) :706–723, 1964.
- [109] Jürgen Heinze. Cyclic voltammetry—“electrochemical spectroscopy”. new analytical methods (25). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(11) :831–847, 1984.
- [110] Ganapathy Veerappan, Easwaramoorthi Ramasamy, and Bheesetti Gowreeswari. Economical and highly efficient non-metal counter electrode materials for stable dye-sensitized solar cells. In *Dye-Sensitized Solar Cells*, pages 397–435. Elsevier, 2019.
- [111] Mickaël Bozlar. *Non fourni*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, France, 2009. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00458677>.
- [112] P Audebert and F Miomandre. Handbook of conducting polymers. *Electrochemistry of conducting polymers*, 2006.
- [113] Kay Hyeok An, Seung Yol Jeong, Ha Ryong Hwang, and Young Hee Lee. Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube–polypyrrole nanocomposites. *Advanced Materials*, 16(12) :1005–1009, 2004.
- [114] M-A De Paoli, G Casalbore-Miceli, EM Giroto, and WA Gazotti. All polymeric solid state electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, 44(18) :2983–2991, 1999.
- [115] Nan Sheng and Toshiaki Ohtsuka. Preparation of conducting poly-pyrrole layer on zinc coated mg alloy of az91d for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 75(1-2) :59–64, 2012.
- [116] Sang Soo Jeon, Chulwoo Kim, Jaejung Ko, and Seung Soon Im. Spherical polypyrrole nanoparticles as a highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22) :8146–8151, 2011.
- [117] Jiangbin Xia, Ling Chen, and Shozo Yanagida. Application of polypyrrole as a counter electrode for a dye-sensitized solar cell. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12) :4644–4649, 2011.
- [118] Chenghao Bu, Qidong Tai, Yumin Liu, Shishang Guo, and Xingzhong Zhao. A transparent and stable polypyrrole counter electrode for dye-sensitized solar cell. *Journal of power sources*, 221 : 78–83, 2013.
- [119] Jie Xu, Meixia Li, Lei Wu, Yongyuan Sun, Ligen Zhu, Shaojin Gu, Li Liu, Zikui Bai, Dong Fang, and Weilin Xu. A flexible polypyrrole-coated fabric counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 257 :230–236, 2014.
- [120] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [121] Abdelwaheb Dhahri. *Synthesis and characterization of conducting nanocomposites based “ graphene ” and polysaccharides*. Thèse de doctorat, Université de Lyon ; Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie, 2017. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01558149>.
- [122] Joseph D Roy-Mayhew, David J Bozym, Christian Punckt, and Ilhan A Aksay. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, 4(10) :6203–6211, 2010.

- [123] J Scott Bunch, Scott S Verbridge, Jonathan S Alden, Arend M Van Der Zande, Jeevak M Parpia, Harold G Craighead, and Paul L McEuen. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters*, 8(8) :2458–2462, 2008.
- [124] Lucie Speyer. *Elaboration of graphene foams by a solvothermal-based process and modification of their physico-chemical properties*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2016. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01468484>.
- [125] Xiguang LI. *Graphene/polymer nanocomposites : viscoelasticity, forced assembly, and nanosandwich*. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, France; Texas Tech university, USA, 2015. URL <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01138100>.
- [126] Bertrand Baret. *Composites nanotubes de carbone-nanoparticules de platine enrobées pour électrodes de pile à combustible*. Thèse de doctorat, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, France, 2009.
- [127] Ahmed BAHLOUL. *Synthèse, Caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC+ MnO2 comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO2*. Thèse de doctorat, Université de Sétif, Algérie, 2014.
- [128] Anita Hamilton. *The Formation and Characterisation of a Polypyrrole Based Sensor for the Detection of Urea*. PhD thesis, National University of Ireland Maynooth, 2012.
- [129] Jacky RUSTE. Microscopie électronique à balayage principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie*, 2013.
- [130] Jacques DESPUJOLS. Spectrométrie d'émission des rayons x. fluorescence x. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, 2000.
- [131] Christophe Virgilio. *Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique*. Thèse de doctorat, Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS, 2017.
- [132] Yannick Dufil. *Self-Assembled Monolayer and Noble Metal Nanostructures : Preparation and Application to Organic Photovoltaics*. Thèse de doctorat, Queen's University, Canada, 2019.
- [133] Bernard HUMBERT, Jean-Yves MEVELLEC, Jérôme GRAUSEM, Manuel DOSSOT, and Cédric CARTERET. Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, 2012.
- [134] Jae-Ho Kim, Hae-Jun Seok, Hyeong-Jin Seo, Tae-Yeon Seong, Jin Hyuck Heo, Sang-Hyuk Lim, Kyung-Jun Ahn, and Han-Ki Kim. Flexible ito films with atomically flat surfaces for high performance flexible perovskite solar cells. *Nanoscale*, 10(44) :20587–20598, 2018.
- [135] Felipe Miguel Mancio Reis. *Dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène : application à l'intensification des transferts de chaleur avec changement d'état*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, 2015.
- [136] Catherine C Kitts and David A Vanden Bout. The effect of solvent quality on the chain morphology in solutions of poly (9, 9-dioctylfluorene). *Polymer*, 48(8) :2322–2330, 2007.
- [137] Fawzi Zane. Modification de la surface de semi-conducteurs par le polypyrrole. Projet de fin d'études d'ingénieur, École Nationale Polytechnique d'Alger (ENP), Algérie, 2011.
- [138] Mohamed Jouini, Leila Bencharif, et al. Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères. Projet de fin d'études d'ingénieur, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2012.
- [139] Farouk Laidoune. *Etude des propriétés physicochimiques de matériaux composites polymère organique conducteur modifié par incorporation du Cobalt*. Thèse de doctorat, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.
- [140] Lamria Seid. *Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co²⁺ et Cd²⁺ par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse*. Thèse de doctorat, Université de sétif, Algérie, 2019.

- [141] O Grari, L Dhouibi, F Lallemand, S Lallemand, and E Triki. Effects of nitrate ions on the electrochemical synthesis and behavior of polypyrrole films. *Progress in Organic Coatings*, 77(11) : 1867–1873, 2014.
- [142] Tingyang Dai, Xiaoming Yang, and Yun Lu. Controlled growth of polypyrrole nanotubule/wire in the presence of a cationic surfactant. *Nanotechnology*, 17(12) :3028, 2006.
- [143] Fateh Merdj, Ahmed Mekki, Djamil Guettiche, Boualem Mettai, Zakaria Bekkar Djeloul Sayah, Zitouni Safidine, Abderrazak Abdi, Rachid Mahmoud, and Mohamed M Chehimi. Highly ammonia sensing using direct in situ electro-deposited polypyrrole-dodecylbenzene sulfonic acid film on ito coated flexible substrates. *Macromolecular Research*, 26(6) :511–520, 2018.
- [144] Chepuri RK Rao and DC Trivedi. Tailoring the gold–polypyrrole nanostructures at water–toluene interphase. *Synthetic metals*, 157(10-12) :432–436, 2007.
- [145] VS Shanthala, SN Shobha Devi, and MV Murugendrappa. Synthesis, characterization and dc conductivity studies of polypyrrole/copper zinc iron oxide nanocomposites. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5(3) :227–234, 2017.
- [146] Vorrada Loryuenyong, Anucha Khadthiphong, Jirapan Phinkratok, Jeerawat Watwittayakul, Woradetch Supawattanakul, and Achanai Buasri. The fabrication of graphene-polypyrrole composite for application with dye-sensitized solar cells. *Materials Today : Proceedings*, 17 :1675–1681, 2019.
- [147] Ana Paula dos Santos Pereira, Marcelo Henrique Prado da Silva, Édio Pereira Lima Júnior, Anderson dos Santos Paula, and Flávio James Tommasini. Processing and characterization of pet composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Materials Research*, 20 :411–420, 2017.
- [148] Xiaohui Tang, Jean-Pierre Raskin, Nadzeya Kryvutsa, Sophie Hermans, Oleksandr Slobodian, Alexei N Nazarov, and Marc Debliquy. An ammonia sensor composed of polypyrrole synthesized on reduced graphene oxide by electropolymerization. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 305 :127423, 2020.
- [149] Jae-Wook Shin, Kyeong-Jun Kim, Jinho Yoon, Jinhee Jo, Waleed Ahmed El-Said, and Jeong-Woo Choi. Silver nanoparticle modified electrode covered by graphene oxide for the enhanced electrochemical detection of dopamine. *Sensors*, 17(12) :2771, 2017.
- [150] Marjan Barakzahi, Majid Montazer, Farhad Sharif, Truls Norby, and Athanasios Chatzitakis. A textile-based wearable supercapacitor using reduced graphene oxide/polypyrrole composite. *Electrochimica Acta*, 305 :187–196, 2019.
- [151] Yasmine Abdellaoui and Manel Melaine. Élaboration et caractérisation d'électrodes à base de polypyrrole pour cellules solaires à colorant. Projet de fin d'études d'ingénieur, École Nationale Polytechnique d'Alger (ENP), 2019.
- [152] METROHM. Autolab brochure. <https://www.metrohm-autolab.com>, 2013. Consulté le : 2020-07-06.
- [153] ENGIE. Quelle est la consommation électrique d'un pc ? <https://www.happ-e.fr/actualites/les-eco-gestes/quelle-est-consommation-electrique-dun-pc>, 2020. Consulté le : 2020-07-20.
- [154] Prix travaux m2. Prix des panneaux solaires au m2 en 2020. <https://www.prix-travaux-m2.com/prix-panneaux-solaires.php>, 2020. Consulté le : 2020-07-20.
- [155] Sining Yun, Liang Wang, Chunyu Zhao, Yanxiang Wang, and Tingli Ma. A new type of low-cost counter electrode catalyst based on platinum nanoparticles loaded onto silicon carbide (pt/sic) for dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(12) :4286–4290, 2013.
- [156] Nations Unies. Les objectifs de développement durable – odd -. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/fr/objectifs-de-developpement-durable/>, 2015. Consulté le : 2020-08-01.
- [157] M Chen, X Wang, YH Yu, ZL Pei, XD Bai, C Sun, RF Huang, and LS Wen. X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of al-doped zno films. *Applied Surface Science*, 158(1-2) :134–140, 2000.