



**HAL**  
open science

# Polyaniline-Oxyde de Titane : un composite pour la récolte et le stockage d'énergie

Michael Ibrahim

► **To cite this version:**

Michael Ibrahim. Polyaniline-Oxyde de Titane : un composite pour la récolte et le stockage d'énergie. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2011. Français. NNT : 2011LYO10330 . tel-00740808

**HAL Id: tel-00740808**

**<https://theses.hal.science/tel-00740808>**

Submitted on 11 Oct 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Ecole Doctorale  
des Sciences et de Technologie



Ecole Doctorale de Chimie

**THESE EN COTUTELLE**  
**DE L'UNIVERSITE LIBANAISE**  
**ET**  
**DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat

**Spécialité: Chimie Physique des Matériaux**

Présentée et soutenue publiquement par

**Michael IBRAHIM**

Le 5 Décembre 2011

**Polyaniline-Oxyde de Titane: un Composite pour la Récolte et le  
Stockage d'Energie**

Devant le jury composé de :

M. Umit B. DEMIRCI	Université Montpellier 2	Co-encadrant
Mme Rosaria FERRIGNO	Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
M. Georges EL HAJ MOUSSA	Université Libanaise	Co-encadrant
M. Samih ISBER	Université Américaine de Beyrouth	Rapporteur
M. Pierre MIALHE	Université de Perpignan Via Domitia	Rapporteur
M. Philippe MIELE	Université Montpellier 2	Co-directeur
M. Mario EL TAHCHI	Université Libanaise	Co-directeur



## Résumé

Cette thèse est divisée en trois parties. La première traite la synthèse de la polyaniline (PANI), un polymère conducteur de trou, utilisé dans plusieurs applications. En variant les quantités du monomère et de l'oxydant tout en fixant leur rapport molaire à 1:1,25, et en ajoutant de l'oxyde de magnésium, des aiguilles et des nouvelles structures semblables aux échinides sont formées. Le mécanisme de formation des structures unidimensionnelles est expliqué à l'aide de la théorie des multicouches. La deuxième partie est consacrée à la fabrication des monocouches photovoltaïques à faible coût en se basant sur le principe de fonctionnement des cellules à pigment photosensible (en anglais DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*). En 1991, Grätzel a réintroduit l'effet photo-électrochimique en développant la première DSSC, une des cellules solaire troisième génération, formée d'un film de TiO<sub>2</sub> (photo-anode) pigmenté à l'aide d'un colorant et d'un électrolyte qui sert à régénérer le pigment oxydé. Malgré leur faible coût, les DSSCs font face à de nombreux problèmes tels que le coût élevé du pigment, la fuite de l'électrolyte, la sublimation du couple I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> à travers I<sub>2</sub>, etc. Afin de résoudre ces problèmes, des monocouches photovoltaïques ont été développées. Des composites formés de PANI et TiO<sub>2</sub> sont la base de ces dispositifs nouvelle génération. La polymérisation *in-situ* de l'aniline en présence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> conduit à une forte interaction entre la PANI et les particules de TiO<sub>2</sub> où une structure « core (TiO<sub>2</sub>)/shell (PANI) » existe dans le composite. Dans le dispositif photovoltaïque basé sur le composite PANI-TiO<sub>2</sub>, PANI est considérée comme pigment à la photo-anode et comme poly-électrolyte plus profondément dans le composite. En plus, des textiles fabriqués utilisant ces composites photo-gènèrent une tension de 0,6 V et un courant de 1 A/m<sup>2</sup> lorsque l'éthanol est injecté dans le dispositif. Une nouvelle architecture a été développée qui sert à améliorer la performance de la cellule et en même temps stocker l'énergie pour des utilisations ultérieures. La dernière partie est consacrée à la fabrication des DSSCs basées sur les pigments naturels. L'anthocyane, un pigment naturel halochromique responsable de la couleur rouge dans les plantes, a été extrait du chou rouge et utilisé pour pigmenter les films de TiO<sub>2</sub>. Cette propriété se traduit par la fabrication des DSSCs de différentes couleurs et comportement photovoltaïque. Avec un pH égal à 0, une  $V_{oc}$  et une  $J_{sc}$  de 520 mV et 185  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  sont respectivement obtenues prouvant la possibilité d'utiliser le chou rouge comme source de pigment à très faible coût des DSSCs.

## Title

Polyaniline-Titanium Oxide: a Composite for Energy Harvesting and Storage

## Abstract

This thesis is divided in three parts. The first one deals with the synthesis of polyaniline (PANI), a hole conducting polymer, used in many applications. By varying the quantities of the monomer and the oxidant while fixing the molar ratio at 1:1.25, and by adding magnesium oxide, novel echinoid-like and PANI needles were formed. The formation mechanism of the 1D structures is explained using the multi-layer theory. The second section is devoted for the fabrication of low cost single-layered photovoltaic devices based on the working principle of dye-sensitized solar cells (DSSCs). In 1991, Grätzel reintroduced the photo-electrochemical effect by developing the first DSSC, one of the third generation solar cells, formed of a TiO<sub>2</sub> film (photoanode) sensitized using a dye and an electrolyte regenerating the excited dye. Despite their low cost, DSSCs face many problems such as the high cost of the dye, leaking of the electrolyte, sublimation of the I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> through I<sub>2</sub>, etc. To solve these problems a single layer photovoltaic device has been developed. Composites formed of PANI, and TiO<sub>2</sub> are the basis of the new generation photovoltaics. The *in-situ* polymerization of aniline inside a titania solution results in a strong interaction between PANI and TiO<sub>2</sub> particles where a core (TiO<sub>2</sub>)/shell (PANI) structure exists inside the composite. In the single-layered photovoltaic device based on PANI-TiO<sub>2</sub> composite, PANI is considered as sensitizer at the photoanode and as polyelectrolyte deeper inside the composite layer. In addition, textiles fabricated using such composites generated a voltage of 0.6 V and a current of 1 A/m<sup>2</sup> when ethanol is injected in the solar cell. A new architecture has been developed to enhance the performance of the device and at the same time to store the converted energy for later use. The final part is devoted to the fabrication of DSSCs based on natural dyes. Anthocyanin; a halochromic natural dye responsible for the red color in plants, extracted from red cabbage was used to sensitize TiO<sub>2</sub> films. This property results in the fabrication of DSSCs with different colors and photovoltaic behavior. At a pH equal to 0, a  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  of 520 mV and 185  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  were respectively recorded proving the possibility of using red cabbages as a very low cost dye source for DSSCs.

## Discipline

Chimie Physique des Matériaux

## Mots Clés/Keywords

Polyaniline, Dioxyde de titane, Cellule à pigment photosensible, « core/shell », Monocouche photovoltaïque, Pigments naturels. Polyaniline, Titanium dioxide, Dye-sensitized solar cell, core/shell, Single-layered photovoltaic device, Natural dyes.

## Laboratoires

Laboratoire de Physique Appliquée – Groupe des Biomatériaux et des Matériaux, Systèmes & Structures Intelligents (GBMI), Université Libanaise, Liban.

et

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) – UMR 5615, Université Claude Bernard Lyon 1, France.



## Remerciements

*Durant les quatre dernières années, j'ai travaillé avec des personnes dont la contribution à l'avancement de la recherche dans le Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) et le Laboratoire de Multimatériaux et Interfaces (LMI) ainsi que leur aide, soutien et inspiration méritent une mention spéciale.*

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma sincère appréciation et gratitude envers mon directeur de thèse et mon mentor M. Mario El Tahchi pour son soutien et son encouragement au cours de plus de trois années de travail sur ce projet. Son enthousiasme scientifique ainsi que sa prévoyance ont permis de réaliser un travail considéré impossible due à la manque de plusieurs ressources et matériels essentiels pour l'avancement de la recherche. En plus, son intuition et sa passion pour la science ont m'inspiré et ont enrichit mon esprit scientifique surtout dans le long chemin d'être un bon chercheur. Je n'oublie jamais les discussions scientifiques qui ont m'aidé à raisonner scientifiquement ainsi que sa patience. Je suis sincèrement reconnaissant pour son aide et ses conseils qu'il m'a offert.*

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse en France et directeur du LMI, M. Philippe Miele pour son soutien, son aide et pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je tiens aussi à souligner M. Umit Demirci pour ses conseils, sa supervision et sa contribution scientifique pour l'avancement de mon travail durant mon séjour en France.*

*Je remercie aussi M. Georges El Haj Moussa pour son support et son aide permanent pendant ces trois années.*

*Je remercie M. Antonio Khoury, directeur du LPA, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que le doyen de l'Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie, Mme Zeinab Saad.*

*Je remercie sincèrement M. Samih Isber et M. Pierre Mialhe pour leurs commentaires constructifs sur cette thèse. Je suis reconnaissant que, malgré toutes leurs activités, ils ont accepté d'être rapporteurs de la thèse et membres de jury. Je remercie aussi tous les membres de jury pour avoir accepté de juger ce travail.*

*A tous mes amis et mes collègues en France, Myrna, Bassem (middle bro), Emil (little bro), Elie, Mouawad et Roberto, je vous remercie pour tous les moments inoubliables ensemble surtout chez Pizza Pai. Un grand merci pour mes amis au Liban, Maria (Dr. B), Nadine, Cynthia, Lamis, Najat, Rita, Pascale, Sally, Roland (Habache), Ziad et Eddy pour le support moral et pour les discussions scientifiques, philosophiques et éthiques. Je n'oublierai jamais leur support durant les périodes où j'ai voulu vraiment abandonner tout. Les matchs de bowling avec eux étaient un des meilleurs moments dans ma thèse. Je transmets une reconnaissance particulière à Georges et Roy, mes amis depuis ma première année universitaire qui sans eux était impossible d'arriver à la fin.*

*C'est un plaisir d'exprimer gratitude à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF), en particulier à Mme Mirandé Sfeir Khalaf, et le Conseil National de Recherche Scientifique-Liban (CNRS-L) pour avoir financé ma thèse. Je remercie aussi le CNRS-L et l'université Libanaise pour le financement du projet durant deux années.*

*En fin, où pouvais-je être sans ma famille ? Mes parents méritent une appréciation sincère et une mention spéciale pour leur support et soutien durant toute ma vie. C'était leur encouragement qui m'a aidé durant ces longues années à accomplir ce que j'aime.*

*Merci Ziad Rahbani et merci Dieu.*



*“Humanity's deepest desire for knowledge is justification enough  
for our continuing quest.”*

*S. Hawking*



# Table de Matières

<b>Liste d'Abbreviations .....</b>	<b>8</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre I: Les Cellules Solaires Troisième Génération .....</b>	<b>14</b>
<b>1- Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>2- Consommation de l'énergie et description des ressources renouvelables.....</b>	<b>15</b>
<b>3- Bref historique sur le développement des cellules solaires .....</b>	<b>17</b>
<b>4- Physique des cellules photovoltaïques première génération .....</b>	<b>20</b>
<b>5- Cellules solaires 3G: Cellules à pigment photosensible (DSSCs).....</b>	<b>22</b>
5.1- Structure et principe de fonctionnement .....	22
5.2- Développements récents pour la commercialisation des DSSCs.....	25
5.3- Film de TiO <sub>2</sub> nanocristallin .....	28
5.4- Les pigments dans les DSSCs .....	31
5.5- Le médiateur redox dans les DSSCs.....	35
5.6- Les contre-électrodes et les métaux inertes .....	36
5.7- Origine de la phototension et courant dans les DSSCs .....	37
<b>6- Cellules solaires 3G: Cellules solaires polymériques .....</b>	<b>40</b>
<b>7- Cellules solaires 3G: Cellules solaires hybrides .....</b>	<b>41</b>
<b>8- Conclusion .....</b>	<b>41</b>
<b>9- Références .....</b>	<b>43</b>
<b>Chapitre II: La Polyaniline: un Polymère Conducteur Multifonctionnel .....</b>	<b>46</b>
<b>1- Introduction .....</b>	<b>47</b>
<b>2- Bref historique sur la découverte des polymères conducteurs .....</b>	<b>48</b>
<b>3- Concept de dopage des polymères conducteurs .....</b>	<b>49</b>
<b>4- Polyaniline .....</b>	<b>50</b>
4.1- Pourquoi la polyaniline ? .....	50
4.2- Structure moléculaire et dopage protonique.....	52
4.3- Mécanisme de conduction.....	55
<b>5- Morphologie de la polyaniline.....</b>	<b>59</b>
5.1- Polymérisation par « hard template » .....	61
5.2- Polymérisation par « soft template ».....	63
5.3- Polymérisation par électrodéposition.....	66
5.4- Formation des fibres par électrofilage.....	68
5.4.1- Principe de l'électrofilage.....	68
5.4.2- Fibres de la polyaniline .....	70
5.5- Théorie de formation des nanostructures de la polyaniline .....	72
<b>6- Aiguilles et « échinides » de la polyaniline .....</b>	<b>77</b>

6.1-	Polymérisation d'oxydation chimique .....	78
6.2-	Formation des nanostructures 1-D.....	84
6.2.1-	Propriétés morphologiques des nanostructures .....	84
6.2.2-	Propriétés optiques des nanostructures.....	88
6.2.3-	Conductivité électrique.....	90
6.3-	Synthèse des aiguilles de la polyaniline.....	93
6.3.1-	Fabrication des aiguilles submicroniques et leurs propriétés morphologiques et optiques .....	93
6.3.2-	Mécanisme de formation des aiguilles et « échinides ».....	97
<b>7-</b>	<b>Fibres de la polyaniline .....</b>	<b>102</b>
7.1-	Préparation de la solution précurseur.....	104
7.2-	Fibres de PANI-PVA à des diamètres variables .....	105
<b>8-</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>108</b>
<b>9-</b>	<b>Références .....</b>	<b>109</b>

### **Chapitre III: Polyaniline-Oxyde de Titane: un Composite Electrolytique Solide ..... 113**

<b>1-</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>114</b>
<b>2-</b>	<b>Composites de polyaniline-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>114</b>
2.1-	<i>In-situ</i> et autres techniques de polymérisation.....	115
2.2-	Propriétés physiques et chimiques des composites .....	116
2.3-	Propriété photovoltaïque des composites .....	117
<b>3-</b>	<b>Polymérisation <i>in-situ</i> de la polyaniline dans une solution de TiO<sub>2</sub> et la formation d'une structure « core/shell ».....</b>	<b>120</b>
<b>4-</b>	<b>Méthodes de caractérisations.....</b>	<b>123</b>
<b>5-</b>	<b>Propriétés morphologiques des composites .....</b>	<b>125</b>
5.1-	Microscopie électronique à balayage, dispersion d'énergie par rayons-X et microscopie électronique à transmission .....	125
5.2-	Diffraction par rayons-X.....	129
<b>6-</b>	<b>Propriétés optiques des composites.....</b>	<b>130</b>
6.1-	Spectroscopie UV-visible.....	131
6.2-	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	133
<b>7-</b>	<b>Propriétés électriques des composites .....</b>	<b>135</b>
7.1-	Conductivité électrique en fonction de la quantité du TiO <sub>2</sub> .....	135
7.2-	Conductivité électrique: comportement 3-D et 1-D.....	138
7.3-	Dispositif à l'obscurité: l'approche de la cellule électrolytique.....	142
<b>8-</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>144</b>
<b>9-</b>	<b>Références .....</b>	<b>145</b>

### **Chapitre IV: Monocouches et Textiles Photovoltaïques Nouvelle Génération ..... 148**

<b>1-</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>149</b>
<b>2-</b>	<b>Développement récent de l'intégration des cellules solaires 3G .....</b>	<b>149</b>

<b>3- Fabrication du dispositif photovoltaïque .....</b>	<b>152</b>
<b>4- Propriétés photovoltaïques des monocouches et des textiles .....</b>	<b>154</b>
4.1- Dispositif sous illumination: l'approche de la cellule galvanique .....	155
4.2- Effet des solvants sur le comportement photovoltaïque des dispositifs .....	161
4.3- Effet de la taille de la surface des dispositifs.....	164
4.4- Addition du TiO <sub>2</sub> et de la polyaniline dans les composites photovoltaïques .....	167
<b>5- Architecture développée pour le stockage d'énergie .....</b>	<b>168</b>
<b>6- Conclusion .....</b>	<b>172</b>
<b>7- Références .....</b>	<b>173</b>

**Chapitre V: Cellule de Grätzel Basée sur un Pigment Naturel Halochromique à Faible Coût..... 174**

<b>1- Introduction .....</b>	<b>175</b>
<b>2- Les cellules de Grätzel basées sur les pigments naturels .....</b>	<b>175</b>
<b>3- Fabrication des DSSCs basées sur l'anthocyane.....</b>	<b>179</b>
3.1- Préparation du pigment.....	180
3.2- Fabrication des photoanodes .....	180
3.3- Préparation de l'électrolyte .....	182
3.4- Fabrication d'une DSSC .....	182
<b>4- Spectroscopie UV-visible.....</b>	<b>182</b>
<b>5- Propriétés photovoltaïques.....</b>	<b>185</b>
5.1- Effet de la température et la durée de frittage.....	185
5.2- Effet du pH de l'anthocyane sur les propriétés photovoltaïques des DSSCs.....	186
5.3- Stabilité des DSSCs .....	189
<b>6- Conclusion .....</b>	<b>191</b>
<b>7- Références .....</b>	<b>192</b>

**Conclusion Générale..... 194**



# Liste d'Abréviations

$d$	Dimensionnalité du système
$E_a$	Energie d'activation
$E_c$	Energie de conduction
$E_v$	Energie de valence
$e$	Epaisseur d'une pastille
$I$	Courant électrique
$I_L$	Photo-courant
$I_0$	Courant sous condition d'obscurité
$J_{cc}$	Densité du courant en court-circuit
$J-V$	Caractéristiques densités de courant/tension
$k$	Constante de Boltzmann
$L$	Rayon de localisation de la fonction d'onde
$N(E_F)$	Densité d'état au niveau de Fermi
$P_{in}$	Puissance de la radiation solaire incidente
$P_{max}$	Puissance maximale d'une cellule photovoltaïque
$q$	Charge élémentaire d'un électron ( $1,6 \times 10^{-19}$ C)
$r$	Rayon d'une pastille
$R_{hop}$	Distance moyenne de saut entre deux sites conducteurs dans un composite
$R_S$	Résistance en série
$R_{sh}$	Résistance shunt
$R_{tc}$	Résistance du transfert de charge
$s$	Distance séparant les sondes d'une quatre-pointes
$t$	Exposant critique dépendant de la dimensionnalité du mécanisme VRH
$T$	Température de l'échantillon en Kelvin
$T_0$	Température de Mott
$V$	Tension
$V_{co}$	Tension en circuit ouvert
$w$	Pourcentage massique d'un matériau conducteur dans un composite
$w_c$	Seuil de percolation
$W_{hop}$	Hauteur de la barrière d'énergie
$\sigma$	Conductivité électrique
$\sigma_{tc}$	Conductivité électrique moyenne de transfert de charge
$\sigma_0$	Constante de proportionnalité
A-HCl	Aniline dopé avec de l'acide chlorhydrique
APS	Persulfate d'ammonium
ATO	Antimony-doped tin oxide
DEX	Dispersion d'énergie par rayons-X
DRX	Diffraction par rayons-X
DSSC	Dye-sensitized solar cell
FF	Facteur de forme
FTO	Fluorine-doped tin oxide
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ITO	Indium-doped tin oxide
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital

MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
OCT	Oxyde conducteur transparent
PANI	Polyaniline
PVA	Alcool polyvinylique
SAM	Self-assembled monolayer deposition
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
VRH	Variable range hopping

## Introduction Générale

Ces dernières années, la collecte d'énergie est recherchée pour faire face à une crise pétrolière annoncée. Les énergies alternatives renouvelables sont montrées comme des alternatives propres et inépuisables. Les matières premières sont des cibles pour ces énergies (par exemple, la production d'éthanol à partir du maïs). Cependant cela n'est pas sans poser un sérieux problème moral, largement discuté de nos jours. La valorisation de l'énergie solaire a été étudiée intensivement depuis le dernier siècle, et la technologie de silicium est toujours la clé du marché international. Aucune technique peu coûteuse ne s'est avérée pour la collecte de l'énergie solaire, sa chaleur ou sa lumière.

Le but de cette thèse est la conception et la fabrication des cellules solaires à faible coût à partir des ressources industrielles et naturelles des pays en voie de développement. Ce projet a été réalisé entre le Groupe des Biomatériaux et des Matériaux, Systèmes et Structures Intelligents (GBMI), au sein du Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de l'Université Libanaise et le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Cette thèse est divisée en trois parties. La première consiste à étudier les polymères conducteurs en général et la polyaniline (PANI) en particulier. Cette partie est importante afin de bien connaître leurs propriétés électriques, optiques et morphologiques et en profiter ainsi pour la fabrication des cellules solaires à faible coût. La seconde partie est consacrée pour la fabrication des monocouches photovoltaïques nouvelle génération en utilisant les ressources industrielles. Finalement la troisième partie traite la fabrication des cellules solaires 3G tout en valorisant les ressources naturelles comme le chou rouge.

Les procédés industriels choisis seront basés sur des industries existantes dans les pays en voie de développement, telles que les industries du plastique, papier, ciment, peinture, textile, cosmétique, etc. Les matériaux utilisés dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques devront exister dans les pays en question mais aussi être utilisés dans les industries ci-dessus citées. Les matériaux existants seront modifiés tant sur leur structure que sur leur taille afin d'être en conformité avec les matériaux généralement utilisés pour la fabrication des cellules de Grätzel.

La recherche des matériaux à faible coût, facile à synthétiser et améliorant la stabilité et le rendement de conversion des cellules solaires a été le sujet étudié dans la plupart des laboratoires afin de remplacer les cellules solaires de silicium. Ainsi la réintroduction de l'effet photo-électrochimique par la fabrication de la première cellule à pigment photosensible (en anglais DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*) en 1991 a ouvert la porte devant les cellules

solaires troisième génération pour plusieurs applications. Le premier chapitre couvre une étude détaillée sur les cellules solaires 3G surtout les DSSCs. Trois composants sont essentiels pour la fabrication de la DSSC: la couche de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), le pigment de transfert de charge utilisés pour sensibiliser le film de  $\text{TiO}_2$  et améliorer son absorption dans le domaine visible et, l'électrolyte contenant le couple redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  qui restaure l'état initial du pigment par donation d'électrons. L'étude bibliographique sur les cellules solaires troisième génération est nécessaire pour la fabrication des monocouches et textiles photovoltaïques. Les différents constituants utilisés dans la fabrication des DSSCs ainsi que les recherches conduites afin d'améliorer leur rendement et leur stabilité sont présentés. Finalement et pour comprendre comment fonctionnent ces cellules, l'origine de la séparation des charges et du courant est expliquée. En plus, et afin de minimiser le coût de fabrication des DSSCs et les commercialiser à partir la production en série, les pigments naturels extraits des plantes sont utilisés comme colorants de  $\text{TiO}_2$ .

Dans les années 60, le premier polymère conducteur, le polyacétylène, a été découvert ouvrant ainsi la porte à une infinité de nouvelles applications comme les circuits et les composants électroniques flexibles et à faible coût, les dispositifs électrochromiques et photovoltaïques... Le second chapitre traite la polyaniline (PANI), un polymère conducteur conjugué- $\pi$ , comme étant le matériau principal à étudier. Une étude bibliographique sur la polyaniline est réalisée concernant le concept de dopage, ces propriétés, ces structures moléculaires, le mécanisme de conduction des porteurs de charges, les différentes morphologies du polymère ainsi que leur méthode de synthèse. Le mécanisme de formation des nanostructures 1-D et 0-D est aussi présenté. La polymérisation d'oxydation chimique définie par l'UICPA du monomère (aniline dopé avec de l'acide chlorhydrique) par un oxydant (persulfate d'ammonium) est utilisée dans ce travail. En variant les concentrations de ces deux constituants, des structures 1-D sont obtenues à part les granules de la polyaniline. Les différentes propriétés morphologiques, optiques et électriques sont étudiées. En plus, la variation de la conductivité électrique des pastilles de la polyaniline en fonction des quantités de monomère est étudiée par la méthode quatre-pointes. Une nouvelle morphologie de la PANI formée à partir de la méthode « self-assembly » est présentée. L'ajout de l'oxyde de magnésium dans la solution monomérique conduit à la formation des aiguilles et des structures semblables à des échinides. Afin d'expliquer la formation de ces nouvelles nanostructures, un modèle est ainsi présenté basé sur le pliage des nano-couches de la PANI et par suite la formation des structures 1-D creuses. En plus en utilisant l'électrofilage, des fibres alignées de la polyaniline mélangée avec un polymère plastique, l'alcool polyvinylique sont formées. L'effet de la tension appliquée, le débit et la concentration du polymère

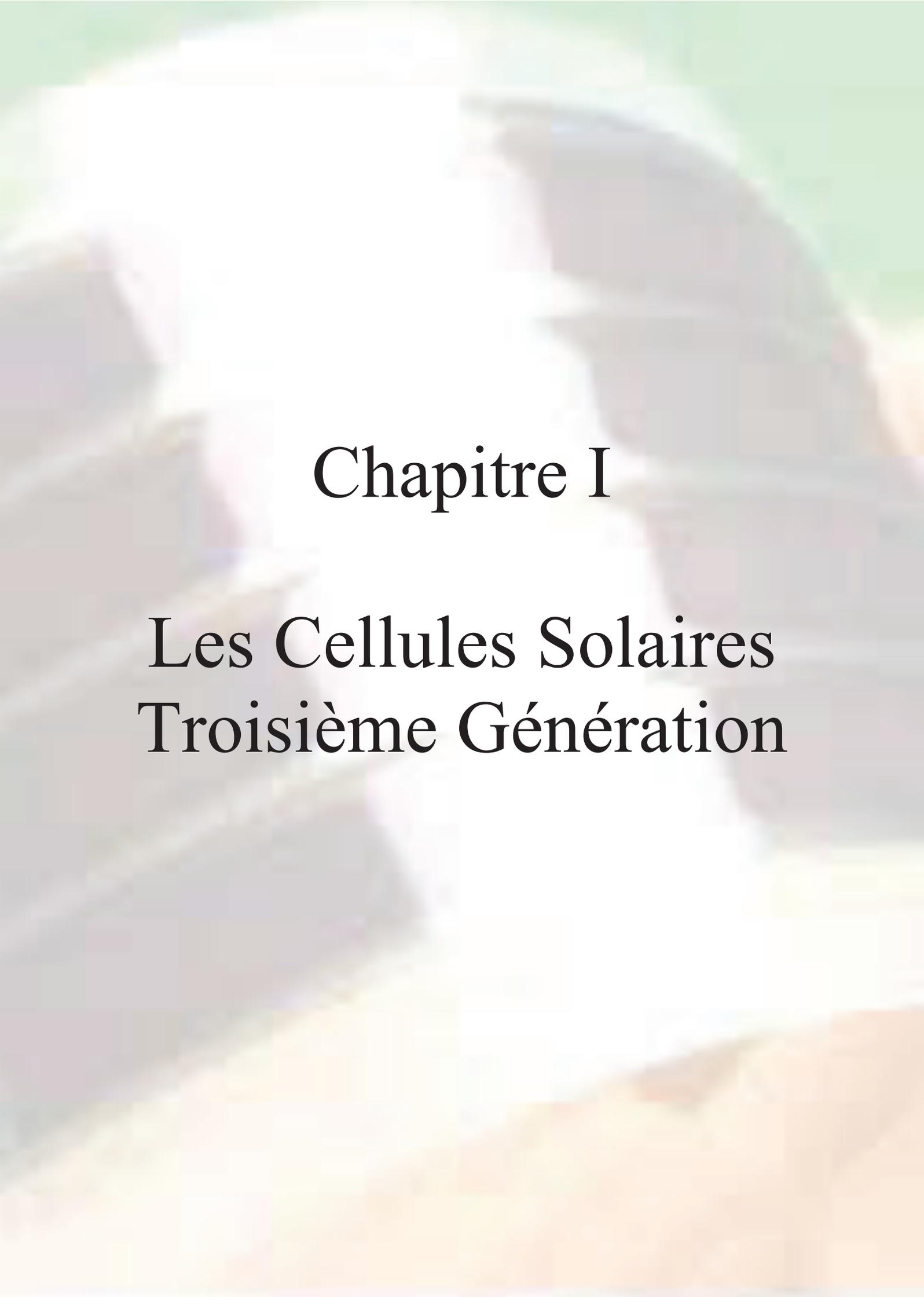
plastique incorporé pour améliorer la solubilité et la viscosité du polymère conducteur sur les diamètres de fibres est analysé.

Malgré les avantages des DSSCs, la production en série fait face à plusieurs problèmes comme la fuite de l'électrolyte, le gap entre les niveaux d'énergie du colorant et du semiconducteur, l'évaporation du solvant de l'électrolyte, la sublimation du couple redox contenant  $I^-/I_3^-$  à travers  $I_2$  et le coût élevé des pigments puisqu'ils contiennent des métaux lourds comme le ruthénium qui est toxique et cancérigène, d'où la nécessité de résoudre ces problèmes tout en conservant les avantages des DSSCs. La solution se trouve dans la polyaniline, ce polymère conducteur multifonctionnel.

Le troisième chapitre est consacrée à l'étude des composites de PANI-TiO<sub>2</sub>. La polymérisation d'oxydation *in-situ* de l'aniline-HCl dans une suspension de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> est réalisée. En variant la quantité du monomère et de l'oxydant, des modifications de la conductivité électrique des composites et la nature des caractéristiques courant-tension de notre dispositif en résultent. Cette simple variation conduit à la formation d'une structure « core/shell » dans les composites PANI-TiO<sub>2</sub> où la polyaniline couvre les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. En outre, les propriétés optiques, morphologiques et électriques des composites sont étudiés afin de valider nos hypothèses sur la qualité de l'interaction entre les particules de TiO<sub>2</sub> et de la PANI. Le comportement des composites permet de les utiliser dans la fabrication des cellules solaires nouvelle génération. La différence avec les DSSCs est que la PANI joue un double rôle: elle pigmente le TiO<sub>2</sub> et elle est l'électrolyte qui sert à réduire le pigment oxydé. En plus, comparée à la fabrication d'une DSSC, la déposition d'une seule couche suffit pour obtenir une cellule solaire. Le quatrième chapitre étudie l'effet photovoltaïque des monocouches et textiles photovoltaïques et le principe de fonctionnement de ces types de cellule est présenté. Afin d'améliorer la performance des cellules solaires, l'éthanol est injecté ce qui augmente la conductivité ionique du composite. La fabrication industrielle de ces cellules nécessite l'utilisation des électrodes métalliques ou plastiques flexibles afin de réduire le coût de production par la méthode de type « roll-to-roll » qui permet la production en série. Il est connu que tous les modules solaires ont besoin d'un système hybride pour le stockage d'énergie. Cependant avec les cellules solaires nouvelle génération, une nouvelle architecture simple est développée augmente l'efficacité de la peinture photovoltaïque et offre la possibilité de stocker l'énergie convertie.

Le dernier chapitre traite la fabrication des DSSCs utilisant des pigments à faible coût et présents en grande quantité. Par suite et en valorisant les ressources naturelles libanaises, nous avons trouvé que le chou rouge peut être utilisé dans la fabrication des DSSCs. Concernant le TiO<sub>2</sub>, des grandes quantités se trouvent dans l'industrie libanaise ayant des particules de

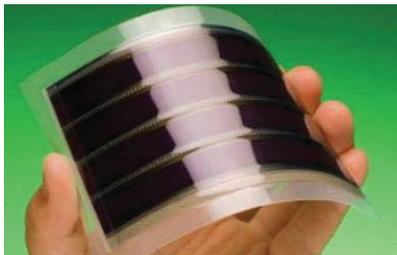
différentes tailles variant entre 200 et 500 nm. Le pigment responsable de la couleur rouge du chou et d'autres fruits et légumes est l'anthocyane. Ce colorant extrait du chou rouge, avec une gamme de couleurs étendue, est utilisé pour pigmenter les films de  $\text{TiO}_2$  frittés à des différentes températures et pour plusieurs périodes de frittage. Etant un pigment halochromique, c'est-à-dire change de couleur réversiblement en fonction du pH, son absorption dans le domaine visible varie ce qui entraîne une amélioration dans l'absorption des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . La performance de la DSSC à chaque pH est déterminée en mesurant la tension en circuit ouvert et l'intensité du courant en court-circuit. Deux types de  $\text{TiO}_2$  seront utilisés dans la fabrication des DSSCs de tailles différentes afin d'étudier l'effet de ce dernier sur la réponse photovoltaïque des cellules. La dégradation de la DSSC basée sur un pigment naturel est étudiée en suivant la variation du photo-courant en fonction du temps et la variation des propriétés photovoltaïques en fonction de la durée d'illumination.



# Chapitre I

## Les Cellules Solaires Troisième Génération





## Chapitre I

# Les Cellules Solaires Troisième Génération

Dans ce chapitre:

- 1- Introduction
- 2- Consommation de l'énergie et description des ressources renouvelables
- 3- Bref historique sur le développement des cellules solaires
- 4- Physique des cellules photovoltaïques première génération
- 5- Cellules solaires 3G: Cellules à pigment photosensible (DSSCs)
  - 5.1- Structure et principe de fonctionnement
  - 5.2- Développements récents pour la commercialisation des DSSCs
  - 5.3- Film de  $\text{TiO}_2$  nanocristallin
  - 5.4- Les pigments dans les DSSCs
  - 5.5- Le médiateur redox dans les DSSCs
  - 5.6- Les contre-électrodes et les métaux inertes
  - 5.7- Origine de la phototension et courant dans les DSSCs
- 6- Cellules solaires 3G: Cellules solaires polymériques
- 7- Cellules solaires 3G: Cellules solaires hybrides
- 8- Conclusion
- 9- Références

## 1- Introduction

Notre consommation d'énergie augmente de plus en plus avec l'évolution de notre société, avec les activités nouvelles rendues possibles, et nos besoins de confort, de communication, de détente. Plus que 85% de cette énergie provient des ressources fossiles. Cependant la combustion du pétrole entraîne l'émission des gaz responsables de l'effet serre. Il est nécessaire d'exploiter une énergie non polluante, à faible coût et renouvelable. Dans les 1970, la solution a commencé à émerger dans notre vie quotidienne: les cellules solaires. Les cellules solaires sont des dispositifs qui convertissent directement l'énergie solaire en énergie électrique. Sous illumination, ces cellules produisent un courant électrique, une énergie qui est soit consommée soit stockée dans des batteries ou par d'autres moyens généralement thermiques.

Dans ce chapitre, la consommation de l'énergie ainsi que les ressources d'énergie renouvelable sont décrites. Les différents types des cellules solaires et la physique des jonctions *p-n* constituant la première génération des cellules solaires sont présentés. Les cellules solaires troisième génération (3G) et surtout les cellules Grätzel connues aussi sous le nom cellule à pigment photosensible (en anglais DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*) sont discutées en détail. Les différents constituants utilisés dans la fabrication des DSSCs ainsi que les recherches conduites afin d'améliorer leur rendement et leur stabilité sont présentés.

## 2- Consommation de l'énergie et description des ressources renouvelables

En 2004, l'homme et ses activités ont consommé environ  $10^8$  GWh d'énergie. Plus de 85% de cette énergie provient de la combustion des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel...). Le développement des secteurs industriels, la croissance de la population humaine et l'avancement technologique va augmenter la demande pour l'énergie. Cette consommation va doubler en 2050 et va plus que tripler vers la fin du siècle. L'extraction des ressources fossiles devient difficile et coûteuse. Les quantités de ces ressources suivent une distribution gaussienne, c'est-à-dire la production du pétrole et d'autres sources énergétiques s'abaissent après un certain temps connu sous le nom « peak oil ». Certains responsables affirment que ce repère va être dépassé prochainement ce qui conduira au collapse de l'économie globale. Depuis plus que cent ans et dès la découverte du pétrole, un baril est consommé pour en extraire cent, mais aujourd'hui ce nombre a augmenté jusqu'à parfois 10 ou 20 barriques pour en extraire 50. Les réserves de pétrole peuvent nous servir plus que 300 années cependant le problème n'est pas avec les quantités de ressources mais avec la pollution entraînée par leur combustion. L'énergie dérivée du pétrole produit principalement le dioxyde de carbone que

de nombreux leaders tiennent pour responsable d'un réchauffement climatique annoncé de la Terre. Pour cette raison on doit, de façon urgente, diminuer notre consommation, ce qui est utopique, ou prendre davantage de ressources naturelles.

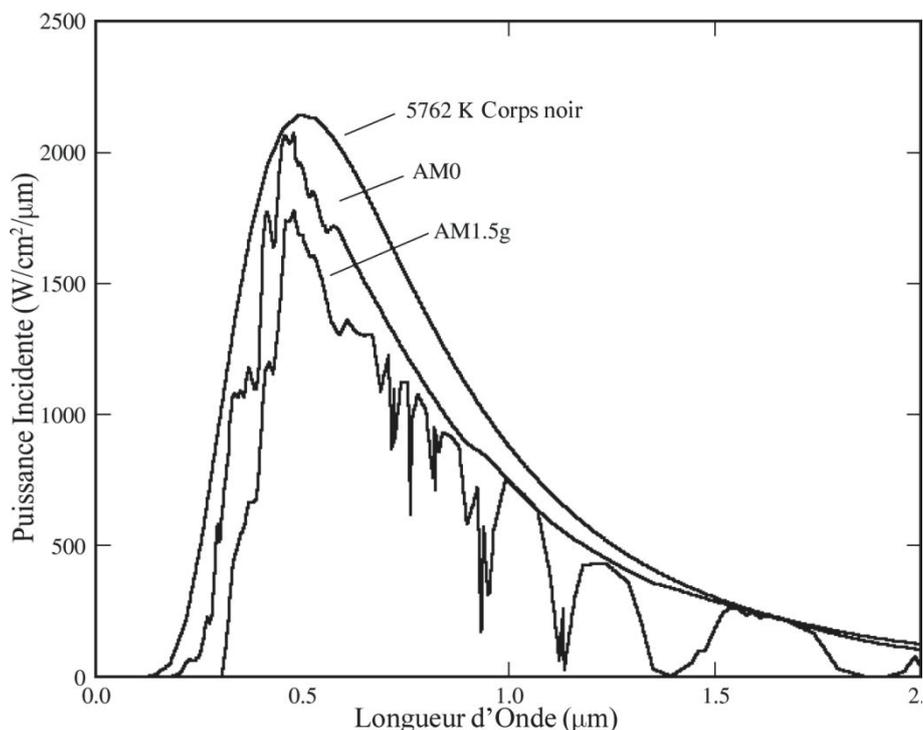
Les ressources naturelles sont non polluantes, inépuisables et sont gratuites. Le problème majeur est la fabrication des convertisseurs d'énergie de faible coût et de bon rendement pour utiliser ces énergies. On cite quelques ressources renouvelables comme l'hydro-énergie, la biomasse, l'énergie éolienne, l'énergie géothermique et l'énergie solaire. Le soleil est la plus grande source d'énergie propre. L'énergie qui nous provient du soleil en une heure ( $1,19 \times 10^8$  GWh) est plus grande que celle consommée en un an ( $1,13 \times 10^8$  GWh). Cependant l'énergie électrique dérivée de l'énergie solaire constitue 0,6% de la demande globale. Ce gap entre le besoin énergétique et celui provenant de l'énergie solaire est un challenge afin de bien profiter de ces ressources. Le problème de ces systèmes est le coût par watt-heure par rapport à celui obtenu à partir du pétrole. Ce rapport doit diminuer de 5 à 10 fois avant d'aboutir à une bonne commercialisation de panneaux solaires et par suite réduire la dépendance sur les énergies fossiles. Le tableau I présente les ressources d'énergie renouvelable ainsi que notre consommation courante utilisant ces ressources. Le potentiel technique représente l'énergie qu'on peut extraire du potentiel théorique.

**Tableau I:** La consommation courante, le potentiel technique et théorique de l'énergie renouvelable. La consommation totale de la puissance est de 15 TW (en 2004) [Krebs 2008].

	Consommation Courante (TW)	Potentiel Technique (TW)	Potentiel Théorique (TW)
Hydroélectricité	0,816	1,6	4,8
Biomasse	0,264	>7,9	92
Energie éolienne	0,059	19	190
Energie géothermique	0,0373	158	4440000
Energie solaire	0,9934	>51	124000
Totale	1,2697	>237.5	>4560000

Le soleil produit de l'énergie à partir de la fusion nucléaire. L'énergie du soleil est émise dans toutes les directions et cette énergie, juste avant de pénétrer dans l'atmosphère de la Terre, est de  $1366 \text{ W/m}^2$  [Acrim 2011]. Lorsque l'énergie lumineuse passe à travers l'atmosphère une partie, environ 28% est absorbée ce qui entraîne la diminution de l'énergie reçue. D'autre part, elle dépend de l'angle  $\theta$  entre la normale à la surface de la Terre et le soleil au zénith (figure 1). Ceci est connu sous le nom « air mass » symbolisé par AM suivi d'un nombre ( $1/\cos(\theta)$ ). Le rayonnement UV est presque totalement absorbé par l'atmosphère. L'énergie solaire totale est environ de  $1000 \text{ W/m}^2$  sur la surface de la Terre dans des conditions idéales de AM1,5. Prenant en considération les heures de nuit, la rotation de la Terre, les périodes

d'hiver et le blocage de l'énergie lumineuse par les nuages on obtient en moyenne une période d'abondance d'énergie solaire de 1800 heures utilisable pour la conversion en énergie électrique. La Terre reçoit continuellement  $1,19 \times 10^8$  GWh d'énergie solaire ce qui implique une somme d'énergie suffisante malgré la croissance de notre consommation globale. Des systèmes hybrides constitués des piles et des panneaux solaires sont nécessaires ce qui augmente le prix de l'énergie convertie.



**Figure 1:** Le spectre solaire hors de l'atmosphère terrestre (AM0) et sur la surface de la Terre (AM1,5) ainsi que le spectre d'un corps noir de même température que la surface du soleil [Luque 2003].

### 3- Bref historique sur le développement des cellules solaires

En 1839, Becquerel a découvert l'effet photo-galvanique dans les électrolytes liquides. C'était la première expérience où l'interaction entre le rayonnement solaire et la matière génèrent un courant électrique. La conversion photovoltaïque est restée à l'état d'applications de laboratoire entre 1839 et 1954. C'était au « Bell Labs » qu'une cellule solaire de silicium (Si) était fabriquée pour la première fois avec un rendement de 6%. En 1959, le rendement a augmenté jusqu'au 10%. La commercialisation des panneaux solaires de Si a été réalisée par « Sharp » en 1963. A cette époque le prix d'un watt d'électricité était de 1500\$. En 1973, et avec la crise du pétrole, différents pays ont considéré l'utilisation de l'énergie renouvelable et surtout l'énergie solaire et le premier bâtiment utilisant cette énergie a été l'université de Delaware aux Etats-Unis. Le développement des cellules solaires (1G et 2G) a émergé rapidement et des cellules solaires basées sur des couches minces de  $Cu_2S/CdS$  avec un

rendement supérieur à 10% ont été développées. En 1985, des substrats de Si avec un rendement de plus que 20% ont été fabriqués. En 1991, un nouveau type de cellules solaires inventées à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne par Grätzel et O'Regan introduisaient l'utilisation des matériaux à faible coût ainsi que des simples procédures de fabrication [Grätzel 1991]. Cinq ans après, le rendement des cellules 3G a augmenté jusqu'à 11% [Han 2006].

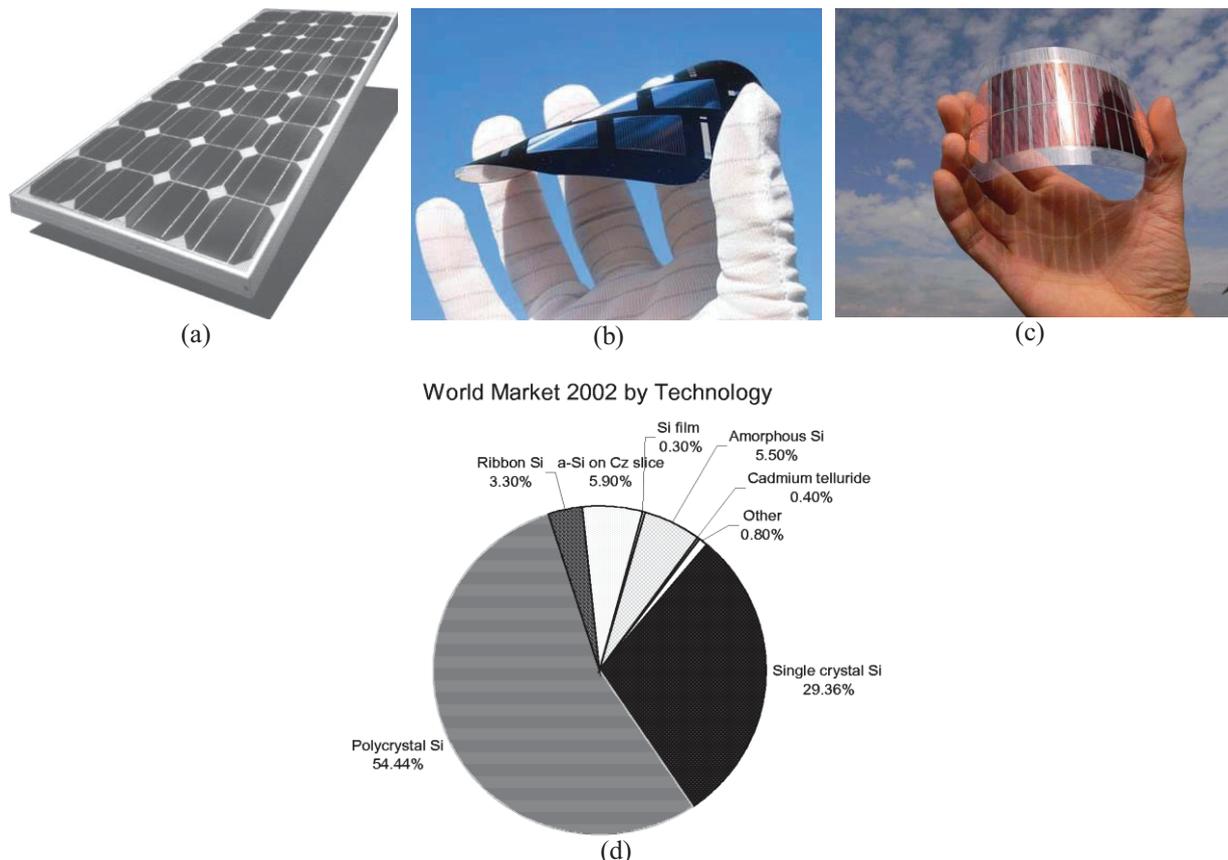
Les cellules photovoltaïques présentent plusieurs avantages:

- 1- Leur source d'énergie (le soleil) est gratuite et inépuisable,
- 2- Il n'y a pas d'émission de gaz polluants, de combustion ou des produits radioactives donc aide à réduire la pollution,
- 3- Conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique,
- 4- Les modules photovoltaïques ont une longue durée de vie (> 20 ans),
- 5- L'installation des modules est simple et rapide et peut être intégrée dans des bâtiments nouveaux ou anciens.

Malgré tous ces avantages, ils existent quelques désavantages qui ralentissent l'utilisation globale des cellules solaires. La dispersion des rayonnements solaires diminue le rendement de ces cellules, l'installation des systèmes hybrides pour le stockage de l'énergie est coûteuse et la difficulté d'intégrer le module de conversion dans les bâtiments.

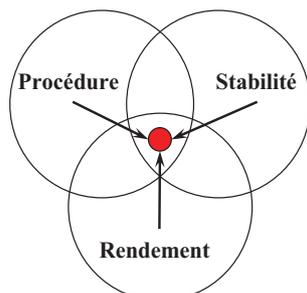
Au début, le matériau utilisé pour la fabrication des cellules solaires était le silicium (Si). Des jonctions  $p-n$  de Si constituent un dispositif photovoltaïque (figure 2 a). Les cellules monocristallines présentent un rendement de conversion supérieur à celui des cellules polycristallines [Kazmerski 2011]. Un rendement maximal de 24,7% a été enregistré pour des petits modules au laboratoire [Kazmerski 2011]. La technologie des couches minces nécessite l'utilisation des matériaux moins coûteux et facile à fabriquer en revanche des cellules à base de silicium monocristallin. Le silicium amorphe offre un rendement compris entre 5 et 10%, il se dégrade sous illumination. Des composants semi-conducteurs sont aussi utilisés dans la fabrication des couches minces (figure 2 b). Par exemple le Telluride de Cadmium (CdTe) a un rendement, au laboratoire, de 16,5% proche de celui des cellules monocristallines mais de coût réduit. Finalement les cellules solaires troisième génération (figure 2 c) ont largement réduit le prix du watt-heure. Ces cellules peuvent être divisées en DSSC (figure 2 c), cellules solaires organiques et polymériques. On va discuter, dans ce qui suit, en détail les DSSCs. Les cellules organiques sont préparées par le dépôt en phase vapeur des molécules organiques ce qui n'est pas pratique pour les fabrications industrielles avec un rendement au delà de 5%

[Xue 2005]. Les cellules solaires polymériques reposent sur des couches actives formées par des mélanges polymériques donneurs et accepteurs d'électron.



**Figure 2:** Les trois générations des cellules solaires: silicium monocristallin (a), couches minces de semi-conducteurs (b) et DSSC (c). L'impact de chaque génération sur le marché mondial en 2002 (d) [Goetzberger 2005].

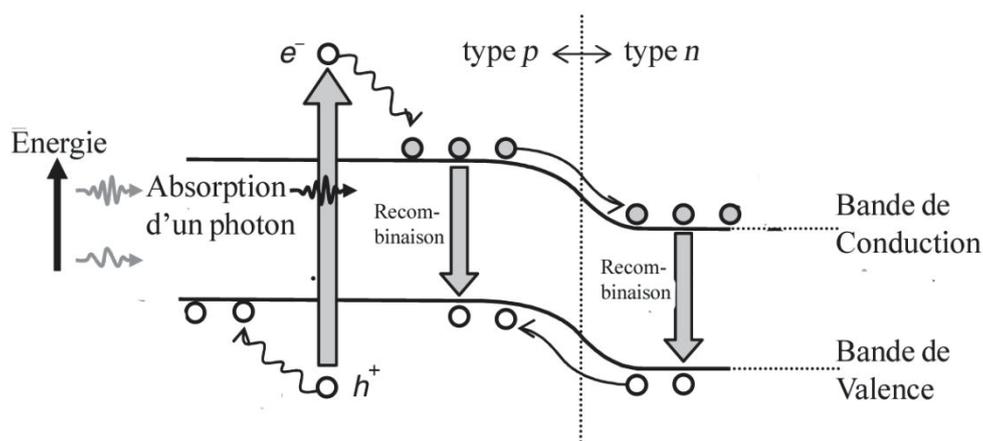
La technologie photovoltaïque doit remplir trois critères pour qu'elle atteigne le marché global et permette de produire de l'électricité à très faible coût: un rendement élevé, une stabilité pour une dizaine d'années ainsi qu'une procédure de fabrication simple. Ils constituent le défi de commercialisation des cellules solaires (figure 3). Pour les cellules de Si, ainsi que pour les cellules basées sur des couches minces (2G), un rendement élevé avec une longue durée de vie sont présentes tandis la procédure de fabrication est complexe et coûteuse. Avec les cellules 3G les prix des matériaux ont diminué et leur fabrication est devenue simple cependant leur stabilité et leur rendement sont toujours faibles.



**Figure 3:** L'unification des trois critères des cellules solaires, le rendement, la stabilité et les procédures de fabrication afin de commercialiser globalement les dispositifs photovoltaïques.

#### 4- Physique des cellules photovoltaïques première génération

La physique des cellules solaires de Si monocristallin est fortement liée à ce qui se passe dans une jonction  $p-n$ . Cette jonction existe dans un semi-conducteur dopé avec différents atomes, par exemple le silicium dopé avec du bore pour devenir de type  $p$  et avec du phosphore pour devenir dopé  $n$ . Lorsque les deux parties semi-conductrices sont mises en contact, une zone de déplétion ou une jonction  $p-n$  se forme avec les charges minoritaires de chaque partie. Dans une jonction  $p-n$ , lorsque la cellule est irradiée par des photons, ceux de haute énergie (régions UV et début du visible) sont absorbés à la surface tandis que les photons correspondant à l'infrarouge pénètrent dans le dispositif mais sont moins absorbés. L'absorption d'un photon excite un électron de la bande de valence à la bande de conduction créant ainsi un trou (une charge positive indiquant le manque d'un électron). Dans les semi-conducteurs à gaps directes (GaAs), seulement des photons sont nécessaires pour créer une paire électron-trou tandis qu'avec les semi-conducteurs à gap indirecte (Si) la procédure exige l'interaction avec des phonons. Le mouvement des électrons libres et les trous dans le semi-conducteur dépend de deux mécanismes: l'action d'un champ électrique causant une force motrice ou par diffusion vers des régions de faible concentration de porteurs. Les charges minoritaires (électrons et trous dans un semi-conducteur de type  $p$  et  $n$  respectivement) proches de la jonction, ou la zone de déplétion, sont attirées par le champ électrique et lorsqu'elles sont loin de la jonction, les charges diffusent (figure 4). Cependant les charges minoritaires peuvent se recombiner avec les charges majoritaires d'une manière radiative (émission d'un photon) ou non radiative (dissipation de chaleur).



**Figure 4:** Le mécanisme du transport des charges minoritaires dans des cellules de Si avec une jonction  $p-n$ .

Les électrons photo-générés sortent de la cellule à travers le contact de type  $n$ , circulent dans le circuit externe puis rentrent à travers le contact de type  $p$ . Une cellule solaire idéale est

considérée comme une source de courant connectée en parallèle avec une diode. La relation entre la tension et le courant est donnée par:

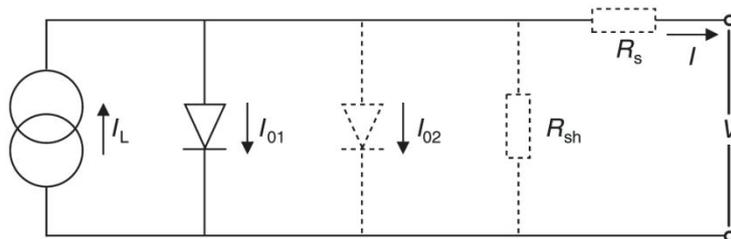
$$I = I_L - I_0 \left[ \exp(qV/kT) - 1 \right] \quad (1)$$

où  $I_L$  et  $I_0$  représentent le photo-courant et le courant sous condition d'obscurité.

Le courant  $I_0$  passe dans la direction opposée de celle du photo-courant et augmente lorsque la tension aux bornes de la cellule solaire augmente. Avec une tension égale à  $V_{co}$ , le photo-courant s'annule. En réalité, la performance d'un dispositif photovoltaïque est décrite par le modèle discutée ci-dessus et des facteurs additionnels sont nécessaires pour modéliser le comportement du dispositif (figure 5). Ceci inclus une seconde diode ayant un facteur d'idéalité égal à 2, une résistance série  $R_s$  et une résistance shunt  $R_{sh}$  et ainsi l'équation du courant devient [Gupta 2007]:

$$I = I_L - I_{01} \left[ \exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{kT}\right) - 1 \right] - I_{02} \left[ \exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{2kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (2)$$

La résistance série représente la résistance volumique du semi-conducteur, les deux contacts métalliques ainsi que le contact entre le métal et le semi-conducteur. La résistance shunt est causée par une jonction  $p-n$  non-idéale. Un des paramètres caractéristiques d'une cellule solaire est le facteur de forme FF qui représente le rapport entre la puissance maximale d'une part et le produit de la  $V_{co}$  et d' $I_{cc}$  d'une autre part ( $P_{max}/V_{co} \times I_{cc}$ ). FF est dépendant de ces deux résistances puisqu'un dispositif avec une valeur élevée de  $R_{sh}$  délivre une faible tension en circuit ouvert  $V_{co}$  et avec  $R_s$  élevée il en résulte une diminution du courant de court-circuit  $I_{cc}$ . Le facteur d'idéalité est associé à les pertes résistives et par recombinaison au sein de la cellule solaire. La recombinaison des porteurs de charges due aux défauts de fabrication, par exemple, cause une augmentation du facteur d'idéalité.



**Figure 5:** Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale (ligne) et non-idéale (points).

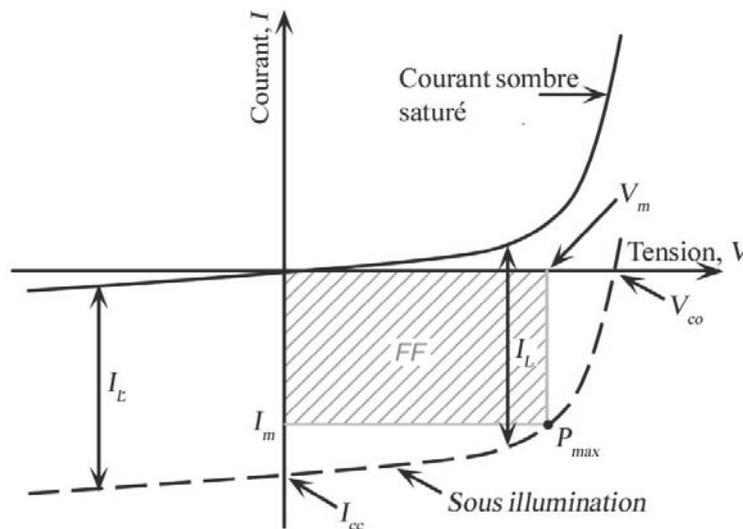
Les caractéristiques  $I-V$  d'une cellule solaire sous condition d'obscurité et sous illumination sont présentées dans la figure 6. Dans cette figure la  $V_{co}$ ,  $I_{cc}$  et le FF peuvent être conclus. Pour des tensions faibles, le courant de la diode est négligeable et le courant est donc égal à  $I_{cc}$  correspondant à une tension nulle. Lorsque la tension appliquée augmente de plus en plus (polarisation directe), le courant de recombinaison, c'est-à-dire celui de la diode, devient

significatif ainsi une chute du courant de la cellule est observée. Graphiquement,  $P_{max}$  est déterminée par le rectangle ayant la plus grande surface. Par suite l'expression du FF est la suivante:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} = \frac{P_{max}}{V_{co} I_{cc}} \quad (3)$$

Le rendement de conversion d'énergie est défini par le rapport entre la puissance électrique générée et celle de la radiation solaire incidente,  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (4)$$



**Figure 6:** Caractéristiques  $I$ - $V$  d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité et sous illumination. Le rectangle hachuré représente la méthode utilisée pour trouver la puissance maximale délivrée par la cellule.

## 5- Cellules solaires 3G: Cellules à pigment photosensible (DSSC)

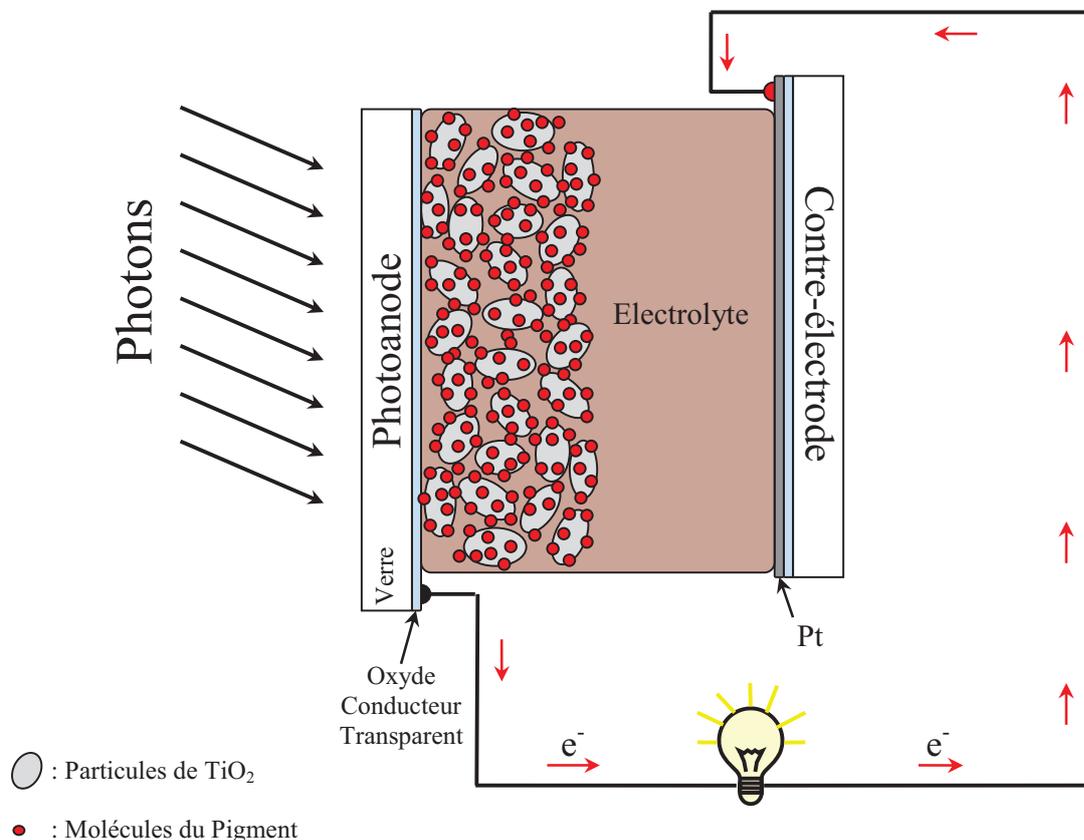
En 1991, Grätzel réintroduisait l'effet photo-électrochimique dans les cellules à pigment photosensible (DSSC). Ces dispositifs photovoltaïques diffèrent de ceux basés sur le silicium puisque l'absorption de l'énergie solaire et le mécanisme de séparation de charges sont réalisés au moyen d'un pigment photosensible et un semi-conducteur à large « band gap » [Grätzel 1991].

### 5.1- Structure et principe de fonctionnement

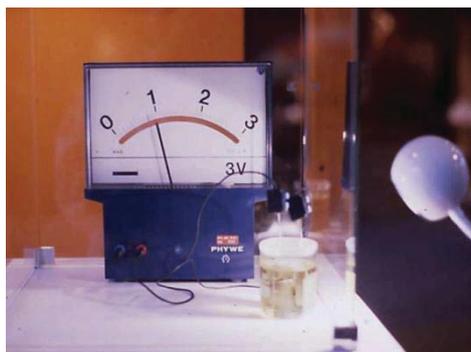
Une DSSC comporte trois constituants essentiels pour la conversion des photons en un courant électrique. En premier temps, un semi-conducteur inorganique à large « band gap » comme  $TiO_2$ , le  $ZnO$ , etc, est déposé sur une électrode d'oxyde conducteur transparent (OCT) (par exemple l'oxyde d'étain dopé fluor, indium ou antimoine symbolisés par FTO, ITO ou ATO respectivement). Ayant un large « band gap », le film semi-conducteur absorbe

les rayonnements UV et faiblement dans le domaine visible. D'où la nécessité d'un pigment coloré pour améliorer l'absorption du semi-conducteur dans le domaine visible. La porosité du film est très importante pour faciliter l'adsorption du pigment photosensible et son attachement sur la surface des particules semi-conductrices. Ce pigment assure le transfert de charges au semi-conducteur et ainsi la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Afin de restaurer l'état initial du pigment, un système redox sous forme d'électrolyte joue le rôle d'un donneur d'électrons au pigment ionisé. Cet électrolyte est formé d'un solvant organique contenant un système redox comme le couple iode/tri-iodure. Dans ce qui suit nous discuterons le rôle de chaque constituant d'une DSSC ainsi que leur développement afin d'améliorer leur stabilité et leur rendement. La structure d'une DSSC est présentée dans la figure 7 et la première DSSC dans la figure 8.

Les DSSCs présentent plusieurs avantages comme le faible coût des matériaux utilisés, le fonctionnement dans des milieux faiblement éclairés, un rapport élevé entre le prix et la performance et la stabilité. Cependant, le rendement de conversion faible par rapport aux cellules de silicium, la possibilité de dégradation du pigment, la fuite de l'électrolyte liquide, le gap entre les niveaux d'énergie du colorant et du semi-conducteur, l'évaporation du solvant de l'électrolyte, la sublimation du couple redox contenant  $I^-/I_3^-$  à travers  $I_2$ , la résistance des OCTs, etc. représentent les inconvénients de la DSSC.



**Figure 7:** Structure d'une DSSC sous illumination et la conversion de l'énergie solaire en électrique.



**Figure 8:** La première DSSC délivrant une tension d'environ 1 V.

Sous illumination, le pigment ( $S$ ) adsorbé sur la surface des particules de  $\text{TiO}_2$  absorbent les photons incidents (figure 9). Le pigment photosensible devient excité ( $S^*$ ) de l'état fondamentale (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) vers l'état excité (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital):



Les électrons excités seront injectés dans la bande de conduction de l'oxyde métallique ce qui entraîne l'oxydation du pigment ( $S^+$ ):



Les électrons injectés dans la bande de conduction du film de  $\text{TiO}_2$  sont transportés entre les nanoparticules par diffusion vers la contre-électrode par le circuit externe.

Le pigment oxydé prend un électron de l'iode et se régénère ce qui intercepte la recapture de l'électron injecté par le pigment. L'ion d'iode s'oxyde de son tour et devient un ion de tri-iode ( $\text{I}_3^-$ ):



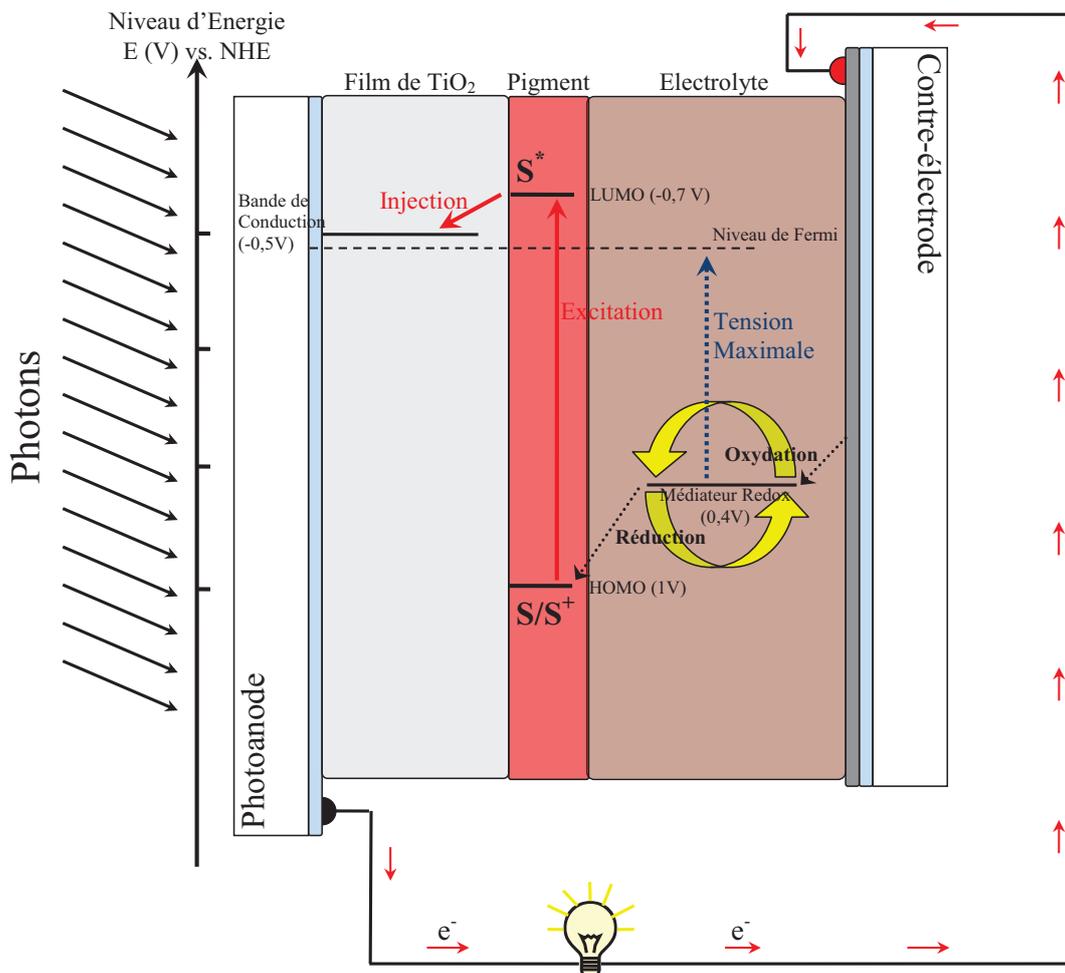
L' $\text{I}_3^-$  diffuse vers la contre-électrode et sera réduit par les électrons en migrant dans le circuit externe [Grätzel 2003, Grätzel 2004]:



L'origine de la tension ainsi du courant générés sous illumination va être discutée en détail pour bien comprendre ce qui se passe à l'intérieur d'une DSSC ainsi que la variation des niveaux d'énergie lors de la conversion de l'énergie solaire. La recombinaison des électrons dans les DSSCs est due à la capture de l'électron excité par le colorant oxydé ou par l'oxydant du couple redox dans l'électrolyte. Cependant la recombinaison est faible puisque la capture de l'électron a besoin d'un intervalle entre micro et millisecondes tandis que l'injection d'électron du pigment au  $\text{TiO}_2$  se passe dans quelques nanosecondes au maximum.

## 5.2- Développements récents pour la commercialisation des DSSCs

Afin de commercialiser un dispositif photovoltaïque, ce dernier doit satisfaire les trois critères suivants: le rendement, le faible coût et la stabilité. Durant ces deux dernières décennies, la plupart des groupes de recherche ont travaillé sur le développement et l'amélioration de ces paramètres. La première DSSC avait un rendement de conversion entre 7,12 et 7,9% avec un pigment de complexe de ruthénium. Pour augmenter le rendement d'une DSSC, il faut bien sûr augmenter la  $V_{co}$  et l' $I_{cc}$ . Sachant que la résistance en série dans le modèle d'une DSSC, assimilable à celui d'une cellule de Si présenté dans la figure 5, consiste de la résistance des OCTs, la résistance du diffusion ionique dans l'électrolyte et la résistance à l'interface entre la contre-électrode et l'électrolyte, ce qui rend difficile le contrôle de ces paramètres. Par suite le développement d'un nouveau pigment qui peut absorber dans une large gamme du domaine visible ou augmenter l'étendue de la lumière piégée dans le film du  $TiO_2$  est nécessaire pour améliorer le courant. Utilisant le « black dye » comme pigment, la DSSC a présenté un rendement total de 11,1% pour une surface de  $0,219 \text{ cm}^2$  (environ  $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ ) [Han 2006].



**Figure 9:** Principe de fonctionnement et les niveaux d'énergie d'une DSSC.

L'OCT joue le rôle d'un collecteur de courant et un support pour le film du semi-conducteur. Les OCTs doivent avoir une faible résistivité électrique et une bonne transparence dans le visible. Le frittage du film de  $\text{TiO}_2$  à des températures entre 450 et 500°C assure son adhésion avec l'ITO mais conduit à l'augmentation de la résistance des électrodes et par suite à la diminution du rendement des cellules. L'ITO a une bonne transparence et conductivité électrique tandis que le FTO présente une stabilité thermique et une instabilité électrique à haute température donc en combinant ces deux matériaux le rendement des DSSCs pourra être amélioré. En déposant une deuxième couche de  $\text{SnO}_2$  (non dopé) sur de l'ITO, l'OCT présente une stabilité thermique et la résistance reste approximativement la même et donc le rendement de la cellule n'est pas affecté [Sreethawong 2008]. La déposition d'une couche de  $\text{TiO}_2$  de 30 nm d'épaisseur sur une électrode d'ITO/ATO améliore l'adhésion du film d'oxyde de titane. Le rendement d'une DSSC avec ces trois couches a augmenté de 10% par rapport à celle utilisant le FTO seulement [Park 2008].

La nature nano-poreuse du film de  $\text{TiO}_2$  et l'absence d'une barrière de potentiel à l'interface semi-conducteur/électrolyte favorise la recombinaison des charges. Une couche de  $\text{BaTiO}_3$  ayant une épaisseur de 2,27 nm déposée sur la photoanode, facilite l'adsorption des molécules du colorant et crée une barrière d'énergie contre le transfert d'électrons du  $\text{TiO}_2$  vers  $\text{I}_3^-$ . Ceci augmente la densité d'électron dans le  $\text{TiO}_2$  causée par l'augmentation de leur durée de vie et ainsi l'amélioration du rendement de conversion de 27% [Chen 2008].

Une DSSC subit  $10^8$  cycles ou une durée de vie de 20 ans sans aucune dégradation du pigment ou de l'électrolyte. Lors de l'exposition d'une DSSC à une lumière de puissance 2,5 soleils pendant 10000 heures, l' $I_{cc}$  était stable et le pigment n'a pas dégradé. Un autre challenge est la stabilité de la cellule solaire sous stress thermique à des températures entre 80 et 85°C pour des applications externes. Il a été montré que le pigment *cis*-Ru(4,4'-acide dicarboxylique-2,2'-bipyridine)(4,4'-bis(*p*-hexyloxystyril)-2,2'-bipyridine) présente une stabilité thermique sous illumination prolongée [Grätzel 2006].

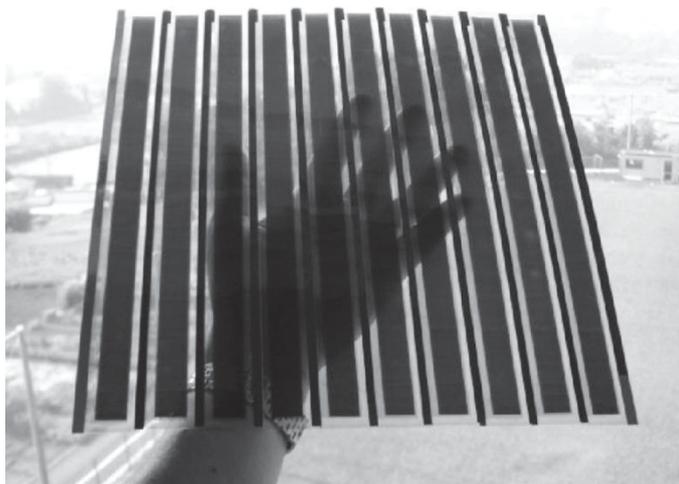
Pour la fabrication des DSSCs flexibles, il est préférable que l'électrolyte soit à l'état solide (pâte par exemple) pour être facilement placé comme une couche sur le film semi-conducteur par la méthode « roll-to-roll ». Cependant l'utilisation des électrolytes solides présentent deux problèmes: la faible pénétration de l'électrolyte dans le semi-conducteur mésoporeux et la faible conductivité électrique de l'électrolyte ce qui limite la longueur de diffusion des porteurs de charges. La DSSC solide emploie un conducteur de trou solide pour remplacer l'électrolyte liquide et surmonter le problème de la fuite. L'iodure de cuivre est utilisé comme électrolyte solide dans la fabrication d'une DSSC. La photo-tension et courant sont stables

sous une illumination continue de plus que 500 heures. Cependant, si l'illumination contient de la lumière UV, la cellule se dégrade ce qui peut être due à l'oxydation du colorant et de l'électrolyte par les particules du  $\text{TiO}_2$  [Fujishima 2007]. Les électrolytes basés sur des polymères conducteurs comme la polyaniline mélangée avec du charbon actif et un liquide ionique sous forme de pâte sont déposés sur le film de  $\text{TiO}_2$ . Sous une irradiation d'intensité d'un soleil, le rendement était de 3,48% augmentant jusqu'à 4,07% lorsque l'intensité d'illumination est de  $\frac{1}{4}$  soleil. Dans le cas de ces dispositifs, l'incorporation de l'iode n'est pas nécessaire pour que la cellule fonctionne normalement. En plus il n'est pas besoin de déposer une couche catalytique sur la contre-électrode puisque le carbone présent dans l'électrolyte joue aussi le rôle d'un catalyseur [Miyasaka 2006].

Comme mentionné ci-dessus, l'OCT est déposé sur des substrats en verre ce qui rend difficile la fabrication à l'échelle industrielle tandis que l'utilisation des substrats en plastique réduit le coût des dispositifs entre 15 et 20% et facilite la production « roll-to-roll ». L'utilisation des métaux améliorent la stabilité des cellules en diminuant la fuite de l'électrolyte. La fabrication des DSSCs avec des contre-électrodes d'acier inoxydable platiné ont un rendement comparable à celui des cellules avec des contre-électrodes d'ITO platinés. En construisant une DSSC avec des électrodes en plastique couvert par ITO, le rendement est faible puisque la photoanode n'est pas recuite pour assurer des interconnexions entre les particules de  $\text{TiO}_2$  [Toivola 2006]. Pour cela l'isopropoxyde de titane peut être mélangé avec de la poudre de  $\text{TiO}_2$  ce qui favorise la réticulation des particules du titane et permet de fritter les électrodes flexibles à  $130^\circ\text{C}$ . Ces dispositifs, contenant un électrolyte liquide avec un solvant de température d'ébullition élevée, ont un rendement de 3,55% (sous 0,5 soleil) [Du Pasquier 2007]. L'utilisation des substrats métalliques flexibles comme le Ti permet le frittage du film de  $\text{TiO}_2$  à des hautes températures mais la cellule est illuminée à travers la contre-électrode. Ces dispositifs ont un rendement de conversion de 7,2%, faible si comparé au rendement de 9,9% pour une illumination à travers la photoanode [Ito 2006].

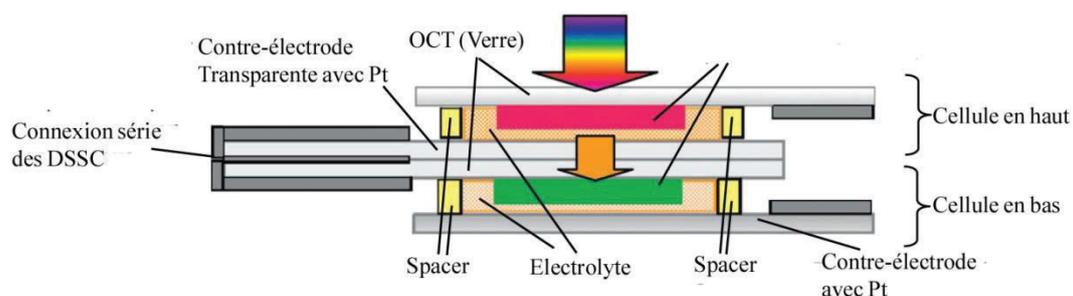
Le développement des procédures de la fabrication industrielle des modules de DSSC est la clé pour commercialiser les cellules 3G. Des dispositifs ont été fabriqués avec une surface de  $26,47\text{ cm}^2$  (environ 5 cm x 5 cm) avec un rendement de conversion photovoltaïque de 8,4% [Han 2009]. Une DSSC flexible avec une surface de (30 cm x 30 cm) formée de dix cellules connectées en série (figure 10) présente un rendement de 2% stable après un mois à l'extérieur. L'électrolyte liquide détériore la couche d'ITO et par suite diminue le rendement de la cellule [Ikegami 2009]. Dans le cas de ces modules, c'est la largeur du film de  $\text{TiO}_2$  qui

affecte le FF en augmentant la résistance interne de la cellule ce qui en résulte la diminution de son comportement photovoltaïque [Kang 2008].



**Figure 10:** Une DSSC flexible basée sur des électrodes en plastique formée de 10 cellules connectées en série [Ikegami 2008].

Les DSSCs tandem sont formées de deux cellules superposées et reliées en série (ou en parallèle) où la tension est la somme des photo-tensions des cellules en haut et en bas, mais le courant des deux cellules doit être identique (figure 11). Pour cela, la cellule en haut doit avoir une tension élevée et la cellule en bas doit avoir une absorption à des longueurs d'onde vers le rouge. En utilisant un pigment contenant un complexe de ruthénium pour la cellule en haut et le « black dye » pour la deuxième cellule, un rendement de 10,4% et une tension de 1,45 V sont délivrés [Arakawa 2009].



**Figure 11:** Structure des DSSCs tandem connectées en série [Arakawa 2008].

### 5.3- Film de $\text{TiO}_2$ nanocristallin

Le semi-conducteur avec un large « band gap » déposé sur une électrode transparente est en face de deux dilemmes:

- 1- La monocouche du pigment sur une surface plane absorbe un faible pourcentage de la lumière incidente car elle occupe une surface beaucoup plus grande que sa section efficace optique,

- 2- Le film de semi-conducteur doit être dopé  $n$  pour conduire les électrons. Cependant la présence des électrons sur la bande de conduction peut, par un transfert d'énergie, restaurer l'état fondamental du colorant ce qui réduit le rendement de conversion d'énergie.

La première DSSC utilisait un film de  $\text{TiO}_2$  fractal préparé par la technique sol-gel, cependant ce film a été remplacé ultérieurement par des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  déposées à partir des suspensions colloïdes. La porosité du film, avec une aire surfacique élevée, améliore l'adsorption du pigment sur la surface des nanoparticules et ceci augmente la quantité de lumière absorbée par le pigment. En plus il n'est pas nécessaire de doper le film du semi-conducteur puisque l'injection d'un électron du pigment vers le  $\text{TiO}_2$  rend ce dernier conducteur.

L'oxyde de titane est utilisé comme pigment dans plusieurs applications comme la peinture, les aliments, les écrans solaires et d'autres. Il est utilisé dans la fabrication des DSSCs pour sa résistance contre l'eau, l'acide et la base, sa non-toxicité, son faible coût, son injection d'électron élevée et sa procédure de synthèse facile. Le  $\text{TiO}_2$  se trouve sous trois formes cristallines: l'anatase, le rutile et le « brookite ». En résumé, le rutile est la forme la plus commune du  $\text{TiO}_2$  avec une maille tétragonale dont les paramètres  $a$  et  $c$  ont des valeurs de 4.5845 Å et 2.9533 Å respectivement. L'anatase a la même forme du rutile cependant l'axe vertical du réseau cristallographique est plus long. Le traitement thermique de la poudre de titane anatase à 915°C peut la transformer en rutile. La dernière structure cristalline, le brookite, est rare et ce type de titane ne présente pas une activité photo-catalytique. L'anatase est la forme la plus préférable pour des utilisations dans des cellules solaires 3G puisque l'orientation (101) des plans cristallins, avec une faible énergie surfacique, entraîne une importante adsorption du pigment. Un semi-conducteur amorphe n'adsorbe pas une quantité de colorant suffisante pour l'absorption des photons et par suite un faible rendement est obtenu. Cependant la croissance d'un film cristallin est difficile surtout si la taille des particules est moins que 25 nm d'où la simple différence dans le degré de cristallinité d'une zone à une autre aboutit à la variation du rendement. Dû à l'uniformité de la taille des nanoparticules et de la morphologie d'un film de  $\text{TiO}_2$  amorphe, Qian *et al* ont obtenu un rendement supérieur à celui d'une DSSC utilisant le titane anatase. Le rendement des cellules augmente avec l'épaisseur du film jusqu'à une valeur maximale de 14  $\mu\text{m}$  puis diminue [Qian 2009]. Sachant que la longueur de diffusion maximale d'un électron dans un semi-conducteur est de 20  $\mu\text{m}$  il est donc nécessaire que l'épaisseur du film de  $\text{TiO}_2$  soit autour de 15  $\mu\text{m}$  pour obtenir une DSSC avec un bon rendement [Kang 2004]. Le dépôt de deux couches de titane,

la première d'épaisseur entre 12 et 14  $\mu\text{m}$  est formée de nanoparticules de taille 20 nm et la deuxième d'épaisseur comprise entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  et formée de particules de taille 400 nm incorporée pour la dispersion de la lumière améliore la rugosité des particules de  $\text{TiO}_2$  ce qui favorise l'adsorption du pigment et améliore ainsi le rendement [Ito 2008]. Puisque les recombinaisons se déroulent à la surface de l'OCT, l'introduction d'une couche compacte de  $\text{TiO}_2$  bloque la recombinaison, génère des chemins pour les électrons et favorise l'accumulation des électrons à l'interface de l'OCT résultant un niveau de Fermi plus négatif ce qui augmente la performance de la DSSC [Zhao 2009]. L'addition du polystyrène de diamètre 200 nm dans le  $\text{TiO}_2$  aide à établir un contact entre le  $\text{TiO}_2$  pigmenté et l'électrolyte ce qui augmente le rendement des DSSCs [Jia 2008].

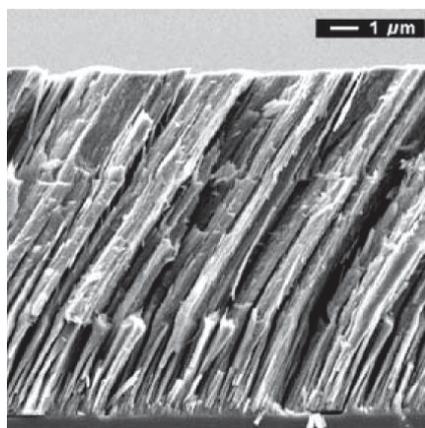
Le traitement thermique de  $\text{TiO}_2$  à une température supérieure à  $200^\circ\text{C}$  change la nature cristalline du film d'une structure amorphe à l'anatase tandis qu'à des températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$  la cristallinité du film redevient rutile [Welte 2008]. Par suite, et afin d'obtenir un film de  $\text{TiO}_2$  uniforme et cristallin avec des nanoparticules de taille moyenne entre 8 et 10 nm, ce dernier doit être fritté à une température de  $600^\circ\text{C}$ . Une DSSC fabriquée suivant les conditions précédentes et utilisant de la porphyrine avec des groupes carboxyles comme pigment, a un rendement de 1,95% [Meen 2009].

La connexion chimique entre les particules de titane, la forte connexion entre le film du semi-conducteur et le substrat ainsi que sa porosité sont essentielles pour améliorer l'adsorption du colorant. L'addition de l'acide fluorosilicique, un agent de liaison qui réagit avec le titane et l'étain, et des microparticules de  $\text{TiO}_2$  réalisent ces besoins [Du Pasquier 2009].

Le  $\text{TiO}_2$  commercial réduit le coût de fabrication des DSSCs, cependant le rendement de ce dernier est inférieur à celui d'une DSSC fabriquée avec un film de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux (taille des particules entre 7 et 15 nm) préparé par la méthode « template » avec un surfactant. Mélangeant ces deux types de  $\text{TiO}_2$  entraîne la formation d'un film plus épais qu'une cellule fabriquée avec un seul type de  $\text{TiO}_2$  ce qui améliore la performance de la cellule [Yoshikawa 2006].

Plusieurs méthodes de traitement des couches sont utilisées pour augmenter le rendement des DSSCs. Par exemple, le traitement de la couche de titane par un réacteur plasma améliore son uniformité, la conduction de l'électron et l'énergie surfacique des particules [Dhaya 2009]. De même, le traitement par UV- $\text{O}_3$  enlève les résidus organiques du film de titane sans recuit thermique. En plus, ce traitement améliore l'adsorption du pigment, l'absorption de la cellule dans le domaine visible, diminue la densité des pièges à la surface des nanoparticules, augmente la durée de vie de l'électron et réduit le temps de transit de l'électron [Kim 2009].

La morphologie du film de  $\text{TiO}_2$  affecte la réponse photovoltaïque d'une DSSC. La formation des structures 1-D orientées facilite la diffusion des électrons ce qui diminue leur recombinaison. Des fibres de  $\text{TiO}_2$  fabriquées par l'électrofilage de l'isopropoxyde de titane mélangé avec des polymères plastiques sont utilisées comme photoanode dans une DSSC [Kim 2005]. Utilisant la méthode du « hard template », des tubes de  $\text{TiO}_2$  de diamètres externes et internes de 120 nm et 100 nm respectivement et de longueur de 5  $\mu\text{m}$  sont formés sur l'OCT. Le facteur de rugosité élevé des tubes permet l'adsorption d'une quantité de pigment supérieure à celle adsorbée par un film de particules de  $\text{TiO}_2$  de même épaisseur [Bwana 2009]. La déposition en phase vapeur du  $\text{TiO}_2$  rutile, avec un angle de  $60^\circ$  entre le substrat et la source, entraîne la formation des colonnes penchantes de  $\text{TiO}_2$  (figure 12). La photoanode ainsi fabriquée et incorporée dans l'assemblage de la DSSC a un rendement de 4,1% [Kiema 2005].



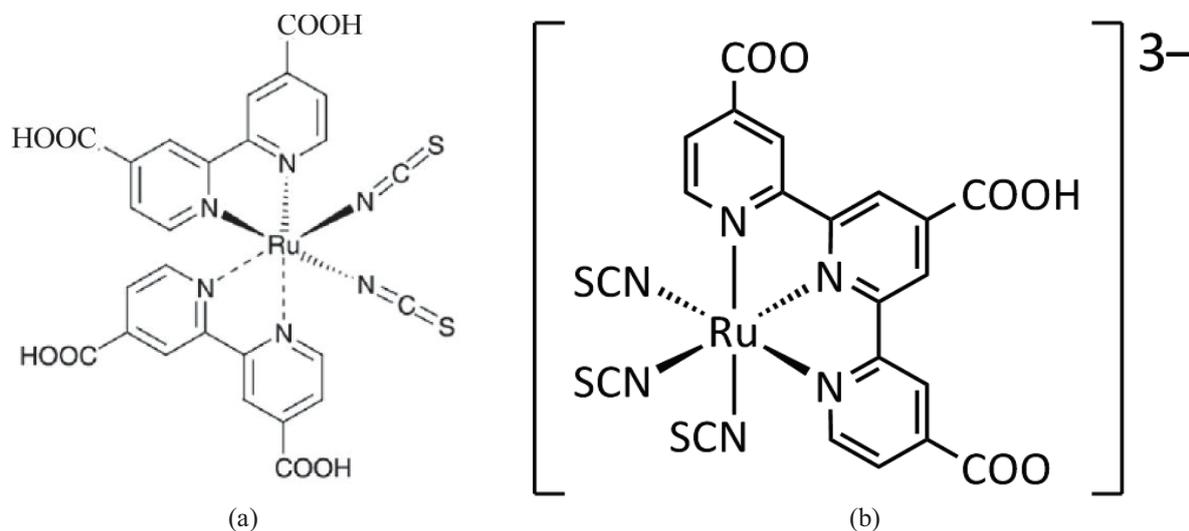
**Figure 12:** Des colonnes de  $\text{TiO}_2$  obliques formées sur un OCT sous un angle de  $60^\circ$  avec la source de l'évaporation [Kiema 2005].

#### 5.4- Les pigments dans les DSSCs

Le choix d'un pigment idéal pour la fabrication d'une DSSC est nécessaire pour obtenir un rendement élevé. Ce pigment doit satisfaire les conditions suivantes:

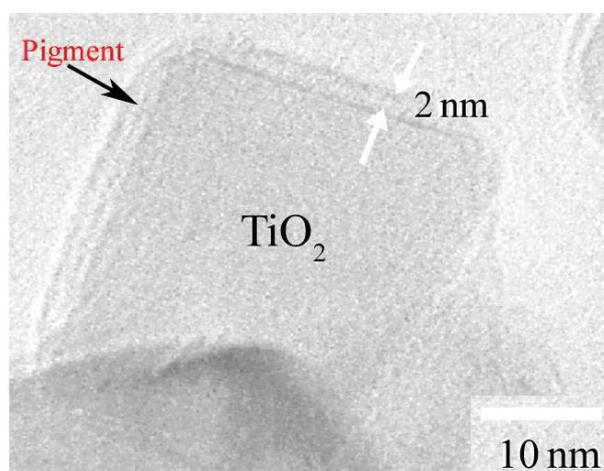
- 1- Il doit absorber la lumière au-dessous d'une longueur d'onde seuil autour de 920 nm,
- 2- Il doit porter des groupes de liaisons carboxylates ou phosphonates pour bien s'accrocher sur la surface du  $\text{TiO}_2$ ,
- 3- Sous illumination, il doit injecter des électrons dans le film du semi-conducteur,
- 4- Le niveau d'énergie de son état excité et la bande de conduction du semi-conducteur doivent être alignés afin de minimiser la perte d'électron lors de l'injection,
- 5- Son potentiel redox doit être positif pour être régénéré via la capture d'électron de l'électrolyte ou du conducteur de trou,
- 6- Il doit être stable durant  $10^8$  cycles correspondant à 20 ans d'illumination.

La meilleure performance photovoltaïque en termes de conversion d'énergie et de la stabilité est établie avec les complexes polypyridyle de ruthénium (Ru) ou d'osmium (Os). La structure générale de ces pigments est  $ML_2X_2$  où  $L=2,2'$ -bipyridyl-4,4'-acide dicarboxylique,  $M=Ru$  ou  $Os$  et  $X$ =substituant d'eau, de cyanide, de thiocyanate, d'acétyl acétonate... Le pigment *cis*-[2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate]  $(SCN)_2$  ruthénium (II) connu sous le nom N3 est utilisé dans la fabrication des DSSCs (figure 13).



**Figure 13:** La structure moléculaire du pigment N3 (a) et du « black dye » (b).

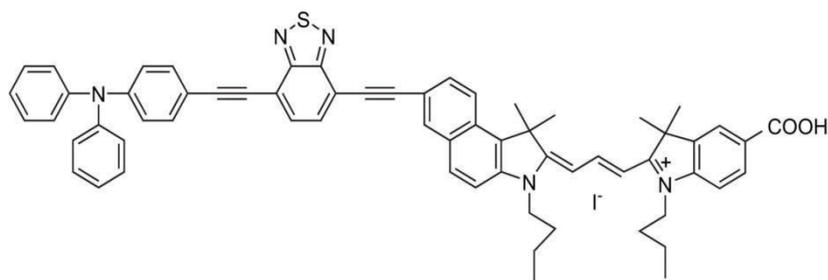
Kurata *et al* ont examiné l'adsorption des pigments sur la surface du  $TiO_2$  et ont trouvé que le pigment forme une couche d'épaisseur entre 1 et 2 nm indépendante de la concentration du pigment et de la période d'immersion de la photoanode (figure 14) [Kurata 2004]. L'adsorption du pigment sur le  $TiO_2$  devient saturée après une période de 12 heures où la sursaturation peut causer l'agrégation du colorant et ainsi la réduction du courant photo-généré. L'addition d'une nouvelle couche d'un oxyde métallique comme l' $Al_2O_3$  augmente la quantité du pigment adsorbé [Qiu 2009].



**Figure 14:** Particules de  $TiO_2$  couvertes d'une couche de 2 nm d'un pigment [Kurata 2004].

Durant les deux dernières décennies, plusieurs groupes de recherche ont synthétisé et étudié la formation des pigments dont leur stabilité demeure toujours un problème en face de la production en série. Par exemple, des pigments de ruthénium amphiphiliques avec des chaînes d'alkyles ont augmenté le rendement d'une DSSC de 25% [Watanabe 2007]. La synthèse des pigments basés sur le Ru avec des coordinations ioniques conduit à des DSSCs avec un rendement de 7,6% et une stabilité sous stress thermique de 80°C pendant 30 jours avec une faible diminution de photo-courant et tension. Cette amélioration des propriétés de la DSSC est due à la présence des groupes alkyles additionnels dans le pigment [Zakeeruddin 2008]. La modification du système conjugué pour augmenter l'absorption lumineuse du pigment est essentielle pour obtenir une DSSC avec un rendement élevé. Le remplacement de l'anneau de phényle par du thiophène peut réaliser ces demandes [Renouard 2001]. D'autre pigment comme le  $((C_4H_9)_4N)_3(Ru(H-4,4',4''\text{-tricarboxy-2,2',2''-terpyridine})(NCS)_3)$  (figure 13 b) connu sous le nom « black dye » possède une absorption étendant vers l'infrarouge et une efficacité de plus que 11%. Hayase *et al* ont pigmenté la photoanode par du « black dye » sous une atmosphère de CO<sub>2</sub>, où cette technique a diminué de 50 fois le temps mis pour adsorber le pigment, a amélioré le coefficient de diffusion d'électron et a empêché l'agrégation du pigment ce qui augmente le rendement de conversion d'énergie de 24% [Hayase 2009].

Malgré leur forte absorption dans le visible, leur stabilité et leur rendement de conversion d'énergie élevé, les pigments basés sur le ruthénium présentent une difficulté dans la synthèse où leur fabrication peut entraîner une pollution environnementale et leur coût est élevé puisqu'ils incorporent des métaux lourds. L'utilisation des pigments organiques dans les DSSCs peut résoudre ces problèmes. Les colorants de cyanine (figure 15) donnent une efficacité maximale de 7,62% [Tian 2008]. Cependant et à cause de la recombinaison des charges à l'interface TiO<sub>2</sub>/pigment/électrolyte, la tension en circuit ouvert est faible ce qui cause la diminution du rendement total. La synthèse des pigments organiques contenant des groupes *bis*-triphénylamine améliore la donation d'électrons et bloque l'approche des ions de triiodure de la surface du TiO<sub>2</sub> et ainsi diminuer la recombinaison. L'absorption des pigments dans le domaine visible entre 270 et 570 nm entraîne des DSSCs avec un rendement de 5,06% [Meng 2009].



**Figure 15:** Pigment de cyanine utilisé dans la fabrication des DSSCs remplaçant les pigments ligands [Tian 2008].

Pour améliorer la performance des DSSCs de 15%, le pigment doit absorber non seulement dans le visible mais de même dans l'infrarouge. Le système électronique conjugué- $\pi$  des cyanines améliorent l'absorption du pigment dans l'infrarouge ce qui conduit à la fabrication des DSSCs avec un rendement de 2,3% [Arakawa 2009 (2)]. D'autres colorants organiques avec un groupe d'ancrage, le triethoxyxilyl, délivrent un rendement de 9%. Ces cellules sont stables pour une durée d'illumination de 600 heures [Grätzel 2009]. Des photoanodes basées sur des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et pigmentées avec l'indoline, un colorant organique facile à synthétiser et de faible coût, atteignent une efficacité de 7,6%. Utilisant le même pigment avec des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  un rendement de 9,8% est atteint [Huang 2009].

Les polymères conducteurs conjugués ont un transport de charge et une absorption dans le visible convenables pour des applications dans les DSSCs. Thelakkat *et al* utilisaient le poly[3-(5-carboxypentyl)thiophène-2,5-diyl] comme pigment, le poly(3-hexyl thiophène) comme un polymère conducteur de type *p* et le poly[3,4-(éthylènedioxy)-thiophène]:poly(styrène sulfonate) comme une couche de collection de charges. L'augmentation de l'épaisseur de la couche active ( $\text{TiO}_2$  + pigment) améliore le rendement [Thelakkat 2010].

La plupart des pigments utilisés dans les DSSCs se basent sur des métaux nobles dont la fabrication industrielle est impossible en raison de leur synthèse compliquée et de leur coût. Comme mentionné dans ce paragraphe les pigments organiques peuvent remplacer les pigments traditionnels de ruthénium. Mais, de leur tour, ces pigments sont aussi un peu chers si comparés au prix de la photoanode et de l'électrolyte. Par suite, et pour le besoin de commercialisation de ces types de cellules, des pigments naturels extraits des plantes (fruits, feuilles et grains) sont utilisés comme colorant de titane. Ces types de pigments seront discutés en plus de détail dans le chapitre 5 décrivant leur effet sur les propriétés photovoltaïques des DSSCs.

## 5.5- Le médiateur redox dans les DSSCs

L'électrolyte est un constituant essentiel dans la fabrication des cellules solaires 3G. La régénération du pigment oxydé après l'injection de l'électron du LUMO à la bande de conduction du titane est établie par la donation d'électron de l'ion d'iode. Cette réaction est rapide ce qui minimise la recombinaison de l'électron injecté. Un redox médiateur doit montrer une cinétique de transfert d'électron rapide à la contre-électrode pour diminuer les pertes de la tension et en même temps avoir une autre cinétique de transfert lente à la photoanode pour éviter la capture des électrons photo-injectés par le redox oxydé. Cependant l'incorporation d'un couple redox liquide d'iode/triiodure ( $I/I_3^-$ ) présente plusieurs problèmes comme la fuite de l'électrolyte liquide, l'évaporation du solvant de l'électrolyte et la sublimation du couple redox contenant  $I/I_3^-$  à travers  $I_2$  ce qui réduit l'efficacité de la cellule. D'autres types d'électrolyte sont aujourd'hui développés comme les polymères et les liquides ioniques afin de remplacer les électrolytes conventionnels.

Afin de diminuer la recombinaison, le traitement de l'électrolyte avec du glace sèche (dioxyde de carbone à l'état solide) augmente le rendement de la DSSC de 17%. Ceci est dû à la formation d'une couche bloquante du carbonate de lithium insoluble à la surface du  $TiO_2$  et de l'OCT réduisant ainsi la recombinaison des électrons [Zaban 2008]. Le redox médiateur basé sur le cobalt est un autre type d'électrolyte qui peut être utilisé dans les DSSCs contenant une couche compacte de titane [Peter 2004]. En plus, des électrolytes liquides avec des groupes fonctionnels de triéthoxysilanes entraînent des DSSCs ayant un rendement de 8% sous une illumination de 0,1 soleil [Spiccia 2008]. La viscosité des solvants non volatiles est supérieure à celle des solvants volatiles ce qui entraîne un taux de diffusion lent des couples redox par suite la réduction du photo-courant. Afin d'augmenter la viscosité de l'électrolyte, du polyéthylène glycol diméthyle éther est utilisé avec le couple  $I/I_3^-$  et une photoanode de nano-bâtonnets conduit à l'augmentation du rendement de 40% par rapport à une électrode fabriquée par des nanoparticules de  $TiO_2$  [Sung 2008].

Les électrolytes liquides ont un rendement élevé mais de faible stabilité. Par suite il est nécessaire de les remplacer par des électrolytes solides ou gels pour commercialiser les DSSCs et pour rendre plus facile les fabrications industrielles de ces cellules. Malgré la bonne stabilité des électrolytes polymériques gels, ils présentent une efficacité de conversion limitée (< 1,5%) d'où la nécessité d'améliorer ces électrolytes. Par suite, un mélange d'électrolyte polymérique et liquide peut satisfaire ces deux besoins [Park 2008 (2)]. La polymérisation photo-électrochimique du pyrrole, un polymère conducteur de type *p* qui joue le rôle d'un électrolyte solide dans les DSSCs, entraîne la pénétration de l'électrolyte dans la couche de

TiO<sub>2</sub> et ainsi obtenir un rendement moyen de 0,62% si comparé avec les DSSCs solides [Yanagida 2001]. L'utilisation du poly(épichlorohydrin-co-oxyde d'éthylène) avec du NaI et d'I<sub>2</sub>, comme électrolyte polymérique, assure sa pénétration à travers les pores du film de TiO<sub>2</sub> et ainsi un rendement maximal de 2,6% est atteint sous une illumination de 10 mW/cm<sup>2</sup> [De Paoli 2001]. La formation *in-situ* d'une membrane poreuse ultra-mince d'électrolyte polymérique, toujours avec un électrolyte liquide, peut réduire la résistance de transport ionique ce qui augmente le rendement d'une DSSC. Cette couche couvre les pièges du film de titane qui peuvent être du Ti(III) résultant de la localisation d'un électron dans l'orbitale 3d du Ti et ainsi le rendement de la cellule solaire augmente [Murakami 2009]. Des mélanges électrolytiques peuvent être basés sur un mélange de nanotubes de carbone, du polyéthylène glycol (PEG) et de l'électrolyte liquide. L'addition des nanotubes de carbone a amélioré le rendement des cellules comparé à celle utilisant un mélange de polyéthylène glycol avec l'électrolyte solide. En plus ces DSSCs ont maintenu un rendement stable de 3,5% pendant 30 jours [Yang 2010]. D'autres types d'électrolytes se basent sur des liquides ioniques, le 1-méthyle 3-propyle imidazolium iodure par exemple, avec de l'iode et du PEG présente un rendement de 0,81% [Rhee 2008].

## 5.6- Les contre-électrodes et les métaux inertes

Le rôle des contre-électrodes est la réduction du couple redox utilisé comme un médiateur de régénération du pigment après l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> ou la collection des trous dans les DSSCs incorporant des matériaux conducteurs de trous. Par suite la plupart des DSSCs utilise des contre-électrodes platinisées puisque la platine est un bon conducteur électrique et ayant une activité catalytique importante en même temps. Cependant la platine est cher ce qui rend la fabrication industrielle des DSSCs coûteuse d'où la nécessité des matériaux inertes, à bas coût et présentant une activité catalytique pour la réduction du triiodure pour commercialiser les cellules solaires 3G.

Un des matériaux utilisé dans la fabrication des contre-électrodes est le carbone. Un mélange de charbon actif et du noir de carbone de taille de particules différentes déposés par la méthode « Doctor Blade » comme une contre-électrode entraîne une DSSC de rendement de 3,89%. Ce rendement est plus grand que celui d'une cellule utilisant une contre-électrode platinisée [Takahashi 2003]. Grätzel *et al* ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de carbone avec une faible quantité de TiO<sub>2</sub> colloïdale sur le rendement et d'autres propriétés photovoltaïques. Ils ont remarqué que la  $V_{co}$  et l' $I_{cc}$  ne varient pas avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de carbone cependant le rendement augmente jusqu'à 9,1% avec une

épaisseur de 14,47  $\mu\text{m}$  [Grätzel 2006 (2)]. Il est connu que le carbone cristallin est favorable pour la fabrication des DSSCs cependant le carbone amorphe peut être aussi utilisé obtenant un rendement de 5,7% [Meng 2007].

L'utilisation des électrodes métalliques à bas coût, comme l'acier inoxydable, réduit le coût de la fabrication industrielle et la résistance électrique interne de la cellule et produit des DSSCs flexibles de différentes formes et tailles. Des contre-électrodes d'acier inoxydable, de nickel, d'ITO déposée sur du polynaphtalate d'éthylène peuvent remplacer les électrodes transparentes en verre et ainsi réduire le coût des DSSCs. La déposition d'une couche de  $\text{SnO}_x$  augmente la stabilité de ces matériaux lorsqu'immergés dans des électrolytes pendant trois mois. Les DSSCs préparées avec ces électrodes ont un rendement comparable à celles préparées avec des électrodes transparentes en verre [Ma 2005]. Le frittage du film de  $\text{TiO}_2$  est une étape très importante dans la fabrication d'une DSSC pour assurer l'interconnexion entre les particules de titane d'une part et entre la couche semi-conductrice et le film d'OCT d'une autre part. Les électrodes d'ITO ou de FTO peuvent se dégrader partiellement sous haute température ce qui réduit leur conductivité électrique et par suite diminuer le FF de la cellule. L'utilisation des plaques métalliques résout le problème de frittage et améliore ainsi la performance d'une DSSC [Kang 2007].

Des contre-électrodes sont fabriquées à partir des polymères conducteurs, comme le PEDOT ou la polyaniline, ou des mélanges des polymères avec du carbone dont les cellules présentent des rendements maximaux de 3,48% [Grätzel 2008].

## 5.7- Origine de la phototension et courant dans les DSSCs

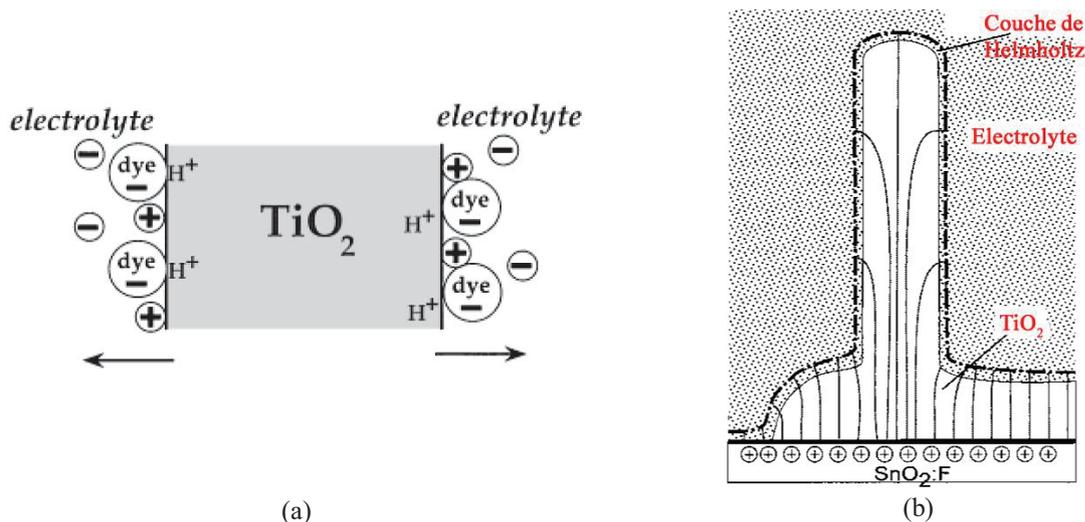
La nature de l'effet photovoltaïque dans les DSSCs diffère de celui des cellules cristallines ou des autres types des cellules 3G. Dans les cellules de Si, la séparation de charges ainsi que leur transport à travers le circuit externe sont réalisés avec le même matériau cependant ce n'est pas le cas avec les DSSCs. Dans ce paragraphe, on va analyser l'origine de la séparation de charge, les limites de la photo-tension ainsi que le mécanisme de transport de charges à travers le film de semi-conducteur. En plus, la nature des recombinaisons réduisant le rendement des cellules est étudié.

Dans les dispositifs photovoltaïques classiques (jonctions  $p-n$ ), le contact électronique entre les deux régions de nature différente conduit à l'équilibre entre les porteurs de charge et donc à la formation d'une zone de charge d'espace. Dans une DSSC, la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  est très faible pour supporter une séparation de charge lorsque les différentes parties de la cellule sont mises en contact. La différence entre les potentiels chimiques se balance par

l'échange de charges et la formation du dipôle. Ceci crée un champ électrique à l'interface électrolyte/TiO<sub>2</sub> (figure 16 a) dépendant des propriétés diélectriques du pigment, de la géométrie de la surface du TiO<sub>2</sub>, du taux d'adsorption du colorant, de la nature de l'électrolyte, etc. La nature acide des pigments libère des ions H<sup>+</sup> qui, avec les espèces de charges négatives dans la DSSC, forme un dipôle dans la couche d'Helmholtz ayant une capacité 10 μF/cm<sup>2</sup> (figure 16 b). Puisque le rapport entre le diamètre des particules (20 nm) et la longueur de la matrice (10 μm supposant que la matrice du semi-conducteur est interconnectée) est très faible, par suite le champ électrique décroît rapidement ce qui néglige son effet sur les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. En plus la décroissance du potentiel dépend de la nature du pigment ainsi que du pH de la solution sachant que des ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> adsorbés à la surface du semi-conducteur augmentent le champ électrique. Par suite, plus la pénétration des ions entre les molécules du pigment et l'électrolyte est forte, plus la diminution du potentiel est rapide (de forme exponentielle) [Gregg 1998]. Basant sur ce qu'on a discuté dans ce paragraphe, qu'est ce qui cause et limite la phototension ? Dans les DSSCs, la tension mesurée est égale à la somme du potentiel chimique et électrique:

$$q\Delta V = \Delta\mu_e + q\Delta\Phi \quad (9)$$

où  $q$  et  $\mu_e$  représente la charge élémentaire et le potentiel chimique d'un électron respectivement et  $\Phi$  le potentiel électrique dans la DSSC. A l'obscurité, la tension est nulle puisque le potentiel chimique et le potentiel électrique sont en équilibre lorsque les différentes parties de la DSSC sont mises en contact. En plus le niveau de Fermi du system est ainsi déterminé par le potentiel redox de l'électrolyte. Sous illumination et lorsque les électrons sont injectés du pigment vers le TiO<sub>2</sub>, le niveau de Fermi des électrons dans le TiO<sub>2</sub> et celui de l'OCT se décalent proche de la bande de conduction du semi-conducteur tandis que le potentiel redox de l'électrolyte maintient sa position grâce à la contre-électrode platinisée. La photo-tension est donc égale à la différence entre le niveau de Fermi des électrons et le potentiel redox. L'illumination ne peut pas générer une quantité suffisante d'électrons pour neutraliser  $\Delta\Phi$  ce qui limite la valeur de la photo-tension [Grätzel 2000].



**Figure 16:** Formation d'un dipôle entre les différentes charges présentes dans les DSSCs causant la formation d'un champ électrique (a) à travers la couche d'Helmholtz (b).

On a discuté le principe de fonctionnement des DSSCs dans le paragraphe 5.2, mais il est nécessaire de réexpliquer en détail ce qui se passe au niveau microscopique dans la cellule concernant le transport des charges. Sous illumination, le pigment injecte un électron dans le réseau du TiO<sub>2</sub> où cette réaction est complétée pendant une durée de 1 ps. La différence entre le LUMO du pigment et la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>,  $E_{LUMO} - E_{BC}$ , crée une force motrice responsable de l'injection des électrons. La régénération du pigment se fait par l'injection du trou dans le couple redox, puisque l'HOMO du pigment est sous le niveau d'énergie redox de l'électrolyte, pendant une durée entre 3 ps et 1 ns. Cette longue durée prise pour l'injection du trou dans l'électrolyte suggère que le colorant n'est pas en bon contact avec le redox. Par suite les molécules qui ne sont pas en contact avec l'électrolyte sont régénérées par l'intermédiaire de la migration des trous entre les molécules voisines suivant le mécanisme du « hopping » de ces charges jusqu'à arriver à une molécule en contact avec le médiateur redox [Grätzel 1999]. Les électrons photo-injectés dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> et les trous qui se trouvent sur l'HOMO du pigment oxydé sont masqués par les ions de l'électrolyte. La concentration de ces électrons est très faible par rapport à la concentration des ions entourant le pigment. Les ions du redox créent un effet d'écran avec les électrons et les transforment en des espèces neutres. Les électrons diffusent avec leur charge d'écran dans le réseau du TiO<sub>2</sub>. Lorsque ces charges arrivent à la couche d'Helmholtz où un champ électrique existe, les électrons se séparent de leurs charges d'écran et s'accumulent sur l'OCT tandis que les charges positives se trouvent à côté de l'électrolyte ce qui crée une différence de potentiel [Willig 1999].

La recombinaison dans les cellules solaires cause la réduction du nombre d'électrons injectés et par suite la réduction du rendement total de la cellule. Cependant dans les DSSCs, la recombinaison est faible. L'absence des trous, la cause de recombinaison dans les cellules à

Si, nécessite que la recombinaison soit due à d'autres paramètres. La recombinaison va prendre place surtout entre les électrons photo-injectés et les trous de l'électrolyte et avec le pigment oxydé. Ce dernier type de recombinaison est seulement probable en circuit ouvert. L'une des méthodes utilisée pour avoir une idée sur la recombinaison dans les cellules solaires est le facteur de forme. Lorsque le taux de transfert du nombre d'électrons photo-injectés du  $\text{TiO}_2$  vers l'électrolyte augmente, la recombinaison augmente et donc le facteur de forme diminue. En plus, puisque le film de  $\text{TiO}_2$  est poreux, l'ITO peut être exposé à l'électrolyte ce qui conduit à la recombinaison des électrons photo-générés avec les ions électrolytiques. Afin de minimiser le nombre d'électrons recombinés, des électrolytes contenant des ions de faible taille ( $\text{I}^-$  et  $\text{I}_3^-$ ) peuvent être utilisés ce qui en résulte l'adsorption d'une grande quantité d'ions conduisant à une augmentation de  $\Delta\Phi$  qui de son tour améliore l'injection des électrons mais diminue la photo-tension. Cependant avec les DSSCs incorporant des larges ions d'électrolyte, la recombinaison augmente due à la faible injection des électrons.

## 6- Cellules solaire 3G: Cellules solaires polymériques

En 1995, Yu *et al* [Yu 1995] ont fabriqué la première cellule photovoltaïque basée sur des hétérojonctions « bulk ». Dans ce type de cellule solaire, un polymère donneur d'électron(s) est mélangé avec un autre matériau accepteur d'électron(s) dans un solvant organique, puis déposés par la méthode « spin-coating » sur un OCT. Durant l'évaporation du solvant, une micro-séparation prend place avec la formation d'un réseau interpénétrant entre les deux matériaux. Finalement une couche bloquante des trous, comme le LiF, est ajoutée à la surface du polymère actif.

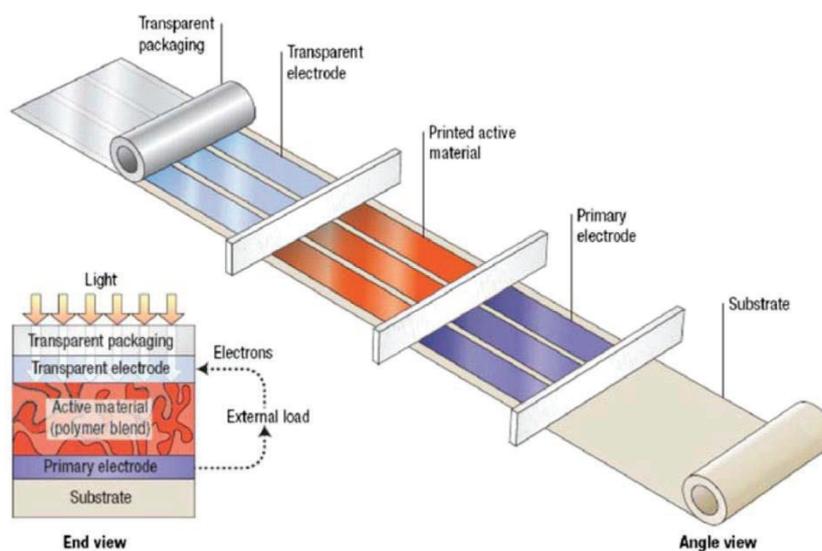
La procédure de conversion de l'énergie solaire en électrique par les cellules polymériques peut être divisée en trois phases:

- 1- L'absorption d'un photon par le donneur et/ou accepteur d'électron, conduit à la formation d'un état excité et à la création d'une paire électron-trou,
- 2- La diffusion des excitons à l'interface entre les deux matériaux ce qui entraîne la séparation des charges,
- 3- Finalement le transport de charges vers les électrodes où elles sont collectées [Gong 2009].

La surface de contact entre le donneur et l'accepteur d'électron(s) doit être large pour faciliter le mécanisme de séparation des charges. Sachant que les excitons ont une courte longueur de

diffusion (environ 10 nm), il est nécessaire que les domaines soient interconnectés afin de former des chemins de transport continus pour les électrons photo-excités [Krebs 2008 (2)].

Pour la fabrication des cellules solaires polymériques, des matériaux organiques ayant des électrons délocalisés, avec une bonne absorption dans le domaine visible, créant des porteurs de charges photo-générés et les transportant à travers les électrodes peuvent être utilisés. La plupart des polymères conducteurs possèdent des électrons délocalisés, par suite sont considérés comme donneurs d'électrons, tandis qu'il existe quelques matériaux accepteurs d'électrons comme le 6,6- phényle-C61/C71-acide butyrique méthyle ester (PCBM). Le meilleur mélange d'un polymère accepteur/donneur d'électrons présentant un bon rendement est préparé avec le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le PCBM. Un rendement maximal de 7,2% peut être obtenu avec ce mélange polymérique.



**Figure 17:** Structure d'une cellule solaire polymérique et leur fabrication industrielle par la méthode « screen printing » [Gong 2009].

## 7- Cellules solaires 3G: Cellules solaires hybrides

Les cellules solaires hybrides sont basées sur la formation des jonctions  $p-n$  entre deux matériaux organiques et inorganiques. En général, un polymère conducteur organique est placé en contact avec une couche inorganique pour réaliser la jonction assimilable à une cellule solaire inorganique. Ce type de cellule solaire sera discuté en plus de détail dans le chapitre 3.

## 8- Conclusion

Une étude bibliographique a été faite sur les différents types de cellules solaires troisième génération. La physique des cellules de silicium monocristallin ainsi que l'historique de développement des cellules solaires ont été présentées. Le besoin de l'énergie

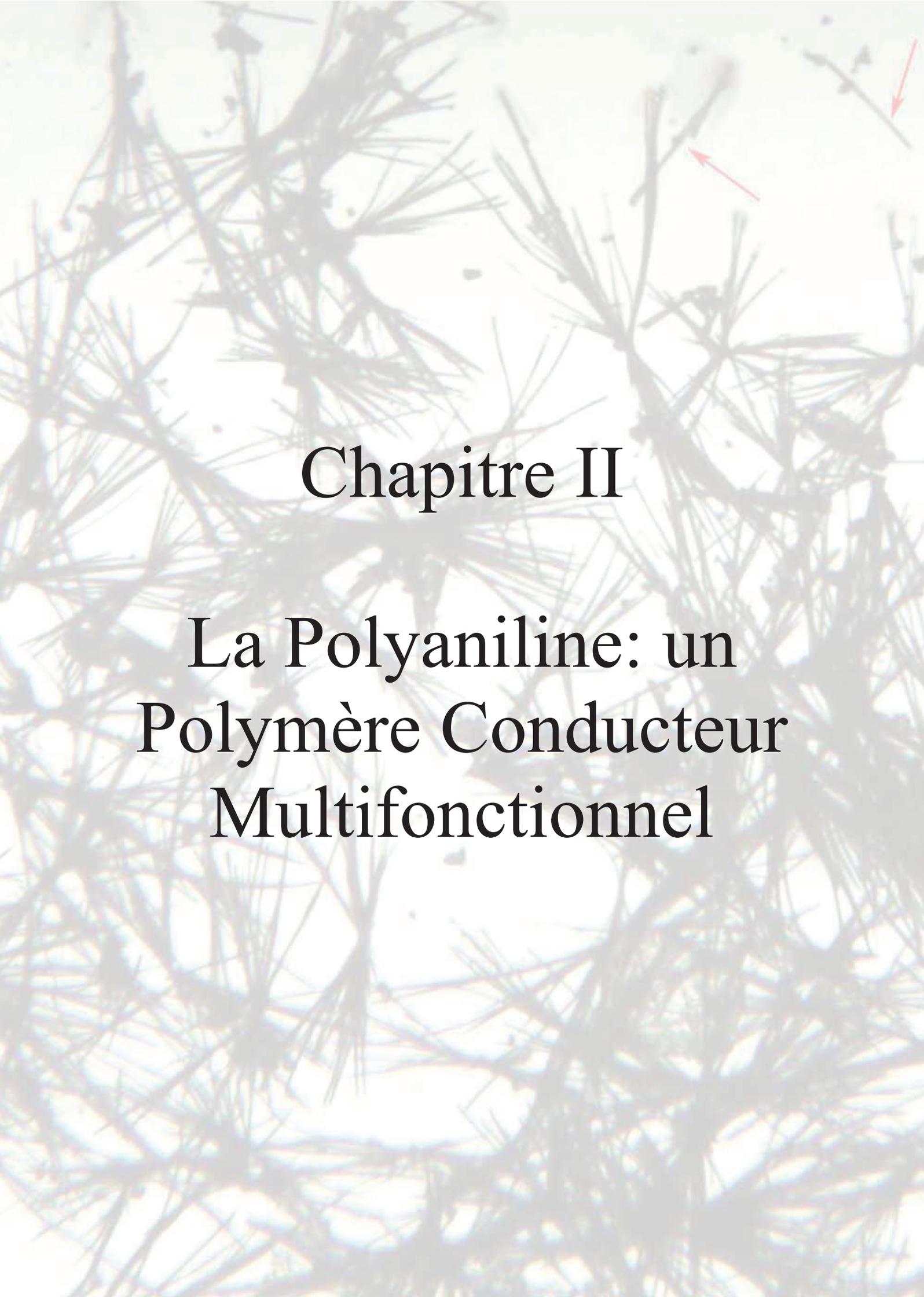
ainsi que les problèmes de pollution nécessitent la récolte de l'énergie solaire et sa conversion en énergie électrique. Le coût élevé des cellules première et deuxième génération empêche leur production en série. Les cellules à pigment photosensible (DSSCs) peuvent remplacer les cellules solaires cristallines dues à leur coût faible, leur rendement et stabilité. Les différentes parties des DSSCs ont été étudiées en détail sachant que leur mécanisme de fonctionnement sera la base de la fabrication des cellules photovoltaïques nouvelle génération. Afin de commercialiser les DSSCs, des développements récents sont présentés pour réduire leur prix de fabrication et améliorer leur performance. Le principe d'opération et l'origine de la nature photovoltaïque des DSSCs sont expliqués. En s'inspirant du principe d'opération de ces cellules, la pigmentation des nanoparticules de titane sera la base de notre cellule solaire nouvelle génération.

## 9- Références

- [Acrim 2011] Sattelite total solar irradiance monitoring, [www.acrim.com/TSI Monitoring.htm](http://www.acrim.com/TSI_Monitoring.htm).
- [Arakawa 2009] T. Yamaguchi, Y. Uchida, S. Agatsuma et H. Arakawa, Series-connected tandem dye-sensitized solar cell for improving efficiency to more than 10%, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 733 (2009).
- [Arakawa 2009 (2)] T. Ono, T. Yamaguchi et H. Arakawa, Study on dye-sensitized solar cell using novel infrared dye, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 831 (2009).
- [Bwana 2009] N. Bwana, Improved short-circuit photocurrent densities in dye-sensitized solar cells based on ordered arrays of titania nanotubule electrodes, *Current Applied Physics* **9**, 104 (2009).
- [Chen 2008] L. Zhang, Y. Shi, S. Peng, J. Liang, Z. Tao et J. Chen, Dye-sensitized solar cells made from BaTiO<sub>3</sub>-coated TiO<sub>2</sub> nanoporous electrodes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **197**, 260 (2008).
- [Dhayal 2009] K. Park et M. Dhayal, High efficiency solar cell based on dye sensitized plasma treated nano-structured TiO<sub>2</sub> films, *Electrochemistry Communications* **11**, 75 (2009).
- [De Paoli 2001] A. Nogueira, J. Durrant et M. De Paoli, Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte, *Advanced Materials* **13**, 826 (2001).
- [Du Pasquier 2007] A. Du Pasquier, An approach to laminated flexible dye sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* **52**, 7469 (2007).
- [Du Pasquier 2009] A. Du Pasquier, M. Stewart, T. Spitler et M. Coleman, Aqueous coating of efficient flexible TiO<sub>2</sub> dye solar cell photoanodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 528 (2009).
- [Fujishima 2007] X. Zhang, T. Taguchi, H. Wang, Q. Meng, O. Sato et A. Fujishima, Investigation of the stability of solid-state dye-sensitized solar cells, *Research on Chemical Intermediate* **33**, 5 (2007).
- [Goetzberger 2005] A. Goetzberger et V. Hoffmann, Photovoltaic solar energy generation, Chapitre 1, Springer 2005.
- [Gong 2009] W. Cai, X. Gong et Y. Cao, Polymer solar cells: recent development and possible routes for improvement in the performance, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 114 (2009).
- [Grätzel 1991] B. O'Regan et M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [Grätzel 1999] U. Bach, Y. Tachibana, J. Moser, S. Haque, J. Durrant, M. Grätzel et D. Klug, Charge separation in solid-state dye-sensitized heterojunction solar cells, *Journal of American Chemical Society* **121**, 7445 (1999).
- [Grätzel 2000] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. Guillemoles et I. Riess, Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 2053 (2000).
- [Grätzel 2003] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**, 145 (2003).
- [Grätzel 2004] M. Grätzel, Conversion of sunlight to electric power to nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 3 (2004).
- [Grätzel 2006] M. Grätzel, Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized meoscopic solar cells, *C. R. Chimie* **9**, 578 (2006).
- [Grätzel 2006 (2)] T. Murakami, S. Ito, Q. Wang, K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Baker, P. Comte, P. Péchy et M. Grätzel, Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* **153**, A2255 (2006).
- [Grätzel 2008] T. Murakami et M. Grätzel, Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts, *Inorganica Chimica Acta* **361**, 572 (2008).
- [Grätzel 2009] C. Baik, D. Kim, M. Kang, S. Kang, J. Ko, M. Nazeeruddin et M. Grätzel, Organic dyes with a novel anchoring group for dye-sensitized solar cell applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **201**, 168 (2009).
- [Gregg 1998] A. Zaban, S. Ferrere et B. Gregg, Relative energetics at the semiconductor/sensitizing dye/electrolyte interface, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 452 (1998).
- [Gupta 2007] M. Gupta et J. Ballato, The handbook of photonics (2<sup>ème</sup> édition), Chapitre 8, CRC Press 2007.
- [Han 2006] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide et L. Han, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, L638 (2006).
- [Han 2009] L. Han, A. Islam, N. Koide et R. Yamanaka, Alternative technology enables large-area solar-cell production, *SPIE* 10.1117/2.1200908.1774, (2009).

- [Hayase 2009] Y. Ogomi, Y. Kashiwa, Y. Noma, Y. Fujita, S. Kojima, M. Kono, Y. Yamaguchi et S. Hayase, Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells stained with black dye under pressurized condition and mechanism for high efficiency, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 1009 (2009).
- [Huang 2009] X. Li, D. Zhang, Z. Sun, Y. Chen et S. Huang, Metal-free indoline-dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube solar cells, *Microelectronics Journal* **40**, 108 (2009).
- [Ikegami 2009] M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kawaraya et T. Miyasaka, Improvement in durability of flexible plastic dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 836 (2009).
- [Ito 2006] S. Ito, N. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. Zakeeruddin, P. Péchy, M. Nazeeruddin et M. Grätzel, High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> photoanode, *Chemistry Communication*, 4004 (2006).
- [Ito 2008] S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. Nazeeruddin et M. Grätzel, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, *Thin Solid Films* **516**, 4613 (2008).
- [Jia 2008] J. Han, J. Chen, X. Zhou, Y. Lin, J. Zhang et J. Jia, Dye-sensitized solid-state solar cells fabricated by screen-printed TiO<sub>2</sub> thin film with addition of polystyrene balls, *Chinese Chemical Letters* **19**, 1004 (2008).
- [Kang 2004] M. Kang, K. Ryu, S. Chang, N. Park, J. Hong et K. Kim, Dependence of TiO<sub>2</sub> film thickness on photocurrent-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells, *Bulletin of Korean Chemical Society* **25**, 742 (2004).
- [Kang 2007] Y. Jun, J. Kim et M. Kang, A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91**, 779 (2007).
- [Kang 2008] Y. Jun, H. Son, D. Sohn et M. Kang, A module of a TiO<sub>2</sub> nanocrystalline dye-sensitized solar cells with effective dimensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **200**, 314 (2008).
- [Kazmerski 2011] L. Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory.
- [Kiema 2005] G. Kiema, M. Colgan et M. Brett, Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **85**, 321 (2005).
- [Kim 2005] S. Jo, M. Song, Y. Ahn, C. Park et D. Kim, Nanofibril formation of electrospun TiO<sub>2</sub> Fibers and its application to dye-sensitized solar cells, *Journal of Macromolecular Science A: Pure and Applied Chemistry* **42**, 1529 (2005).
- [Kim 2009] B. Lee et J. Kim, Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells by UV-O<sub>3</sub> treatment of TiO<sub>2</sub> layer, *Current Applied Physics* **9**, 404 (2009).
- [Krebs 2008] F. Krebs, Polymer photovoltaics a practical approach, Chapitre 1, SPIE 2008.
- [Krebs 2008 (2)] F. Krebs, Polymer photovoltaics a practical approach, Chapitre 2, SPIE 2008.
- [Kurata 2004] Y. Yoshioka, M. Tsujimoto, M. Koshino, T. Nemoto, T. Ogawa, H. Kurata et S. Isoda, Characterization of Grätzel dye on TiO<sub>2</sub> particles by transmission electron microscopy, *Molecular Crystal Liquid Crystal* **424**, 95 (2004).
- [Luque 2003] A. Luque et S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, Chapitre 3, John Wiley and Sons 2003.
- [Ma 2005] X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu et E. Abe, Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films* **472**, 242 (2005).
- [Meen 2009] T. Meen, W. Water, W. Chen, S. Chao, L. Ji et C. Huang, Application of TiO<sub>2</sub> nano-particles on the electrode of dye-sensitized solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **70**, 472 (2009).
- [Meng 2007] Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen et Q. Meng, Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications* **9**, 596 (2007).
- [Meng 2009] F. Zhang, Y. Luo, J. Song, X. Guo, W. Liu, C. Ma, Y. Huang, M. Ge, Z. Bo et Q. Meng, Triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments* **81**, 224 (2009).
- [Miyasaka 2006] N. Ikeda, K. Teshima et T. Miyasaka, Conductive polymer-carbon-imidazolium composite: a simple means for constructing solid-state dye-sensitized solar cells, *Chemistry Communication*, 1733 (2006).
- [Murakami 2009] H. Yang, O. Ileperuma, M. Shimomura et K. Murakami, Effect of ultra-thin polymer membrane electrolytes on dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 1083 (2009).
- [Park 2008] B. Yoo, K. Kim, S. Lee, W. Kim et N. Park, ITO/ATO/TiO<sub>2</sub> triple-layered transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**, 873 (2008).
- [Park 2008 (2)] K. Park, D. Park, M. Dhayal et H. Gu, Electrochemical properties of liquid electrolyte added quasi-solid state TiO<sub>2</sub> dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications* **10**, 1098 (2008).
- [Peter 2004] P. Cameron, L. Peter, S. Zakeeruddin et M. Grätzel, Electrochemical studies of the Co(III)/Co(II)(dbbip)<sub>2</sub> redox couple as a mediator for dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Coordination Chemistry Reviews* **248**, 1447 (2004).

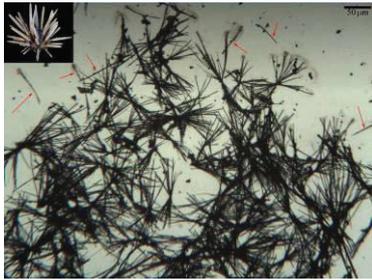
- [Qian 2009] X. Tang, J. Qian, Z. Wang, H. Wang, Q. Feng et G. Liu, Comparison of low crystallinity TiO<sub>2</sub> film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science* **330**, 386 (2009).
- [Qiu 2009] B. Ma, R. Gao, L. Wang, F. Luo, C. Zhan, J. Li et Y. Qiu, Alternating assembly structure of the same dye and modification material in quasi-solid state dye-sensitized solar cell, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **202**, 33 (2009).
- [Renouard 2001] T. Renouard et M. Grätzel, Functionalized tetradentate ligands for Ru-sensitized solar cells, *Tetrahedron* **57**, 8145 (2001).
- [Rhee 2008] P. Singh, K. Kim, N. Park et H. Rhee, Mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrode with ionic liquid-based solid polymer electrolyte for dye-sensitized solar cell application, *Synthetic Metals* **158**, 590 (2008).
- [Spiccia 2008] S. Cerneaux, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, Y. Cheng et L. Spiccia, New functional triethoxysilanes as iodide sources for dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **198**, 186 (2009).
- [Sreethawong 2008] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong et S. Yoshikawa, Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cell using double-layered conducting glass, *Thin Solid Films* **516**, 7802 (2008).
- [Sung 2008] S. Kang, M. Kang, S. Choi, J. Kim, H. Kim, T. Hyeon et Y. Sung, Improved charge transport in dye-sensitized solar cells employing viscous non-volatile electrolytes, *Electrochemistry Communications* **10**, 1326 (2008).
- [Takahashi 2003] K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura et K. Murata, High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **79**, 459 (2003).
- [Thelakkat 2010] C. Bhongale et M. Thelakkat, Efficient hybrid polymer/titania solar cells sensitized with carboxylated polymer dye, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 817 (2010).
- [Tian 2008] X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. Zhan et H. Tian, A high-efficiency cyanine dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron* **64**, 345 (2008).
- [Toivola 2006] M. Toivola, F. Ahlskog et P. Lund, Industrial sheet metals for nanocrystalline dye-sensitized solar cell structures, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 2881 (2006).
- [Watanabe 2007] R. Kawano, M. Nazeeruddin, A. Sato, M. Grätzel et M. Watanabe, Amphiphilic ruthenium dye as an ideal sensitizer in conversion of light to electricity using ionic liquid crystal electrolyte, *Electrochemistry Communications* **9**, 1134 (2007).
- [Welte 2008] A. Welte, C. Waldauf, C. Brabec et P. Wellmann, Application of optical absorbance for the investigation of electronic and structural properties of sol-gel processed TiO<sub>2</sub> films, *Thin Solid Films* **516**, 7256 (2008).
- [Willig 1999] K. Schwarzburg et F. Willig, Origin of photovoltage and photocurrent in the nanoporous dye-sensitized electrochemical solar cell, *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 5743 (1999).
- [Xue 2005] J. Xue, B. Rand, S. Uchida et S. Forrest, A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell, *Advanced Materials* **17**, 66 (2005).
- [Yanagida 2001] T. Kitamura, M. Maitani, M. Matsuda, Y. Wada et S. Yanagida, Improved solid-state dye solar cells with polypyrrole using a carbon-based counter electrode, *Chemistry Letters*, 1054 (2001).
- [Yang 2010] M. Akhtar, J. Park, H. Lee, S. Lee et O. Yang, Carbon nanotubes-polyethylene oxide composite electrolyte for solid state dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* **55**, 2418 (2010).
- [Yoshikawa 2006] S. Ngamsinlapasathian, S. Pavasupree, Y. Suzuki et S. Yoshikawa, Dye-sensitized solar cell made of mesoporous titania by surfactant-assisted templating method, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 3187 (2006).
- [Yu 1995] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl et A. Heeger, Polymer photovoltaic cells – enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [Zaban 2008] J. Zhang et A. Zaban, Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells by in situ passivation of the sensitized nanoporous electrode with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *Electrochimica Acta* **53**, 5670 (2008).
- [Zakeeruddin 2008] D. Kuang, C. Klein, H. Snaith, R. Baker, S. Zakeeruddin et M. Grätzel, A new ion-coordinating ruthenium sensitizer for mesoscopic dye-sensitized solar cells, *Inorganica Chimica Acta* **361**, 699 (2008).
- [Zhao 2009] H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, G. Will et P. Liu, An efficient and low-cost TiO<sub>2</sub> compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* **54**, 1319 (2009).



# Chapitre II

## La Polyaniline: un Polymère Conducteur Multifonctionnel





## Chapitre II

# La Polyaniline: un Polymère Conducteur Multifonctionnel

Dans ce chapitre:

- 1- Introduction
- 2- Bref historique sur la découverte des polymères conducteurs
- 3- Concept de dopage des polymères conducteurs
- 4- Polyaniline
  - 4.1- Pourquoi la polyaniline ?
  - 4.2- Structure moléculaire et dopage protonique
  - 4.3- Mécanisme de conduction
- 5- Morphologie de la polyaniline
  - 5.1- Polymérisation par « hard template »
  - 5.2- Polymérisation par « soft template »
  - 5.3- Polymérisation par électrodéposition
  - 5.4- Formation des fibres par électrofilage
    - 5.4.1- Principe de l'électrofilage
    - 5.4.2- Fibres de la polyaniline
  - 5.5- Théorie de formation des nanostructures de la polyaniline
- 6- Aiguilles et « échinides » de la polyaniline
  - 6.1- Polymérisation d'oxydation chimique
  - 6.2- Formation des nanostructures 1-D
    - 6.2.1- Propriétés morphologiques des nanostructures
    - 6.2.2- Propriétés optiques des nanostructures
    - 6.2.3- Conductivité électrique
  - 6.3- Synthèse des aiguilles de la polyaniline
    - 6.3.1- Fabrication des aiguilles submicroniques et leurs propriétés morphologiques et optiques
    - 6.3.2- Mécanisme de formation des aiguilles et « échinides »
- 7- Fibres de la polyaniline
  - 7.1- Préparation de la solution précurseur
  - 7.2- Fibres de PANI-PVA à des diamètres variables
- 8- Conclusion
- 9- Références

## 1- Introduction

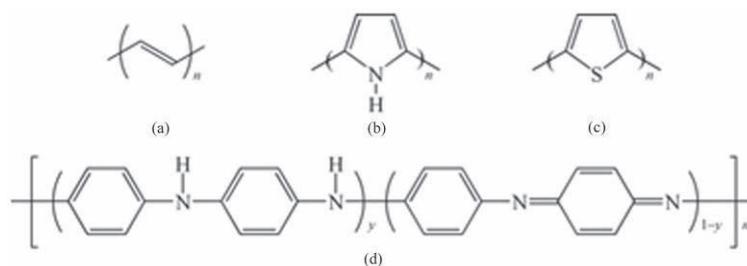
Dès l'invention des composants électroniques, la technologie a changé essentiellement notre vie. Les circuits électroniques nous entourent partout, les ordinateurs, les lecteurs DVD, les téléviseurs, les moyens de transport, etc. Mais le problème majeur c'est que les composants sont basés sur des matériaux chers et rigides. D'où la recherche pour des nouveaux matériaux pouvant être incorporés dans les composants électroniques. Dans les années 60, le premier polymère conducteur, le polyacétylène, a été découvert ouvrant ainsi la porte à une infinité de nouvelles applications considérées avant cette époque comme science-fiction.

Dans ce chapitre un bref historique sur la découverte et le développement des polymères conducteurs est présenté. La polyaniline, un polymère conducteur conjugué- $\pi$ , est le matériau principal à étudier. Une étude bibliographique sur la polyaniline est réalisée concernant le concept de dopage, ses propriétés, ses structures moléculaires, le mécanisme de conduction des porteurs de charges, les différentes morphologies du polymère ainsi que leur méthode de formation. Le mécanisme de formation des nanostructures 1-D et 0-D est aussi présenté. La polymérisation d'oxydation chimique définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) du monomère (aniline dopé avec de l'acide chlorhydrique A-HCl) par un oxydant (persulfate d'ammonium APS) est utilisée dans ce travail. En variant les concentrations de l'A-HCl et de l'APS, des structures 1-D sont obtenues à part les granules de la polyaniline. Lorsque l'oxyde de magnésium est ajouté à la solution d'A-HCl comme germe, des nano-aiguilles avec une structure assimilable à celle des étoiles de mer se forment. Afin d'expliquer la formation de ces nouvelles nanostructures, un modèle est ainsi présenté. Utilisant l'électrofilage, une méthode utilisée globalement pour la formation des fibres, des fibres de la polyaniline sont obtenues. L'effet de la tension appliquée, le débit et la concentration du polymère plastique incorporé pour améliorer la solubilité et la viscosité du polymère conducteur sur les diamètres de fibres est analysé. La polyaniline, ayant différentes morphologie, est étudiée en utilisant plusieurs méthodes de caractérisation comme la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction par rayons-X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse dispersive en énergie, etc. La variation de la conductivité électrique des pastilles de la polyaniline en fonction des quantités du monomère est étudiée par la méthode des quatre-pointes.

## 2- Bref historique sur la découverte des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs, également connu sous le nom « métaux synthétiques », doivent contenir des électrons libres. Ceci est accompagné principalement par une réaction d'oxydoréduction où des électrons peuvent être introduits (réduction) ou extraits (oxydation) des matériaux. Ce processus est aussi dit « dopage ». En 1977, A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa ont découvert accidentellement qu'en dopant le polyacétylène (polymère isolant conjugué) avec l'iode sa conductivité électrique augmente de  $10^8$  fois atteignant une valeur de  $10^3$  S/cm. Ces trois scientifiques ont reçu le prix Nobel 2000 de chimie pour la découverte et le développement de polymères conducteurs [Wan 2008].

D'autres polymères conducteurs ont été découverts comme polypyrrole, polyaniline, polythiophènes, poly(*p*-phénylène), etc (figure 1).



**Figure 1:** Structures moléculaires de plusieurs polymères conducteurs comme le trans-polyacétylène (a), polypyrrole (b), polythiophènes (c) et polyaniline (d).

Au début, l'aniline a été préparée à partir des résidus de goudron de houille de l'industrie du gaz dans la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, et plus tard a joué un rôle fondamental dans le développement de la chimie organique et industrielle. Les applications industrielles étaient limitées à la fabrication de mauvéine, un colorant violet découvert en 1856, et *p*-toluidine, un dérivé de l'aniline utilisé pour préparer des dérivés d'acides carboxyliques. Durant cette époque, les colorants d'aniline ont remplacé les colorants naturels.

Letheby, un médecin intéressé à la toxicité de l'aniline, a observé qu'un précipité bleu-verdâtre se forme à l'anode durant l'électrolyse, qui devient incolore quand il est réduit et retrouve sa couleur bleue quand il est de nouveau oxydé. Fritzsche qui a isolé de son tour l'aniline, a également observé l'apparition d'une couleur bleue lors de l'oxydation de l'aniline en milieu acide. Le nom « aniline », qui a été proposé par Fritzsche, est entré en usage général dans la littérature Anglaise à travers le mot Allemand « Anilin » et de l'Arabe « An-nil » (النيل) pour l'indigo [Inzelt 2008].

Plusieurs chercheurs ont étudié l'oxydation de l'aniline pour comprendre le mécanisme de la réaction, et aussi afin de préparer des colorants utiles pour l'industrie de textile. Il a été reconnu que ce composé peut exister dans au moins quatre états d'oxydations différentes

(famille d'éméraldine), ainsi que celle de la sur-oxydation et l'hydrolyse qui conduisent à la formation de quinone. Il a été aussi découvert la nature auto-catalytique de l'électro-oxydation de l'aniline. En 1962, le mécanisme de l'électro-oxydation de l'aniline en solution aqueuse d'acide sulfurique à une électrode de platine est ré-enquêté d'où il a été proposé le mécanisme radicalaire.

En 1985, MacDiarmid a trouvé que le monomère d'aniline placé dans un milieu acide peut être oxydé chimiquement par le persulfate d'ammonium pour obtenir une poudre verte de PANI avec une conductivité électrique de 3 S/cm. Ce fut le premier échantillon des polymères conducteurs dopés par des protons, qui a été appelé « dopage protonique ».

Après la découverte des polymères conducteurs, une nouvelle ère a commencé.

### 3- Concept de dopage des polymères conducteurs

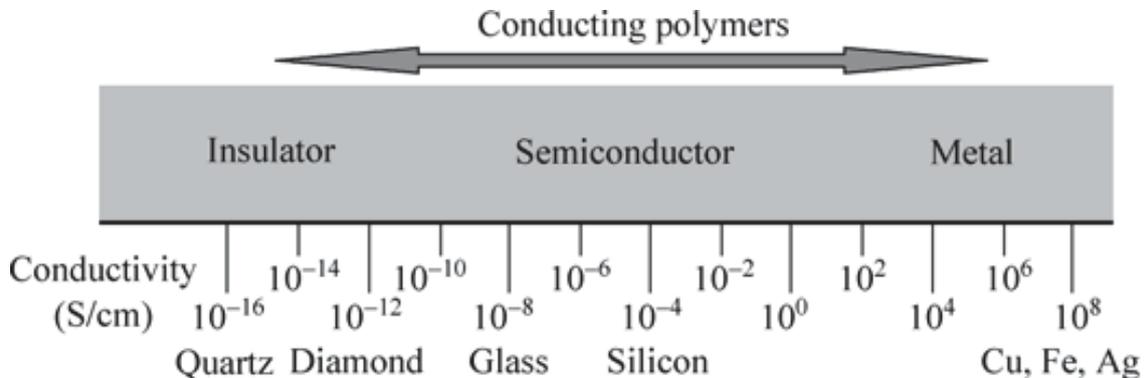
Les polymères conjugués- $\pi$  peuvent varier leurs propriétés électriques et transiter entre isolants et métaux synthétiques par un processus de « dopage ». Toutefois, le « dopage » des polymères conducteurs diffère des semi-conducteurs inorganiques traditionnels. Les points de différences de « dopage » entre les semi-conducteurs inorganiques et les polymères conducteurs sont présentés comme suit [Wan 2008]:

- 1- Le dopage intrinsèque des polymères conducteurs est un processus d'oxydation (dopage de type  $p$ ) ou de réduction (dopage de type  $n$ ), plutôt que le remplacement des atomes dans les semi-conducteurs inorganiques.

Le dopage de type  $p$  (retrait d'électrons de la chaîne polymérique) ou de type  $n$  (addition d'électrons dans la chaîne polymérique) dans des polymères conducteurs peut être acquis et accompagné par l'incorporation des ions, comme les cations (dopage de type  $p$ ) ou anion (dopage de type  $n$ ), dans la chaîne polymérique pour satisfaire la nature électrique. Par suite, les polymères conjugués ne se consistent pas seulement des chaînes conjugués- $\pi$  mais contiennent aussi des ions introduites par le dopage. Les propriétés électriques des polymères conducteurs sont affectées par la structure de la chaîne polymérique et la nature du dopant. Plusieurs méthodes sont utilisées pour doper les polymères conducteurs comme le dopage chimique, électrochimique, photo-dopage (dans les cellules solaires), injection de charges (diodes électroluminescentes).

- 2- Une deuxième différence entre les polymères conducteurs et les semiconducteurs inorganiques est que la conductivité électrique des polymères peut varier entre celle

des métaux, semiconducteurs et isolants. Ceci est possible avec le processus réversible de dopage et dédopage des polymères conducteurs au contraire des semiconducteurs où le dopage est irréversible. Donc en variant le degré de dopage de ces polymères, leur conductivité change suivant la figure 2.



**Figure 2:** Conductivité électrique de certains isolants, semi-conducteurs et métaux par rapport à celle des polymères conducteurs.

- 3- Puisque le degré de dopage dans les polymères conducteurs peut atteindre une valeur de 50%, la densité d'électron est largement supérieure que celle des semiconducteurs connaissant que leur degré de dopage est très faible. Toutefois, la mobilité des porteurs de charge des polymères est inférieure à celle des semiconducteurs à cause des défauts et de leur faible cristallinité.
- 4- Les polymères conducteurs sont composés principalement de C, H, O et N et leur structure peut être modifiée tout en ajoutant des groupes substitués le long des chaînes moléculaires. Ceci entraîne que les polymères conducteurs réservent leur flexibilité et légèreté. Les mélanges entre des polymères plastiques (polyéthylène téréphtalate, alcool polyvinylique...) et des matériaux conducteurs (carbone) présentent aussi ces avantages mais la différence est que leur conductivité augmente rapidement au-dessus d'une valeur critique appelé percolation, leur conductivité atteint une valeur maximale de 0.5 S/cm et est affectée par la taille et la forme des particules conductrices [Alig 2006].

## 4- Polyaniline

### 4.1- Pourquoi la polyaniline ?

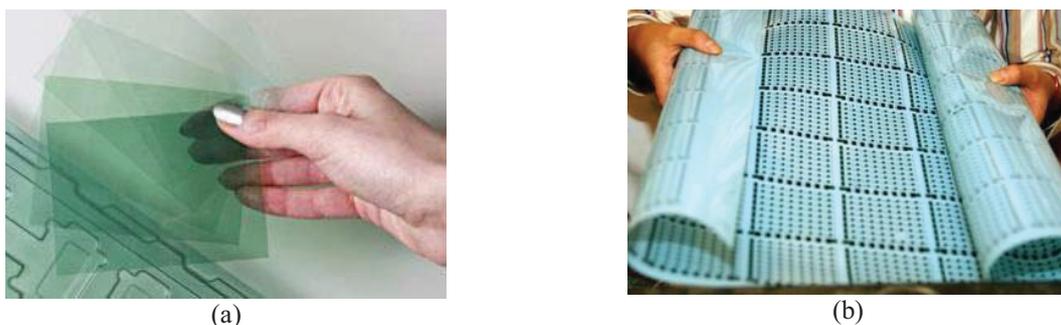
La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal, peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des

porteurs de charge [Roe 1988], ainsi que ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques.

La gamme de la conductivité électrique du PANI varie entre celle des polymères plastiques ou isolants ( $<10^{-9} S/cm$ ) et des métaux ( $>10^{+4} S/cm$ ). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PANI et de la quantité et la nature du dopant.

De plus, la PANI peut être mélangée avec des polymères plastiques en utilisant des méthodes économiques et simples sous forme de solution ou par les techniques de traitement par fusion. On cite quelques polymères plastiques utilisés pour former ces mélanges: poly(éthylène terephthalate) (PET) [Sacak 2007], poly(méthyle methacrylate) (PMMA) [Frayssé 1999], etc. D'autre part, l'aniline peut être polymérisé *in-situ* dans de l'alcool polyvinylique [Sathyanarayana 1998, Falcao 2002] ou dans des oxydes métalliques [Wang 2008].

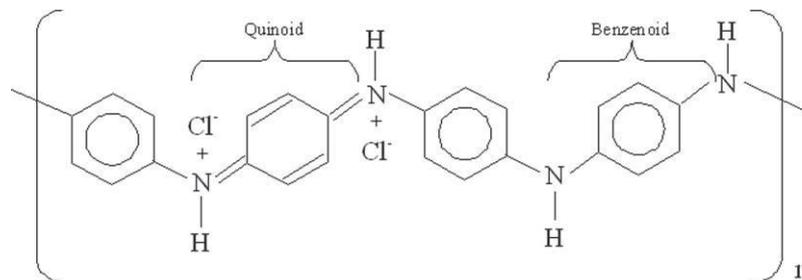
Grâce à ces propriétés, la PANI est utilisée dans de nombreuses applications. Par exemple la PANI peut être utilisée comme une couche protectrice sur un métal contre la corrosion dans des milieux non acide [Mirmohseni 2000]. Une autre application est l'électroactivité des films de la PANI où trois états d'oxydation sont présents et dont la réaction redox est accompagnée par une réaction d'addition ou d'élimination des protons [Diaz 1980]. De plus, en dopant la PANI avec de l'acide dodécyl-benzène-sulfonique, le changement des états d'oxydation de la PANI en résulte la variation de sa mouillabilité. Lorsque la PANI devient réduit, la surface du film devient hydrophile tandis qu'avec l'état oxydé de la PANI, la surface devient hydrophobe [Isaksson 2006]. Le changement réversible des couleurs de la PANI l'en fait un bon candidat pour les applications électrochromiques [Ho 2006]. On note aussi d'autres applications intéressantes de la PANI telles que les électrodes organiques pour les supra-condensateurs [Ryu 2002], capteurs de gaz [Kukla 1996] et de pH [Duan 2000], les cellules solaires hybrides [Chen 2006 (1, 2)], ainsi de suite.



**Figure 3:** En ajustant l'épaisseur de la couche déposée et la concentration de la solution conductrice utilisée (PANI), des couches de revêtement transparentes avec différentes nuances de couleur verdâtre (Panipol, Finlande) (a) et des tapis plastiques souples conducteurs pour les circuits électroniques (Université du Texas) (b).

## 4.2- Structure moléculaire et dopage protonique

La structure moléculaire de la PANI est dominée par son état d'oxydation et de protonation. La forme générale de la molécule de la PANI a été proposée pour la première fois par MacDiarmid. La molécule de la PANI dopée avec l'acide chlorhydrique (HCl) (figure 4) est formée de trois anneaux de benzène et d'un anneau quinoïde.

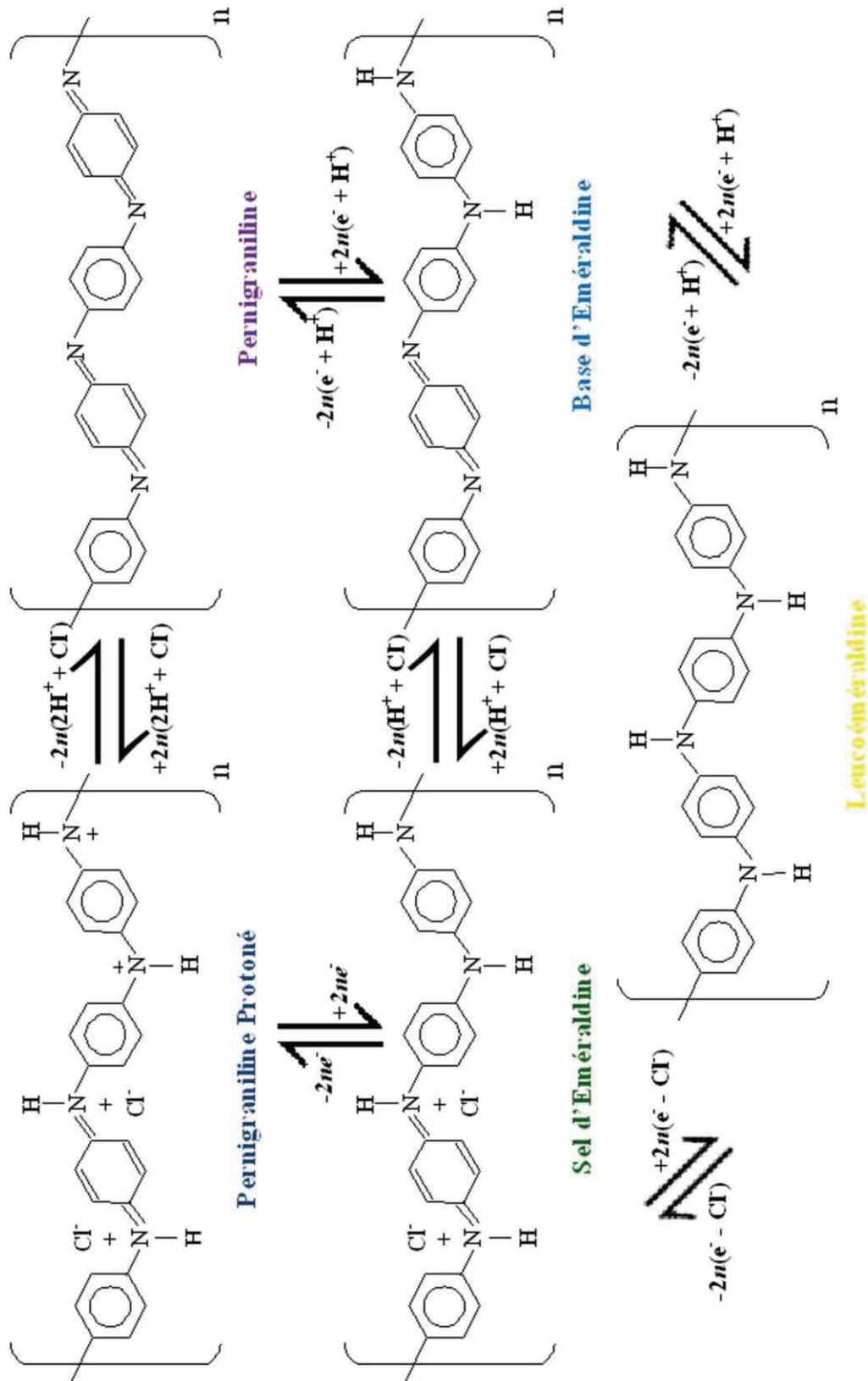


**Figure 4:** Structure moléculaire du sel d'émeraldine de la PANI dopée HCl.

Lorsque la PANI subit une réaction d'oxydoréduction, elle change son état redox et donc ses propriétés électriques. Ce changement est suivi par la variation réversible de la couleur de la PANI [MacDiarmid 2001]. D'où la PANI est considérée comme un matériau polychromique. Le sel d'émeraldine de la PANI est le matériau conducteur verdâtre (figure 4). Les états d'oxydation de la PANI varient entre l'état complètement réduit, la leucoéméraldine, caractérisé par sa couleur jaune pâle et sa faible conductivité électrique, l'état mi-oxydé, la base d'emeraldine bleue et l'état complètement oxydé connu sous le nom pernigraniline et caractérisé par sa couleur violette foncée ou noire et son isolation électrique. Il existe aussi les états intermédiaires où les états d'oxydation de la PANI peuvent subir le dédopage ou la déprotonation et perdre par suite leurs propriétés électriques. Les différents états d'oxydation de PANI sont montrés sur la figure 5.

Le dopage protonique de la PANI signifie que la base d'émeraldine de la PANI est dopée avec un acide protonique, par exemple 1 M HCl, afin de produire une forme dopée de la base d'émeraldine (sel d'émeraldine) (figure 5) avec une haute conductivité électrique (atteignant 300 S/cm avec un dopage secondaire). Le dopage protonique n'implique pas un changement du nombre d'électrons associés au squelette du polymère au cours du dopage. Ceci diffère du dopage redox où il implique l'addition partielle (réduction) ou le retrait (oxydation) des électrons du polymère. En principe, le groupe imine (groupe fonctionnel contenant une liaison covalente double C=N) sur la chaîne polymérique de la PANI peut être protoné complètement ou partiellement pour obtenir les sels d'émeraldine. Il a été proposé que le dopage protonique n'ait lieu que sur le segment imine de la base d'émeraldine pour former un bipolaron. Cependant la formation des bipolarons était en contradiction avec les calculs théoriques qui

excluent la présence d'un réseau de bipolaron sur la chaîne polymérique du sel d'émeraude. Epstein [Epstein 1987] a suggéré que les bipolarons, dues à leur instabilité, peuvent être converti en protons (avec spin).



**Figure 5:** Les différents états d'oxydation de la PANI subits par les réactions redox ou par la déprotonation du sel d'émeraude de la PANI.

En utilisant la spectroscopie UV-visible *in-situ*, le mécanisme de dopage protonique de la PANI a été proposé basant sur les résultats obtenus. Par suite il a été conclu que la protonation consiste d'une réaction chimique rapide entre un proton ( $H^+$  provenant d'un acide protonique) et l'azote sur l'imine d'une part et d'autre part d'un processus de diffusion lente des ions provenant de l'acide vers les chaînes polymériques. A partir des différentes méthodes de spectroscopie comme l'UV-visible et l'infrarouge, la forme dopée de la PANI diffère des autres états d'oxydation par des pics et des bandes caractéristiques de la protonation. Similaire à d'autres polymères conducteurs, le sel d'émeraaldine de la PANI peut être converti en base d'émeraaldine en le dédopant à l'aide d'une solution basique (hydroxyde de sodium, ammonium, etc.) et redopé pour retourner à son état initial d'où le processus réversible de protonation et déprotonation. Les procédures de ré-dopage et dédopage de la PANI sont accompagnées par la migration des ions dans ou hors le polymère conducteur.

Différents dopants protoniques ont été utilisés afin d'améliorer les propriétés électriques, optiques et la stabilité thermique de la PANI. Les acides sulfoniques améliorent l'adsorption de l'eau par la PANI en résultant la réduction des interactions électrostatiques et donc la délocalisation des charges ce qui augmente la conductivité électrique [Ayad 2008]. L'électroactivité et la conductivité électrique de la PANI dopée avec de l'acide sulfurique ( $< 1$  M) sont stables jusqu'à des températures atteignant  $150^\circ C$ . Cependant avec des concentrations supérieures à 1 M, le dédopage partielle du sel d'émeraaldine aura lieu. La conductivité de la PANI est aussi améliorée avec un traitement dans l'acide sulfurique pour une durée de cinq jours [Rao 2000]. Un film de la PANI réticulé et dopé avec de l'acide diamine-benzène-sulfonique peut servir avec un électrolyte comme un dispositif électrochromique [Yang 2009]. Le dopage de la PANI avec de l'iode améliore la conductivité électrique à cause des ions d'iodure prédominants dans le polymère [Bowmaker 2008]. Wallace *et al* ont remarqué que l'incorporation des pigments, comme le carbolan bleu, empêche la coagulation de la PANI, facilite et réduit le temps de la réaction de polymérisation et améliore les propriétés optiques du polymère [Wallace 2007].

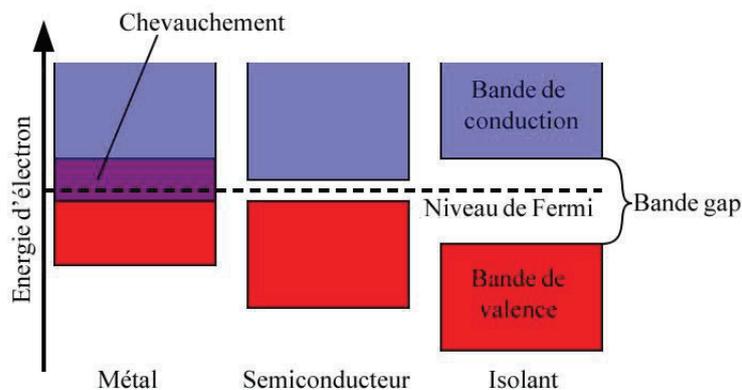
D'autres types de dopage existent comme le dopage de type *p* par le transfert de charge avec un agent oxydant et le dopage de type *n* avec un agent réducteur. Ce dernier entraîne une PANI instable dont sa conductivité s'abaisse dramatiquement dans l'air. En plus, la PANI peut être dopée par un dopage photo-induit. Dans cette méthode, des dopants de photo-acides qui peuvent libérer des protons sous excitation lumineuse, sont nécessaires. PANI dopée par des photo-acides est soluble et thermodynamiquement stable dans les solvants comme le tétrahydrofurane, peuvent former des matrices de polymères conducteurs pour l'imagerie

photographique de type négatif ou comme matériau d'impression ou pour de nouvelles applications dans les dispositifs microélectroniques.

#### 4.3- Mécanisme de conduction

La conductivité électrique des matériaux, mesurée à l'aide d'une quatre-pointes, dépend normalement de deux paramètres: la densité  $n$  et la mobilité  $\mu$  des porteurs de charges,  $\sigma = ne\mu$  (1)

Il existe des différences entre la conductivité dans les polymères conducteurs et les semiconducteurs inorganiques. Comme une première différence, le dopage dans les semiconducteurs est faible mais les porteurs de charges présentent une haute mobilité en raison du degré élevé de cristallinité et pureté dans ces matériaux. Tandis que dans les polymères conducteurs, et malgré le grand nombre de porteurs de charges, la mobilité est faible à cause de la nature amorphe des polymères et à cause des défauts présents tout au long des chaînes moléculaires. Les porteurs de charges dans les semiconducteurs sont différents de ceux des polymères. Dans les semiconducteurs, les électrons (type  $n$ ) et les trous (type  $p$ ) forment les porteurs de charges. Le transport de charge dépend donc de la largeur de l'énergie gap, définie par la différence entre l'énergie de valence  $E_v$  et l'énergie de conduction  $E_c$  (figure 6).

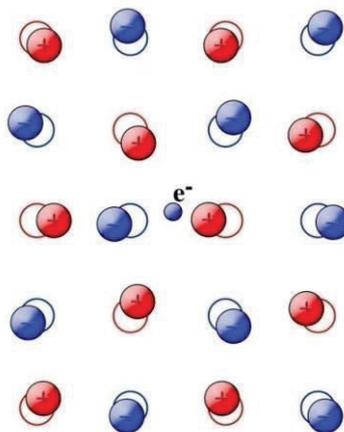


**Figure 6:** La structure des bandes d'énergies des métaux, semiconducteurs inorganiques et isolants.

Dans les polymères conducteurs conjugués- $\pi$  et moyennant le dopage protonique, une transition de l'état d'isolation électrique au régime métallique se produit grâce au polarons et bipolarons. Un polaron est une quasi-particule formée d'une charge couplée avec un champ de polarisation. Donc un polaron est formé quand une charge dans une chaîne moléculaire influence sa géométrie nucléaire provoquant une atténuation ou un renversement des amplitudes d'alternance des liaisons voisines. Les polarons ont un spin, cependant deux

polarons proches l'un de l'autre sont sans spin et forment alors un bipolaron. Polarons et bipolarons sont rencontrés dans les polymères conducteurs dopés où le degré d'oxydation en résulte la formation des polarons si elle est petite et bipolarons si elle est élevée. Polarons et bipolarons sont mobiles et peuvent se déplacer le long de la chaîne polymérique par le réarrangement des liaisons doubles et simples dans le système conjugué. Le mécanisme de transport des charges dans les polymères conducteurs conjugués- $\pi$  est la conduction par polarons et bipolarons. La figure 7 illustre le mouvement d'un électron dans un semiconducteur et son effet sur les ions.

Un polaron est thermodynamiquement plus stable que deux polarons due à la répulsion électronique présentée par deux charges confinées dans le même site et provoquant des distorsions du réseau solide [Wan 2008].

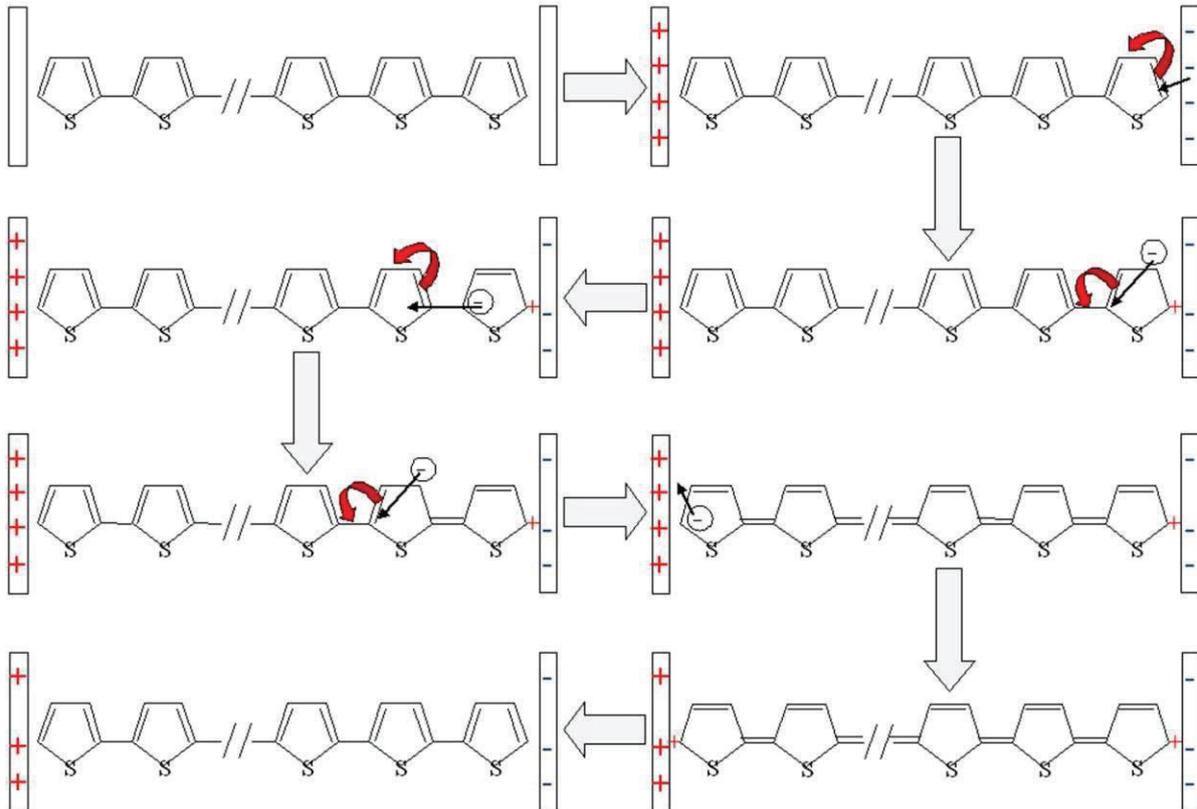


**Figure 7:** Un électron de conduction dans une maille d'un semiconducteur attire les cations et repousse les anions créant un potentiel auto-induit. Ce potentiel modifie les propriétés physiques de cet électron.

Selon le dopage du polymère conducteur, un polaron négatif (dopage de type  $n$ ) ou positif (dopage de type  $p$ ) est créé. La figure 8 présente la formation et la conduction d'un polaron négatif à travers les chaînes du polythiophène. Au début et en absence d'une différence de potentiel, pas de conduction de charges dans le polymère. Au fur et à mesure qu'une tension est appliquée aux bornes du polymère, et grâce au dopage  $n$ , un électron est injecté de l'électrode négative vers le polythiophène. Par suite un radical anionique ou un polaron négatif se forme. Ce polaron commence à se déplacer le long de la chaîne en profitant des liaisons conjuguées- $\pi$ . Le polaron continue son déplacement jusqu'à arriver à l'électrode positive. Finalement les charges se neutralisent, un bi-radical se forme (les deux charges positives aux extrémités du polymère) et se recombine pour donner l'état initial de la molécule. Pour un dopage de type  $p$  comme dans la PANI et quand un électron est retiré de la bande de valence par oxydation, un trou est créé mais il n'est pas délocalisé complètement. La délocalisation partielle se produit sur plusieurs unités monomériques et ces derniers sont alors

structurellement déformés. Le niveau d'énergie du trou ainsi créé représente une liaison orbitale déstabilisée ayant une énergie plus élevée que celle de la bande de valence. Ce trou (connu aussi comme un radical cationique) est partiellement délocalisé sur certains segments de polymères et est appelé polaron positif.

La mobilité des polarons négatifs dans les semiconducteurs organiques est généralement très inférieure à celle des trous ou polarons positifs, apparemment due à une haute énergie nécessaire pour la formation des polarons négatifs.



**Figure 8:** Mécanisme de la transformation d'un électron en radical anionique suivi de son transport le long de la chaîne de polythiophène. Les flèches épaisses indiquent la séquence du transport d'un polaron négatif.

La chaîne moléculaire des polymères conducteurs dopés se compose des liaisons  $\pi$  et des ions, selon le mode du dopage. En plus de la conduction des polarons et bipolarons dans les polymères conducteurs, la conductivité électrique est affectée par d'autres paramètres. Premièrement, et concernant la longueur des chaînes conjugués- $\pi$ , il est constaté que le nombre élevé de ces chaînes pour un polymère conducteur est inutile, car la conductivité des oligomères est comparable à celle des polymères ayant des longues chaînes conjuguées. La conductivité électrique à température ambiante est proportionnelle au degré de cristallinité en raison de la proche distance intermoléculaire en phase cristalline ce qui signifie que les polymères avec des chaînes ramifiées présente une faible conductivité due à la faible

crystallinité. Un deuxième paramètre affectant la conductivité des polymères conducteurs généralement et la PANI en particulier est la structure du dopant et le degré du dopage. Finalement les conditions de la réaction de polymérisation comme les concentrations du monomère, dopant et oxydant, le rapport molaire entre ces trois ingrédients, la température et le temps mis pour compléter la réaction jouent un rôle dans l'amélioration de la conductivité. La conformation des chaînes, morphologie et cristallinité sont reliées directement à ces conditions [Wan 2008].

La conductivité dépendante de la température est utilisée pour déterminer la nature du matériau et le mécanisme du transport de charge. Le coefficient thermique qui représente la dérivée logarithmique de la conductivité par rapport à la température est positif pour les métaux et négatifs pour les semiconducteurs et les isolants. Cela peut être expliqué comme suit: dans les métaux, la conductivité est déterminée par la mobilité des électrons libres. Avec l'augmentation de la température, l'énergie thermique cause la vibration des atomes et donc la diffusion des électrons libres. Par suite le libre parcours moyen et la mobilité des électrons s'abaissent ainsi que la conductivité. Tandis que dans les semiconducteurs, la concentration des porteurs de charge augmente avec la température étant plus dépendante de cette dernière que leur mobilité ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité [Sze 1981].

Le comportement métallique des polymères conducteurs n'est pas vraiment métallique. Au début il a été suggéré que l'interaction entre les polarons conduit à la formation d'une bande semi-remplie responsable de ce comportement car les fonctions d'états électroniques se chevauchent pour délocaliser les polarons. Cependant en analysant la dépendance de la conductivité de la température, et avec un coefficient négatif, le comportement est assimilable à celui d'un semiconducteur dû à la résistance du contact interne entre les structures morphologiques des polymères conducteurs. Alors en court-circuitant ces résistances par une couche de pâte d'argent par exemple [Coleman 1978], le comportement métallique du polymère réapparaît pour expliquer le transport de charge.

Un modèle a été proposé par Mott et Davis [Mott 1979] afin d'expliquer le transport de charge à travers les chaînes polymériques. Ce modèle est nommé « saut à portée variable » (en anglais VRH, *Variable Range Hopping*). Comme son nom l'indique, le transport de charge est réalisé par leur saut sur les chaînes. La conduction des porteurs de charge est réalisée par un transport intramoléculaire (à travers une chaîne polymérique), ensuite par le transport sur inter-chaînes (entre les chaînes polymériques) et finalement à travers les contacts entre les particules. Le modèle VRH indique que la conductivité des polymères conducteurs est dominée par les niveaux microscopique et macroscopique. Ce modèle est aussi utilisé pour

analyser la dépendance de la conductivité de la température des polymères. En fonction de la dimension du VRH, la loi de Mott est exprimée par:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/(1+d)} \right] \quad (2)$$

et

$$T_0 = \frac{18.1}{kN(E_F)L^3} \quad (3)$$

Où  $\sigma_0$  est la constante de proportionnalité,  $T_0$  la température de Mott,  $T$  la température de l'échantillon en Kelvin (K),  $d$  la dimensionnalité du système égale à 1, 2 et 3 pour un réseau à 1-D, 2-D ou 3-D respectivement,  $N(E_F)$  la densité d'état au niveau de Fermi et  $L$  le rayon de localisation de la fonction d'onde (représente la longueur d'une unité du monomère d'aniline approximativement égale à 3 Å [Saravanan 2006]). La distance moyenne de saut entre deux sites conducteurs dans le polymère  $R_{hop}$  et la hauteur de la barrière d'énergie  $W_{hop}$  sont données par les équations suivantes:

$$R_{hop} = \frac{3}{8} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/1+d} \quad (4)$$

et

$$W_{hop} = \frac{1}{1+d} kT \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/1+d} \quad (5)$$

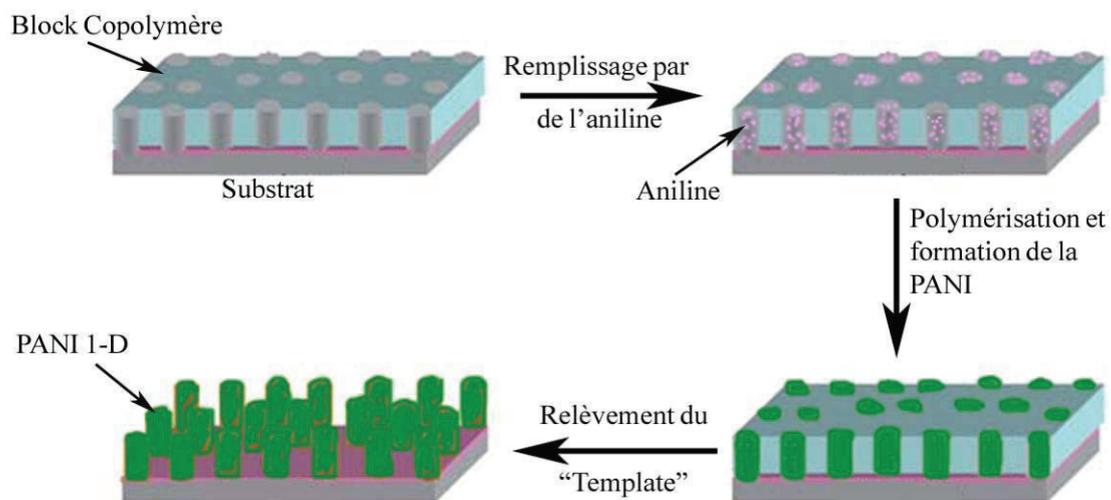
On a mentionné avant dans ce paragraphe que la conductivité de la PANI dépend du niveau de dopage, conditions de polymérisation, temps de séchage de la poudre, etc. Un excès de dopage conduit à un chevauchement des distorsions géométriques tout au long des chaînes polymériques par suite réduisant et éliminant le gap entre le HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et le LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Pour des températures entre 10 et 260 K, le VRH tridimensionnel s'adapte le plus avec les résultats expérimentaux pour la PANI dopée HCl. Pour des températures plus basses encore, l'interaction Coulombienne entre les électrons et les trous lorsqu'il y a un gap de Coulomb dans les densités d'états proches de niveau de Fermi est dominante [Meikap 1999]. Kahol *et al* [Kahol 2003] ont mesuré la conductivité de la PANI dopée avec sept différents acides sulfoniques aromatiques en fonction de la température et ont trouvé que la conductivité traduit le VRH unidimensionnel.

## 5- Morphologie de la polyaniline

Le contrôle de la morphologie de la PANI entraîne le changement de ces propriétés physiques et chimiques. Les propriétés des nanostructures d'un matériau diffèrent des

propriétés présentées par le même matériau dans son état « bulk ». Les propriétés physiques et chimiques des polymères conducteurs dépendent de la taille et de la morphologie de leurs nano-éléments et varient en accord. En plus les nanostructures unidimensionnelles de la PANI, synthétisées facilement par voie chimique ou autre, produit un chemin conducteur tout en utilisant une faible quantité de ces structures comparé à d'autres morphologies granulaires. Principalement deux types de morphologie de la PANI sont connus: le « bulk » et les nanostructures. Pour le premier type, des granules de la PANI peuvent être obtenus simplement en mélangeant le monomère avec un oxydant en présence d'un acide fort pour l'obtention de la forme conductrice de la PANI. Pour la synthèse des nanostructures unidimensionnelles (1-D) de la PANI, plusieurs méthodes sont utilisées:

- 1- La synthèse « hard template » où des structures contenant des chaînes tubulaires sont remplies par les monomères puis polymérisés ce qui conduit au remplissage de ces chaînes par de la PANI 1-D de la même taille de ces chaînes (figure 9). Cependant cette méthode présente deux difficultés, la formation des chaînes 1-D et enlever le « template » sans déformer les nanostructures polymériques ce qui conduit à la diminution de la conductivité électrique.



**Figure 9:** Représentation schématique de la fabrication des nanostructures de la PANI utilisant la méthode du « template ».

- 2- L'addition des faibles quantités (< 1%) des nanofibres biologiques, inorganiques ou organiques dans la solution monomérique conduit à la formation des structures 1-D. Cette méthode est connue sous le nom de « seeding ».
- 3- En utilisant certains types de dopants acides, des structures « soft template » se forment aidant la formation des nanostructures 1-D de la PANI. Dans ce cas les acides jouent un double rôle, aider la formation des structures 1-D et doper la PANI donc pas besoin d'enlever le « template ».

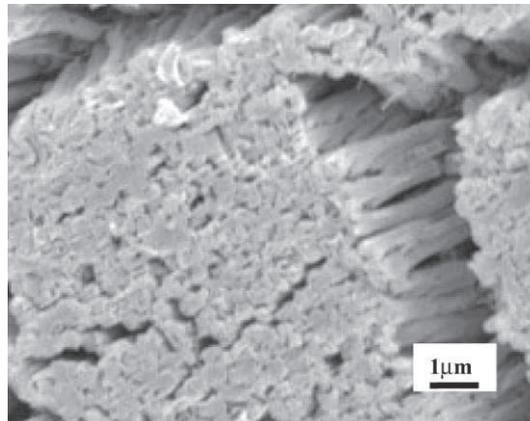
- 4- La formation des fibres en utilisant la méthode de filage par voie électrostatique. Afin de surmonter la faible solubilité et viscosité des polymères conducteurs et surtout la PANI, des mélanges formés de la PANI dans des matrices des polymères isolants sont utilisés et par suite des fibres sont formées. L'utilisation des polymères plastiques isolants entraîne la diminution de la conductivité électrique.
- 5- La méthode la plus facile et résultant la formation de grandes quantités de la PANI 1-D est l'auto-assemblage. En variant les paramètres de la réaction de polymérisation comme la température, les concentrations des monomère et oxydant, le type d'acide, l'agitation mécanique ou ultrasonores, jouent un rôle majeur dans la formation des nanostructures 1-D de la PANI.

Plusieurs publications étudient la formation des nanostructures 1-D de la PANI suivant les méthodes de formation discutées ci-dessus. Des nanofibres de la PANI de longueurs quelques microns et de diamètre variant entre 25 et 120 nm sont obtenues par l'introduction d'un initiateur dans la solution de polymérisation, le *p*-phénylènediamine. En l'absence de cet initiateur, des agglomérations des sphères micrométriques se forment. Dans ce cas l'initiateur joue un double rôle, accélérer la réaction de polymérisation et formation d'une nucléation homogène conduisant à la synthèse des nanofibres de la PANI [Kaner 2006].

### 5.1- Polymérisation par « hard template »

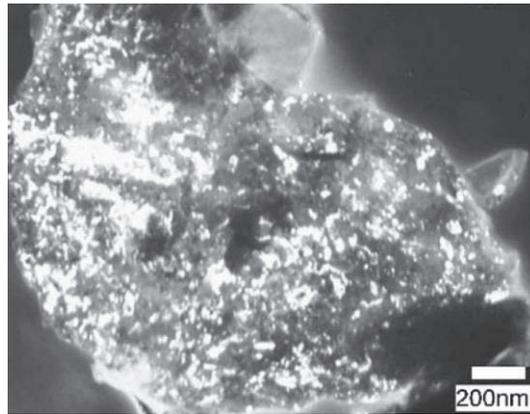
Des microsphères d'hydroxyde de fer (FeOH) comme « template » avec de l'acide  $\beta$ -naphtalène sulfonique comme dopant sont utilisées pour la formation d'une structure « core/shell » entre le fer et les nanofibres de la PANI. Ces nanostructures présentent des propriétés électromagnétiques différentes tout en simplement variant le rapport entre le FeOH et l'aniline [Wan 2007]. L'électrodéposition de la PANI sur une électrode d'oxyde d'étain dopée indium avec un « template » de block copolymère en résulte la formation des nanostructures de la PANI uniformes, ordonnées et homogènes. En augmentant le temps de dépôt conduit à la formation des nano-bâtonnets, des nanostructures « pin-shape » et des nanofibres interconnectés [Kuila 2010]. Kim *et al* ont fabriqué des films de nanofibres de la PANI par la déposition électrochimique sur un substrat d'or modifié par un film d'un block copolymère poreux. Ils ont conclu qu'après la formation des noyaux de la PANI, le polymère continue sa croissance à partir de ces sites de nucléations pour former les fibres [Kim 2005]. Une autre méthode utilisée pour la synthèse des structures 1-D de la PANI consiste à immerger un substrat hydrophile d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des pores de diamètre environ 200 nm dans

une solution d'aniline dopé et d'ajouter l'oxydant. Des nanofils de diamètre entre 110 et 190 nm se forment perpendiculairement au substrat avec des longueurs contrôlables selon le temps de la réaction. Ces nanofils s'agrègent pour former des grappes (figure 10) [Wan 2003]. Des fibres dopées par l'acide poly(*L*-lactide) fabriquées par voie électrostatique sont incorporées pour la fabrication des fibres de la PANI. Pour cela les fibres de poly(*L*-lactide) sont suspendues dans une solution contenant de l'aniline dopé avec de l'HCl et la polymérisation est complète avec l'addition de l'oxydant. La couche de la PANI formée entoure la surface des fibres de poly(*L*-lactide) [Jones 2004]. La même procédure a été suivie par Feng *et al* mais en utilisant des nanotubes de carbone comme « template » où la polymérisation de l'aniline conduit à la formation des nanotubes de la PANI entourant celles du carbone [Feng 2003].



**Figure 10:** Imagerie par MEB des nanofils de la PANI en combinant la méthode de «template » et l'auto-assemblage. Ces nanofils s'agrègent pour former des structures plus grandes [Wan 2003].

Suivant la technique de l'électrofilage, PANI avec des nanotubes de carbone de diamètre de 330 nm sont formés. Suite à l'introduction du carbone dans le composite, la conductivité électrique des fibres est améliorée facilitant le « hopping » des porteurs de charge entre les chaînes polymériques de la PANI [Park 2010]. L'oxydation chimique de l'aniline sur des monocouches d' amino-silane assemblées sur un substrat de silicium entraîne la formation des cristaux pyramidaux et des nano-cristaux avec une distribution de taille entre 10 et 60 nm (figure 11) [Sutar 2009]. Des nanofibres (diamètre entre 20 et 150 nm) de la PANI dopée avec l'acide camphore-sulfonique fabriquées par voie électrostatique sont utilisées comme des capteurs de vapeurs d'alcools. Grâce au rapport élevé entre la surface et le volume de ces structures 1-D, les fibres présentent une sensibilité supérieure à celle des films préparés par la même procédure [Pinto 2008].

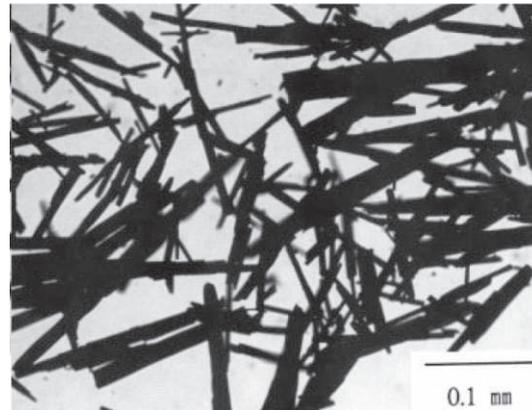


**Figure 11:** Micrographe du champ-sombre d'électron des nano-cristaux de la PANI représenté par la diffraction sur les zones claires [Sutar 2009].

## 5.2- Polymérisation par « soft template »

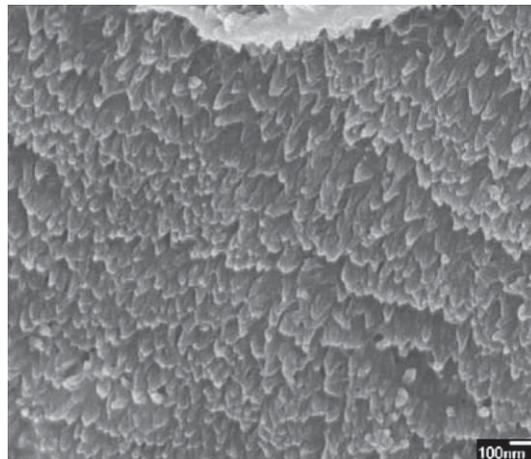
La polymérisation par émulsion de l'aniline constitue un chemin pour la formation *in-situ* et directe des aiguilles de la PANI dopée avec l'acide *p*-toluène sulfonique. La variation de la concentration du monomère ainsi que le temps d'addition de l'oxydant affecte la formation de ces structures. L'addition lente du persulfate d'ammonium augmente le degré de polymérisation et la cristallinité du matériau changeant par suite sa morphologie (figure 12). Les complexes d'anilinium forment des micelles avec le dopant où ce dernier est à l'intérieur de la micelle et l'aniline est placé à l'interface de la solution aqueuse en dehors des micelles. Ces micelles favorisent la croissance unidirectionnelle des molécules de la PANI [Jung 2007]. Utilisant des monomères d'aniline dopés avec les acides (*S*)-(-)-2-pyrrolidone-5-carboxylique et (*R*)-(+)-2-pyrrolidone-5-carboxylique, des tubes de diamètre externe entre 80 et 220 nm et de diamètre interne entre 50 et 130 nm sont obtenus. De plus des concentrations fortes et faibles de l'aniline affectent la morphologie de la PANI où des granules sont alors formés [Wan 2002]. Des micro et nanotubes vides de la PANI sont synthétisés avec l'acide 2-naphtalène sulfonique comme dopant. Comme première explication de la formation des tubes, une combinaison entre la nature hydrophobe de l'aniline et hydrophile du dopant entraînent la formation des micelles, qui de leur tour forment un « soft template » facilitant la synthèse de ces tubes. Cependant sachant que le moment dipolaire de l'aniline est similaire à celui de l'eau, par suite il n'est pas considéré comme hydrophobe. Le dopant aromatique joue le rôle d'un surfactant qui, combiné avec l'aniline à polymériser, forment le squelette des tubes de la PANI. Ces tubes sont mélangés avec du polyuréthane afin d'améliorer leur propriétés électriques et optiques [Hopkins 2004]. L'acide  $\beta$ -naphtalène sulfonique est utilisé comme un matériau de « soft template » et comme un dopant, par suite la structure du polymère ainsi

formé reste intacte au contraire avec la méthode de « hard template » où l'enlèvement du « template » détruit les nanostructures 1-D ou provoque leur agrégation [Wan 2002 (2)].



**Figure 12:** Les aiguilles de la PANI obtenues avec un rapport de 0,4 entre l'APS et l'aniline pour une concentration d'aniline de 0,4 M. Le temps de l'addition de l'APS est de 3,6 heures [Jung 2007].

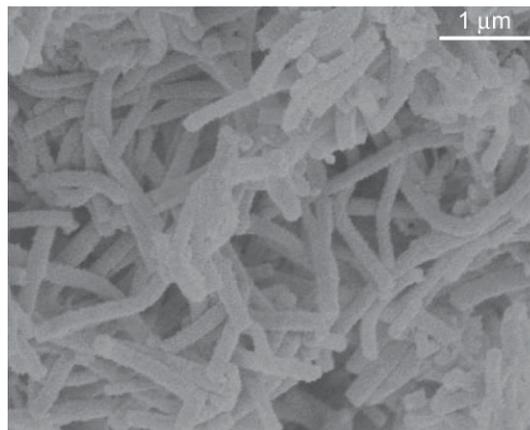
La PANI synthétisée avec du cetyltriméthylammonium bromide (CTAB) présente des microstructures avec des nano-bâtonnets orientés de diamètre moyenne de 25 nm et de longueur supérieure à 100 nm (figure 13). La diminution de la concentration du dopant ( $\text{HNO}_3$ ) conduit à la formation des nanofils avec une surface rugueuse. Le CTAB, un surfactant cationique, fonctionne comme un agent dirigeant la formation de la structure 1-D. Une faible quantité de CTAB est suffisante pour assister l'aniline à former des micelles fibreuses et donc diriger la synthèse des nanostructures 1-D de la PANI [Zhong 2009].



**Figure 13:** Des nano-bâtonnets orientés de la PANI synthétisés dans des solutions contenant du CTAB comme surfactant. Ces bâtonnets sont formés sur des flacons microstructuraux [Zhong 2009].

Afin de déposer des films de la polyaniline, la base d'émeraude dopée avec de l'acide camphore-sulfonique est mélangée avec un polymère plastique. Sachant que la couche déposée est sensible à l'humidité, par suite il est essentiel de contrôler ce dernier afin de contrôler la morphologie de la PANI. Des structures de dendrites sont obtenues à cause de la cristallisation des oligomères [Haberko 2010]. Les acides dicarboxyliques avec des groupes

alkyles différents sont utilisés comme dopant pour la PANI. La longueur de la chaîne d'alkyle contrôle la taille du dopant. Lorsque le rapport entre le dopant et l'aniline augmente, le diamètre moyen des fibres augmente lui-même de 100 à 170 nm (figure 14). Pareilles, le diamètre de ces nanostructures augmente avec l'augmentation du nombre du groupe  $-CH_2-$ . La conductivité électrique augmente de même avec le nombre du groupe alkyle à cause de la diminution de la distance inter-chaînes [Wan 2006]. Sodium dodécyle benzène sulfonate et l'aniline dopé avec de l'HCl polymérisé à 0°C contribue à la formation des structures assimilables à des ceintures flexibles [Li 2006]. Le dopage de l'aniline avec l'acide dodécyle benzène sulfonique (DBSA), un acide protonique jouant le rôle d'un surfactant et d'un dopant, forme une dispersion fine des aiguilles du complexe anilinium-DBSA. Des structures micellaires se forment où les queues hydrophobes sont dirigés l'un vers l'autre et le groupes hydrophiles du DBSA sont du côté de la phase aqueuse. Cette structure conduit à la formation des particules de 18,7 nm de diamètre qui s'agrègent en des structures de taille environ 50  $\mu\text{m}$  [Titelman 2000].



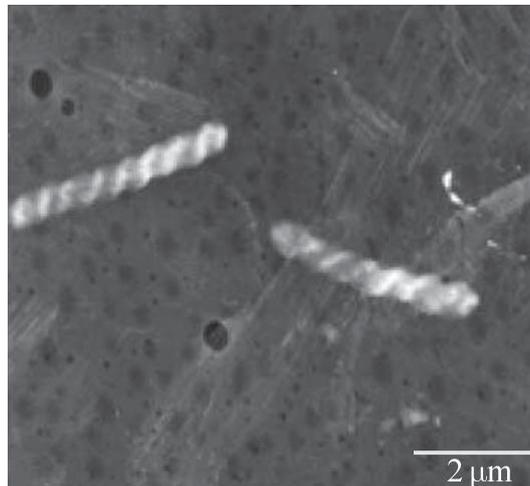
**Figure 14:** Des nanostructures 1-D de la PANI dopée avec l'acide adipique (nombre de groupes d'alkyle = 4) [Wan 2006].

La PANI dopée avec l'acide D-camphore-10-sulfonique ont une structure tubulaires où deux tubes submicroniques sont liés ensemble et forment des branches assimilables aux vaisseaux chez les animaux (figure 15). Dans ce cas, les micelles formées par l'aniline et le dopant ont une tendance à fusionner le long de la direction de la chaîne moléculaire durant la réaction de polymérisation [Wan 2003 (2)]. De même utilisant un autre type de l'acide camphore sulfonique, des nanofibres de la PANI de diamètre entre 30 et 50 nm se forment et se précipitent à cause du surfactant incorporé dans la solution, le Triton-X 100. L'addition de ce surfactant rend la solution assimilable à la polymérisation interfaciale [Manohar 2004].



**Figure 15:** Des jonctions des tubes submicroniques de la PANI formés la méthode de l'auto-assemblage [Wan 2003 (2)].

Les complexes entre l'acide polyacrylique et la PANI forment des brins hélicoïdaux de diamètre 500 nm et d'une (figure 16) où l'acide est utilisé comme « template » [Wei 2005].



**Figure 16:** La PANI dopée avec de l'acide polyacrylique forment des structures assimilables à des ressorts. les conditions de la réaction: aniline=0,1 mol/l, aniline/APS=1, température=0°C, temps=14 h.

Mesurant la conductivité électrique d'un seul tube de la PANI, synthétisée utilisant l'acide camphore sulfonique, suivant la méthode des quatre-pointes montre le mécanisme de conduction suivant le modèle VRH à travers les chaînes moléculaires. L'interaction électron-électron dans la structure tubulaire est forte à des faibles températures (moins que 50 K) ce qui entraîne le changement des caractéristiques courant-tension d'un comportement ohmique à celui d'un redresseur [Long 2005].

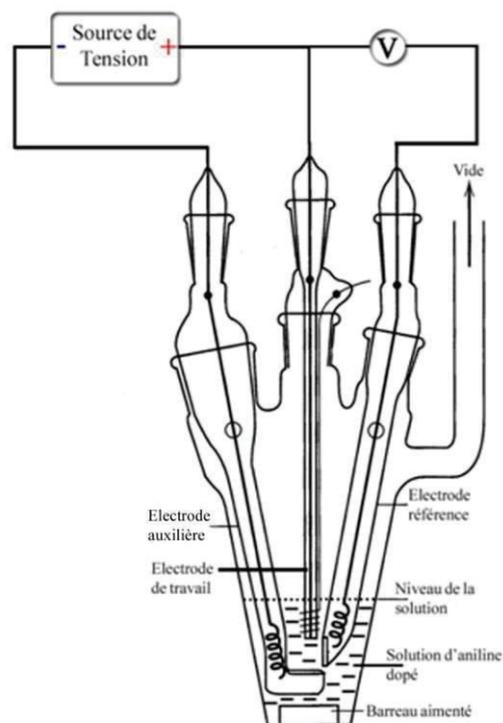
### 5.3- Polymérisation par électrodéposition

Cette méthode est généralement utilisée pour former des films des polymères conducteurs insolubles dans des solvants conventionnels. Le polymère est déposé sur la surface d'une électrode à partir des solutions acides contenant le monomère ou le polymère.

L'électrode où le film doit se former est placée sur celle du travail (figure 17). Utilisant la technique du potentiel cyclique et afin d'obtenir une bonne polymérisation, le potentiel utilisé doit être inférieure à 1 V, représentant le potentiel d'oxydation de la polyaniline. On cite quelques avantages de cette méthode:

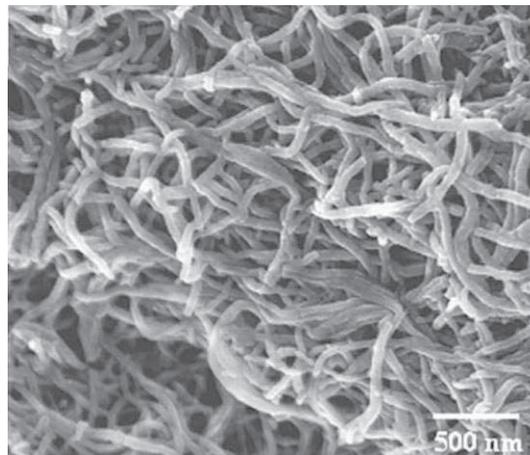
- 1- Il est facile de contrôler la méthode électrochimique, au contraire de la méthode d'oxydation chimique, en changeant le courant passant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la tension appliquée et le temps de polymérisation. En changeant le potentiel appliqué à des tensions négatives, le sel d'éméraldine se réduit et devient isolant.
- 2- Une faible quantité du monomère est nécessaire pour la déposition d'une couche sur l'électrode. Au contraire, avec la méthode chimique une large quantité est nécessaire ce qui peut entraîner la pollution à cause des matériaux cancérigènes.
- 3- La déposition par la méthode électrochimique entraîne la formation de la PANI seulement sur la surface d'électrode.

Avec cette technique, la formation initiale ou nucléation des molécules de la PANI sur l'électrode est lente, cependant après plusieurs cycles la polymérisation s'accélère. Malgré les avantages de cette technique, la polymérisation électrochimique n'est pas utilisée globalement à cause de la consommation de l'énergie électrique, décomposition de la polyaniline à des potentiels élevés et par suite la diminution de sa conductivité électrique et les faibles quantités obtenues.



**Figure 17:** Dispositif utilisé pour la déposition par voie électrochimique d'une couche de la polyaniline sur une électrode.

En combinant le processus d'électro-polymérisation avec un cristal liquide hexagonal (utilisé comme électrolyte) en présence des fortes concentrations de surfactant, des nanofils orientés sont obtenus. En diminuant la distance entre la contre-électrode et l'électrode de travail, un champ électrique est créé entre les deux contribuant à l'alignement de l'électrolyte contenant l'aniline parallèlement à la direction du champ. Cet alignement facilite la croissance des nanofils longs [Yan 2002]. Gupta *et al* ont utilisé aussi la méthode électrochimique afin de synthétiser des nanofils de la PANI ayant un diamètre entre 30 et 60 nm sur une électrode en acier inoxydable (figure 18). Ils ont constaté qu'en augmentant le temps de déposition pour une durée supérieure à 12 min la morphologie devient comme celle du maïs cependant l'épaisseur de la couche ne varie pas. Ceci est contribué à la croissance secondaire des granules de la polyaniline sur la surface des nanofils [Gupta 2005]. Utilisant la PANI non dopée et une cellule électrochimique à double électrode, le polymère a été déposé sur une électrode d'ITO. En augmentant le temps de déposition, l'épaisseur de la couche ainsi que le niveau de dopage augmente conduisant enfin à la formation des nanofibres connectées. De même en augmentant le temps de déposition des agglomérations de formes irrégulières apparaissent étant complètement réduits (leucoéméraldine) [Kargupta 2008].



**Figure 18:** Imagerie par MEB des nanofils de la polyaniline formés par la technique d'électrodéposition [Gupta 2005].

## 5.4- Formation des fibres par électrofilage

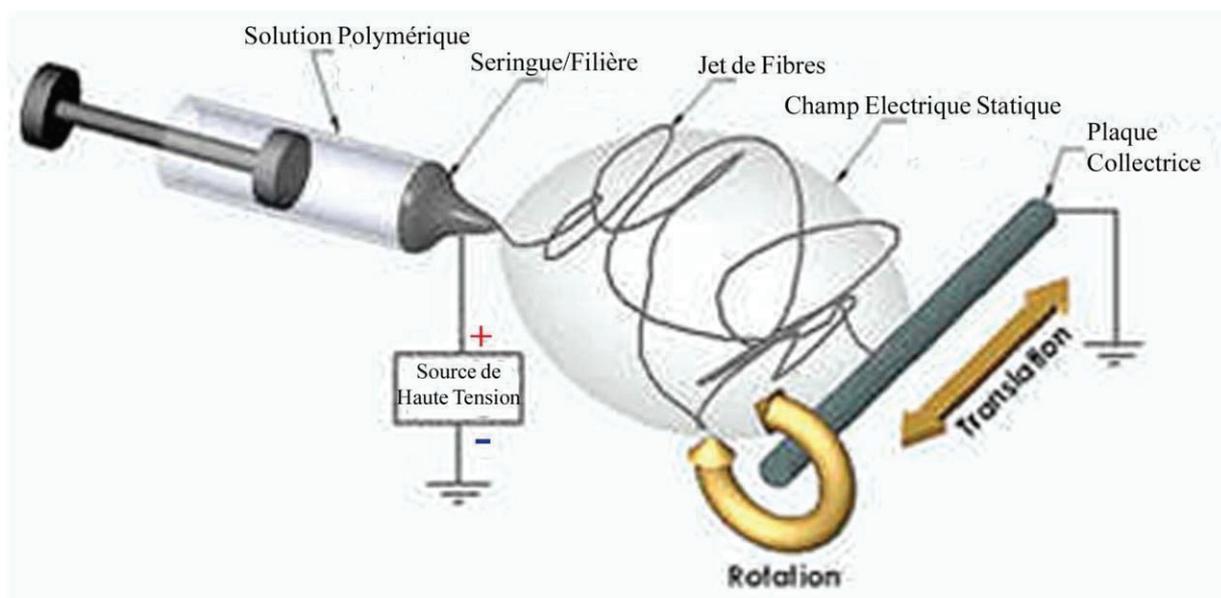
### 5.4.1- Principe de l'électrofilage

Inventée dans les 1930, la technique d'électrofilage (« electrospinning » en anglais), comme son nom l'indique, est basée sur la formation des fibres d'un certain matériau assisté par un champ électrique généré par une haute tension. La solution précurseur du polymère, sous l'action du champ électrique, forme ensuite un jet qui sera accéléré vers la polarité opposée du dispositif. Le champ électrique accélère le jet de liquide de la solution du

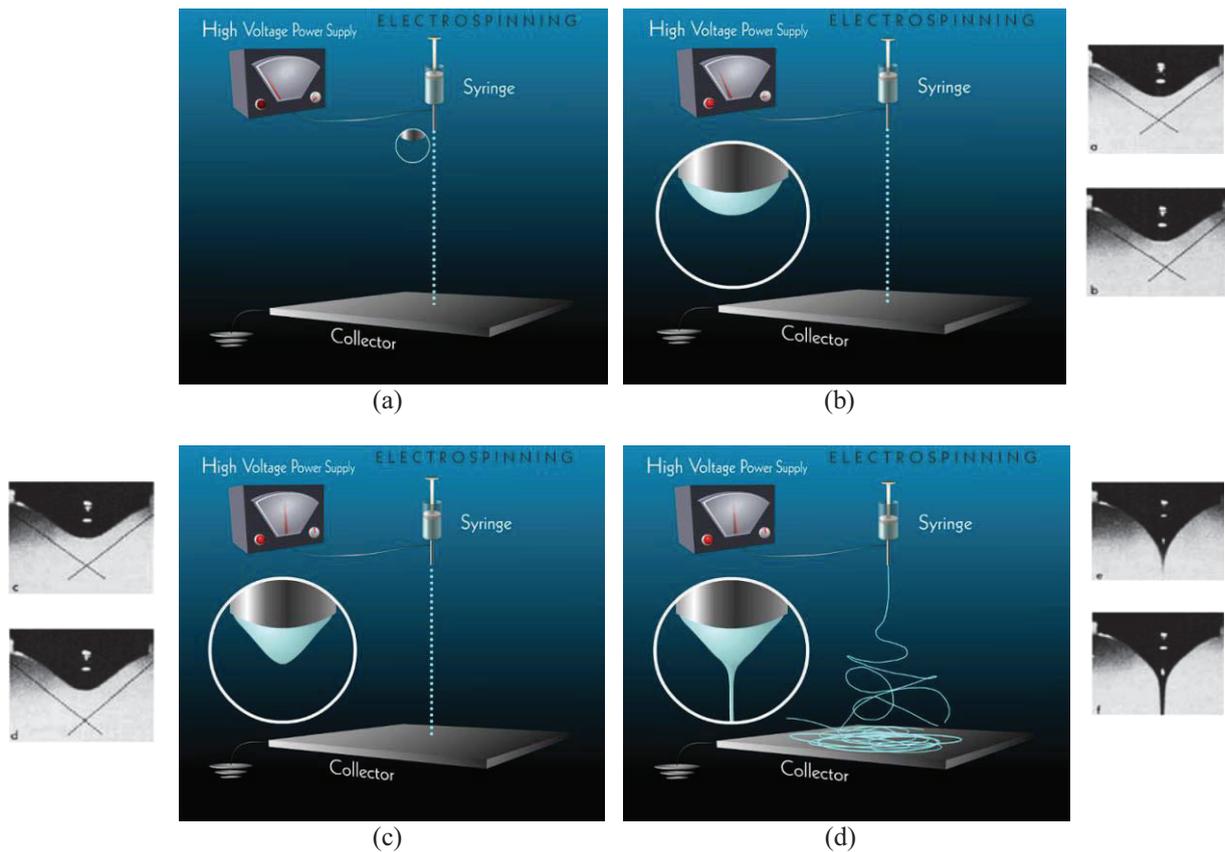
polymère chargé, l'agite dans l'air et l'étend fortement. Des fibres nano et micrométriques se forment sur la contre-électrode. Cette procédure est formée de cinq éléments essentiels [Hellring 2008] (figure 19):

- Une solution polymérique précurseur d'une certaine viscosité,
- Une pousse-seringue ou une pompe pour maintenir une pression constante et par suite un flux constant,
- Une seringue de différent diamètre qui sert à charger la solution précurseur,
- Une source de haute tension qui induit un champ électrique entre l'aiguille (filière) et le collecteur,
- Une plaque conductrice pour la collecte des fibres.

La solution polymérique est poussée par la pompe, arrive à l'aiguille et forme une gouttelette (figure 20-a). Utilisant la haute tension, la solution précurseur est chargée et la plaque collectrice est reliée à la masse afin d'établir un champ électrique statique (figure 20-b). Si l'intensité du champ est assez élevée pour surmonter la tension superficielle des gouttelettes, un jet stable de liquide va jaillir de la surface de la solution en forme de cône appelé le cône de Taylor (figure 20-c). Le jet de liquide ainsi s'allonge pour former continuellement des nano et micro fibres sur la plaque collectrice (figure 20-d). Le solvant s'évapore durant le trajet du jet et les fibres électriquement chargées sont dirigées vers le collecteur où elles sont récupérées sous forme d'une nappe [Huang 2003, Chew 2006].



**Figure 19:** Le dispositif d'électrofilage utilisé pour la fabrication des fibres d'un matériau polymérique. La plaque collectrice dans ce dispositif subit une rotation afin de collecter les fibres [Electrospinning].



**Figure 20:** Représentation schématique du processus d'électrofilage: avant l'application de la tension électrique (a), l'application d'une faible tension (b), la formation du cône de Taylor (c) et éjection du jet et formation des fibres (d) [Hill 2005]. Les photos en gris sont prises par une Caméra CCD de grande vitesse d'une gouttelette en suspension qui devient ensuite un cône de Taylor duquel un jet est éjecté [Greiner 2008].

Les fibres obtenues de la technique d'électrofilage entrent dans des applications biomédicales (cartilage artificielle, peau, régénération des nerfs, membranes des purifications du sang...), habits de protection militaire, filtres (liquide, gaz, molécules...), micro et nano capteurs, applications d'énergie renouvelable (cellule solaire, cellule électrochimique) et matériaux fonctionnels (fibres conducteurs, fibres électrochromiques ou thermochromiques...).

Malgré la simplicité, le faible coût et les différentes applications des fibres synthétisées, deux problèmes majeurs se présentent:

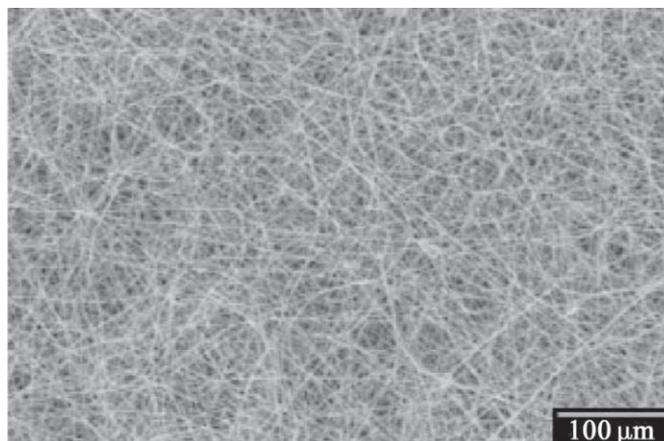
- 1- Les fibres collectées ne sont pas orientées ce qui rend l'exploitation du système difficile,
- 2- L'évaporation incomplète des solvants, par suite les fibres se collent les unes sur les autres sur la plaque collectrice.

#### 5.4.2- Fibres de la polyaniline

Beaucoup de publications ont étudié la formation des fibres de la PANI suivant la technique d'électrofilage pour différentes applications. Les polymères conducteurs sont insolubles et par suite il est impossible de les synthétiser par voie électrostatique sans

l'incorporation des polymères plastiques. Donc pour améliorer la viscosité de la PANI, l'aniline est polymérisée dans une solution contenant le polymère plastique. Cependant en mélangeant la PANI avec un polymère isolant, la conductivité électrique des mélanges sera inférieure que celle du polymère conducteur seul.

Pour augmenter la viscosité de la solution précurseur et faciliter ainsi son électrofilage, la polyaniline, dopée avec de l'acide camphore-sulfonique, peut être mélangée avec polyéthylène glycol. Des fibres de diamètre entre 200 et 600 nm sont obtenues. La conductivité des fibres est supérieure à celle des films fabriqués avec les mêmes concentrations due à l'alignement des fibres. Cet ordre structural améliore de son tour la susceptibilité magnétique de la PANI. Dans le cas de ces structures unidimensionnelles une délocalisation électronique 3-D existe [Kahol 2002]. Des fibres de diamètre 1600 nm sont formées en utilisant de l'OPE avec une concentration massique de 2% et la PANI est dopée avec l'acide 10-camphore sulfonique. La non-biréfringence des fibres indique que les chaînes moléculaires de la PANI ne sont pas orientées suivant la direction de la fibre. Le changement de la couleur des fibres du bleu au vert pendant 3 secondes à cause de la réaction de dédopage et redopage indique que leur réponse est rapide [MacDiarmid 2000]. En utilisant le polystyrène (pourcentage massique de 8%) dans la solution précurseur, des nanofibres de diamètre 43 nm se forment (figure 21). La conductivité d'une seule fibre était mesurée et il a été démontré qu'elle augmente avec la concentration de la polyaniline et peut atteindre une valeur de 33 S/cm pour une concentration de 72% [MacDiarmid 2001 (2)]. Les caractéristiques courant-tension ne sont pas toujours linéaires qui peut être due à la présence des défauts causés par les impuretés dans la PANI [MacDiarmid 2001]. Suivant la même procédure des nanofibres de diamètre minimale de 15 nm sont synthétisées. Ces fibres sont isolants due au dédopage par les gaz atmosphériques. Lorsque le diamètre des fibres varie, un comportement assimilable à celle d'une diode apparaît [MacDiarmid 2003].



**Figure 21:** Des nanofibres de la PANI (pourcentage massique de 50%) obtenues par électrofilage sous une tension de 25 kV [MacDiarmid 2001].

Sans l'introduction des polymères plastiques dans la solution précurseur, la PANI dopée avec de l'HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> était synthétisée puis dissous dans de l'acide sulfurique chaud. Sous une tension entre 12 et 18 kV, les fibres sont collectées dans un bain de coagulation préparé avec différentes concentrations d'acide sulfurique. La variation des concentrations de la PANI et de la concentration de l'acide du bain change la morphologie des structures entre fibres, rubans, fibres poreuses et fleurs [Chen 2008, Chen 2008 (2)]. Le dopage des fibres après leur formation est difficile car si l'acide peut pénétrer à l'intérieur de la fibre il peut encore en sortir. Les fibres sont denses ce qui arrête la diffusion du dopant et par suite seulement leur surface est dopée. En utilisant des acides sulfoniques fonctionnels la cristallinité de la PANI est améliorée ce qui contribue de son tour à l'augmentation de la conductivité. Les fibres fabriquées en dopant la PANI avec de l'acide sulfonique ont une conductivité entre 70 et 130 S/cm. Une valeur maximale de 1950 S/cm est enregistrée pour une partie de la fibre (3 mm) [Monkman 2000].

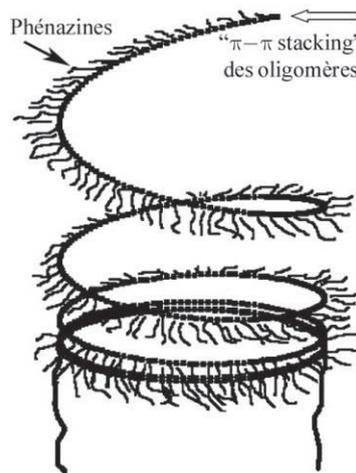
Des nanofibres de la PANI dopée avec l'acide camphore-sulfonique ayant un diamètre moyen de 70 nm sont déposées sur un substrat en Si afin de former une jonction *p-n*. Un comportement assimilable à celui d'une diode est observé. Lors du dédopage ou du rédopage de la PANI, les caractéristiques courant-tension varient ce qui la rend la fibre un capteur de gaz [MacDiarmid 2006, Pinto 2009].

### 5.5- Théorie de formation des nanostructures de la polyaniline

Plusieurs théories ont émergé afin d'expliquer la formation des différentes nanostructures de la PANI en se basant sur la formation des micelles (« soft template »), l'effet de nucléation, les paramètres de la réaction, la présence des oligomères (théorie des phénazines) et la théorie des multicouches (en anglais MLT, *Multi-Layer Theory*).

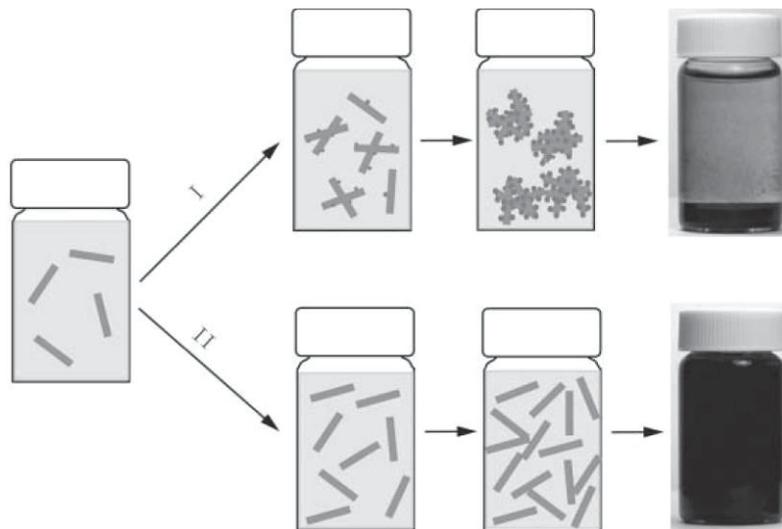
Selon le modèle des formations des micelles ou « soft template », un acide comme le  $\beta$ -naphtalène sulfonique, joue le rôle d'un dopant et d'un surfactant en même temps et forme ainsi des micelles avec l'aniline. Ceci est dû en premier cas à la formation d'un sel formé entre l'acide et le monomère puisque l'aniline est une base faible et en second cas aux groupes hydrophiles -SO<sub>3</sub>H et hydrophobes C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> de l'acide. Il a été supposé que les micelles ne constituent pas le produit final. Cependant ce modèle présente deux difficultés principales: les micelles 1-D n'ont pas été observées et des nanotubes de la PANI peuvent se former sans l'utilisation d'un acide surfactant. Par suite un autre modèle est nécessaire pour expliquer la formation des nanostructures 1-D.

Le modèle introduisant les phénazines, oligomères de l'aniline, comme des sites d'initiation pour aider la polymérisation unidirectionnelle constitue le second modèle présenté par Stejskal *et al.* Ce modèle sera discuté en plus de détail dans le paragraphe couvrant la polymérisation d'oxydation chimique. En résumé, une solution ayant un pH supérieur à 4, c'est-à-dire contenant des monomères d'aniline neutres, contribue à la formation de couplage *ortho* et *para* ce qui en résulte des oligomères de 50 à 60 unités moléculaires d'aniline. Lors de la diminution du pH, ces oligomères s'oxydent, se transforment en unités de phénazine et se précipitent dans la solution (due à leur faible solubilité dans l'eau). Ce modèle propose que le «  $\pi$ - $\pi$  stacking » entre les molécules plates de phénazine leur permettent de former des agrégats oligomériques qui servent comme des sites de nucléation pour la polymérisation de la PANI (figure 22). Ce dernier va se former comme une couche autour de ces structures 1-D qui se dissout lorsque le pH diminue.



**Figure 22:** La théorie des phénazines et la formation des structures 1-D à partir de «  $\pi$ - $\pi$  stacking » des phénazines afin de créer une structure tubulaire.

La nucléation homogène de la PANI entraîne la formation des nanofibres ou des nanostructures 1-D et la nucléation hétérogène conduit à la formation des particules sphériques (figure 23). L'agitation mécanique affecte directement la formation des sites hétérogènes. Par exemple lorsque la solution est agitée les particules de la PANI s'agrègent et se précipitent tandis que sans agitation les particules restent suspendues dans le liquide pour une période plus longue.

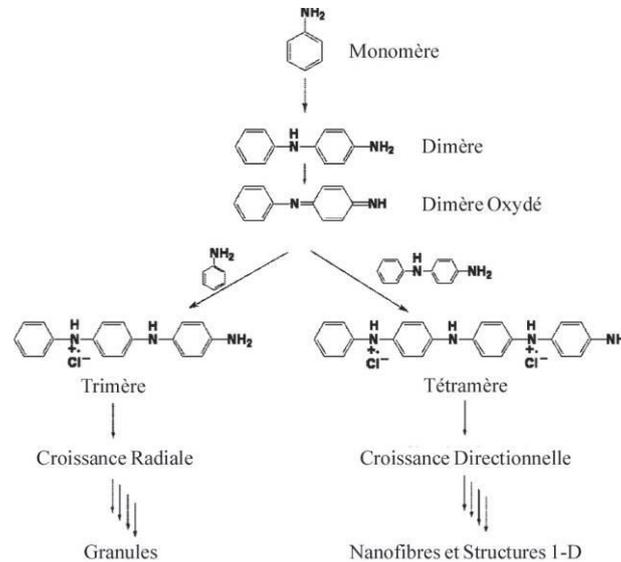


**Figure 23:** Lors d'une nucléation hétérogène (I) favorisée par l'agitation ou la basse température, des sites fibrillaires se forment puis des particules qui s'agrègent et se précipitent. La nucléation homogène (II) conduit à la formation des nanostructures 1-D dispersées dans la solution [Kaner 2007].

Lors d'une nucléation homogène, des fibres se forment jouant le rôle des sites pour la croissance des nouvelles molécules de la PANI. La nucléation hétérogène conduit à la croissance des particules qui de leur tour se collisionnent à cause de l'agitation mécanique ou le mouvement Brownien ce qui rend les sites, au point des collisions, actent comme des nano-adhésives causant l'agrégation de ces particules [Kaner 2007]. C'est pourquoi l'agitation mécanique et les basses températures (0°C par exemple) sont utilisées pour la formation des structures « core/shell », tandis que des initiateurs accélèrent le taux de la réaction et favorisent la nucléation homogène.

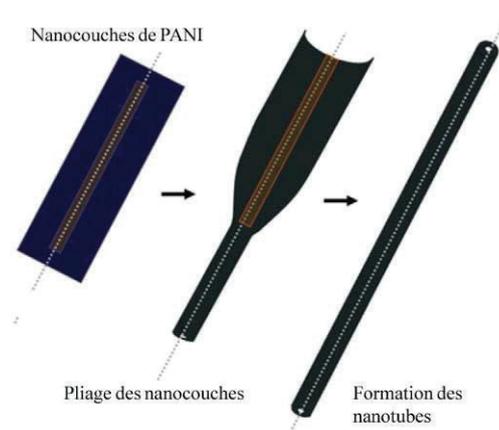
Les parois du bécher utilisé ou des surfaces ajoutées à la solution jouent un rôle très important dans l'évolution des structures fibrillaires. Pour cela la polymérisation de la polyaniline réalisée dans un bécher contenant une couche de polyéthylène terephthalate conduit au changement de la morphologie du polymère des particules sphériques vers des fibres. Ceci est relié à la surface où se déroule la réaction, si une surface favorise la nucléation homogène alors des structures 1-D sont obtenues. Cependant la théorie de nucléation des monomères et d'autres structures n'explique pas vraiment comment ses structures se forment. Au début, et lors de l'addition de l'oxydant, deux monomères s'oxydent formant un dimère d'aniline. Le dimère va s'oxyder puisqu'il est en contact avec l'oxydant. Le couplage redox va ensuite prendre place entre un dimère réduit (qui n'a pas réagit avec l'oxydant) et un dimère oxydé pour former un tétramère. Cette réaction exothermique favorise l'oxydation d'autres dimères présents dans la solution. A partir des tétramères d'aniline de longues nanofibres sont obtenues qui de leur tour améliorent la croissance de la PANI sur leur surface résultant la formation des structures 1-D [Manohar 2009]. En utilisant des concentrations d'aniline plus

élevées, les dimères réagissent avec les monomères pour donner des trimères qui aident à la formation d'une morphologie granulaire. Ces deux chemins, celui du tétramère ou du trimère conduisant à la synthèse des structures 1-D ou 0-D respectivement sont présentés dans la figure 24.



**Figure 24:** La formation des trimères et tétramères et leur rôle dans la synthèse des morphologies granulaires et unidirectionnelles respectivement [Manohar 2009].

La formation des différentes structures de la PANI nécessite la formulation d'un nouveau modèle. Par exemple des nano-couches de la PANI synthétisées utilisant le méthanol comme solvant à la place de l'eau, se plient pour réaliser des nanotubes. L'origine de cette force qui permet le pliage des couches est expliquée dans ce modèle. Lorsque la réaction commence, la répulsion électrostatique entre et à l'intérieur des chaînes polymériques de la PANI diminue à cause des contre-ions ce qui change la conformation des chaînes et ainsi créer une force qui sert à plier les structures plates pour former des nanotubes (figure 25). Cependant ces structures sont seulement obtenues lors de l'utilisation du méthanol ou autre alcools comme solvants mais la raison pour laquelle elles sont formées n'est pas encore connue.

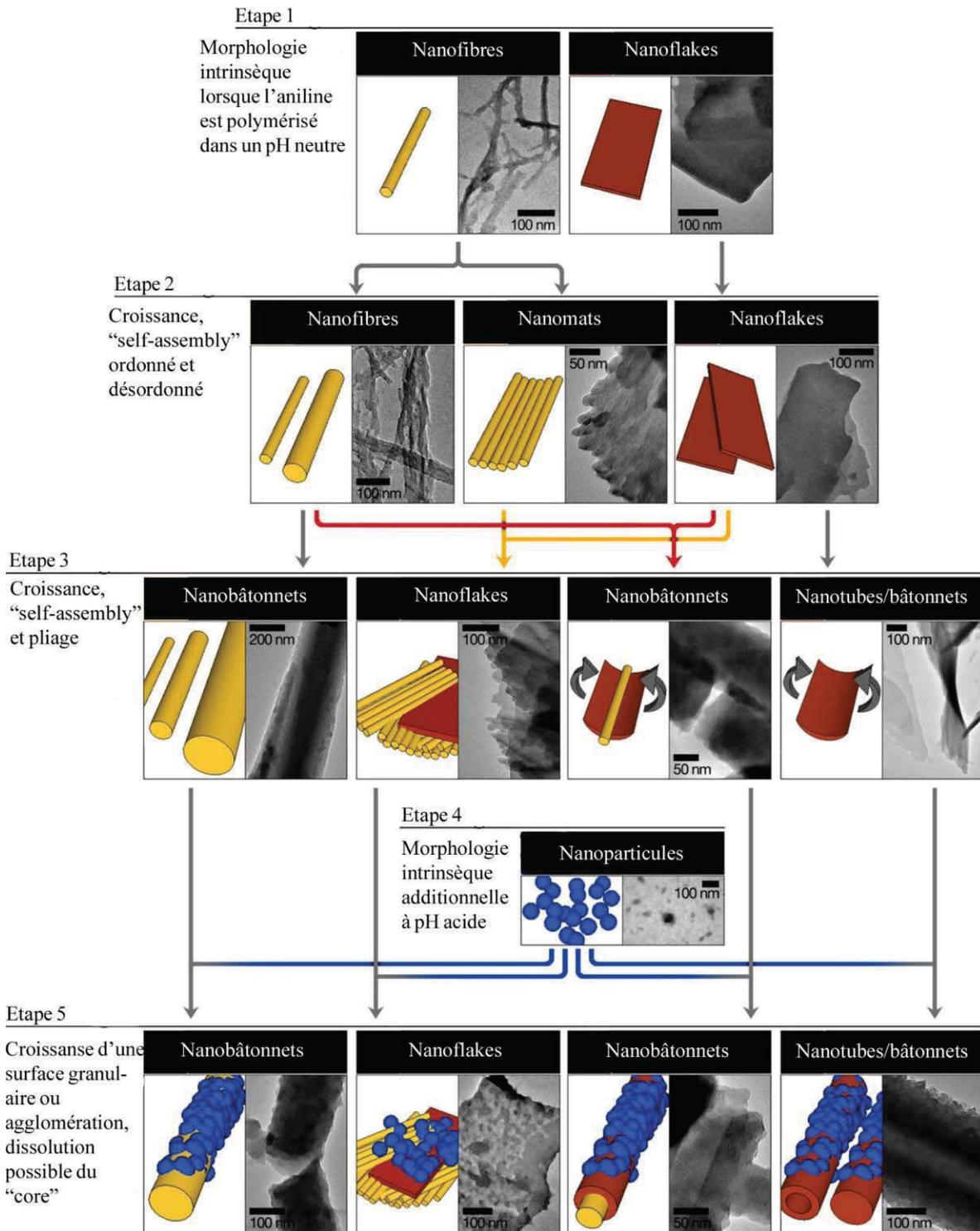


**Figure 25:** Le modèle « curling » expliquant comment des nanocouches de la PANI se transforment en nanotubes due à une force de pliage.

Cependant tous les modèles discutés dans ce paragraphe n'expliquent pas complètement comment les différentes nanostructures synthétisées par la méthode de l'auto-assemblage sont formées. D'où la nécessité d'un modèle qui généralise la formation des structures 1-D et 0-D (particules) de la PANI. Travas-Sejdic *et al* [Travas-Sejdic 2010] ont présenté une théorie qui explique la formation de toutes ces structures sans se débarrasser des modèles cités avant. Selon le pH de la solution, différentes structures sont obtenues. Dans des milieux acides forts ( $\text{pH} < 2,5$ ), des nanoparticules s'agglomèrent et se forment à cause de l'insolubilité des chaînes polymériques et de la répulsion des intra-chaînes. Si la solution de la polymérisation devient un milieu acide faible ou neutre, une morphologie nanofibrillaire est obtenue. Lorsque le pH augmente, la morphologie est constituée de nanocouches translucides, minces et bien ordonnées. Pour des valeurs de pH plus grandes (milieu basique), les liaisons entre l'hydrogène et le groupe d'hydroxyle et le groupe d'amine de la PANI ainsi que la neutralisation de l'aniline conduit à la formation des gouttelettes séparées dont la surface dirige la polymérisation d'où l'obtention des microsphères.

Comme mentionné précédemment, à des  $\text{pH} < 2,5$ , le couplage *para* est plus probable que le couplage *ortho*. Malgré ça, il existe de faibles quantités des dimères qui subissent le couplage *ortho* ce qui entraîne la formation des structure mixtes dans une même solution où l'une domine sur les autres (les majorités ont une structure fibrillaire). Des interactions entre les morphologies intrinsèques donnent naissance à d'autres structures observées expérimentalement (figure 26).

Selon la MLT, l'excès de la nucléation homogène de la PANI précipitée entraîne la formation des nanofibres puis des bâtonnets. Le «  $\pi$ - $\pi$  stacking » des unités de phénazines augmente l'épaisseur et l'ordonnance des nanocouches sans la participation des nanofibres dans ce processus. L'épaisseur de ces couches ( $t_{\text{Couche}}$ ) affecte la courbure des structures tubulaires. Si  $t_{\text{Couche}}$  est faible, les nanocouches très minces subissent le pliage et des nanotubes sont ainsi formés. Le pliage de plusieurs nanocouches conduit à la formation des nanotubes ayant plusieurs murs internes. En plus le «  $\pi$ - $\pi$  stacking » entre ces murs stabilise les nanotubes ou nanobâtonnets. Une couche avec une  $t_{\text{Couche}}$  moyenne peut se plier et des tubes de larges diamètres internes et externes sont obtenus. Finalement avec des couches très épaisses, il est impossible de subir le pliage et ainsi en résulte des nano-flakes. La présence des unités de phénazines dans les nanocouches stabilisent les nanostructures 1-D ainsi formées à travers les interactions de «  $\pi$ - $\pi$  stacking » entre les couches et le processus de pliage peut être initialisé par le changement de conformation des chaînes de la PANI.



**Figure 26:** Les nanostructures de la PANI proposées par la MLT et observées expérimentalement ainsi que les interactions entre ces nanostructures et la formation de nouvelles [Travas-Sejdic 2010].

## 6- Aiguilles et « échinides » de la polyaniline

Dans cette partie, des nouvelles nanostructures de la polyaniline ainsi que leur mécanisme de formation sont présentés. La méthode de polymérisation d'oxydation chimique est utilisée tout en variant les conditions de la réaction ce qui entraîne la formation des

aiguilles et « échinides » de la polyaniline. Ces structures sont caractérisées morphologiquement, optiquement et électriquement.

### 6.1- Polymérisation d'oxydation chimique

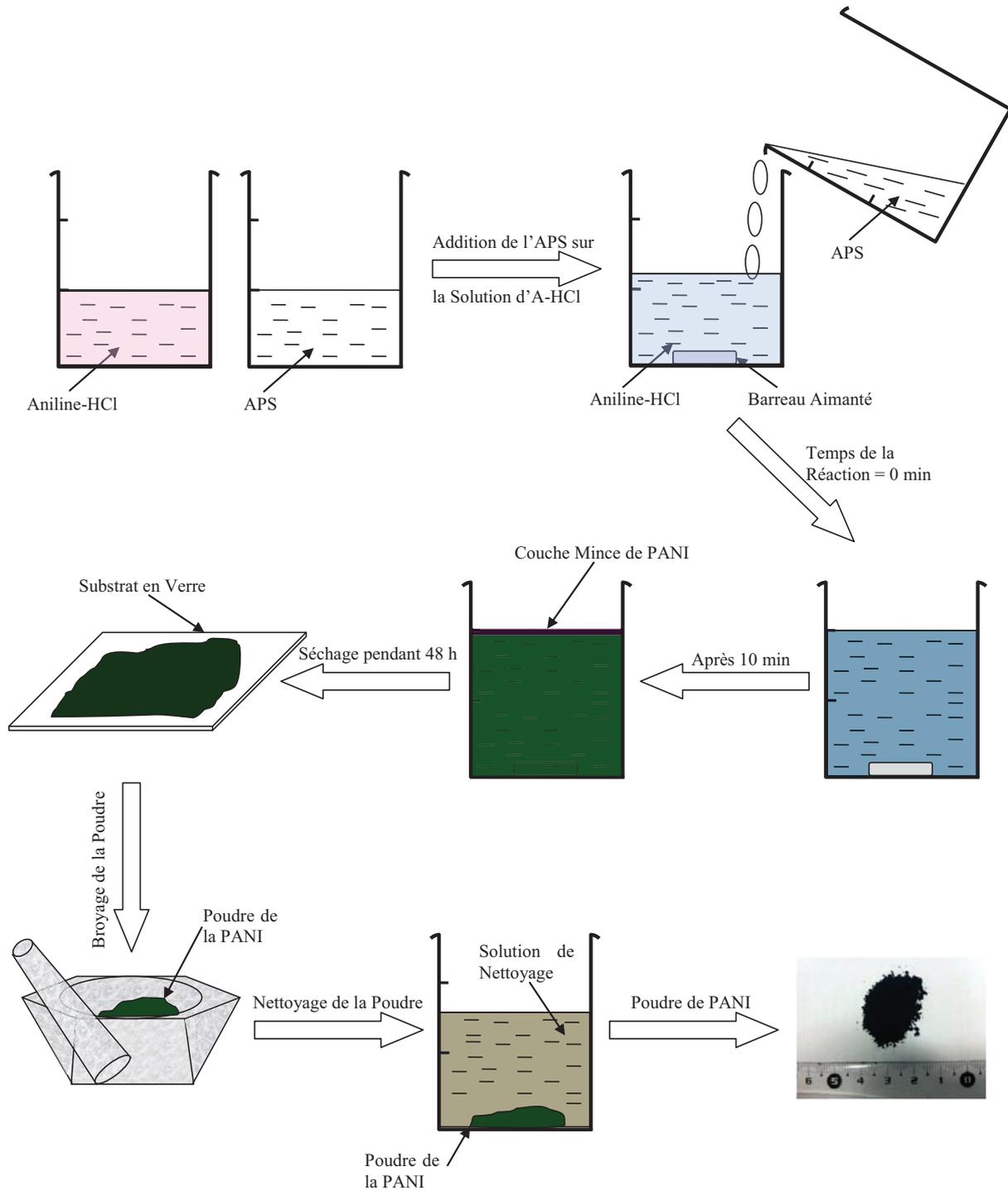
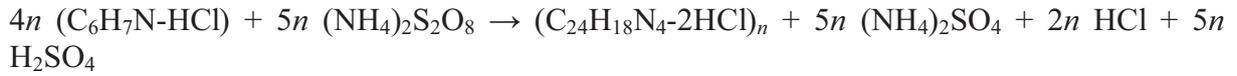
Cette méthode consiste à mélanger deux solutions aqueuses d'aniline dopé par un acide (HCl dans notre étude) et d'un oxydant utilisé pour initier la polymérisation. Le dopant est essentiel pour la synthèse du sel d'éméraldine, la forme conductrice de la PANI. L'acide protonique forme des complexes avec le monomère pour le transformer en cation d'anilinium qui à leur tour forme la polyaniline lors de l'addition de l'oxydant.

La préparation standard de la PANI définie par l'UICPA [Stejskal 2002] est présentée ci-dessous:

Un rapport molaire entre le monomère et l'oxydant de 1:1,25 est utilisé. Ce rapport est nécessaire pour la formation de la forme conductrice de la PANI. Utilisant un rapport inférieur ou supérieur à 1:1,25, la polymérisation de l'A-HCl conduit à la formation du pernigraniline isolant.

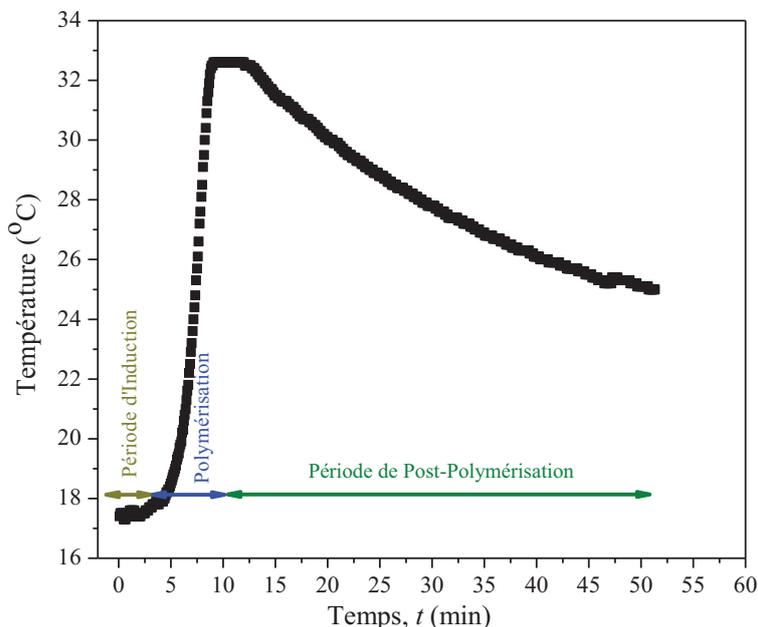
Pour cette raison 2,59 g d'aniline-HCl (A-HCl,  $C_6H_7N-HCl$ , Sigma-Aldrich purum  $\geq 99\%$ ) sont dissouts dans un bécher avec de l'eau distillée jusqu'au 50 ml de solution. Simultanément, 5,71 g de persulfate d'ammonium (APS,  $(NH_4)_2S_2O_8$ , Fluka purum  $\geq 98\%$ ) sont aussi dissous avec de l'eau distillée jusqu'au 50 ml de solution dans un autre bécher. Les deux solutions aqueuses sont ensuite mélangées ensemble et agitées rapidement à l'aide d'un barreau aimanté. Au début une couleur bleu apparaît, indiquant l'initiation de la réaction, qui devient de plus en plus foncée et se transforme en vert. Après dix minutes, le sel d'éméraldine de la PANI dopée avec de l'HCl se forme. Une couche mince du polymère de couleur violette métallique se produit à l'interface air-solution. La solution est laissée pendant 24 heures sans agitation pour assurer la polymérisation complète des monomères. La réaction est effectuée à température ambiante. Ensuite, la solution est placée sur un substrat en verre pendant 48 heures pour sécher complètement et ainsi la poudre séchée est collectée. La poudre est broyée à l'aide d'un mortier en agate, puis nettoyée avec 0,2 M HCl et avec de l'acétone jusqu'à l'obtention d'une solution de nettoyage claire. Ce processus de nettoyage enlève les polymères de faible poids moléculaire, les oligomères et les sous-produits cancérigènes [Cataldo 2001]. Cet échantillon est symbolisé par P100 où P représente PANI et 100 le pourcentage de l'A-HCl et l'APS par rapport aux quantités standard définies par l'UICPA. Les étapes de préparation de la polyaniline sont présentées dans la figure 27.

L'oxydation de l'A-HCl avec l'APS dans un milieu acide et par suite la formation du sel d'émeraude est donnée par la réaction suivante:



**Figure 27:** Les étapes suivies pour la préparation de la PANI sous forme d'une poudre. La méthode de formation de la PANI est la polymérisation d'oxydation chimique définie par l'UICPA.

La température de la réaction en fonction du temps est enregistrée afin d'expliquer le mécanisme de formation de la PANI. La figure 28 représente la variation de la température ainsi que les différentes étapes de la réaction.



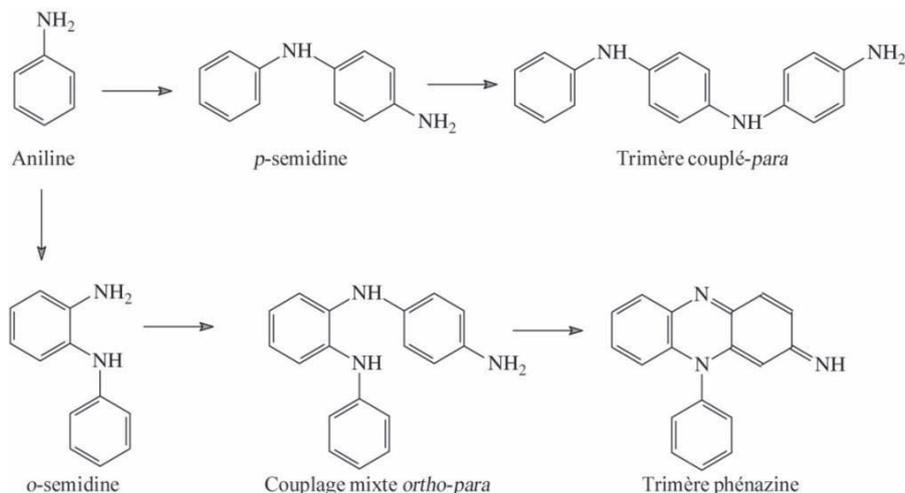
**Figure 28:** Variation de la température en fonction du temps de la réaction de polymérisation de P100.

A partir du profil de la variation de la température, trois phases indiquent la formation de la PANI conductrice. Après l'addition de l'oxydant sur la solution d'aniline, les molécules monomériques s'additionnent à la chaîne active formée de plusieurs complexes d'anilinium ce qui en résulte la croissance de la chaîne PANI. Au début la température reste constante pendant une courte durée identifiant la période d'induction où les oligomères, PANI de basses poids moléculaires, se forment. Durant cette période la solution devient jaunâtre. La croissance rapide des chaînes de la PANI constitue la deuxième phase où la formation du sel d'émeraude est identifiée par l'apparition de la couleur verte foncée. Cette augmentation de la température vérifie que la réaction de polymérisation est exothermique. Finalement la solution se refroidit après que la plupart des monomères ont subi l'oxydation désignant ainsi la période de post-polymérisation. D'après la figure 28 la polymérisation se termine après 10 minutes. Cette réaction est basée sur deux principes:

- Le fragment initiative de la chaîne de la PANI basé sur la structure oligomérique contenant le phénazine produit durant la période d'induction,
- L'acidité du milieu où se déroule la réaction est essentielle pour la formation des groupes protonés amine (anneau de benzène) et imine (anneau de quinoïde). Par suite l'acidité de la solution ainsi que son pH affecte la polymérisation de l'aniline et la

formation de la forme conductrice de la PANI [Stejskal 2008]. Afin d'obtenir de la PANI ayant une conductivité électrique élevée, le pH de la solution doit être inférieure à 2,5.

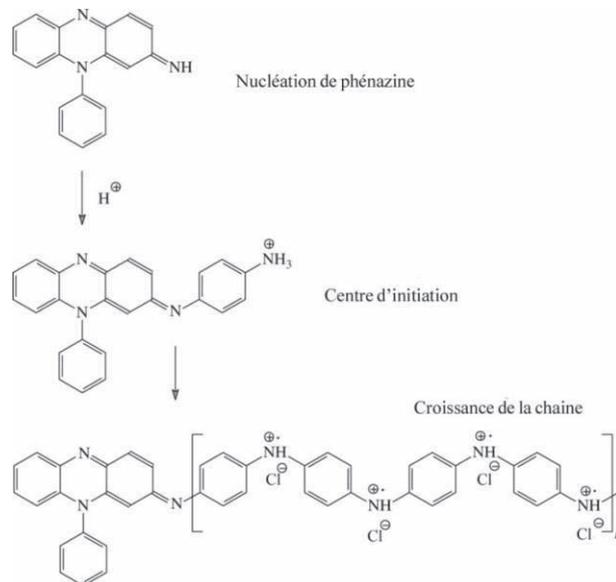
Plusieurs paramètres contrôlent les propriétés et la morphologie de la polyaniline. Ces paramètres sont: la nature chimique de l'oxydant, la nature de l'acide dopant l'aniline, les concentrations du monomère et de l'oxydant, leur rapport molaire, la température de la réaction, les solvants utilisés, la présence des additives dans les solutions (surfactant, « template », initiateurs...). La formation des chaînes de la PANI utilisant la polymérisation chimique lors de l'addition de l'APS peut être expliquée par le scénario présenté par Stejskal *et al* [Stejskal 2008]. Au début 95% des monomères d'aniline forment des liaisons suivant les positions *para* (liaisons « head-to-tail ») tandis qu'une faible fraction subissent des liaisons *ortho*. A partir du profil de la température de la solution, des « centres d'initiations », de nature inconnue, sont produits durant la période d'induction et ce sont eux qui initialisent la croissance des chaînes polymériques. Il a été proposé que ces centres puissent être des dimères d'aniline ou *N*-phényle-1,4-phénylènediamine (*p*-semidine) générées durant la période d'induction (figure 29). La deuxième étape dans la polymérisation d'oxydation est la réaction avec la molécule d'aniline suivant, produisant un trimère d'aniline ce qui initialisent la seconde phase, la polymérisation, et termine la période d'induction. L'addition des molécules d'aniline accélèrent la formation des trimères. Les structures linéaires liées par les positions *para*, quand oxydées, entraîne la formation des hétérocycles de phénazine. Ces unités apparaissent dans les premières étapes de l'oxydation de l'aniline.



**Figure 29:** Différents oligomères d'aniline et le couplage des molécules d'aniline suivant les positions *para* et *ortho* résultant des semidines. Les trimères d'aniline peuvent être linéaires ou bien hétérocycliques ce qui conduit à la formation des phénazines.

Le segment initiative de la chaîne de la PANI est basé sur l'oligomère phénazine. Les phénazines sont des sites d'initiation de la croissance des chaînes avec des molécules

d'aniline liées *para* (figure 30). Le monomère d'aniline contient un groupe d'amine et son oligomère est formée de groupes d'amine secondaire et un groupe d'imine oxydé. Les groupes d'amines deviennent protonés à des différents pH et les groupes protonés ou non-protonés sont oxydés à des potentiels différents. Par suite l'oxydation de l'aniline est affectée par le pH de la solution.

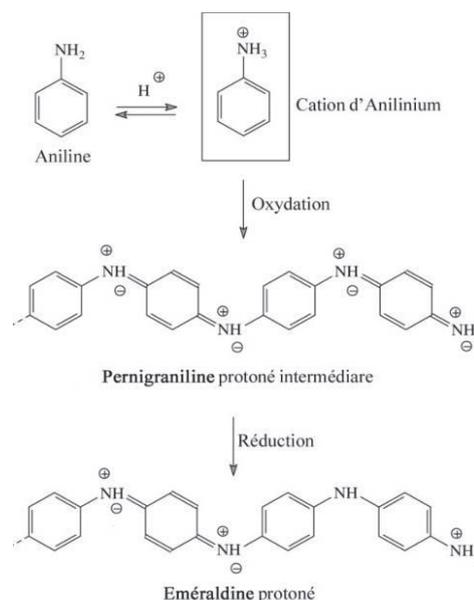


**Figure 30:** Transformation des oligomères d'aniline ou le phénazine à un centre d'initiation de la réaction et la croissance des chaînes linéaires couplées *para* de la PANI.

La présence des cations d'anilinium sont les premiers produits de la réaction d'oxydation. La substitution d'un atome d'hydrogène dans l'anneau de benzène avec une autre molécule d'aniline conduit à un dimère d'aniline (figure 29). Un groupe amino sur l'anneau de benzène augmente la densité d'électrons sur le second, quatrième et sixième atomes de carbone du benzène et dirige la réaction par une substitution aux positions *ortho* et *para*. La molécule d'aniline ainsi oxydée s'approche d'une autre molécule neutre dans les positions *ortho* ou *para*. La formation des molécules liées par les positions *ortho* est la plus probable dans les milieux basique, neutre et de faible acidité à cause des molécules d'aniline neutres. L'oligomérisation des molécules existe mais faiblement dans les milieux acides ( $\text{pH} < 2.5$ ) due à la minorité d'aniline neutre.

La formation des phénazines peut prendre place par la cyclisation intramoléculaire des oligomères *ortho* ou *para*. La formation de ces cycles réduit l'énergie de la molécule due à la génération des structures aromatiques. Durant la période d'oxydation et dans un milieu faiblement acide, les oligomères cycliques sont dominantes. Les phénazines participent directement à la croissance des chaînes par la copolymérisation avec les groupes amines et parfois par homo-polymérisation. Par suite des oligomères contenant des phénazines, initialisent la polymérisation et la croissance des chaînes (figure 30).

Dans notre cas avec un pH inférieur à 2,5 et durant la période d'induction, la concentration des molécules d'aniline non-protonées est faible et seulement des oligomères à courtes chaînes sont produits puisque le temps de la réaction se réduit. La couleur bleue au début de la période d'induction correspond aux semidines oxydés. La réaction d'oxydation des *o*-semidines avec l'aniline en résulte des structures stables de phénazines. La formation des nucléations de phénazine est identifiée par la couleur violette de la solution. Il est donc conclu que l'existence de la période d'induction est connectée au processus d'oligomération. L'attachement de la première molécule d'aniline au phénazine initialise la croissance des chaînes polymériques. C'est pourquoi le centre d'initiation doit être une oligomère active (un tétramère ou plus). La molécule de phénylènediamine possède deux groupes d'amine ce qui la rend un agent de nucléation plus important que l'aniline. Par suite un phénazine oxydé attaque le phénylènediamine. Un court système conjugué est donc créé facilitant la croissance d'autres chaînes conjuguées. Durant la polymérisation, le degré d'oxydation des chaînes est entre l'éméraldine et le pernigraniline. Sachant que les groupes d'amines portent des charges positives, le pernigraniline dopé apparaît. A cause des forces répulsives dans les chaînes, l'énergie libre du système augmente et par suite les chaînes peuvent être réduites et délocaliser ainsi les charges suivant le système conjugué. L'habilité des chaînes croissantes peuvent donc réaliser la délocalisation des charges maximale sur les groupes d'amines dans la chaîne. Cette énergie gagnée par ce processus conduit à la réduction du système et la réaction devient exothermique. La création des sites d'initiation est maintenant difficile à subir afin d'équilibrer de nouveau le système ce qui entraîne la participation des cations d'anilinium dans la propagation des chaînes (figure 31).



**Figure 31:** La polymérisation de l'aniline. Les chaînes de la PANI se croissent et forment le pernigraniline protoné de couleur bleue avec l'addition des cations d'anilinium sur la position *para*. A la fin de la réaction, ces chaînes sont réduites par l'excès d'aniline à l'éméraldine conducteur vert.

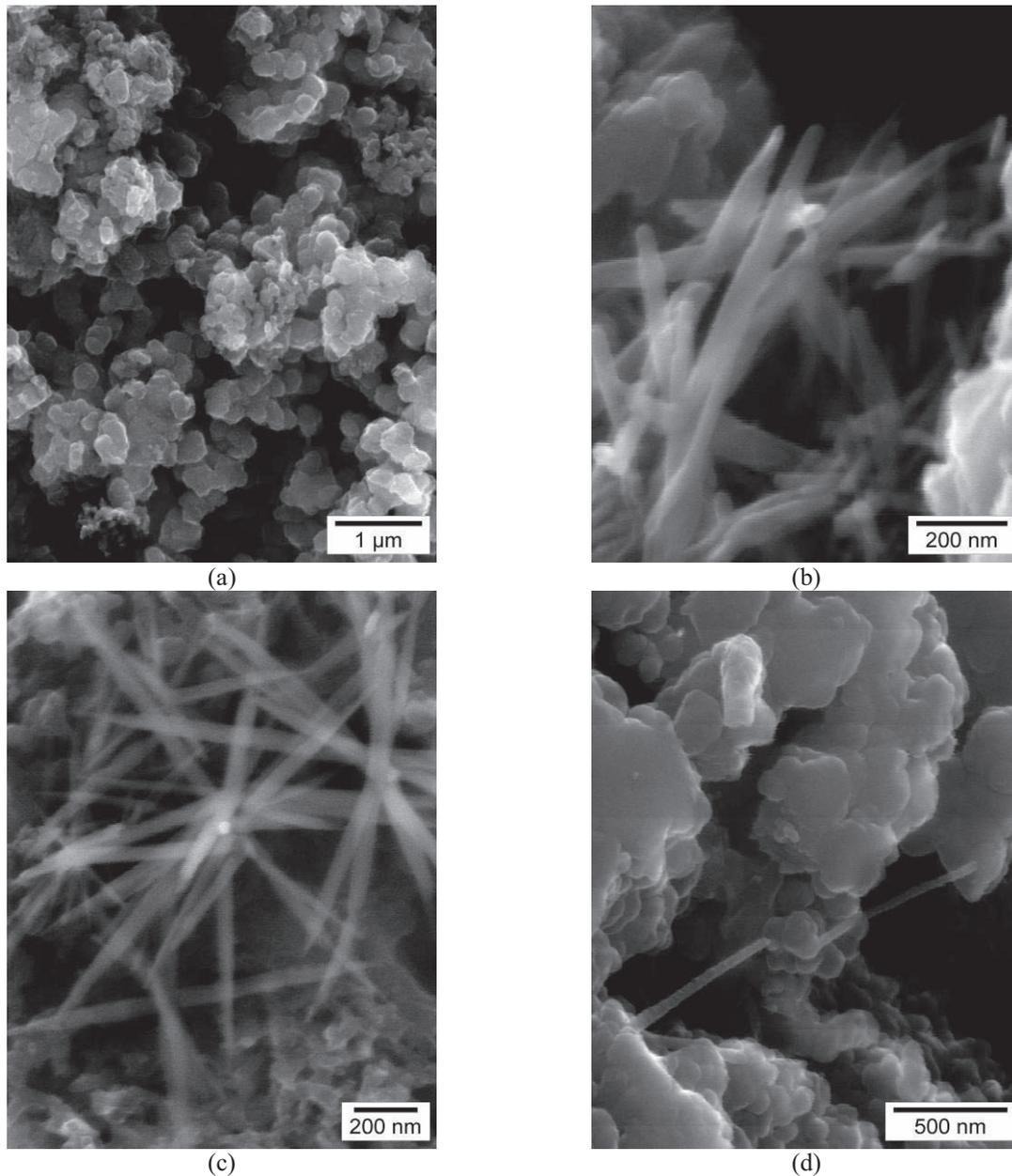
## 6.2- Formation des nanostructures 1-D

Trois procédures pour la fabrication des nanostructures de la PANI sont suivies afin de pouvoir expliquer la formation de structures unidimensionnelles:

- 1- En fixant le rapport entre l'A-HCl et l'APS à 1:1,25, les quantités du monomère et de l'oxydant sont variées entre 5 et 50% par rapport aux quantités définies par l'UICPA. La solution aqueuse d'APS est versée instantanément sur la solution d'A-HCl et le mélange est agité mécaniquement pendant 10 secondes.
- 2- La deuxième méthode consiste à fixer les quantités de l'A-HCl et l'APS à 10% par rapport aux quantités définies par l'UICPA et la solution d'APS est ajoutée goutte par goutte pendant une période entre 1 et 1,5 heures (flux moyen de 0,7 ml/min).
- 3- Finalement, la réaction de polymérisation est réalisée à  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  et à température ambiante. La solution d'APS est versée instantanément sur la solution refroidie d'A-HCl et le mélange est placé dans un cryostat pendant 24 heures pour compléter la polymérisation. La solution n'est pas agitée.

### 6.2.1- Propriétés morphologiques des nanostructures

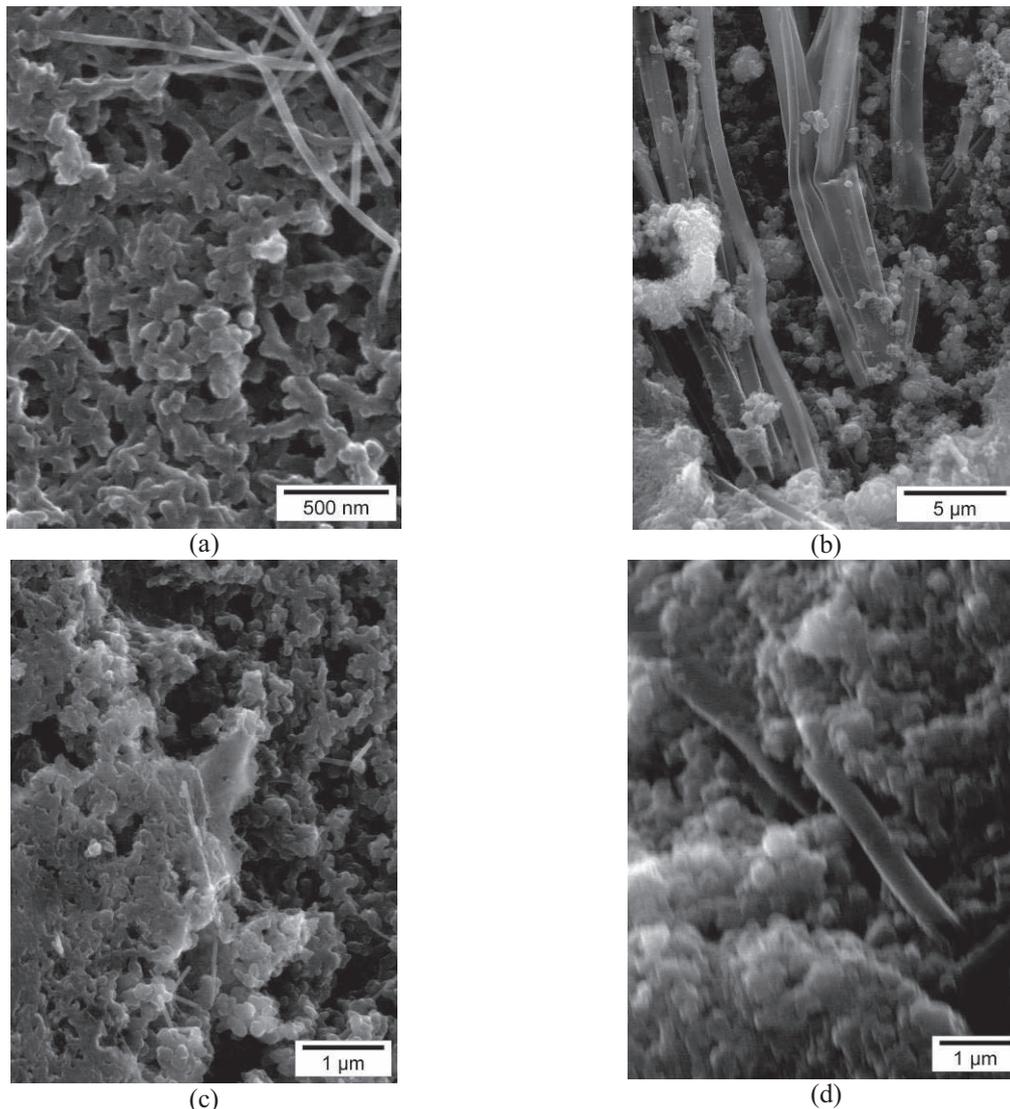
Par MEB, il est remarqué que les particules de la PANI P100 (taille moyenne des particules est de 400 nm) s'agrègent pour former des particules plus grosses (figure 32 a). Utilisant la première méthode pour la synthèse de la polyaniline, il est constaté que lorsque les concentrations de l'A-HCl et de l'APS diminuent, la taille des particules de la PANI diminue de son tour jusqu'à une valeur de 120 nm. A part la décroissance de la taille des particules, des nano-aiguilles sont obtenues avec des concentrations d'A-HCl et d'APS entre 1,2 mM et 6 mM (6% et 20% des quantités définies par l'UICPA) (figure 32 b et c). A des concentrations inférieures à 1,2 mM, des faibles quantités d'aiguilles sont formées dues au nombre décroissant des monomères ce qui rend difficile la polymérisation unidirectionnel (figure 32 d). Ceci revient à la nature des oligomères formés pendant la période d'induction. Avec des faibles concentrations, des tétramères sont obtenus qui aident à la formation des structures 1-D (figure 24).



**Figure 32:** Particules et nano-aiguilles de la PANI avec différentes concentrations P100 (a), P20 (b), P10 (c) et P5 (d). La solution d'APS est ajoutée instantanément à la solution d'A-HCl et le mélange est agité pour 10 secondes à température ambiante.

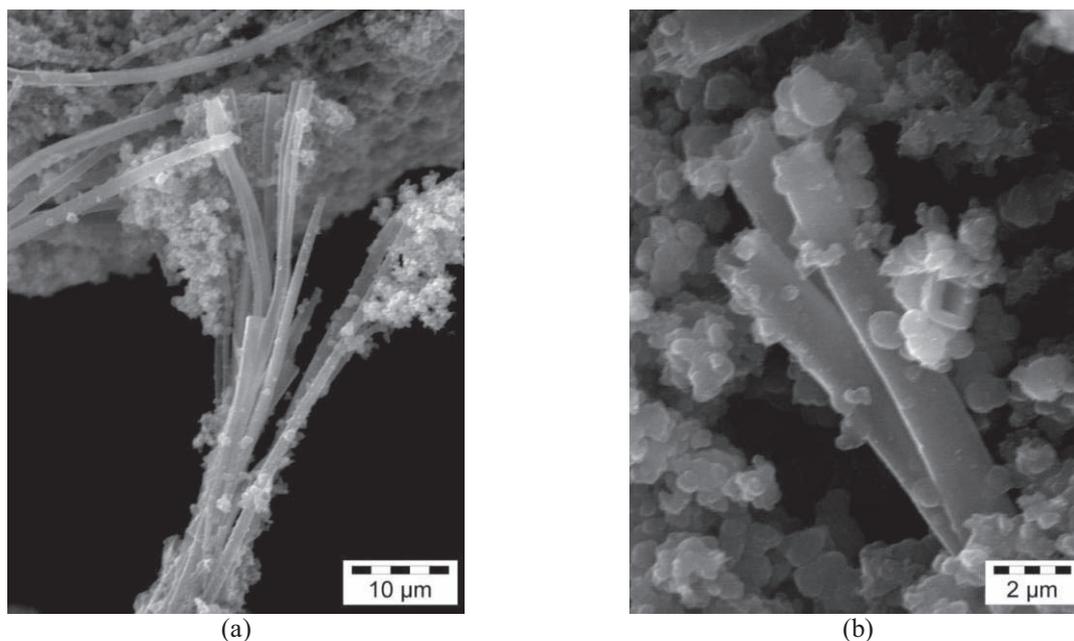
Le temps mis pour ajouter l'oxydant affecte la formation des particules et des aiguilles de la PANI. D'après les images prises par MEB (figure 33), nous pouvons remarquer que lorsque l'APS est ajoutée instantanément des particules, bâtonnets longues et courtes interconnectées ensemble se forment. Cependant en ajoutant l'APS goutte à goutte pendant une période d'une heure et plus, avec et sans agitation mécanique, des particules et des minorités des structures 1-D se forment. Ceci est dû à la faible quantité d'APS ajoutée qui n'est pas suffisant pour continuer la polymérisation de l'aniline. Par suite, la polymérisation unidirectionnelle des monomères s'initialise et avec la quantité d'APS, les structures 1-D se brisent (surtout avec

l'agitation de la solution) ce qui arrête leur polymérisation pour continuer avec l'apparition des particules 0-D.



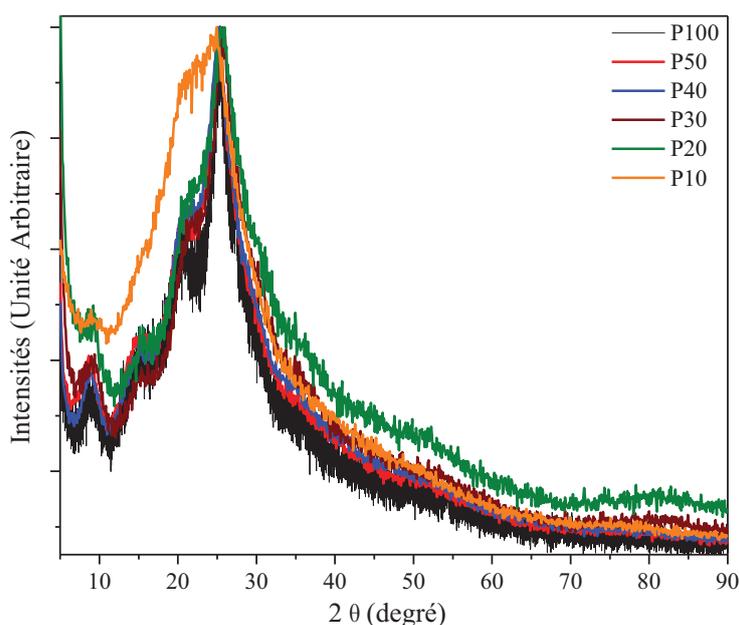
**Figure 33:** Changeant le temps mis pour ajouter l'APS entraîne la formation de différentes morphologies 1-D et 0-D dans des échantillons P10. Les trois cas présentés dans cette figure correspondent à: l'APS est versée instantanément (a), gouttes à gouttes sans agitation (c) et avec agitation (d). La figure (b) est une forme irrégulière trouvée dans l'échantillon P10 préparée sous les mêmes conditions que la figure (a).

La variation de la température de la réaction affecte de son tour la formation des structures 1-D. Lorsque l'A-HCl est polymérisé à des températures inférieures à 0°C, des tubes de diamètres entre 1 et 2 μm sont obtenus (figure 34). À notre avis ces tubes sont plus longs que ceux obtenus à température ambiante sachant qu'à basse température les monomères subissent facilement une polymérisation 1-D. Par suite lors de l'addition de l'APS, et à basse température, la polymérisation unidirectionnelle s'initialise ensuite la surface des tubes contenant des sites de polymérisation contribuent à la formation des granules de la polyaniline. Donc une structure « core/shell » se forme entre les tubes (core) et le granules (shell) de la PANI.



**Figure 34:** Des tubes de la polyaniline P10 obtenus à des températures de polymérisation de  $0^{\circ}\text{C}$  (a) et  $-10^{\circ}\text{C}$  (b).

Le diffractogramme DRX (figure 35) de tous les échantillons de la PANI dopée HCl à l'exception de P10, présentent quatre pics à  $2\theta = 8,5^{\circ}$ ,  $15,4^{\circ}$ ,  $20,4^{\circ}$  et  $25,1^{\circ}$  montrant la nature semi-cristalline de la PANI avec une variation de la distance inter-réticulaire  $d$  et des indices de Miller (h k l) [Pouget 1991]. Les pics de P20-50 sont plus forts que P100 en raison de l'augmentation de la cristallinité de la PANI (les courbes des la figure 35 sont normalisées). Pour P10 et avec des concentrations des monomères et oxydants aussi basses, des morphologies désordonnées formées des nano-aiguilles et des particules entraînent la perturbation de la structure cristalline ainsi un polymère amorphe est obtenu.

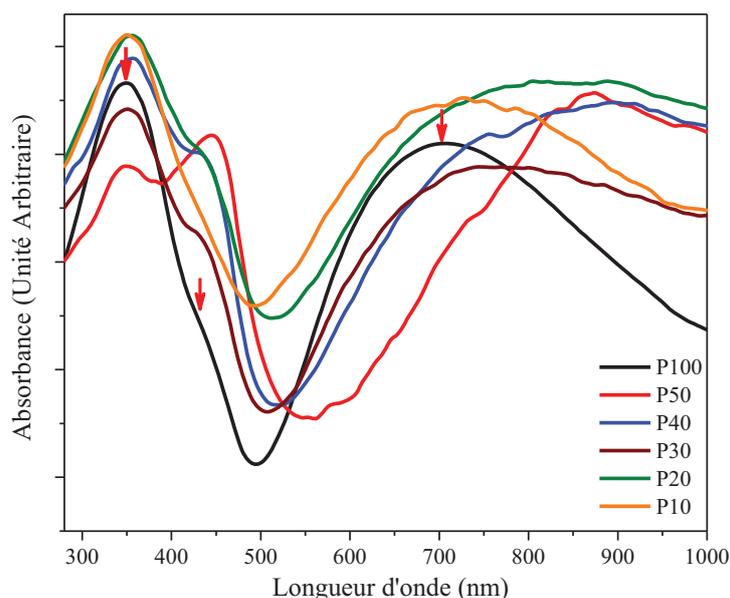


**Figure 35:** Les diffractogrammes de la PANI synthétisée utilisant différentes concentrations d'A-HCl et d'APS. Les courbes sont normalisées.

### 6.2.2- Propriétés optiques des nanostructures

Afin d'examiner l'absorption de la PANI dans le domaine visible ainsi que leur degré de dopage, la poudre est bien dispersée dans de l'eau distillée et l'UV-visible est réalisée à l'aide du spectromètre AnalytikGena SPECORD 200 dans la gamme 200-1050 nm. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est effectuée en utilisant un spectromètre JASCO FT/IR-6300 afin d'identifier la nature des interactions entre les constituants du composite. Le bromure de potassium (KBr) est mélangé avec une faible quantité (pourcentage massique de 1%) de la poudre à étudier et broyé à l'aide d'un mortier, puis des pastilles sont pressées à cinq Kpsi pendant deux minutes.

Les spectres d'absorption UV-Visible des échantillons sont présentés dans la figure 36. Sur tous les échantillons de la PANI dopée HCl, trois pics apparaissent à 349, 440 et 711 nm et sont attribués respectivement à la transition  $\pi - \pi^*$ , la transition de la bande polaron -  $\pi^*$  et la transition de la bande  $\pi$  - polaron [Kang 1998, Kuila 2010]. Notons que la bande polaron est due aux ions du dopant  $H^+$  et  $Cl^-$ . Il est remarqué que les deux pics d'absorption à 349 nm et 440 nm ne changent pas ce qui prouve que les transitions des deux anneaux de benzène et quinoïde se produisent dans les particules de la PANI ainsi que dans les aiguilles et que tous les échantillons de la PANI ont la même structure. Cependant, le pic de transition de la bande polaron a subi un décalage vers le bleu, ce qui pourrait être due à la décroissance de la taille des particules de la PANI ainsi que la diminution du nombre des ions  $H^+$  et  $Cl^-$  provenant du dopant.



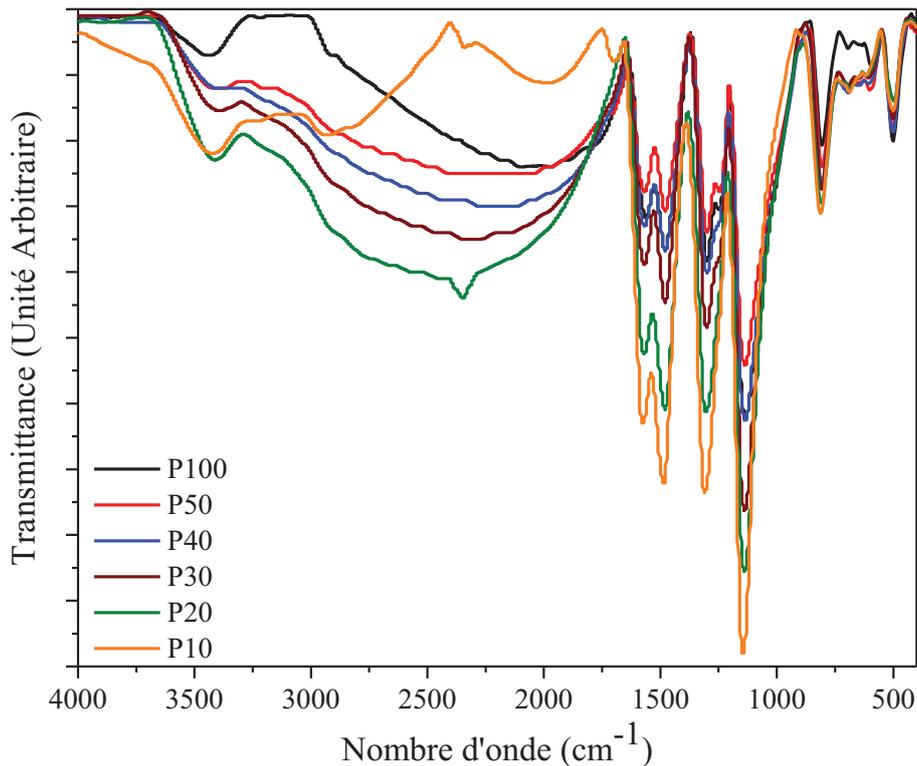
**Figure 36:** Spectres d'absorption UV-visible des échantillons de la polyaniline avec différentes concentrations du monomère. Les courbes sont normalisées.

Les spectres des modes de vibration infrarouge de la polyaniline avec différentes concentrations d'A-HCl sont présentés dans la figure 37. Une bande apparaît à  $3450\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement antisymétrique du  $\text{NH}_2$ . D'autres bandes se trouvent à des nombres d'onde entre  $2000$  et  $2400\text{ cm}^{-1}$  qui sont soit des modes symétriques et antisymétriques d'O-H des molécules d'eau adsorbées et les groupes hydroxyles sur la surface des particules de la polyaniline, soit des impuretés dans l'échantillon. Les deux modes d'absorption IR à  $1570$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  sont associés à l'étirement des anneaux aromatiques. Ils sont attribués à l'étirement du  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  où Q représente l'anneau de quinoïde et à l'étirement des anneaux de benzène respectivement. On note que l'intensité du pic caractérisant les anneaux de benzène est toujours plus grande que celui des anneaux de quinoïde ce qui prouve que les benzènes sont prédominants dans la molécule de la PANI et que c'est le sel d'émeraude qui est synthétisé [Kang 1998]. Sachant que le nombre d'anneaux de quinoïde ou de benzène est relié à l'intensité des pics, la variation de cette dernière nous informe indirectement sur l'état d'oxydation de la PANI synthétisée. Un autre pic informatif dans le spectre d'absorption IR est l'étirement du C-N à  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque la quantité du monomère, et par suite du dopant, diminue, l'intensité de ce pic augmente. Avec une quantité décroissante du dopant (provenant de la quantité du monomère), des molécules ne contenant pas des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  peuvent se former. Normalement ces ions s'accrochent sur les groupes C-N des anneaux quinoïdes. Par suite l'étirement des groupes C-N, en l'absence des ions du dopant, devient plus important ce qui entraîne l'augmentation de l'intensité du pic à  $1300\text{ cm}^{-1}$ . L'apparition du pic à  $1140\text{ cm}^{-1}$  est associé à la vibration de déformation du C-H dans  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  qui est attribué aussi au degré de dopage ou de délocalisation des électrons ce qui en résulte une conductivité électrique élevée. Comme résumé, les modes de vibration de la PANI sont présentés dans le tableau I.

**Tableau I:** Nombres d'onde des modes vibrationnels infrarouge de la PANI ainsi que leurs attributions.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution [Zhang 2010, Kang 1998]	Propriété physique
3450	Etirement antisymétrique du $\text{NH}_2$	-----
1570	Etirement du $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$	Etat d'oxydation de la PANI
1480	Etirement des anneaux de benzène C=C	Etat d'oxydation de la PANI
1300	Mode d'étirement du C-N	-----
1240	Etirement du C-N dans BBB	-----
1140	Vibration de déformation du C-H dans $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$	Degré de dopage, forme conducteur ou non
810	Vibration de déformation du C-H Déformation hors du plan des anneaux 1 et 4	-----

B: Benzène, Q: Quinoïde, R: composé organique.

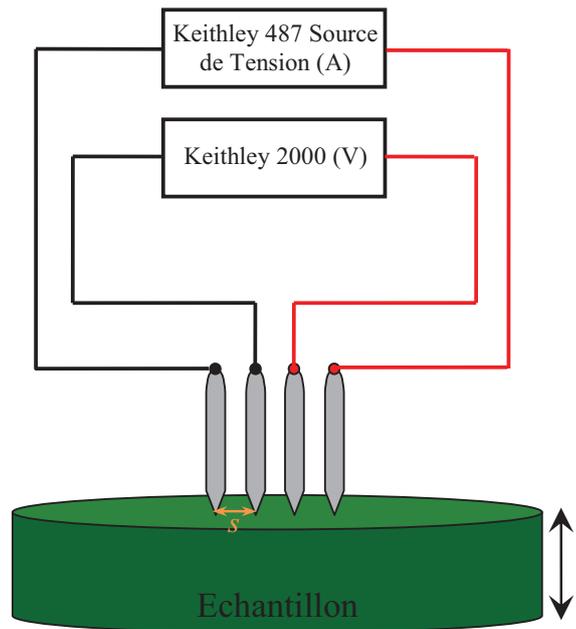


**Figure 37:** Spectres IRTF des différentes concentrations de la polyaniline.

Par suite les modes de vibration qui caractérisent la polyaniline sont celles de l'étirement des anneaux de benzène et quinoïde ainsi que le pic à  $1140\text{ cm}^{-1}$  attribué au degré de dopage des molécules. L'intensité du pic des anneaux de benzène est plus importante que celle des anneaux quinoïdes ce qui est évident puisque la molécule de la PANI est formée de trois groupes amines (benzène) et un groupe imine (quinoïde) (figure 5 sel d'émeraude). D'après la figure 37, il est clair que tous les échantillons ont les mêmes modes de vibration c'est-à-dire sont tous constitués de la PANI.

### 6.2.3- Conductivité électrique

Les poudres synthétisées sont pressées à dix Kpsi pendant deux minutes pour former des pastilles pour l'étude de la conductivité électrique en utilisant la technique des quatre-pointes. Les pastilles ainsi formées ont une épaisseur entre 0,5 et 1,5 mm selon la densité volumique du composite, avec un diamètre de 1,62 cm. La sonde est de type 2205C d'A. & M. Fell Company Ltd connectée à un multimètre digital Keithley 2000 et une source de tension/pico-ampèremètre Keithley 487. Une différence de potentiel est appliquée entre les sondes extrêmes où l'intensité du courant est mesurée en même temps tandis qu'aux sondes internes la tension est mesurée (figure 38).



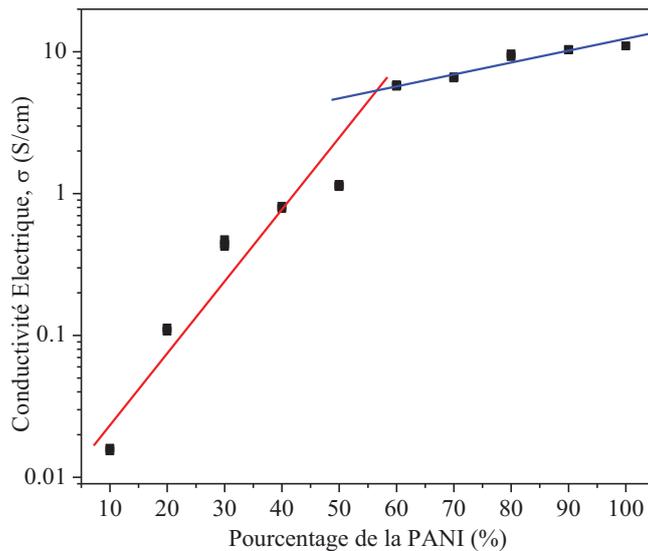
**Figure 38:** Montage de la technique des quatre-pointes utilisé pour mesurer la conductivité électrique des échantillons.

Le calcul de la conductivité électrique dépend de l'épaisseur de l'échantillon afin d'utiliser des facteurs de correction ou non. Dans notre cas, sachant que l'épaisseur de la pastille,  $t$ , est plus grande que la distance séparant les sondes de la quatre-pointes,  $s$  (approximativement 500  $\mu\text{m}$ ), les facteurs de correction ne sont pas nécessaires [Albert 1964]; la conductivité,  $\sigma$ , est calculée utilisant la relation suivante [Valdes 1954]:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \frac{I}{V} \quad (6)$$

Où  $s$  est la distance séparant les sondes,  $I$  est le courant appliqué et  $V$  la tension mesurée.

Lors du changement de la méthode de préparation de la méthode standard UICPA, il est évident de constater que la conductivité électrique des pastilles augmente jusqu'à une valeur maximale avec l'augmentation de la quantité de la PANI (figure 39). Les quantités du monomère sont variées entre 10 et 100% par rapport aux quantités standards (échantillons P10 – P100) ce qui affecte la conductivité de la PANI. Comme une première conclusion, la diminution de la quantité du monomère, et par suite de la quantité du dopant dans le polymère, entraîne la diminution de la conductivité. Cependant d'autres paramètres affectent de leur tour la conductivité en changeant la cristallinité et la forme des chaînes polymériques.



**Figure 39:** Conductivité électrique des pastilles de la PANI en fonction du pourcentage massique de la PANI à l'échelle semi-logarithmique utilisant la technique des quatre-pointes.

Comme discuté dans le paragraphe 4.3, le mécanisme de conduction des porteurs de charges est affecté par plusieurs paramètres comme le degré de dopage, le dopant, les concentrations des monomères, la longueur des chaînes polymériques et d'autres. En résumé, la conductivité électrique de la polyaniline peut être divisée en deux sous-conductivités: une dépendante de la cristallinité du polymère et l'autre du mécanisme de « hopping » sur les chaînes. La nature des chaînes de forme spirale compacte ou allongée affecte la cristallinité de la polyaniline et par suite le « hopping » des charges à travers les inter-chaînes et intra-chaînes.

La conductivité d'une pastille de la PANI P100 est de 11 S/cm. De la figure 39, il est remarqué de la pente que le comportement de la conductivité surfacique est divisé en deux parties, qui peut être expliqué basant sur la loi de la théorie de la percolation. Selon cette théorie, la conductivité électrique de tout composite est proportionnelle au pourcentage de la matière conductrice ajoutée.

Pourtant, lorsque la quantité de la PANI décroît au-dessous de 50% le comportement du matériau ne peut plus être expliqué par la théorie de la percolation pour un réseau tridimensionnel ou unidimensionnel. Sachant que la conductivité des échantillons reste dans la gamme du semiconducteur, on note que les composites n'atteignent pas le seuil d'isolation électrique. Deux facteurs influent la conductivité de la PANI. La mobilité des charges à l'intérieur du polymère conducteur dépendant de la concentration d' $H^+$  et de  $Cl^-$  provenant du dopant, elle diminue considérablement avec la concentration décroissante de la PANI. Un autre paramètre est la longueur des chaînes de la PANI. A faible concentration de la PANI la formation de longues chaînes de molécules devient de plus en plus difficile affectant ainsi le mécanisme VRH des charges à travers les chaînes des molécules.

### 6.3- Synthèse des aiguilles de la polyaniline

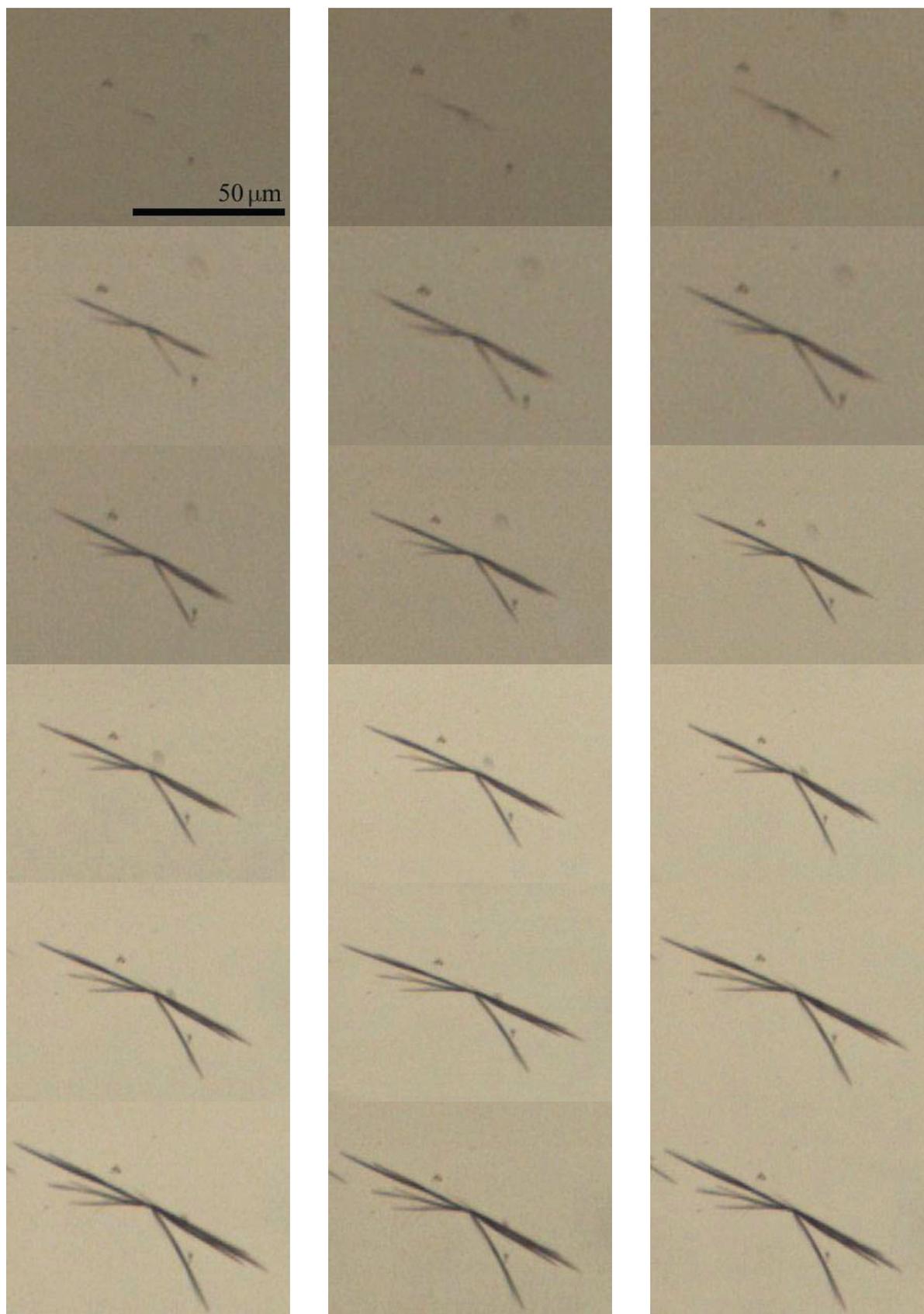
La morphologie de la polyaniline peut être facilement contrôlée tout en variant des simples paramètres dans la réaction. La méthode « self-assembly » est globalement utilisée et étudiée puisque des nanostructures 1-D peuvent être formées sans le besoin d'un « template » ou des méthodes complexes. En utilisant la méthode « self-assembly » discutée dans les paragraphes 5.2 et 5.5 et en variant le pH de la solution monomérique, des nouvelles structures sont obtenues. Dans ce paragraphe, nous rapportons pour la première fois, la formation des aiguilles de la PANI et des structures semblables à des échinides. Les propriétés morphologiques et optiques de ces structures sont étudiées et leur mécanisme de formation est discuté en détail.

#### 6.3.1- Fabrication des aiguilles submicroniques et leurs propriétés morphologiques et optiques

Afin de former des aiguilles de la PANI, la même procédure utilisée pour synthétiser la poudre polyaniline est suivie avec l'addition de l'oxyde de magnésium (MgO). En bref, une série d'échantillons est préparée en variant les quantités d'A-HCl et d'APS entre 10 et 100% des quantités définies par l'UICPA tout en maintenant le rapport molaire A-HCl:APS à 1:1,25. Le MgO (Sigma-Aldrich puriss. 98–100.5%), un minéral utilisé comme catalyseur, est additionné à la solution d'A-HCl (pourcentage massique de 10% par rapport à la masse d'A-HCl). Le mélange est agité mécaniquement pendant 30 minutes pour assurer la bonne dispersion des particules de MgO. Ensuite la solution aqueuse contenant l'APS est ajoutée à la solution d'A-HCl et le mélange est agité rapidement pour 30 secondes et laissé pour compléter la polymérisation. Si l'agitation mécanique est suffisamment longue, les centres d'initiation des structures 1-D peuvent se détériorer et des sites hétérogènes se créent qui contribuent à la formation des particules de la PANI. D'abord une couleur jaune apparaît, indiquant la formation des oligomères de la PANI. Comme la polymérisation progresse, une poudre brune commence à s'agglomérer et se précipite au fond du récipient. Puis on arrête la polymérisation en diluant la solution avec de l'HCl. Cette poudre est filtrée et nettoyée avec 0,2 M HCl. La poudre ainsi synthétisée est caractérisée par la spectroscopie IRTF, UV-visible et leur morphologie par un microscope optique et MEB.

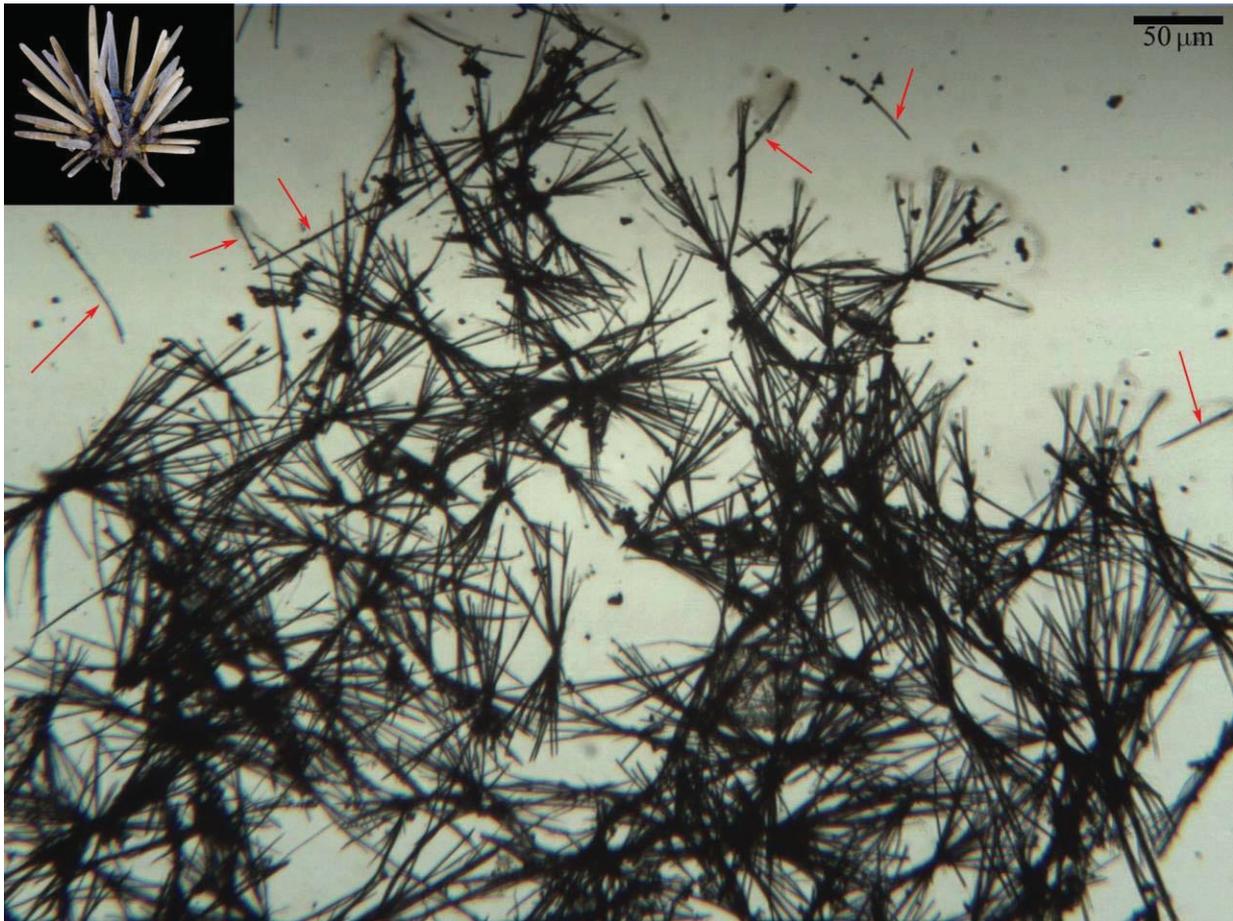
A l'aide du microscope optique équipé d'un camera CCD, on a suivi la formation des aiguilles de la PANI (figure 40). Il a été constaté que lorsque la concentration de l'A-HCl surmonte le 30% des quantités standards, et quelque soit la quantité du MgO ajoutée, des particules sont obtenues. Ceci est due aux faibles pH (<2,5) de la solution qui bloquent la

formation des oligomères (phénazines en particulier) qui contribuent à la synthèse des structures 1-D.



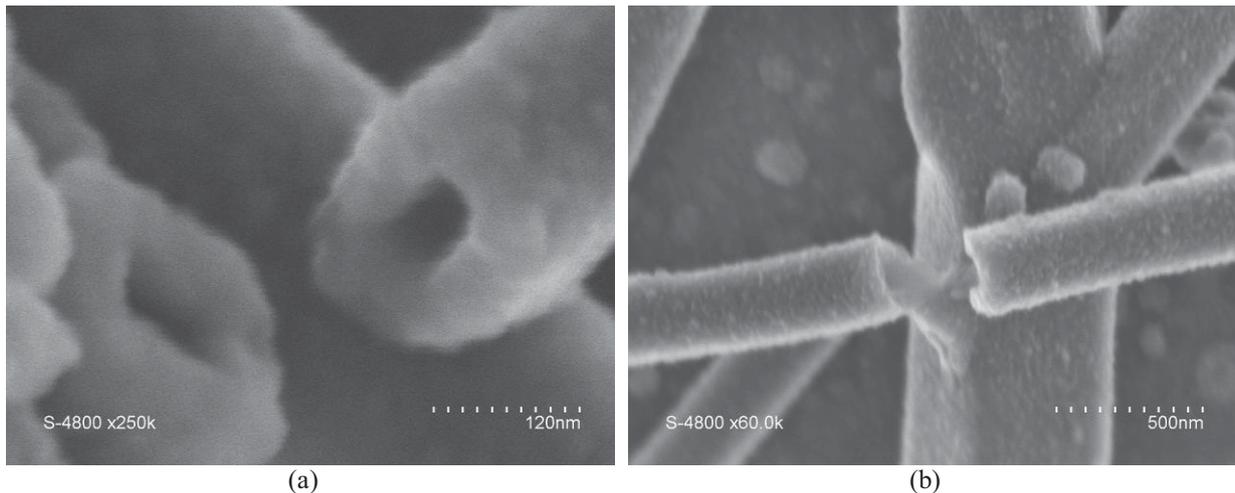
**Figure 40:** Polymérisation de P10 + 10% MgO et la formation des aiguilles de la PANI et des structures semblables à des échinides. L'intervalle de temps entre les photos est de 30 secondes. La première photo est prise 15 minutes après l'addition des solutions.

Au début de la formation des aiguilles, les bords de la structure apparaissent donc une nano-aiguille se forme. Cette structure évolue dans toutes les directions et devient de plus en plus épaisse (figure 41). Il a été par suite conclu qu'un centre d'initiation de polymérisation existe qui déclenche la polymérisation unidirectionnelle mais dans plusieurs sens. Par suite les structures assimilables à celle des échinides sont formées (figure 41). A part ces structures, des aiguilles se forment séparément, ce qui peut être due à la faible quantité d'A-HCl et de MgO.

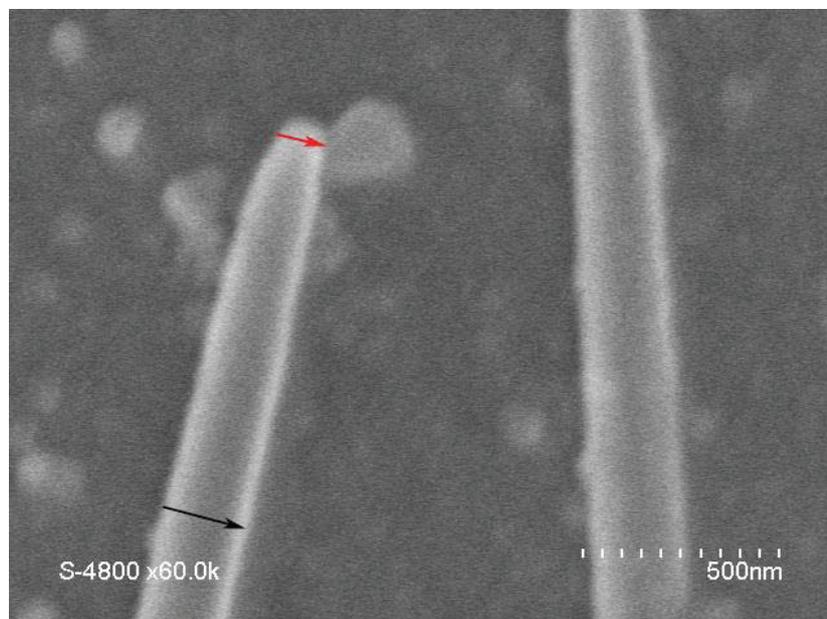


**Figure 41:** Structures 1-D de la PANI semblables à des échinides. Les flèches rouges représentent des aiguilles individuelles. L'écart est le phyllacanthus, un type des échinides.

Par MEB, il a été remarqué que les aiguilles sont creuses (figure 42). Ces aiguilles ont un diamètre externe entre 200 nm et 2 µm, de diamètre interne variant entre 50 et 100 nm et de plusieurs micromètres en longueur. La figure 42 b présente une aiguille brisée par le faisceau électronique du MEB ce qui démontre que les structures 1-D de la PANI sont fragiles. En plus, une structure assimilable au tronc d'un arbre existe où d'autres aiguilles semblent en sortir indiquant l'existence de centres d'initiation de la polymérisation. Les bouts de ces structures sont plus minces que leurs centres, et de fait sont considérés comme des aiguilles (figure 43).



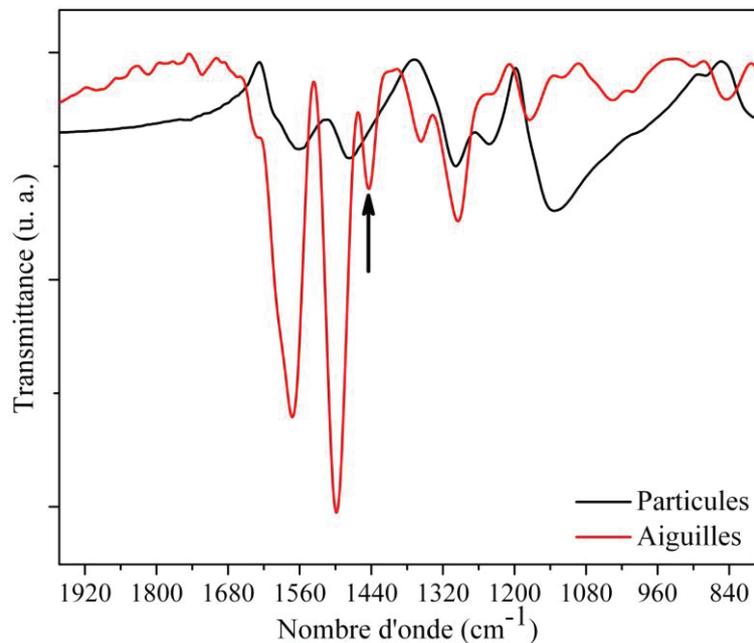
**Figure 42:** Des aiguilles creuses de la PANI (a) ainsi que le branchement d'une autre aiguille à partir d'un « tronc » de la PANI (b).



**Figure 43:** Une aiguille de la PANI sous MEB. Les flèches rouge et noire indiquent respectivement le bout et le centre de l'aiguille.

La spectroscopie IRTF a démontré que les modes de vibration des structures 1-D de la PANI sont presque les mêmes que celles des particules de la PANI (figure 44). Cependant un décalage vers des nombres d'onde plus grands apparaît (décalage entre 10 et 50  $\text{cm}^{-1}$ ) dû à la différence entre le degré de conjugaison des deux formes. Les modes d'étirement des anneaux de benzènes et quinoïdes ont les mêmes intensités que la PANI. Le pic identifiant le degré de dopage de l'échantillon à 1140  $\text{cm}^{-1}$  existe à son tour à l'exception que son intensité est très faible. Puisque la polymérisation est brusquement arrêtée en diluant la poudre brune, avant que le sel d'émeraude se forme, le dopage de la polyaniline n'est pas donc complété ce qui en résulte la faible intensité du pic de dopage. Un nouveau pic, dépendant du pH, apparaît à 1444  $\text{cm}^{-1}$  (flèche verte) surtout lorsque le pH de la solution est supérieur à 4. Ce pic est

assigné à la formation des unités de phénazines et peut nous aider dans la formulation du mécanisme de formation des aiguilles de la PANI.



**Figure 44:** Spectres IRTF des particules de la PANI et des aiguilles. La flèche noire indique le pic des unités de phénazines.

### 6.3-1. Mécanisme de formation des aiguilles et « échinides »

On a discuté dans le paragraphe 5.5 les différents mécanismes de formation des nanostructures 1-D de la polyaniline. La MLT a proposé un modèle qui pourra expliquer la polymérisation unidirectionnelle où toutes les structures sont des nanoflakes se pliant et donnent ainsi naissance à plusieurs morphologies 1-D. Afin de contrôler la morphologie d'un échantillon de la PANI, le pH est un paramètre essentiel dont la moindre variation conduit au changement complet des structures obtenues.

L'addition de l'oxyde de magnésium dans la solution d'A-HCl augmente le pH jusqu'à 4,2. Le MgO a besoin d'un milieu acide pour se dissoudre et puisque l'aniline est dopé avec de l'HCl, le MgO utilise le dopant pour y dissoudre complètement dans la solution ce qui aboutit à l'augmentation du pH. Le profil du pH de la polymérisation de l'A-HCl en présence du MgO est pareil à la formation des particules de la PANI à l'exception de la valeur initiale du pH (figure 45). Avec un pH inférieur à 2,5, tous les monomères d'aniline sont protonés ce qui conduit à la synthèse du sel d'émeraldine avec la diminution du pH de la solution et l'augmentation de sa température. Avec un pH élevé, la solution est jaunâtre au début et sa couleur devient foncée. La réaction prend plus que trois heures pour atteindre une valeur de pH de 2,5. Un petit plateau apparaît à un pH de 3,05 pour une période de 5 minutes environ. Après cette période une poudre brune commence à se former et se précipite lorsqu'elle

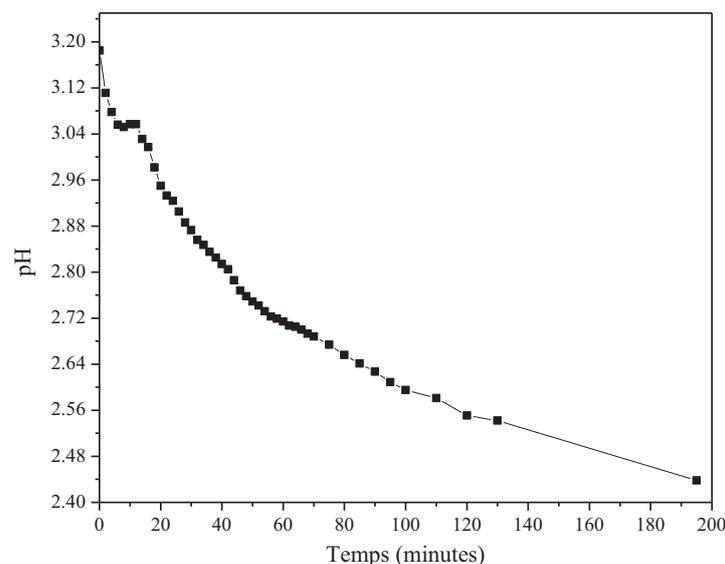
s'agglomère. La température de la réaction a resté la même avec une faible variation puisque la polymérisation est lente grâce aux faibles quantités du monomère et d'oxydant et du pH élevé.

Au début, la formation des cations d'anilinium s'initialise avec un pH inférieur à 4,5. Le pH diminue durant l'oxydation due à la génération des protons et des oligomères d'aniline commencent à se former indiqué aussi par la couleur jaune de la solution. Avec un pH entre 2,5 et 4, les produits d'oxydation sont formés principalement d'oligomères avec des unités d'aniline couplés *para* et *ortho* ainsi que des unités de phénazines. Lorsque le pH diminue, les oligomères deviennent plus courtes à cause de la réduction de la vitesse d'addition de l'aniline et l'augmentation de la probabilité de cyclisation. A un pH moins que 3, les oligomères avec des unités de phénazines créent des centres d'initiation conduisant à la croissance des chaînes de la PANI. Les oligomères deviennent protonées jusqu'à ce que le pH devienne égal à 2,5.

Pour s'assurer du rôle du MgO dans la réaction de polymérisation, deux solutions sont préparées:

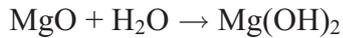
- 1- Sans ajouter du MgO à la solution d'A-HCl, le pH de la solution est contrôlé au même pH comme si la solution contient une certaine quantité de MgO et,
- 2- Diminuer le pH de l'A-HCl + MgO à moins que 2,5 c'est-à-dire à la même valeur du pH d'une solution d'A-HCl.

Dans les deux cas, des particules de la PANI sont seulement obtenus sans des structures 1-D. La solution d'A-HCl + MgO ayant un pH de 2,5 devient directement bleu puis vert après l'addition de l'APS. La première solution avec le pH élevé devient jaune indiquant la formation des oligomères comme observé avant cependant pas d'aiguilles sont obtenus.

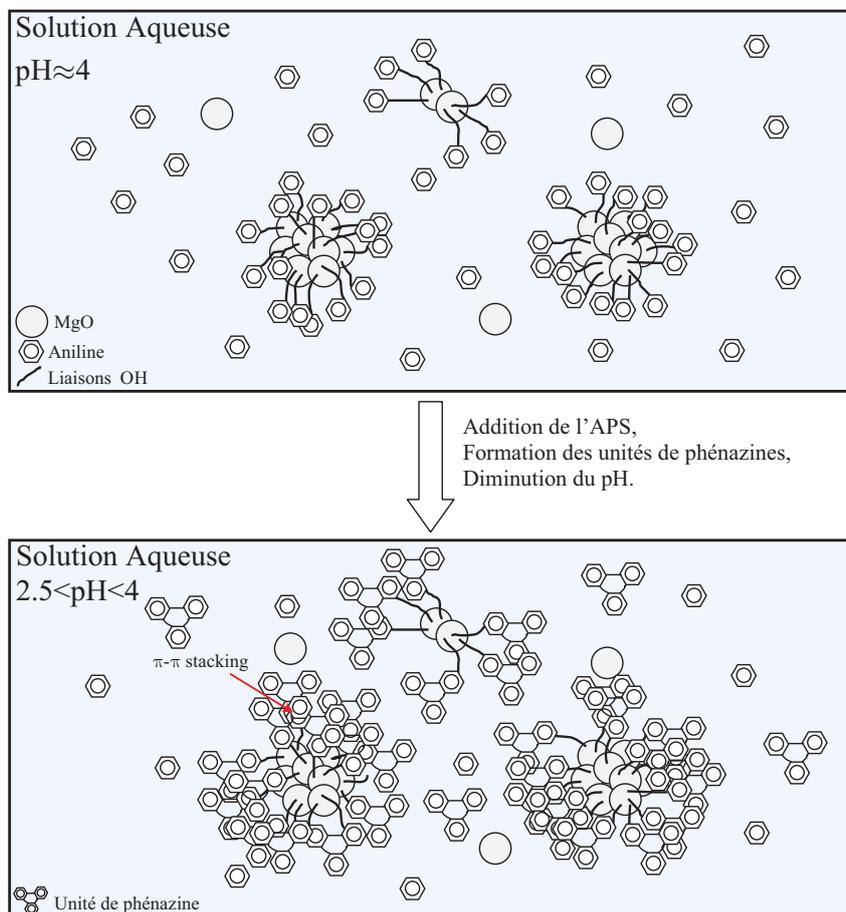


**Figure 45:** Le profil du pH de la polymérisation de l'A-HCl en présence du MgO pour la formation des aiguilles de la PANI.

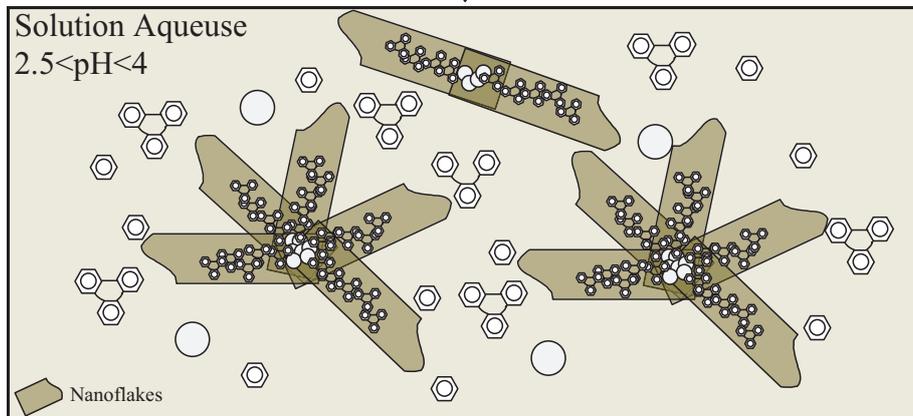
Lorsque le MgO se dissout, il forme grâce à la solution aqueuse des liaisons hydroxyles. Chaque atome de MgO possède ainsi deux liaisons hydroxyles suivant la réaction:



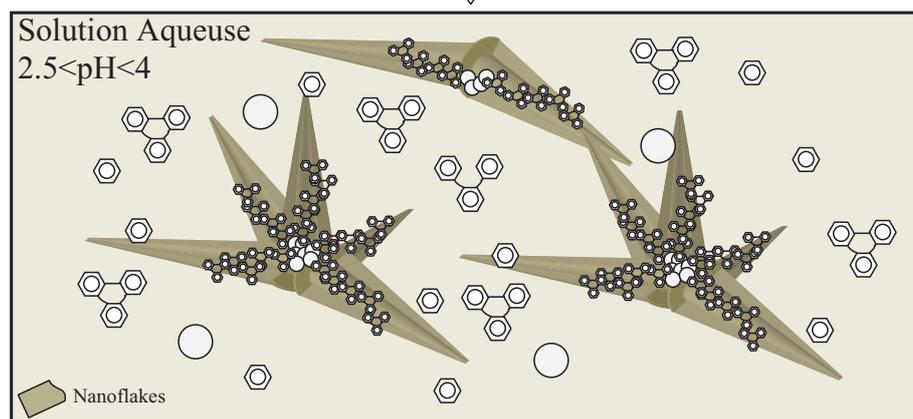
Avec ces groupes OH libres, les monomères d'A-HCl seront adsorbés sur la surface du MgO (figure 46). Lorsque l'APS est ajouté à la solution sans agitation sachant que cette dernière peut détériorer les structures 1-D et créer une nucléation hétérogène favorisant la formation des particules de la PANI. La polymérisation s'initialise et puisque le pH est légèrement élevé, des oligomères avec des unités de phénazines se forment. Les phénazines contribuent ainsi au processus de «  $\pi$ - $\pi$  stacking » ce qui conduit à la formation des nanoflakes. Lorsque la quantité des unités de phénazines augmente, l'épaisseur et l'ordonnance des nanoflakes augmentent. Ces nanoflakes se forment dans toutes les directions autour d'un certain centre contenant, à notre avis, le MgO. Ce centre est assimilable au tronc d'un arbre où les aiguilles se branchent. Puisque la quantité du monomère est faible, par suite l'épaisseur des nanoflakes est aussi faible ce qui peut entraîner leur pliage en aiguilles creuses. Le pliage des nanoflakes en aiguilles est dû à la diminution de la répulsion électrostatique entre les chaînes polymériques à cause des contre-ions ce qui change la conformation des chaînes et crée ainsi une force.



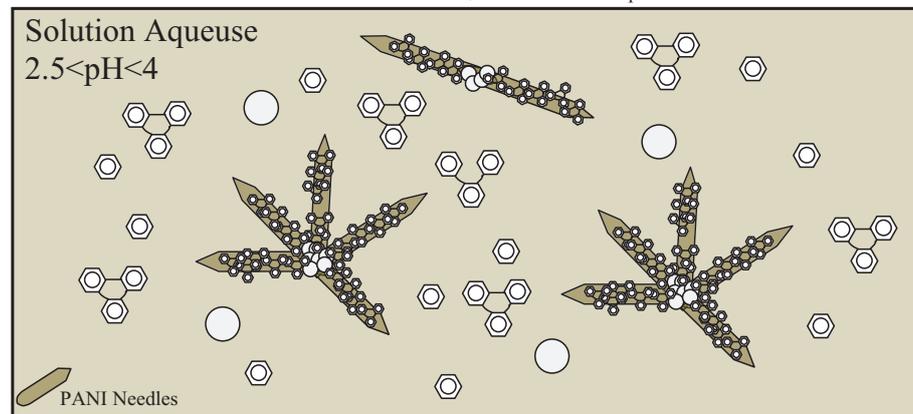
«  $\pi$ - $\pi$  stacking »,  
Formation des nanoflakes,  
Diminution du pH.

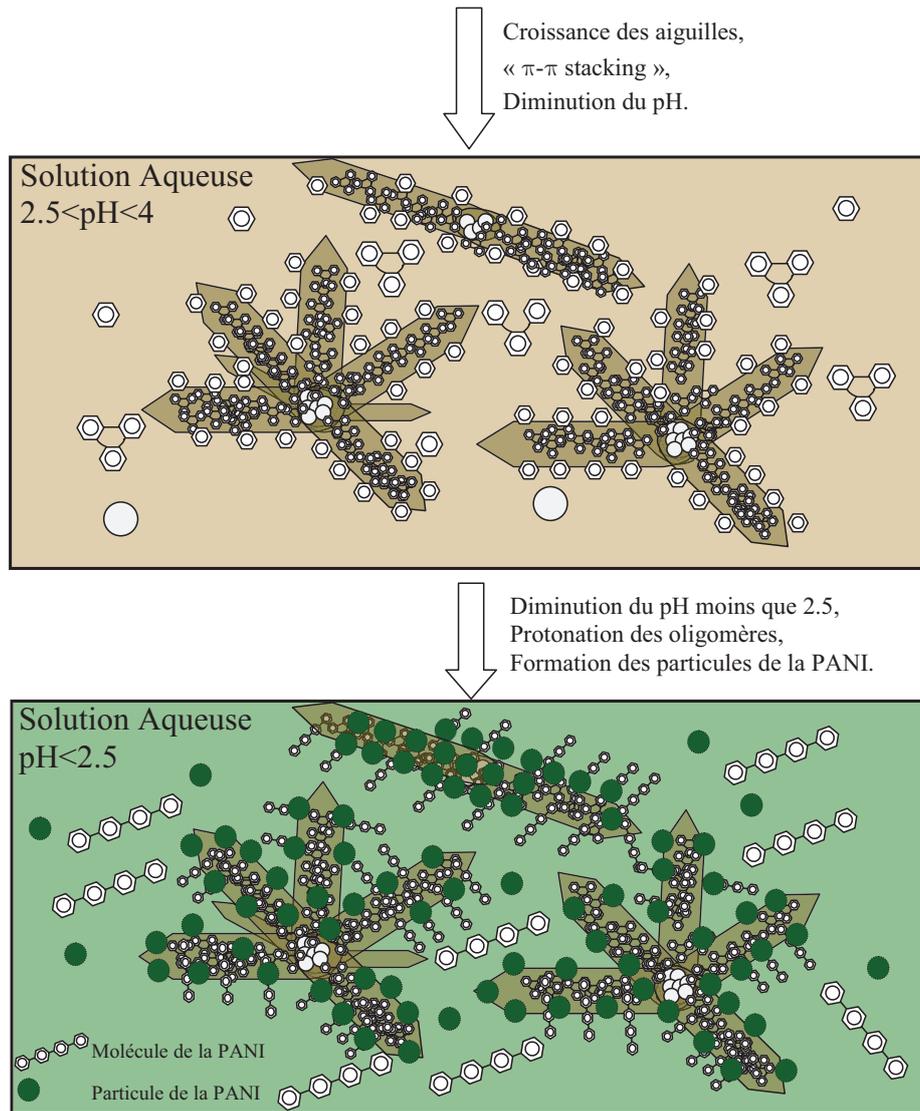


Pliage des nanoflakes,  
«  $\pi$ - $\pi$  stacking »,  
Diminution du pH.



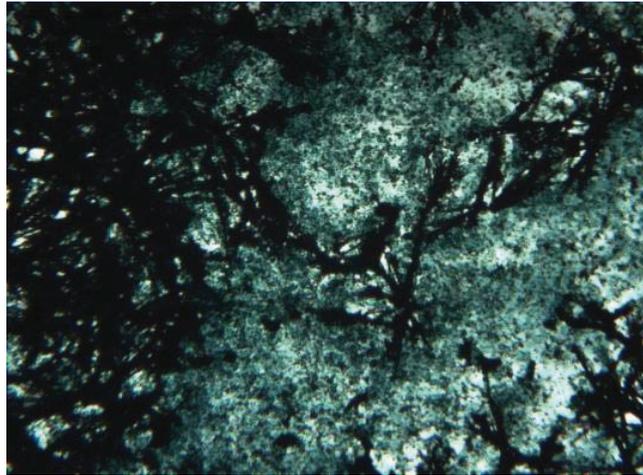
Formation des aiguilles et des structures  
semblables à des échinides,  
«  $\pi$ - $\pi$  stacking »,  
Diminution du pH.





**Figure 46:** Mécanisme de formation des aiguilles et « échinides » de la PANI basant sur le modèle du MLT.

Après le pliage des nanoflakes et la formation des aiguilles, la croissance de ces structures continue avec le «  $\pi$ - $\pi$  stacking » des unités de phénazines sur la surface des aiguilles. Des monomères d'aniline forment de leur tour des liaisons avec les phénazines. Si le pH diminue moins que 2,5, qui représente le pH seuil de la protonation des oligomères, des particules se forment sur la surface des « échinides » et des aiguilles et au sein de la solution (figure 47). Dans notre cas, on arrête la polymérisation en diluant la solution par 0,2 M HCl.

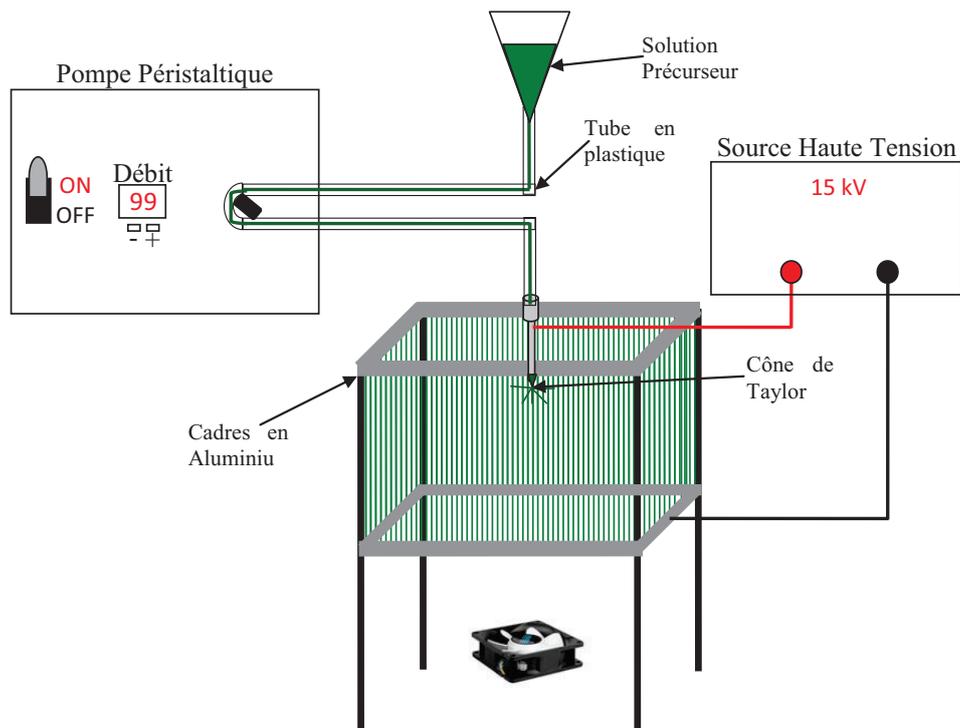


**Figure 47:** Formation des particules de la PANI lorsque le pH de la solution devient inférieur à 2,5. Ces particules forment, avec les aiguilles, des structures « core/shell ».

## 7- Fibres de la polyaniline

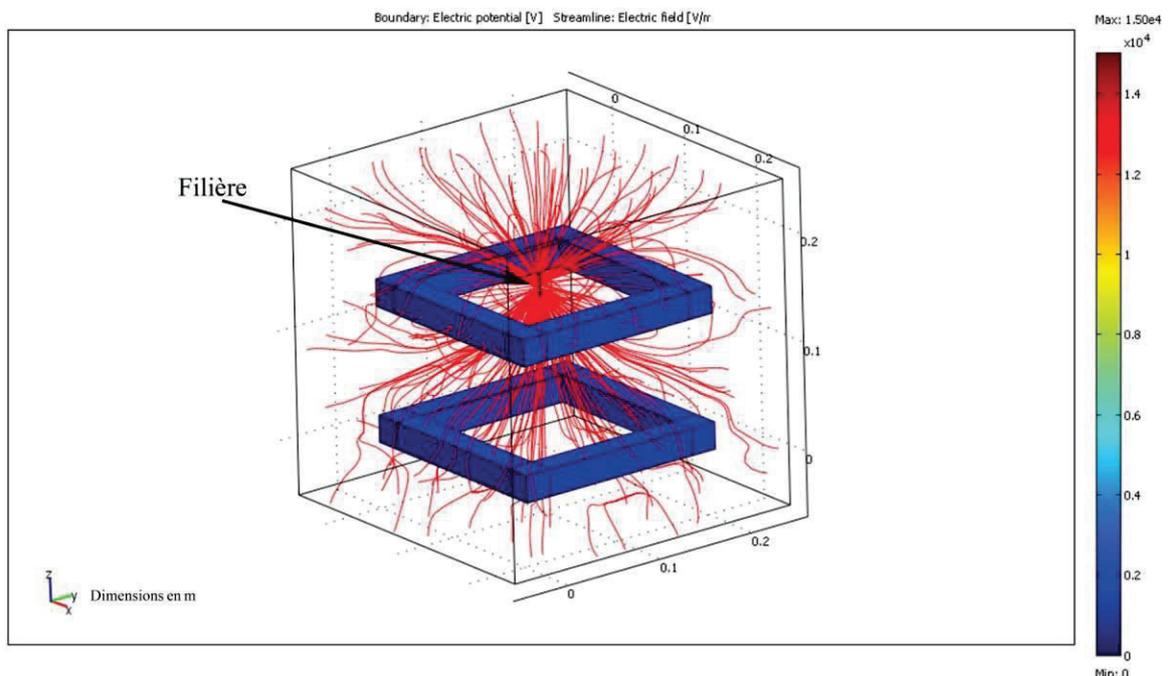
Dans le paragraphe 5.4, on a discuté le principe de l'électrofilage ainsi que la formation des fibres de la PANI en préparant des mélanges entre le polymère conducteur et un polymère plastique afin d'améliorer la solubilité et la viscosité de la PANI. Malgré les différents avantages de la formation des structures 1-D par voie électrostatique, l'orientation des fibres ainsi que l'évaporation des solvants demeurent des problèmes du système présenté dans la figure 19. Pour cela et afin de surmonter ces problèmes, une nouvelle architecture est présentée pour obtenir un grand nombre de fibres linéaires basée sur un modèle simple et de coût faible (figure 48). Au lieu d'avoir une seule plaque collectrice liée à la Terre, deux cadres en aluminium sont reliés ensemble et connectés à la borne négative de la source de haute tension. Un champ électrique est appliqué entre la filière et les cadres en Al.

La solution précurseur est pompée à travers un tube de silicium de diamètre intérieur 0,5 mm et de diamètre extérieur 8 mm en utilisant une pompe péristaltique (Watson Marlow 101 U / R). La solution atteint la filière en acier inoxydable (I & J Fisnar) de diamètre interne 0,6 mm et de 0,9 mm de diamètre extérieur. La filière est reliée à la borne positive de la source de haute tension (Leybold 521721). Deux cadres en aluminium sont reliés à la Terre et utilisées en tant que collecteurs de fibres. Pour accélérer l'évaporation du solvant des fibres, un ventilateur (air froid) peut être placé sous les cadres d'Al.



**Figure 48:** Dispositif utilisé pour la fabrication des fibres de la polyaniline orientées.

Utilisant COMSOL Multiphysics 3,3, le champ électrique généré entre la filière et les deux cadres en aluminium a été simulé pour analyser comment les fibres se forment par la technique d'électrofilage (figure 49).

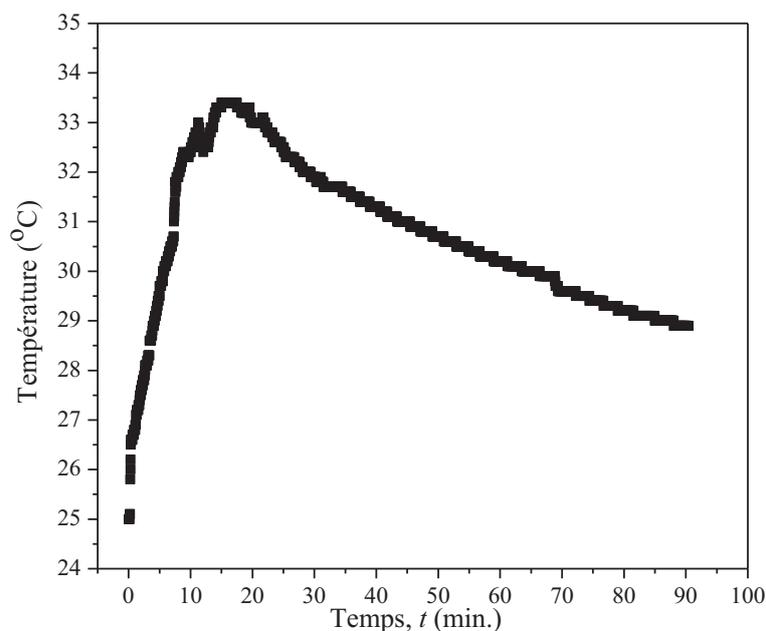


**Figure 49:** Simulation du champ électrique créé entre la filière et les cadres en Al. La tension appliquée est de 15 kV.

## 7.1- Préparation de la solution précurseur

Pour améliorer la viscosité de la polyaniline, l'alcool polyvinylique (PVA), un polymère plastique synthétique soluble dans l'eau, est mélangé avec la PANI. Une solution aqueuse de PVA est neutre ou légèrement acide donc n'affecte pas le pH de l'aniline pour former le sel d'éméraldine et ainsi des fibres conductrices.

Des solutions de PVA avec différentes concentrations massiques sont préparées (entre 8 et 14 %). Pour cela, une certaine masse du PVA (BP-24, 86% hydrolysé, Chang Chun Petrochemical Co. Ltd) est dissout avec de l'eau distillée sous agitation mécanique et en maintenant la température de la solution entre 60 et 80°C pour faciliter la dissolution des graines de PVA. Après la solution de PVA est refroidit à température ambiante pour ne pas déprotoner l'A-HCl sachant que la température d'ébullition du dopant est de 50°C (pour une solution de 10 M). Ensuite 2,59 g d'A-HCl dissous dans 20 ml d'eau distillée sont ajoutés au PVA et le mélange est bien agité pour assurer la dispersion des monomères. Finalement une solution contenant 5,71 g d'APS dans 20 ml d'eau distillée est versée et le mélange est agité et laissé pour terminer la polymérisation. Le volume de la solution finale est de 100 ml. Le profil de la variation de la température du mélange en fonction du temps mis par la réaction pour compléter la polymérisation est présenté dans la figure 50. La solution précurseur est ensuite électrofilée tout en variant plusieurs paramètres.

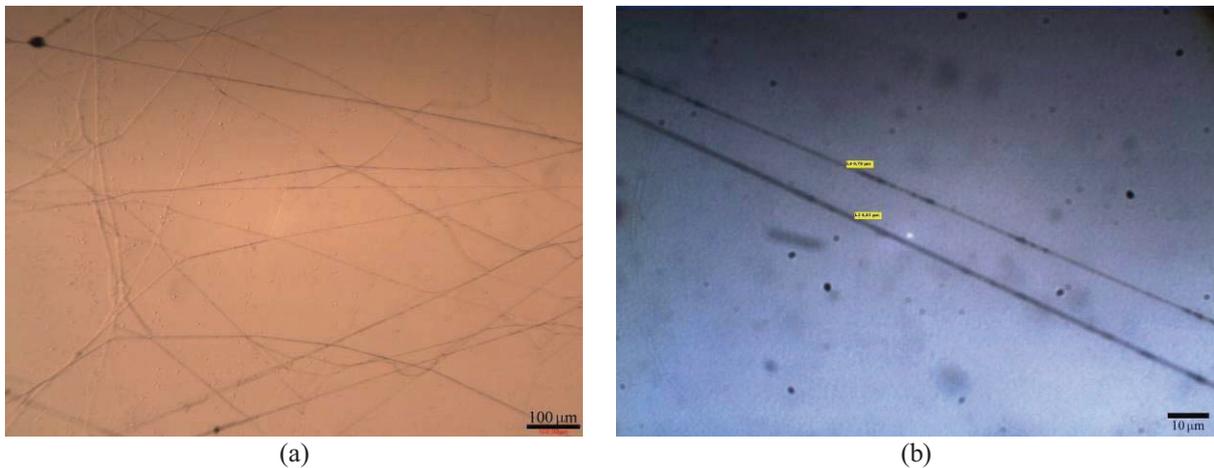


**Figure 50:** Variation de la température en fonction du temps de la réaction de polymérisation des mélanges PANI-PVA.

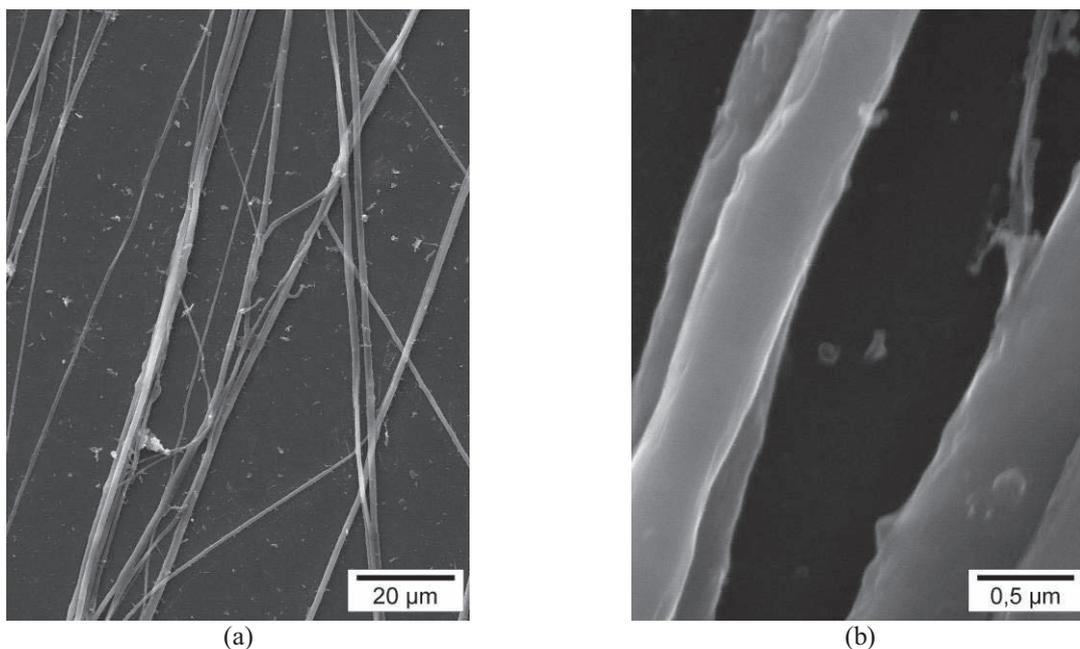
La variation de la température d'un mélange de PANI-PVA est assimilable à celui de la polymérisation d'A-HCl. La polymérisation se termine après 16 minutes sans le passage par la période d'induction. Le temps de polymérisation est plus long que le temps pris par la PANI seule due à la présence d'une matrice isolante entre le monomère et l'oxydant ce qui rend difficile l'oxydation de l'A-HCl.

## 7.2- Fibres de PANI-PVA à des diamètres variables

L'effet de la concentration du PVA, la tension appliquée et le débit de la solution sur le diamètre des fibres est étudié. Les diamètres des fibres de PANI-PVA sont mesurés utilisant un microscope optique (VWR-L2001) équipé d'une camera CCD (CMEX DC3200) et un logiciel de mesure (Image Focus). Les fibres vues sous le microscope optique sont présentées dans la figure 51.

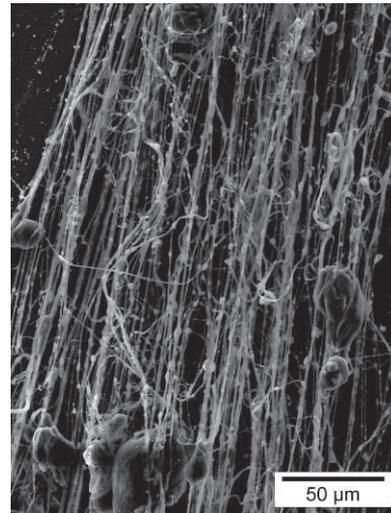
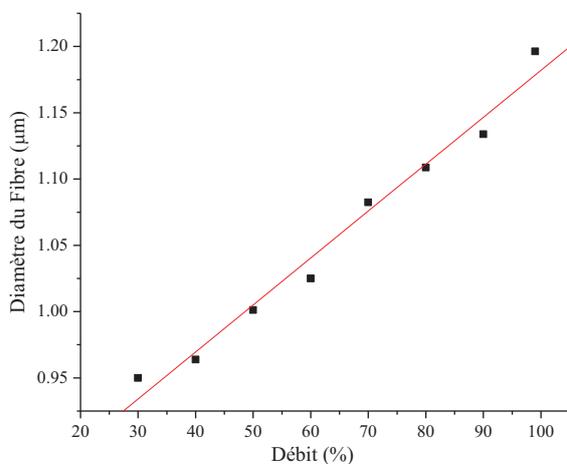


**Figure 51:** Fibres de PANI-PVA vues sous le microscope (a) et deux fibres avec les mesures de leurs diamètres (b).



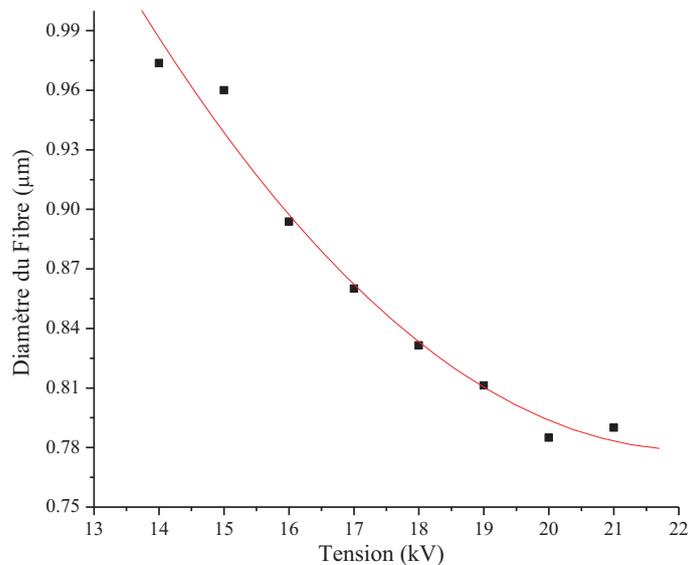
**Figure 52:** Photos MEB des fibres de PANI-PVA (a) et leur agrandissement (b). Conditions de fabrication: concentration du PVA est 14%, tension appliquée 15 kV et le débit de 36  $\mu\text{l}/\text{min}$ .

Afin d'étudier l'effet de la variation du débit de la solution précurseur, la tension appliquée ainsi que la concentration du PVA sont fixées à 15 kV et 10% respectivement. La distance entre les plaques collectrices est de 10 cm et l'aiguille filière est placée au milieu du cadre en Al supérieur. La figure 53 a montre que les diamètres des fibres varient d'une valeur de 25% de la valeur initiale d'une façon linéaire avec la variation du débit. En augmentant le débit de la solution, le cône de Taylor augmente de taille ce qui en résulte l'augmentation des diamètres des fibres. Au dessus d'une certaine valeur seuil, le champ électrique devient insuffisant pour pouvoir attirer complètement la gouttelette de la solution et par suite des microgouttes se forment sur les fibres (figure 53 b).



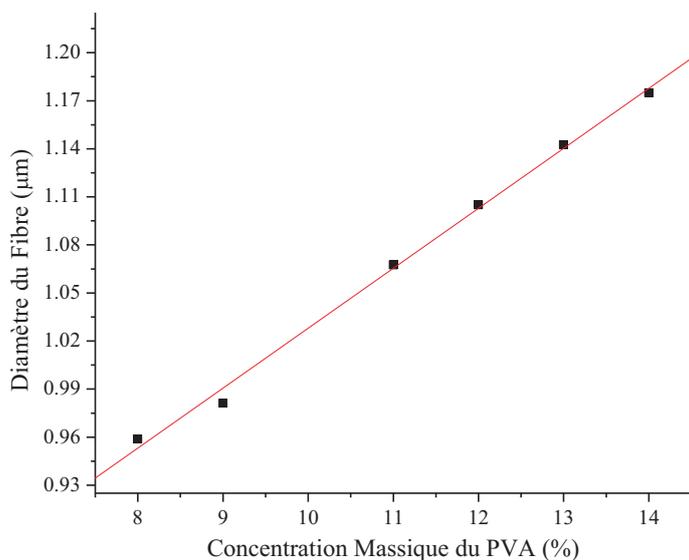
**Figure 53:** La variation linéaire des diamètres des fibres en fonction du débit de la solution précurseur (a) et une photo MEB des fibres formées avec un débit de 80% et une tension de 15 kV (b).

Pour analyser l'effet de la tension appliquée nécessaire pour la formation des fibres, la concentration du PVA est fixée à 10% et le débit de la solution à 36 µl/min. La tension a été variée entre 14 et 21kV. Les diamètres des fibres diminuent exponentiellement d'environ 20% entre la tension maximale et minimale appliquée (figure 54). Si la tension appliquée est inférieure à 14kV, les forces électrostatiques ne surmontent pas la tension de surface de la gouttelette donc aucun jet de liquide est formé par suite les fibres ne se forment pas.



**Figure 54:** La variation exponentielle des diamètres des fibres en fonction de la tension appliquée. Conditions de fabrication: concentration du PVA est 10% et le débit de 36 µl/min.

Finalement, l'effet de la concentration du PVA sur le diamètre des fibres est étudié en fixant le débit de la solution précurseur et la tension appliquée à 40% de la puissance de la pompe péristaltique et à 15 kV respectivement. Les concentrations du PVA ont été variées entre 8 et 14%. Avec l'augmentation des concentrations du PVA, et donc de la viscosité de la solution tout en fixant la tension, le diamètre des fibres augmente linéairement en raison que l'attraction du jet de liquide (ou cône de Taylor) devient de plus en plus difficile (figure 55).



**Figure 55:** La variation linéaire des diamètres des fibres en fonction de la concentration massique du PVA. Conditions de fabrication: tension appliquée 15 kV et le débit de 40%.

## 8- Conclusion

Une étude détaillée sur la morphologie de la polyaniline (PANI), leur méthode de synthèse ainsi que leur mécanisme de formation a été réalisée dans ce chapitre. En variant les concentrations de l'aniline-HCl, des structures 1-D se forment à part les nanoparticules. Les propriétés optiques, morphologiques et électriques ont été étudiées. Nous avons rapporté pour la première fois la formation des aiguilles et des structures semblables à des échinides tout en variant la quantité de l'aniline et de l'oxydant et en ajoutant un catalyseur, l'oxyde de magnésium MgO. Le mécanisme de formation de ces structures 1-D a été expliqué par le modèle du MLT où l'augmentation du pH entraîne l'apparition des unités de phénazines. Le centre des structures semblables aux échinides contient les particules de MgO où la PANI 1-D les entourent, donc une structure « core/shell » est formée. Des fibres bien alignées de la PANI sont synthétisées par la méthode d'électrofilage. Le diamètre de ces fibres peut être contrôlable en variant la concentration du polymère plastique, la tension appliquée et le débit de la solution précurseur. Etant un semiconducteur de type *p*, la polyaniline sera utilisée dans des applications de conversion d'énergie et comme électrolyte solide.

## 9- Références

- [Albert 1964] M. Albert et J. Combs, Correction factors for radial resistivity gradient evaluation of semiconductor slices, *Electron Devices* **11**, 148 (1964).
- [Alig 2006] I. Alig, S. Dudkin, W. Jenninger et M. Marzantowicz, AC conductivity and dielectric permittivity of poly(ethylene glycol) during crystallization: percolation picture, *Polymer* **47**, 1722 (2006).
- [Ayad 2008] M. Ayad et E. Zaki, Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films, *European Polymer Journal* **44**, 3741 (2008).
- [Bowmaker 2008] M. Gizdavic-Nikolaidis et G. Bowmaker, Iodine vapour doped polyaniline, *Polymer* **49**, 3070 (2008).
- [Cataldo 2001] F. Cataldo et P. Maltese, Preparation of polyaniline conductive composites with diene-rubber or polyphenylacetylene, *Polym Adv Technol* **12**, 293 (2001).
- [Chen 2006 (1)] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang et W. Chen, Polyaniline/TiO<sub>2</sub> solar cells, *Synthetic Metals* **156**, 721 (2006).
- [Chen 2006 (2)] Z. Liu, W. Guo, D. Fu et W. Chen, p-n heterojunction diodes made by assembly of ITO/nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/PANI/ITO *Synthetic Metals* **156**, 414 (2006).
- [Chen 2008] Q. Yu, M. Shi, M. Deng, M. Wang et H. Chen, Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning, *Materials Science and Engineering B* **150**, 70 (2008).
- [Chen 2008 (2)] Q. Yu, Y. Li, M. Wang et H. Chen, Polyaniline nanobelts, flower-like and rhizoid-like nanostructures by electrospinning, *Chinese Chemical Letters* **19**, 223 (2008).
- [Chew 2006] S. Chew, Y. Wen, Y. Dzenis et K. Leong, The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine, *Current Pharmaceutical Design* **12**, 4751 (2006).
- [Coleman 1978] L. Coleman, Polycrystalline techniques for conductivity studies of organic charge transfer salts, *Rev Sci Instrum* **49**, 58 (1978).
- [Diaz 1980] A. Diaz et J. Logan, Electroactive polyaniline films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **111**, 111 (1980).
- [Duan 2000] Z. Jin, Y. Su et Y. Duan, An improved optical pH sensor based on polyaniline, *Sensors and Actuators B Chemistry* **71**, 118 (2000).
- [Electrospinning] [www.people.vcu.edu/~glbowlin/electrospinning.htm](http://www.people.vcu.edu/~glbowlin/electrospinning.htm)
- [Epstein 1987] A. Epstein, J. Ginder, F. Zuo, R. Bigelow, H. Woo, D. Tanner, A. Richter, W. Huang et A. MacDiarmid, Insulator-to-metal transition in polyaniline, *Synthetic Metals* **18**, 303 (1987).
- [Falcao 2002] E. Falcao, D. Petrov et W. De Azevedo, Polyaniline-Poly(Vinyl Alcohol) composite: spectroscopic characterization and diffraction grating recording, *Mol Cryst Liq Cryst* **374**, 173 (2002).
- [Frayse 1999] P. Juvin, M. Hasik, J. Fraysse, J. Planes, A. Pron et I. Kulszewicz-Bajer, Conductive blends of polyaniline with plasticized poly(methyl methacrylate), *J Appl Polym Science* **74**, 471 (1999).
- [Feng 2003] W. Feng, X. Bai, Y. Lian, J. Liang, X. Wang et K. Yoshino, Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization, *Carbon* **41**, 1551 (2003).
- [Greiner 2008] A. Greiner et J. Wendorff, Functional self-assembled nanofibers by electrospinning, *Advanced Polymer Science* **219**, 107 (2008).
- [Gupta 2005] V. Gupta et N. Miura, Large-area network of polyaniline nanowires prepared by potentiostatic deposition process, *Electrochemistry Communications* **7**, 995 (2005).
- [Haberko 2010] J. Haberko, A. Bernasik, W. Luzny, J. Raczkowska, J. Rysz et A. Budkowski, Dendrites and pillars in spin cast blends of polyaniline or its oligomeric analogue, *Synthetic Metals* **160**, 2459 (2010).
- [Hellring 2008] S. Hellring, K. Ragunathan and K. Balog, Electrospinning process, *US Patent No. 2008/0145655 A1* (2008).
- [Hill 2005] S. Hill, 2005 Michigan Technological University, <http://nano.mtu.edu>.
- [Ho 2006] T. Lin et K. Ho, A complementary electrochromic device based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Sol Energy Mater Sol Cells* **90**, 506 (2006).
- [Hopkins 2004] A. Hopkins, R. Lipeles et W. Kao, Electrically conducting polyaniline microtube blends, *Thin Solid Films* **447-448**, 474 (2004).
- [Huang 2003] Z. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki et S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology* **63**, 2223 (2003).
- [Inzelt 2008] G. Inzelt, Conducting polymers a new era in electrochemistry, Chapitre 8, Springer 2008.

- [Isaksson 2006] J. Isaksson, N. Robinson et M. Berggren, Electronic modulation of an electrochemically induced wettability gradient to control water movement on a polyaniline surface, *Thin Solid Films* **515**, 2003 (2006).
- [Jones 2004] H. Dong, S. Prasad, V. Nyame et W. Jones, Sub-micrometer conducting polyaniline tubes prepared from polymer fiber templates, *Chemical Materials* **16**, 371 (2004).
- [Jung 2007] W. Jung, Y. Lee et S. McCarthy, Synthesis of needle-like polyaniline, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, DOI 10.1002/vnl.20106 (2007).
- [Kahol 2002] P. Kahol et N. Pinto, Electron paramagnetic resonance investigations of electrospun polyaniline fibers, *Solid State Communications* **124**, 195 (2002).
- [Kahol 2003] P. Kahol, R. Perera, K. Satheesh Kumar, S. Geetha et D. Trivedi, Electron localization length in polyaniline, *Solid State Communications* **125**, 369 (2003).
- [Kaner 2006] H. Tran et R. Kaner, A general synthetic route to nanofibers of polyaniline derivatives, *Chem Commun*, 3915 (2006).
- [Kaner 2007] D. Li et R. Kaner, How nucleation affects the aggregation of nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry* **17**, 2279 (2007).
- [Kang 1998] E. Kang, K. Neoh et K. Tan, Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science* **23**, 277 (1998).
- [Kargupta 2008] S. Roy, K. Kargupta, S. Chakraborty et S. Ganguly, Preparation of polyaniline nanofibres and nanoparticles via simultaneous doping and electro-deposition, *Materials Letters* **62**, 2535 (2008).
- [Kim 2005] X. Li, S. Tian, Y. Ping, D. Kim et W. Knoll, One-step route to the fabrication of highly porous polyaniline nanofiber films by using PS-*b*-PVP diblock copolymers as templates, *Langmuir* **21**, 9393 (2005).
- [Kuila 2010] B. Kuila et M. Stamm, Fabrication of oriented polyaniline nanostructures using block copolymer nanotemplates and their optical, electrochemical and electric properties, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6086 (2010).
- [Kukla 1996] A. Kukla, Y. Shirshov et S. Piletsky, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films, *Sens Actuators B Chem* **37**, 135 (1996).
- [Li 2006] G. Li, S. Pang, J. Liu, Z. Wang et Z. Zhang, Synthesis of polyaniline submicrometer-sized tubes with controllable morphology, *Journal of Nanoparticle Research* **8**, 1038 (2006).
- [Long 2005] Y. Long, L. Zhang, Z. Chen, K. Huang, Y. Yang, H. Xiao, M. Wan, A. Jin et C. Gu, Electronic transport in single polyaniline and polypyrrole microtubes, *Physical Review B* **71**, 165412 (2005).
- [MacDiarmid 2000] I. Norris, M. Shaker, F. Ko et A. MacDiarmid, Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends, *Synthetic Metals* **114**, 109 (2000).
- [MacDiarmid 2001] A. MacDiarmid, "Synthetic metals": a novel role for organic polymers, *Curr Appl Phys* **1**, 269 (2001).
- [MacDiarmid 2001 (2)] A. MacDiarmid, W. Jones, I. Norris, J. Gao, A. Johnson, N. Pinto, J. Hone, B. Han, F. Ko, H. Okuzaki et M. Llaguno, Electrostatically-generated nanofibres of electronic polymers, *Synthetic Metals* **119**, 27 (2001).
- [MacDiarmid 2003] Y. Zhou, M. Freitag, J. Hone, C. Staii, A. Johnson, N. Pinto et A. MacDiarmid, Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibres with diameter below 30 nm, *Applied Physics Letters* **83**, 3800 (2003).
- [MacDiarmid 2006] N. Pinto, R. Gonzalez, A. Johnson et A. MacDiarmid, Electrospun hybrid organic/inorganic semiconductor Schottky nanodiode, *Applied Physics Letters* **89**, 033505 (2006).
- [Manohar 2004] X. Zhang et S. Manohar, Polyaniline nanofibers: chemical synthesis using surfactants, *Chemistry Communication*, 2360 (2004).
- [Manohar 2009] S. Surwade, N. Manohar et S. Manohar, Origin of bulk nanoscale morphology in conducting polymers, *Macromolecules* **42**, 1792 (2009).
- [Meikap 1999] M. Gosh, A. Barman, A. Meikap, S. De et S. Chatterjee, Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline, *Physics Letters A* **260**, 138 (1999).
- [Mirmohseni 2000] A. Mirmohseni et A. Oladegaragoze, Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron, *Synth Met* **114**, 105 (2000).
- [Monkman 2000] S. Pomfret, P. Adams, N. Comfort et A. Monkman, Electrical and mechanical properties of polyaniline fibers produced by a one-step wet spinning process, *Polymer* **41**, 2265 (2000).
- [Mott 1979] N. Mott and E. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Oxford University Press, 1979.
- [Park 2010] B. Sundaray, A. Choi et Y. Park, Highly conducting electrospun polyaniline-polyethylene oxide nanofibrous membranes filled with single-walled carbon nanotubes, *Synthetic Metals* **160**, 984 (2010).
- [Pinto 2008] N. Pinto, I. Ramos, R. Rojas, P. Wang et A. Johnson, Electric response of isolated electrospun polyaniline nanofibres to vapors of aliphatic alcohols, *Sensors and Actuators B* **129**, 621 (2008).

- [Pinto 2009] R. Rivera et N. Pinto, Schottky diodes based on electrospun polyaniline nanofibers: effects of varying fiber diameter and doping level on device performance, *Physica E* **41**, 423 (2009).
- [Pouget 1991] J. Pouget, M. Jozefowicz, A. Epstein, X. Tang et A. MacDiarmid, X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- [Rao 2000] P. Rao, J. Anand, S. Palaniappan et D. Sathyanarayana, Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline-HCl salt and its base, *European Polymer Journal* **36**, 915 (2000).
- [Roe 1988] M. Roe, J. Ginder, P. Wigen, A. Epstein, M. Angelopoulos et A. MacDiarmid, Photoexcitation of polarons and molecular excitons in emeraldine base, *Phys Rev Lett* **60**, 2789 (1988).
- [Ryu 2002] K. Ryu, K. Kim, N. Park, Y. Park et S. Chang, Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *J Power Sources* **103**, 305 (2002).
- [Sacak 2007] S. Kutanis, M. Karakisla, U. Akbulut et M. Sacak, The conductive/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics, *Composite A* **38**, 609 (2007).
- [Saravanan 2006] S. Saravanan, M. Anantharaman and S. Venkatachalam, Structural and electrical studies on tetrameric cobalt phthalocyanine and polyaniline composites, *Mater Sci Eng B* **135**, 113 (2006).
- [Sathyanarayana 1998] J. Anand, S. Palaniappan et D. Sathyanarayana, Conducting polyaniline blends and composites, *Prog Polym Sci* **23**, 993 (1998).
- [Stejskal 2002] J. Stejskal et R. G. Gilbert, Polyaniline preparation of a conducting polymer, *Pure Applied Chemistry* **74**, 857 (2002).
- [Stejskal 2008] I. Sapurina et J. Stejskal, The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polymer International* **57**, 1295 (2008).
- [Sutar 2009] D. Sutar, R. Tewari, G. Dey, S. Gupta et J. Yakhmi, Morphology and structure of highly crystalline polyaniline films, *Synthetic Metals* **159**, 1067 (2009).
- [Sze 1981] S. Sze, Physics of semiconductor devices, 2ième edition, Chapitre 1, John Wiley & Sons 1981.
- [Titelman 2000] Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. Titelman et A. Siegmann, Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions, *Synthetic Metals* **110**, 189 (2000).
- [Travas-Sejdic 2010] C. Laslau, Z. Zujovic, J. Travas-Sejdic, Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT), *Progress in Polymer Science* **35**, 1403 (2010).
- [Valdes 1954] L. Valdes, Resistivity measurements on germanium for transistors, *Proceeding IRE* **42**, 420 (1954).
- [Wallace 2007] O. Ngamna, S. Moulton et G. Wallace, Incorporation of dye into conducting polyaniline nanoparticles, *Reactive & Functional Polymers* **67**, 173 (2007).
- [Wan 2002] Y. Yang et M. Wan, Chiral nanotubes of polyaniline synthesized by a template-free method, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 897 (2002).
- [Wan 2002 (2)] Z. Wei, Z. Zhang et M. Wan, Formation mechanism of self-assembled polyaniline micro/nanotubes, *Langmuir* **18**, 917 (2002).
- [Wan 2003] H. Qiu, J. Zhai, S. Li, L. Jiang et M. Wan, Oriented growth of self-assembled polyaniline nanowire arrays using novel method, *Advanced Functional Materials* **13**, 925 (2003).
- [Wan 2003 (2)] Z. Wei, L. Zhang, M. Yu, Y. Yang et M. Wan, Self-assembling sub-micrometer-sized tube junctions and dendrites of conducting polymers, *Advanced Materials* **15**, 1382 (2003).
- [Wan 2006] Z. Zhang, M. Wan et Y. Wei, Highly crystalline polyaniline nanostructures doped with dicarboxylic acids, *Advanced Functional Materials* **16**, 1100 (2006).
- [Wan 2007] X. Li, J. Shen, M. Wan, Z. Chen et Y. Wei, Core-shell structures and electro-magnetic functionalized polyaniline composites, *Synthetic Metals* **157**, 575 (2007).
- [Wan 2008] M. Wan, Conducting polymers with micro or nanometer structure, Chapitre 1, Springer 2008.
- [Wang 2008] T. Mo, H. Wang, S. Chen et Y. Yeh, Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites, *Ceramics International* **34**, 1767 (2008).
- [Wei 2005] X. Lu, Y. Yu, L. Chen, H. Mao, L. Wang, W. Zhang, Y. Wein, Poly(acrylic acid)-guided synthesis of helical polyaniline microwires, *Polymer* **46**, 5329 (2005).
- [Yan 2002] L. Huang, Z. Wang, H. Wang, X. Cheng, A. Mitra et Y. Yan, Polyaniline nanowires by electropolymerization from liquid crystalline phases, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 388 (2002).
- [Yang 2009] C. Yang, T. Wang et Y. Shieh, Molecular assembled crosslinked self-doped polyaniline nano-thin films in application of electrochromic devices, *Electrochemistry Communications* **11**, 335 (2009).
- [Zhang 2010] J. Li, X. Tang, H. Li, Y. Yan et Q. Zhang, Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline, *Synthetic Metals* **160**, 1153 (2010).

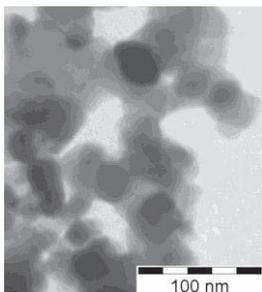
[Zhong 2009] T. Wang, W. Zhong, X. Ning, Y. Wang et W. Yang, Facile synthesis of polyaniline “sunflowers” with arrays of oriented nanorods, *Journal of Colloid and Interface Science* **334**, 108 (2009).



# Chapitre III

## Polyaniline-Oxyde de Titane: un Composite Electrolytique Solide





## Chapitre III

# Polyaniline-Oxyde de Titane: un Composite Electrolytique Solide

Dans ce chapitre:

- 1- Introduction
- 2- Composites de polyaniline-TiO<sub>2</sub>
  - 2.1- *In-situ* et autres techniques de polymérisation
  - 2.2- Propriétés physiques et chimiques des composites
  - 2.3- Propriété photovoltaïque des composites
- 3- Polymérisation *in-situ* de la polyaniline dans une solution de TiO<sub>2</sub> et la formation d'une structure « core/shell »
- 4- Méthodes de caractérisations
- 5- Propriétés morphologiques des composites
  - 5.1- Microscopie électronique à balayage, dispersion d'énergie par rayons-X et microscopie électronique à transmission
  - 5.2- Diffraction par rayons-X
- 6- Propriétés optiques des composites
  - 6.1- Spectroscopie UV-visible
  - 6.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- 7- Propriétés électriques des composites
  - 7.1- Conductivité électrique en fonction de la quantité du TiO<sub>2</sub>
  - 7.2- Conductivité électrique: comportement 3-D et 1-D
  - 7.3- Dispositif à l'obscurité: l'approche de la cellule électrolytique
- 8- Conclusion
- 9- Références

## 1- Introduction

Les applications basées sur les polymères conducteurs regroupent le faible coût, la simple procédure de fabrication, la flexibilité et d'autres propriétés. Cependant la faible viscosité et solubilité des polymères conducteurs rendent difficile la réalisation de couches utilisant des techniques industrielles. Il est connu qu'en mélangeant des matériaux organiques et inorganiques, ils restent toujours séparés de part à la faible solubilité des polymères conducteurs et l'énergie de surface élevée des nanoparticules inorganiques. D'où la nécessité de la formation d'une forte interaction physique ou chimique qui s'établit par la polymérisation *in-situ* du polymère organique en présence des particules inorganiques. Ceci entraîne la formation des composites ayant des propriétés différentes de celles des deux matériaux précurseurs.

Dans ce chapitre, la polymérisation d'oxydation *in-situ* de l'aniline dans une suspension de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  est réalisée. On montre qu'en variant la quantité de l'aniline-HCl et de le persulfate d'ammonium (APS) par rapport aux quantités définies par l'UICPA, en résulte des modifications de la conductivité électrique des composites et un changement de la nature des caractéristiques courant-tension de notre dispositif. En outre, les propriétés optiques (spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF) et morphologiques (Microscopie électronique à balayage MEB, Microscopie électronique à Transmission MET, Diffraction par Rayons-X DRX, Dispersion d'Énergie par rayons-X DEX) des composites sont étudiées pour montrer la forte interaction entre les particules de  $\text{TiO}_2$  et de la PANI lors de la variation des quantités du polymère. La conductivité électrique surfacique et volumique des pastilles de PANI- $\text{TiO}_2$  granulés sont mesurées et analysées en utilisant la technique des quatre-pointes. L'effet de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  et les pourcentages de la PANI et du  $\text{TiO}_2$  sur la conductivité des mélanges sont examinés. La théorie de la percolation avec le modèle de « hopping » des porteurs de charges expliquent le comportement de la conductivité de surface des composites.

## 2- Composites de polyaniline- $\text{TiO}_2$

La découverte des polymères conducteurs a ouvert la porte à de nombreuses nouvelles applications. Des mélanges avec des polymères plastiques comme le polyéthylène terephthalate ont amélioré les propriétés mécaniques de ces polymères. Les polymères conducteurs sont utilisés dans la fabrication des cellules solaires hybrides (organique/inorganique) [Kwon 2004], les cellules photovoltaïques organiques [Bejbouji 2010] et les cellules à pigment photosensible (en anglais DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*)

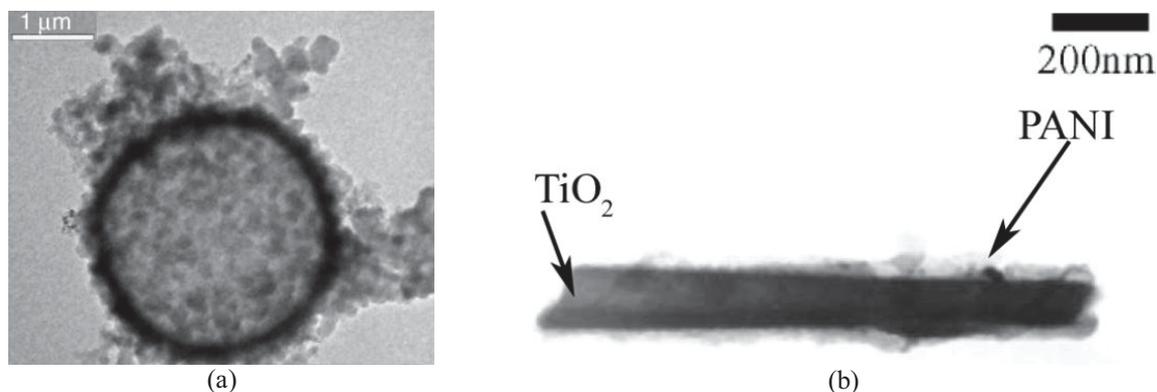
avec l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , un semiconducteur de type  $n$  ayant un spectre d'absorption dans le domaine ultraviolet [Grätzel 1991]. Les hétérojonctions hybrides  $p-n$  basées sur la PANI, employée comme un conducteur de trous, et le  $\text{TiO}_2$  ont été intensément étudiées en raison de leur faible coût et la facilité de fabrication. Il a été démontré que des couches successives de la PANI et de  $\text{TiO}_2$  formant hétérojonctions  $p-n$  sont de bons candidats pour les applications photovoltaïques.

## 2.1- *In-situ* et autres techniques de polymérisation

La polymérisation *in-situ* de l'aniline à l'intérieur des solutions de  $\text{TiO}_2$  est utilisée pour la formation des composites PANI- $\text{TiO}_2$ . Il a été ainsi constaté que les composites ainsi formés présentent une forte interaction entre les deux constituants [Kim 2009]. Dans ce type de polymérisation, les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  présentent un effet de nucléation ce qui en résulte la formation d'une couche de la PANI autour de l'oxyde de titane. D'où une structure « core/shell » se forme [Li 2005]. Afin de faciliter la formation de cette structure avec la PANI, les particules de  $\text{TiO}_2$  peuvent être protonées par un échange d'ions avec l'HCl. Une phase d'intercalation existe ainsi entre les particules organiques et inorganiques [Bissessur 2009]. En modifiant la surface des nanoparticules du  $\text{TiO}_2$  pour préparer du SAM- $\text{TiO}_2$  (en anglais *Self-Assembled Monolayer deposition*) comme première étape, la PANI est greffée sur leur surface par la méthode d'oxydation. La modification de la surface de l'oxyde de titane est réalisée afin d'assurer la formation des liaisons chimiques et d'où des composites stables [Tang 2006]. Ces composites ont une meilleure absorption dans le visible ce qui les rend des bons candidats pour la dégradation photocatalytique du méthyle orange [Tang 2006]. La création des liaisons de types physiques et/ou chimiques est essentielle afin de produire des composites présentant des propriétés différentes de celles de leurs constituants. L'addition du Chem-Solv (mélange d'hydroxyde de sodium et d'alcool méthylique) [Chemsolv] dans une solution contenant du  $\text{TiO}_2$  introduit des charges négatives sur la surface de ce dernier et évite ainsi l'agglomération par la répulsion électrostatique. L'aniline est adsorbée sous la forme de cations d'anilinium et l'addition de l'APS conduit à la polymérisation et à la formation du « core/shell » [Lee 2009]. Le dopage de l'aniline avec de l'acide salicylique en présence des particules de  $\text{TiO}_2$  pour la formation des composites aboutit à des microsphères de PANI- $\text{TiO}_2$ . Les microsphères creuses de la PANI sont remplies par des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (figure 1 a) [Wan 2005].

Une membrane d'oxyde d'aluminium anodique contenant des pores de diamètre approximative de 200 nm est utilisée comme moule pour la formation des microtubes. La

solution d'aniline est ensuite versée dans les canaux de la membrane et immergée dans une solution d'APS afin de polymériser le monomère. Les microtubes de  $\text{TiO}_2$  sont préparés suivant la méthode sol-gel à partir d'une solution remplie dans la membrane de moule. Ainsi des tubes de double couches sont formés où la PANI et le  $\text{TiO}_2$  constitue le « shell » et le « core » respectivement (figure 1 b) [Wang 2004].



**Figure 1:** Formation des microsphères de PANI- $\text{TiO}_2$  par le remplissage des microsphères creuses de la PANI par les nanoparticules de l'oxyde de titane [Wan 2005] (a) et un microtube à double couches de PANI- $\text{TiO}_2$  formé par la méthode moule [Wang 2004] (b).

L'addition des surfactants dans la solution où se déroule la polymérisation entraîne l'augmentation de la quantité du polymère, l'amélioration de sa stabilité thermique et de sa conductivité électrique [Gok 2007]. La méthode des micelles inverses, utilisant un surfactant avec le hexaméthylène (un solvant non-polaire) dans l'eau, conduit à la formation des structures assimilables à celles des hérissons de mer [Chu 2004]. Après la polymérisation de l'aniline avec les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , l'irradiation du composite avec du Co en résulte des bâtonnets submicroniques de PANI- $\text{TiO}_2$  ayant un diamètre entre 0,2 et 0,5  $\mu\text{m}$  [Lim 2008]. La technique d'irradiation gamma $\gamma$ , étant contrôlable, et adaptable, elle ne contribue pas à la formation des impuretés dans les polymères.

## 2.2- Propriétés physiques et chimiques des composites

Les composites de PANI- $\text{TiO}_2$  synthétisés suivant la méthode de polymérisation chimique avec du  $\text{TiO}_2$  colloïdal, ne perdent pas leur couleur et par suite leurs propriétés de conduction électrique, ce qui entraîne leur utilisation dans des applications anti-électrostatique sous conditions agressives [Gurunathan 2000]. La conductivité électrique des composites augmente avec l'augmentation de la quantité du  $\text{TiO}_2$  (< 5 wt%) où ce dernier peut former un réseau plus efficace pour le transport de charge dans la matrice de la PANI. Pour une concentration de  $\text{TiO}_2$  plus élevée, la conductivité diminue à cause du blocage du chemin de conduction par les particules de  $\text{TiO}_2$ . En plus, la constante diélectrique augmente avec

l'augmentation de la quantité du  $\text{TiO}_2$  [Wang 2008]. Mélangeant les composites de PANI- $\text{TiO}_2$  dans une matrice de polymère plastique, des couches peuvent être déposées et utilisées comme matériaux d'anticorrosion. L'inhibition de la corrosion est générée par trois phénomènes: amélioration des propriétés de la barrière, le comportement électrolytique de la PANI et la formation des jonctions  $p-n$  [Radhakrishnan 2009]. Les propriétés magnétiques des composites diffèrent des celles de la PANI. La polyaniline dopée avec de l'acide  $p$ -toluène sulfonique est paramagnétique ou faiblement ferromagnétique à des températures entre 5 et 300 K tandis que leur composite est diamagnétique dans cette gamme de température [Mahesh 2009].

Les composites PANI- $\text{TiO}_2$  présentent aussi des effets électro-rhéologiques. Cette propriété était unique aux fluides ayant une viscosité réversible qui varient sous l'application d'un champ électrique externe [Zhu 2007].

Le changement rapide des propriétés électriques des composites en présence de certains gaz ou solvants leur rend des capteurs. Ainsi l'impédance des couches de composites de PANI- $\text{TiO}_2$  varie avec la concentration du vapeur de méthanol [Cristescu 2008]. En formant des jonctions  $p-n$  avec des couches minces de PANI et  $\text{TiO}_2$ , les caractéristiques  $I-V$  décroissent avec l'augmentation des concentrations des gaz de pétrole liquéfiés [Lokhande 2008].

Pour des applications capacitives, la polyaniline doit avoir une aire surfacique élevée ce qui produit une habilité à stocker une charge et un processus rapide de charge et décharge. Ceci est réalisable avec les composites. Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  réduisent la dégradation électrochimique de la PANI ce qui entraîne son utilisation comme électrode [Yu 2009].

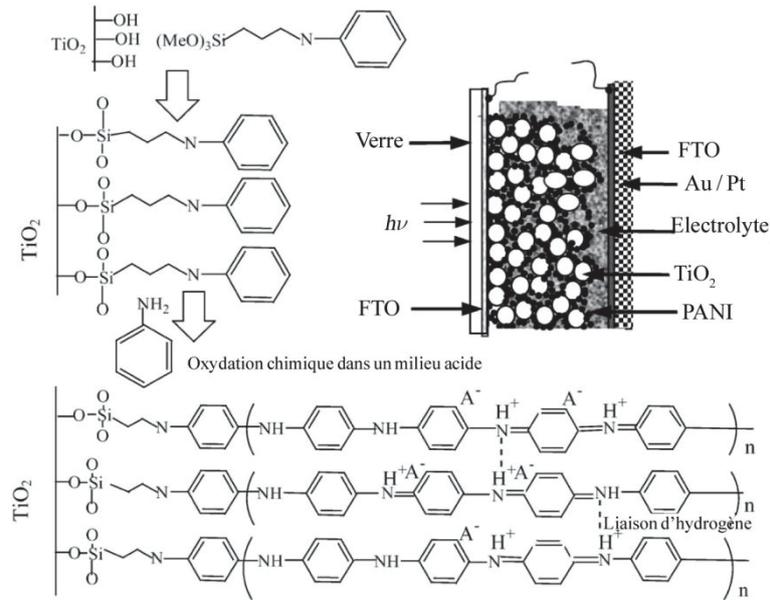
Le  $\text{TiO}_2$  est bien connu pour ces propriétés photo-catalytiques cependant il absorbe seulement dans l'UV due à sa large bande gap, ce qui n'est pas très efficace puisqu'on reçoit du soleil seulement 5% de cette radiation. Par suite il est nécessaire d'améliorer l'absorption de l'oxyde de titane dans le domaine visible. Ceci peut être réalisé par l'incorporation de la PANI. Les composites ont ainsi une activité photo-catalytique supérieure à celle du  $\text{TiO}_2$ . Cette activité est assurée par la séparation des paires électron-trou puisque les niveaux d'énergie de la PANI et du  $\text{TiO}_2$  sont bien adaptés [Min 2007, Wang 2008 (2)].

### 2.3- Propriété photovoltaïque des composites

Sachant que les polymères conducteurs sont en général des semiconducteurs de type  $p$  et l'oxyde de titane est un semiconducteur de type  $n$ , des hétérojonctions peuvent se former entre ces deux matériaux par suite leurs composites hybrides possèdent des propriétés photovoltaïques. Kim *et al* ont préparé des composites avec le polypyrrole et le  $\text{TiO}_2$  qui

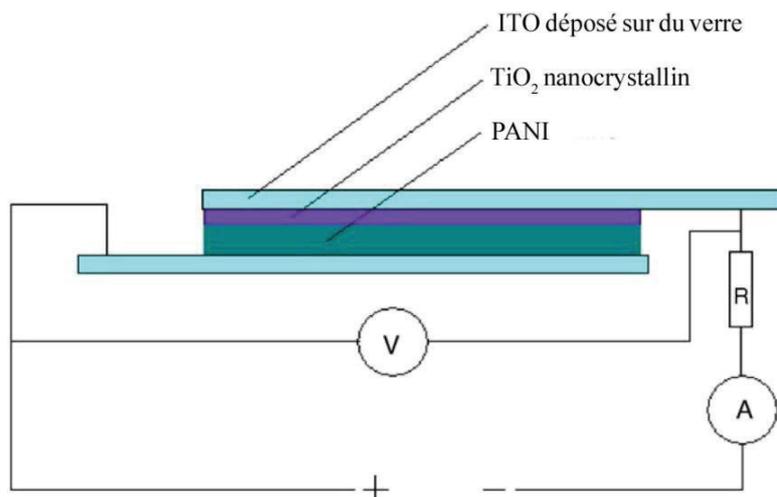
peuvent être utilisés comme des cellules solaires. Ils ont remarqué qu'avec l'augmentation de la quantité du polymère, le rendement des cellules augmentent. Cependant, la photo-tension et courant maximaux étaient de 868 mV et  $26,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivement, sous une illumination de  $\frac{1}{4}$  soleil. Ce type de cellule solaire n'est pas très efficace pour remplacer les cellules de Si ou les DSSCs [Kim 2004]. Pour montrer l'existence des jonctions *p-n* dans les composites de PANI-TiO<sub>2</sub>, Han *et al* ont irradié une pastille avec de la lumière UV et ont constaté que leur conductivité électrique augmente avec le temps d'irradiation et reprend sa valeur initiale sous condition d'obscurité [Han 2008].

Au lieu de former des jonctions *p-n* à partir des composites hybrides, des couches de PANI et de TiO<sub>2</sub> sont mises en contact. Ces jonctions peuvent être aussi réalisées par la polymérisation de l'aniline sur des films de TiO<sub>2</sub>. La dernière méthode suit la même procédure utilisée pour la fabrication des DSSCs mais en utilisant la PANI comme pigment ou colorant du film du semiconducteur. Après la déposition d'un film mésoporeux de TiO<sub>2</sub> sur une électrode de FTO, l'aniline est polymérisé dans la couche pour former un conducteur de trou et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) est placé sur une autre électrode de FTO et constitue ainsi la contre-électrode. Avec une couche bloquante de TiO<sub>2</sub> d'épaisseur 80 nm, utilisée pour arrêter la fuite des électrons à l'interface du film de TiO<sub>2</sub> nanoporeux et du FTO, le dispositif sous illumination délivrait une tension de 840 mV et une densité de photo-courant de  $720 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et un rendement de 0,36% [Yanagida 2009]. De même, l'A-HCl adsorbé par le film de TiO<sub>2</sub> est polymérisé chimiquement pour pigmenter les nanoparticules du titane. Le film de TiO<sub>2</sub> était précédemment immergé dans une solution de silane méthanoïque afin de créer des liaisons chimiques et assurer l'adsorption de l'aniline (figure 2). Les cellules ont un rendement de conversion de 0,02% pour un électrolyte liquide et de 0,07% lors de l'incorporation d'un liquide ionique [Yanagida 2004].



**Figure 2:** Schéma illustrative de la préparation de la PANI sur un film de  $\text{TiO}_2$  ainsi que la fabrication d'une DSSC utilisant la PANI comme pigment [Yanagida 2004].

Une autre méthode pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques est l'électrodéposition des composites de PANI- $\text{TiO}_2$  sur du graphite ou de l'acier inoxydable. Les couches du composite ont une réponse photo-électrochimique lorsqu'elles sont illuminées par une lampe Xe [Tsakova 2008]. La méthode consistant à mettre en contact des films de la PANI et du  $\text{TiO}_2$  était utilisée par Chen *et al.* Un film de  $\text{TiO}_2$  est déposé par « spin-coating » de la solution sol-gel sur une électrode en ITO. La solution de la polyaniline était injectée entre les électrodes en ITO par capillarité et la structure de la cellule est présentée dans la figure 3. Par suite des hétérojonctions se forment entre la PANI *p* et le  $\text{TiO}_2$  *n*. Les caractéristiques courant-tension de la cellule sont assimilables à celle d'une diode. Sous illumination d'intensité environ 0,5 soleil, la densité de courant en court-circuit et la tension en circuit ouvert sont de  $45,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et 387 mV respectivement [Chen 2004 (1) et (2)].



**Figure 3:** Dispositif photovoltaïque hybride formé des couches du  $\text{TiO}_2$  et de la PANI déposées sur des électrodes transparentes d'ITO [Chen 2006].

L'immersion des électrodes transparentes dans une solution de la PANI puis dans une solution sol-gel de  $\text{TiO}_2$  est capable de former des jonctions  $p-n$ . La présence de la polyaniline améliore l'absorption des couches dans le domaine visible. Sous illumination, les films présentent une réponse stable mais lent avec une augmentation du photo-courant du 0 jusqu'à  $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , un courant très faible si comparé à celui obtenu par des hétérojonctions de PANI- $\text{TiO}_2$ . Ceci peut être dû à la faible épaisseur de la couche ce qui entraîne la recombinaison de surface des paires électron-trou [Ding 2007].

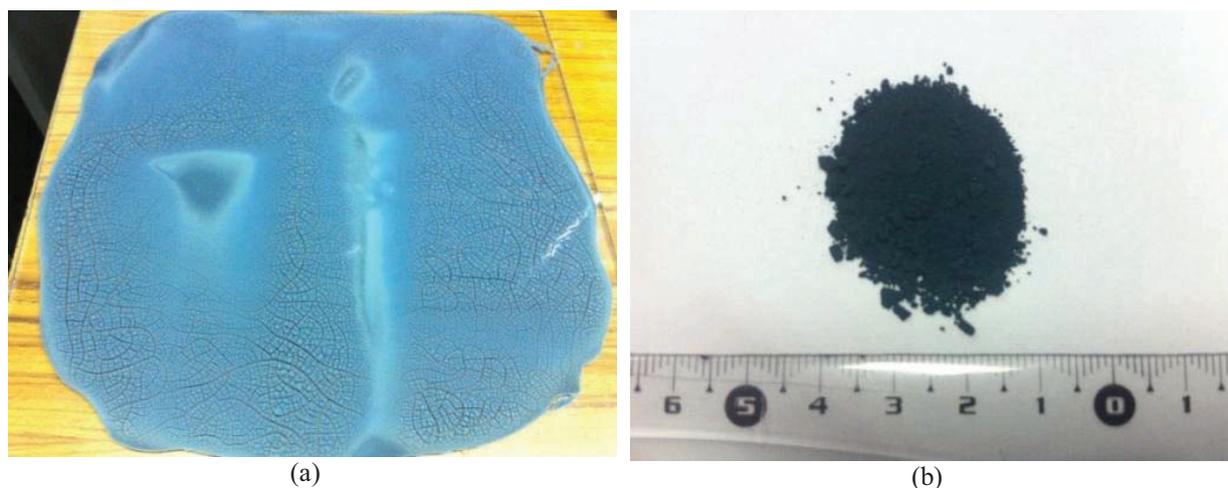
A partir de la phase vapeur, la PANI se forme par la polymérisation par plasma de l'aniline sur la surface du  $\text{TiO}_2$  déposé sur une électrode. Le film de la PANI est uniforme et lisse. La pénétration des molécules de la PANI dans les pores du  $\text{TiO}_2$  diminue la résistance série de la cellule et par suite augmente le courant généré. La conductivité et la mobilité élevées des charges dans la PANI assurent l'existence des chemins conducteurs et réduisent la recombinaison des excitons [Shin 2009].

De ce qui précède, les composites PANI- $\text{TiO}_2$  présentent des propriétés morphologiques, optiques et électriques différentes. Par suite, la polymérisation de l'aniline dans une solution d'oxyde de titane entraîne la formation de la structure « core/shell ». Dans ce qui suit, nous allons synthétiser et caractériser les composites PANI- $\text{TiO}_2$ . L'interaction entre le polymère et les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sera confirmée par la spectroscopie infrarouge et par l'UV-visible. En plus, la variation de la concentration du monomère conduit à la variation des propriétés électriques ainsi que du mécanisme de conduction des composites. Par suite, le comportement électrique des composites devient assimilable à celui d'une diode.

### **3- Polymérisation *in-situ* de la polyaniline dans une solution de $\text{TiO}_2$ et la formation d'une structure « core/shell »**

Une série d'échantillon est préparée en variant la quantité de l'aniline dopé avec de l'acide chlorhydrique (A-HCl) et la quantité du persulfate d'ammonium (APS) dans la gamme de pourcentage massique entre 10 et 100% des quantités définies par l'UICPA [Stejskal 2002] tout en fixant le rapport molaire de l'A-HCl à l'APS à 1:1,25. La même procédure adoptée par l'UICPA pour la synthèse du sel d'emeraldine de la PANI est utilisée, cependant la polymérisation prend place dans une solution aqueuse de dioxyde de titane. Une deuxième série est préparée couvrant la variation de la quantité du  $\text{TiO}_2$  entre 5 et 20 *wt%* (en augmentant la concentration du  $\text{TiO}_2$  de plus de 20 *wt%*, la solution devient visqueuse et difficile à agiter magnétiquement). La solution de  $\text{TiO}_2$  est préparée en mélangeant 10 g de poudre de  $\text{TiO}_2$  P25 (Acros Organics, taille moyenne des particules 21 nm, rapport

anatase/rutile approximativement 80/20) ou C128 (Crystal Global, taille moyenne des particules 200 nm) dans 50 ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 30 minutes pour assurer la bonne dispersion des particules de  $\text{TiO}_2$ . Ensuite 2,59 g d'A-HCl (Sigma-Aldrich purum  $\geq 99\%$ ) sont dissous dans 20 ml d'eau distillée et ajoutée à la solution de dioxyde de titane puis agité pendant une heure. Plus tard, 5,71 g d'APS (Fluka purum  $\geq 98\%$ ) sont dissous dans 20 ml d'eau distillée et ajoutée goutte par goutte au mélange pendant une période d'une heure. Au début une couleur jaune apparaît indiquant la formation des oligomères de la PANI, ensuite la solution devient bleue claire puis foncée et finalement la solution se verdit indiquant la formation du sel d'emeraldine de la PANI. La solution est agitée pendant 24 heures pour assurer la polymérisation complète de l'A-HCl. Ensuite, la solution est séchée sur un substrat en verre à température ambiante pendant 48 heures (figure 4), la poudre de PANI- $\text{TiO}_2$  est collectée, broyée à l'aide d'un mortier en agate, puis nettoyée avec 0,2 M HCl et avec de l'acétone jusqu'à l'obtention d'une solution de nettoyage claire. Ce processus de nettoyage enlève les polymères de faible poids moléculaire, les oligomères et les sous-produits cancérigènes [Cataldo 2001].



**Figure 4:** PANI- $\text{TiO}_2$  placé sur un substrat de verre afin de sécher la solution à température ambiante (a) et la poudre obtenue après nettoyage avec l'HCl et l'acétone (b).

La figure 5 représente les étapes suivies pour la fabrication des composites de PANI- $\text{TiO}_2$ . La dispersion des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans une solution aqueuse entraîne l'apparition des groupes O-H libres sur leurs surfaces. Après l'addition de l'aniline-HCl, des ions d'anilinium se forment et sont adsorbés chimiquement sur la surface du dioxyde de titane par l'intermédiaire des groupes hydroxyles. Par suite une forte interaction existe entre le monomère et le  $\text{TiO}_2$ . Lorsque l'APS est ajouté, la réaction de polymérisation s'initialise et finalement le sel d'emeraldine est formé. La structure « core/shell » est ainsi réalisée entre la PANI (shell) et le  $\text{TiO}_2$  (core).



x: les quantités en pourcentage utilisées pour la préparation de la PANI par rapport aux quantités standards de l'UIPAC,

T: TiO<sub>2</sub>,

y: le pourcentage massique du TiO<sub>2</sub> dans la solution précurseur,

Z: le type de TiO<sub>2</sub> utilisé P25 ou C128.

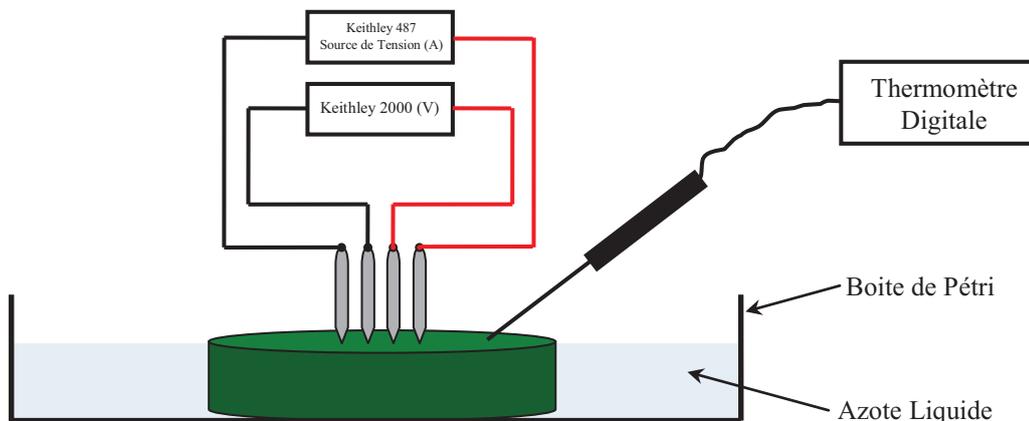
#### 4- Méthodes de caractérisations

En utilisant un microscope électronique à balayage MEB (Hitachi S-800) équipé d'un détecteur pour l'analyse de dispersion d'énergie par rayons-X (DEX), la taille des particules de TiO<sub>2</sub>, PANI et composites PANI-TiO<sub>2</sub> ainsi que la qualité de distribution de la PANI sont examinées. Une couche de carbone de 20 nm d'épaisseur est déposée, si nécessaire, sur les échantillons de TiO<sub>2</sub> et PANI-TiO<sub>2</sub>. La microscopie électronique à transmission MET (JEOL 1200 EX) est utilisée pour identifier la formation de la structure « core/shell ». L'analyse de diffraction par rayons-X DRX est réalisée dans la gamme  $2\theta = 20 - 90^\circ$  pour la poudre de TiO<sub>2</sub> et entre  $5$  et  $90^\circ$  pour la poudre de PANI et PANI-TiO<sub>2</sub> à l'aide de PANalytical X'Pert Pro, utilisant Cu K <sub>$\alpha$</sub> =1.54184 Å comme une source de rayons-X et fonctionnant à 45 kV et 30 mA. Les poudres sont placées sur un substrat en polyméthacrylate de méthyle.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est effectuée en utilisant un spectromètre JASCO FT/IR-6300 afin d'identifier la nature des interactions entre les constituants du composite. Le bromure de potassium (KBr) est mélangé avec environ 1% massique de la poudre à étudier et broyé à l'aide d'un mortier, puis des pastilles sont pressées à cinq Kpsi pendant deux minutes. Afin d'examiner la conformation et le dopage des échantillons de la PANI, TiO<sub>2</sub> et PANI-TiO<sub>2</sub>, les échantillons sont bien dispersés dans de l'eau distillée et l'UV-visible est réalisée à l'aide du spectromètre AnalytikGena SPECORD 200 dans la gamme 200-900 nm.

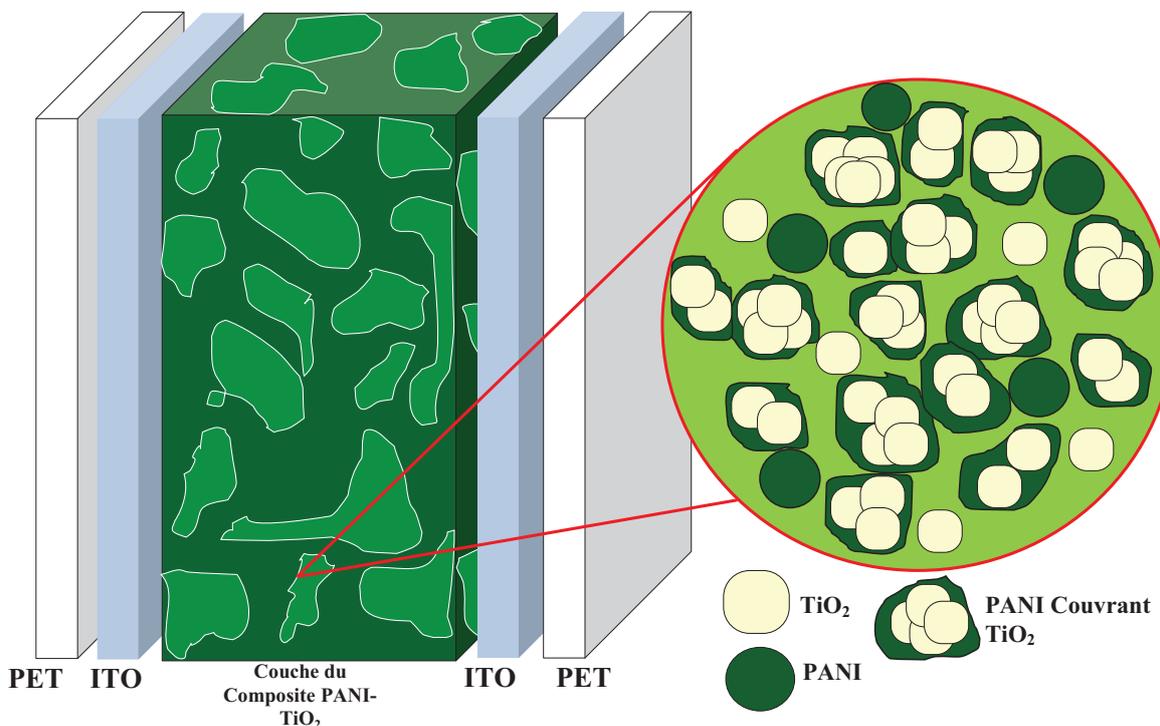
Les poudres synthétisées sont pressées à dix Kpsi pendant deux minutes pour former des pastilles pour l'étude de la conductivité électrique surfacique et volumique en utilisant la technique de quatre pointes tout en variant la température des échantillons. Les pastilles ainsi formées ont une épaisseur entre 0,5 et 1,5 mm selon la densité volumique du composite, avec un diamètre de 1,62 cm. La sonde quatre-pointes est de type 2205C d'A. & M. Fell Company Ltd connecté à un multimètre digital Keithley 2000 et une source de tension/pico-ampèremètre Keithley 487. La température des échantillons est variée en utilisant de l'azote liquide. Dans ce cas l'échantillon est placée dans une boîte de Pétri et l'azote liquide est versé. Il est nécessaire que le niveau de l'azote liquide n'atteigne pas la quatre-pointes pour ne pas

perturber les valeurs à mesurer. Un thermocouple est placé sur la surface de la pastille afin de suivre la variation de la température (figure 6).



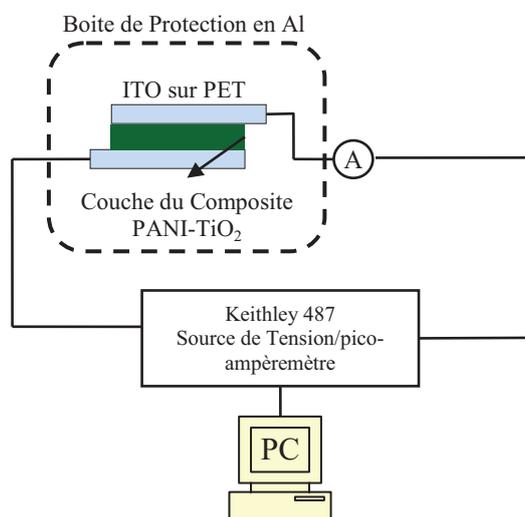
**Figure 6:** Montage de la technique des quatre-pointes utilisé pour mesurer la conductivité électrique des échantillons en fonction de la température.

Les caractéristiques densités de courant/tension  $J-V$  des composites PANI-TiO<sub>2</sub> sont étudiées. Afin de réaliser cette étude, la poudre de PANI-TiO<sub>2</sub> est bien mélangée avec de l'éthanol à l'aide d'un mortier en agate. La solution est ensuite déposée sur de l'ITO en plastique (en anglais, *Indium Tin Oxide*) (Aldrich, résistivité 60 Ω/sq). La couche est laissée pour sécher à température ambiante pendant 30 minutes. Ensuite la seconde électrode d'ITO est pressée sur la première (figure 7). L'épaisseur de la couche active est entre 10 et 15 μm. Pour comparaison, des échantillons de la PANI P100 sont préparées et caractérisées.



**Figure 7:** La structure du dispositif formé par le composite PANI-TiO<sub>2</sub>.

Afin de réduire les réactions indésirables entre les électrodes et la couche de PANI-TiO<sub>2</sub>, de nouvelles électrodes sont utilisées pour chaque mesure. Pour effectuer les caractéristiques  $J-V$ , le circuit de la figure 8 est établi. Les échantillons sont placés dans une boîte de protection en aluminium pour réduire les interférences électromagnétiques externes et de déterminer les caractéristiques électriques sous obscurité.



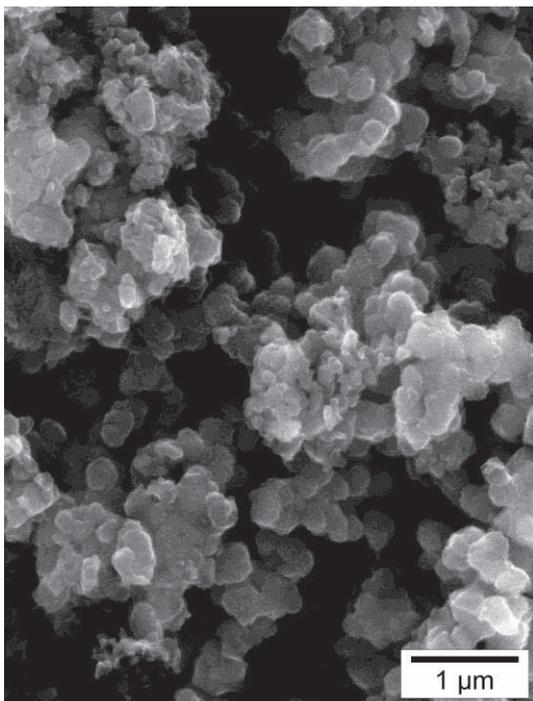
**Figure 8:** Circuit utilisé pour mesurer la caractéristique  $J-V$  des couches de PANI-TiO<sub>2</sub>.

## 5- Propriétés morphologiques des composites

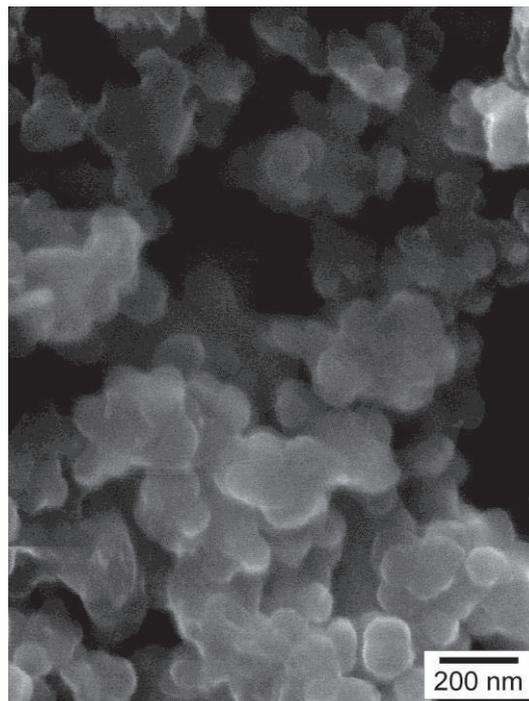
### 5.1- Microscopie électronique à balayage, dispersion d'énergie par rayons-X et microscopie électronique à transmission

Par MEB, il est remarqué que les particules de la PANI formée par la méthode standard (polymérisation d'oxydation chimique) ont une taille moyenne de 400 nm et sont agrégées formant des particules plus grosses (figure 9 a). En variant les quantités de l'A-HCl et de l'APS définies par l'UICPA tout en fixant leur rapport molaire, la taille des particules de la PANI diminue jusqu'à atteindre une valeur moyenne de 100 nm (figure 9 b). Les particules de TiO<sub>2</sub> P25 et C128 ont des tailles moyennes de 21 et 200 nm respectivement. Les particules du P25 ont une morphologie cubique avec les bords arrondis tandis que celles du C128 ont une forme irrégulière dont la majorité des particules sont sphériques (figure 9 c et d). Pour les composites de PANI-TiO<sub>2</sub>, l'effet de nucléation de TiO<sub>2</sub> sur les particules de la PANI a provoqué une distribution homogène de la PANI à l'intérieur de la solution aqueuse de TiO<sub>2</sub>. Ainsi, pendant la réaction de polymérisation, des couches de la PANI couvrent les particules de TiO<sub>2</sub> (figure 9 e et f). Pour les composites avec de hauts pourcentages de la PANI (> 40%) des particules de moins de 200 nm dans le cas de C128 et de moins de 21 nm dans le cas de P25 sont observées et peuvent être identifiées comme des particules de la PANI.

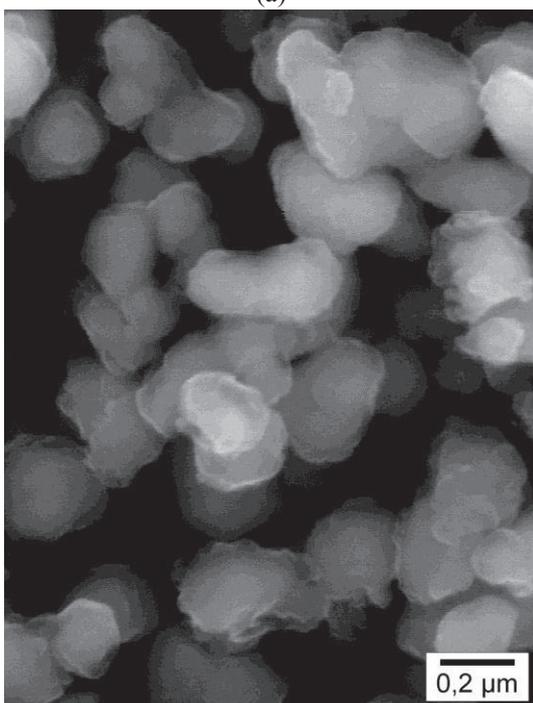
L'analyse DEX à zones différentes des échantillons PANI-TiO<sub>2</sub> montre la présence de mêmes pourcentages de Ti, O, C, N, Cl, Al (l'Al est due à la porte-échantillon du MEB) et des traces de S (moins que 1% en raison de la procédure de nettoyage) démontrant la distribution homogène de la PANI et du TiO<sub>2</sub>. En outre, les photos pris par MET montre la structure « core/shell » entre la PANI et le TiO<sub>2</sub> surtout pour le P25. Sachant que la taille des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> P25 est très faible, il est nécessaire de réaliser des photos de plus haute résolution afin d'identifier la structure « core/shell ».



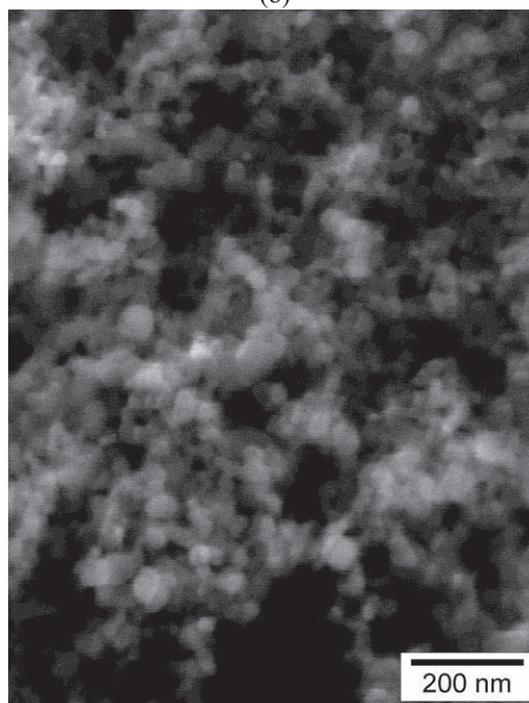
(a)



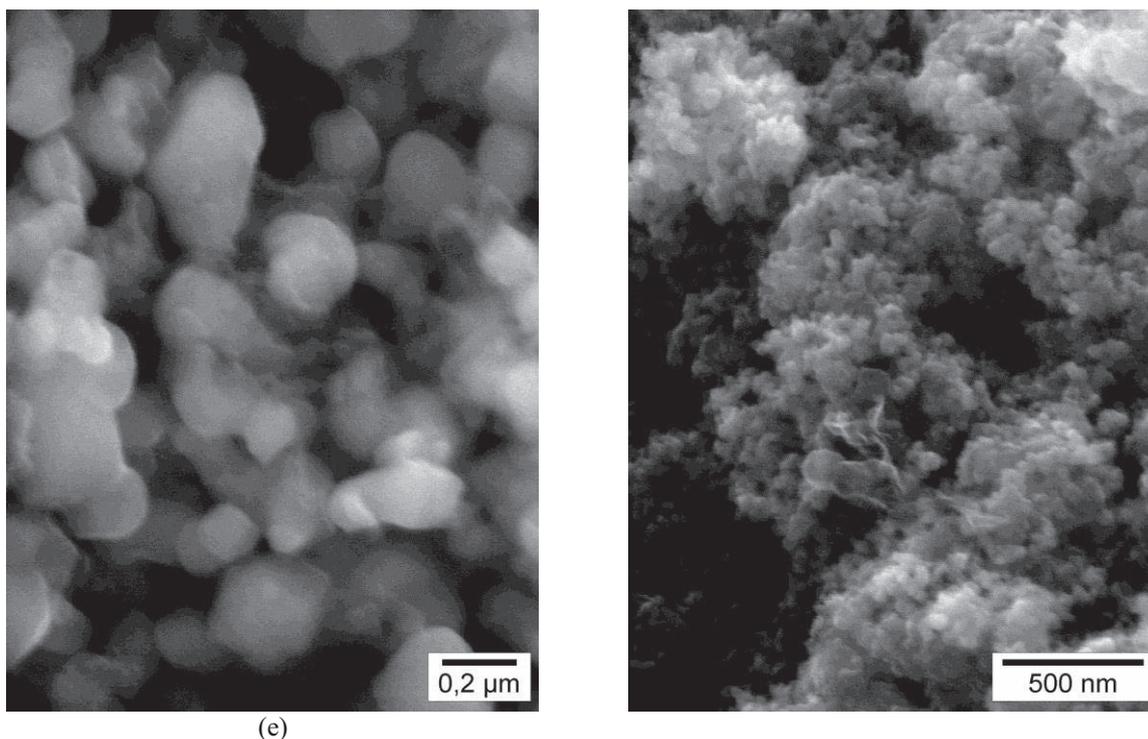
(b)



(c)

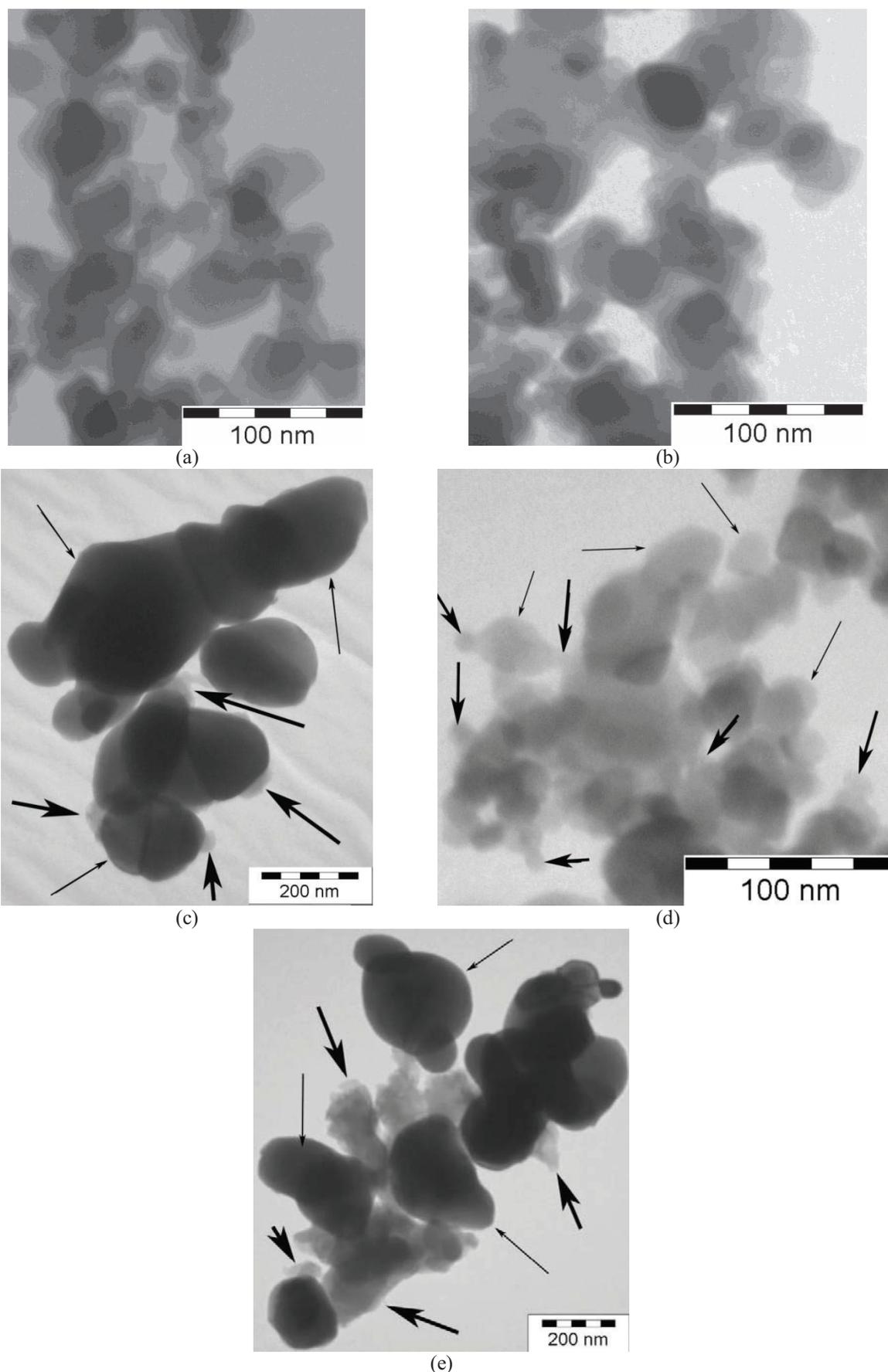


(d)



**Figure 9:** Photos MEB du PANI P100 (a), P10 (b), C128 (c) et TiO<sub>2</sub> P25 (d), PANI-TiO<sub>2</sub> composites P100T10 C128 (e) et P100T5 P25 (f).

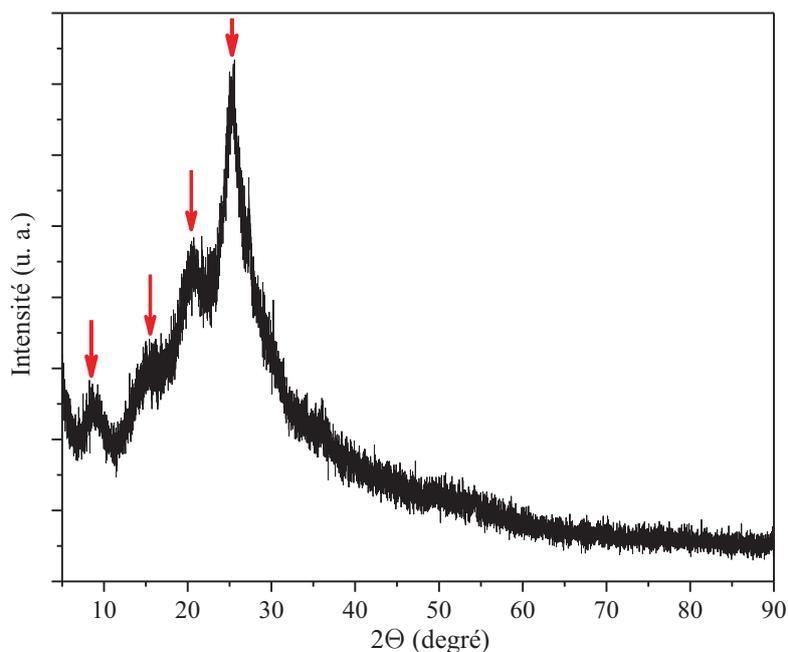
Basée sur l'imagerie par MET, les particules de TiO<sub>2</sub> P25 sont des cubes à bords arrondis avec une taille moyenne de 21 nm (figure 10 a). Certaines particules sont trouvées être agrégées pour former des particules plus grandes d'environ 80 nm. Pour le composite P10T10 P25 (figure 10 b), la taille moyenne des particules a augmenté jusqu'à 30 nm montrant qu'une couche mince de la PANI d'environ 5 nm s'est formée sur les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> durant la polymérisation de l'A-HCl dans la solution de l'oxyde de titane. Par suite le composite P10T10 P25 est composé d'une seule phase de PANI couvrant le TiO<sub>2</sub> avec une faible quantité des particules de TiO<sub>2</sub> et de la PANI. Avec le C128, la faible quantité de la PANI synthétisée ne suffit pas pour couvrir les grosses particules de TiO<sub>2</sub> ce qui entraîne la formation des particules de la PANI à côté de ces derniers (figure 10 c). Par suite les nano-hétérojonctions *p-n* entre les particules de la PANI et du TiO<sub>2</sub> ne se forment pas ce qui aboutit à un composite qui ne présente des propriétés photovoltaïques. En revanche, des nanoparticules de la PANI de diamètre moyenne de 8 nm sont dispersés dans le composite P100T10 P25 (figure 10 d) avec du TiO<sub>2</sub> enrobés PANI. Pour les composites préparés avec le C128, l'oxyde de titane est couvert par la PANI et les particules de cette dernière sont dispersées tout au long de l'échantillon (figure 10 e). Pour les deux types de TiO<sub>2</sub>, les composites P100T10 sont formés de deux phases, une composée de nanoparticules de la PANI et l'autre de TiO<sub>2</sub> couvert de la PANI et en plus une très faible quantité de pure TiO<sub>2</sub>.



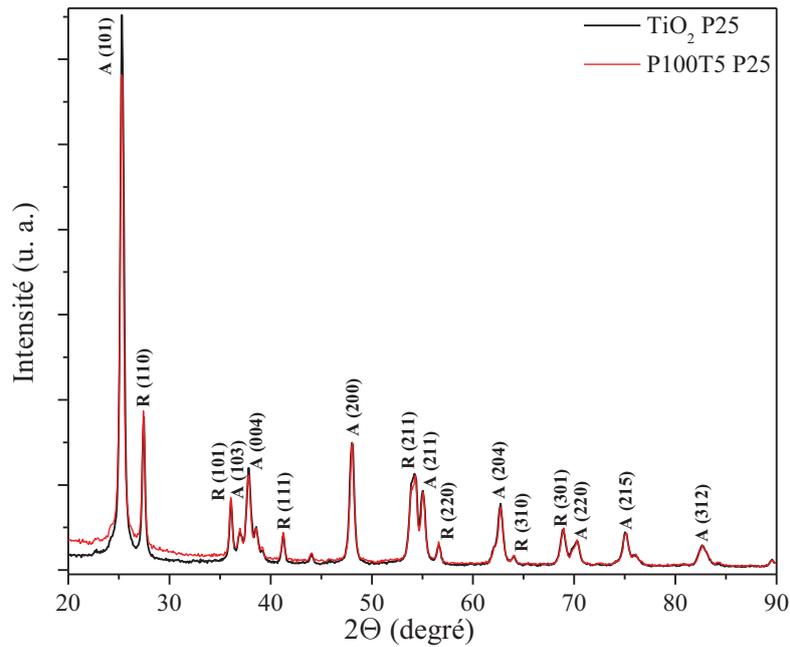
**Figure 10:** L'imagerie MET du  $\text{TiO}_2$  P25 (a), P10T10 P25 (b), P10T10 C128 (c), P100T10 P25 (d) et P100T10 C128 (e). Les flèches minces et épaisses dans les figures (c), (d) et (e) représentent les particules de  $\text{TiO}_2$  couvertes par la PANI et la PANI respectivement à l'exception de la figure (c) où les flèches minces sont les particules du  $\text{TiO}_2$ .

## 5.2- Diffraction par rayons-X

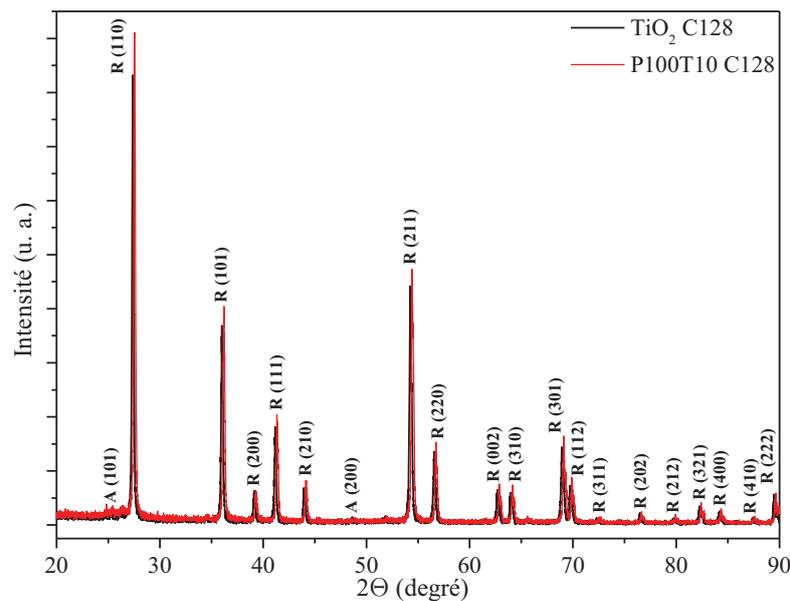
L'analyse DRX du  $\text{TiO}_2$  C128 confirme sa nature rutile avec l'existence de l'oxyde de titane anatase. En plus, ce type de  $\text{TiO}_2$  contient des impuretés dues à la procédure de synthèse industrielle. Ces impuretés sont l'Al (3.14%), le Si (0.33%), et le Cl (< 100 ppm), ce qui fait que d'autres pics que ceux du  $\text{TiO}_2$  apparaissent dans le diffractogramme. A partir de l'analyse DRX et des codes de référence 01-075-1751 et 00-021-1272 pour la nature rutile et anatase du  $\text{TiO}_2$  montrent que le P25 est un mélange d'anatase et de rutile avec un rapport de 80/20 [Hanawalt 1938]. Sur le diffractogramme DRX de la PANI dopée HCl (figure 11 a) quatre pics apparaissent à  $2\theta = 8,5^\circ$ ,  $15,4^\circ$ ,  $20,4^\circ$  et  $25,1^\circ$  montrant la nature semi-cristalline de la PANI avec une variation de la distance inter-réticulaire  $d$  et des indices de Miller ( $h k l$ ) [Pouget 1991]. Pour les composites PANI- $\text{TiO}_2$  préparés avec les deux types de  $\text{TiO}_2$ , il n'y a pas de pic supplémentaire autre que ceux du  $\text{TiO}_2$  sont détectés (figure 11 b et c). Cela est dû à la bonne distribution des nanoparticules de la PANI, s'ils en existent, la nature semi-cristalline de la PANI et la couche fine entourant le  $\text{TiO}_2$  difficile à détecter à l'intérieur du mélange. Le nettoyage de la poudre avec de l'HCl et de l'acétone enlève tous les impuretés cristallines indésirables tels que les composés de sulfate, les monomères A-HCl et l'APS. De ce qui précède, on peut constater que les particules de la PANI sont bien dispersées dans les composites avec une structure « core/shell » entre eux et le  $\text{TiO}_2$ .



(a)



(b)



(c)

Figure 11: Diffractogrammes des poudres de la PANI (a), TiO<sub>2</sub> P25 (b) et C128 (c) ainsi que leurs composites.

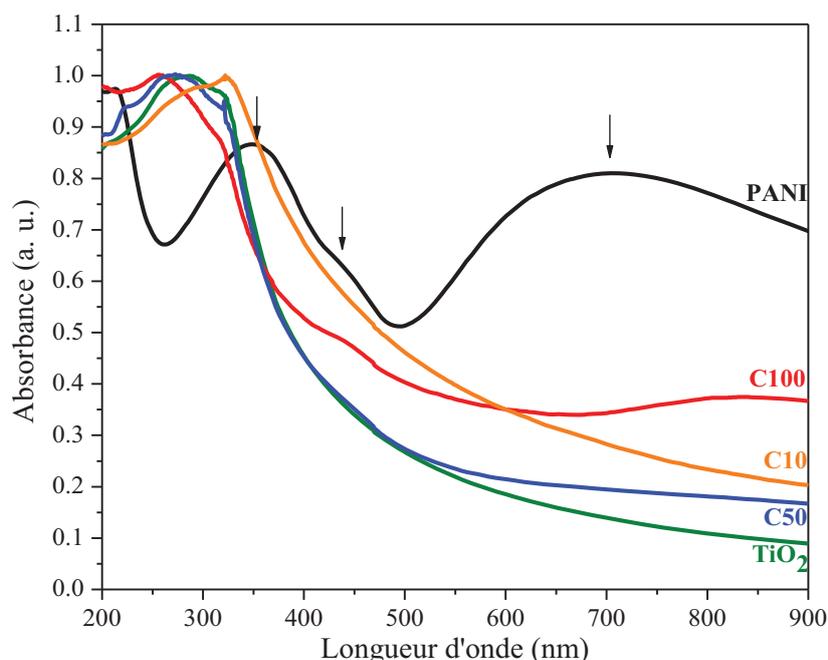
## 6- Propriétés optiques des composites

Afin de montrer l'originalité de l'interaction entre les constituants des composites synthétisés suivant notre méthode de préparation, les caractéristiques optiques des composites formés avec le P25 sont étudiées. Il est montré pour la première fois qu'une amélioration de l'absorption de la poudre de TiO<sub>2</sub> dans le domaine visible est due à la sensibilisation par la polyaniline. Dans ce qui suit, le TiO<sub>2</sub> P25 est utilisée pour la synthèse des composites à cause

de la taille des particules et sa nature anatase améliorant les propriétés photoactives des composites. Pour le C128, avec des particules submicroniques, les particules de la PANI ne forment pas une structure « core/shell » avec le TiO<sub>2</sub>. La concentration du TiO<sub>2</sub> P25 est fixée à 10 wt%, sauf s'il est indiqué autrement, par suite, et pour simplifier la nomenclature des échantillons, Cx représente le composite avec x le pourcentage de la PANI.

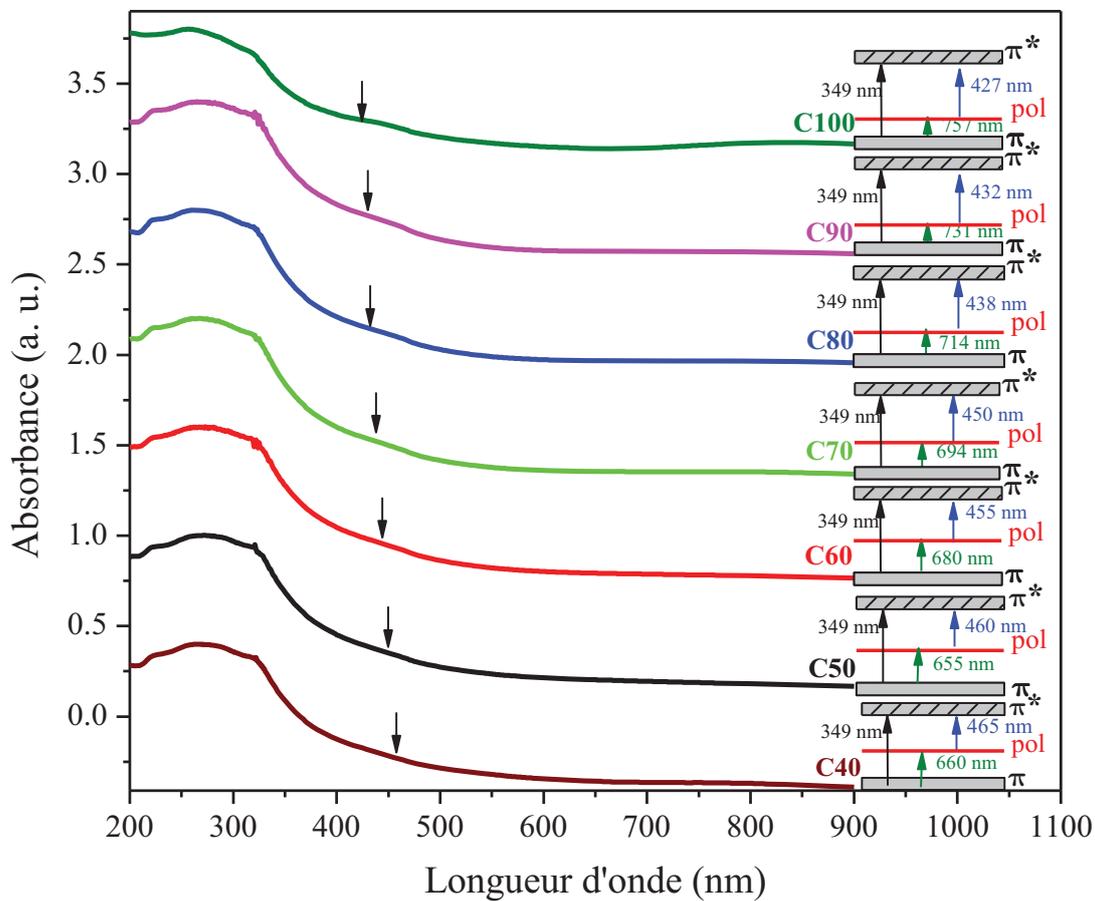
### 6.1- Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption des échantillons sont présentés dans la figure 12. Les particules de TiO<sub>2</sub> P25 absorbent seulement dans le domaine UV en raison de la large bande gap du TiO<sub>2</sub>. Pour la PANI dopée HCl, trois pics apparaissent à 349, 440 et 711 nm et sont attribués respectivement à la transition  $\pi - \pi^*$ , la transition de la bande polaron -  $\pi^*$  et la transition de la bande  $\pi$  - polaron [Kang 1998, Kuila 2010]. Notons que la bande polaron est due aux ions du dopant H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>. Pour le composite C100, les intensités des pics dans le domaine visible ont diminué. Le pic à 711 nm de la PANI pure est décalé vers le rouge à 760 nm pour le C100 et le pic à 440 nm est décalé vers le bleu à 427 nm. Tandis que le pic à 349 nm de la PANI a disparu dans le spectre du composite et le domaine de l'UV est fortement régi par l'absorption du TiO<sub>2</sub>. Ceci est dû à la forte interaction entre les particules de la PANI et du TiO<sub>2</sub> où la PANI a amélioré l'absorption du TiO<sub>2</sub> dans le visible.



**Figure 12:** Spectres UV-visible du TiO<sub>2</sub> P25, PANI et des composites PANI-TiO<sub>2</sub> avec différents pourcentages de la PANI. Les amplitudes d'absorbance sont normalisées.

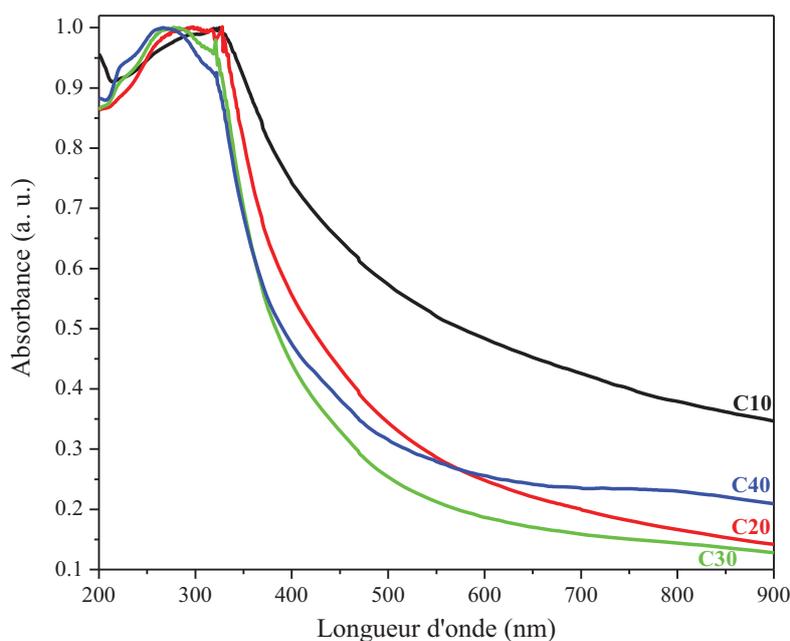
Les spectres UV-visible des composites C40 à C100 sont représentés dans la figure 13. Lorsque la quantité de la PANI augmente de 40% à 100%, un décalage vers le bleu de la transition polaron -  $\pi^*$  aura lieu variant de 465 nm pour le C40 à 427 nm pour C100. Tandis qu'un décalage vers le rouge de la transition  $\pi$  - polaron variant de 660 nm pour C40 vers 757 nm pour C100. La position de l'énergie de la bande de polaron à l'intérieur du gap de la PANI est présentée dans la figure 13. L'énergie de transition  $\pi$  -  $\pi^*$  du composite est supposée rester constante et est estimée à partir du calcul des bandes d'énergies de la PANI (longueur d'onde de 349 nm).



**Figure 13:** Spectres UV-visible des composites C40 à C100 ainsi que la représentation de la variation des niveaux de la bande du polaron. Les amplitudes d'absorbance sont translatées afin de montrer clairement les bandes de transition.

Lorsque la concentration de la PANI devient inférieure à 40% (figure 14), les pics dans le domaine visible disparaissent et une large absorption au bord de la région UV apparaît, que nous avons attribué à la délocalisation complète de la bande de polaron en raison des faibles niveaux de dopage [Wise 1998]. Une analyse complémentaire de ce comportement à faible

concentration sera présentée lors de l'analyse IRTF et de l'étude de la conductivité électrique des composites. En général, lorsque les quantités de l'A-HCl et de l'APS diminuent, les ions  $H^+$  et  $Cl^-$  provenant du dopant diminuent à leur tour ce qui conduit à la translation de la transition de la bande du polaron vers des niveaux d'énergies plus élevées [Wise 1998]. La longueur de la chaîne polymérique joue aussi un rôle dans l'absorption des composites dans les domaines UV et visible où un décalage vers le rouge de la pic à 660 nm (C40) vers 757 nm (C100) est également attribuée à l'augmentation de la longueur des chaînes conjuguées avec la concentration de la PANI dans les composites [Kang 1998]. Par suite, les chaînes moléculaires de la PANI sont courtes à des faibles concentrations affectant ainsi la transition de la bande du polaron et la transition entre les anneaux de benzènes et de quinoïdes. Pour tous les composites, une augmentation de l'absorption dans le visible que celle du  $TiO_2$  pur est observé, surtout pour le C10 présentant une large bande d'absorption dans la gamme de 350 – 600 nm ce qui en fait un bon candidat pour les applications photovoltaïques.



**Figure 14:** Spectres UV-visible des composites C10 à C40. Les amplitudes d'absorbance sont normalisées.

## 6.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour le  $TiO_2$  P25, les pics à 660, 1630 et  $3420\text{ cm}^{-1}$  sont assignés respectivement aux vibrations du  $Ti-O-Ti$ , vibrations de déformation d'O-H et les modes symétriques et antisymétriques d'O-H des groupes hydroxyles et des molécules d'eau adsorbées sur la surface des nanoparticules du  $TiO_2$  [Kim 2009, Kang 1998]. Pour la PANI et les composites PANI- $TiO_2$ , les modes de vibration infrarouge sont présentés dans le tableau I. Les spectres IRTF du  $TiO_2$ , PANI et composites PANI- $TiO_2$  sont présentés sur la figure 15.

La présence de faibles concentrations de la PANI dans les composites a entraîné le décalage de la plupart des pics par rapport aux spectres de la PANI pure et du TiO<sub>2</sub> et aussi le changement dans les intensités relatives. Par exemple, le pic du spectre du TiO<sub>2</sub> à 660 cm<sup>-1</sup> s'est décalé vers 700 cm<sup>-1</sup> pour le composite C10, qui est attribué à la forte interaction entre les particules de la PANI et du TiO<sub>2</sub>. Pour une concentration plus élevée, l'effet de TiO<sub>2</sub> dans le composite est moins observable. Ainsi l'échantillon C100 partage la plupart de son information IRTF avec l'échantillon de la PANI. Ceci est dû principalement à la grande quantité des particules de la PANI trouvées avec les particules du TiO<sub>2</sub> couvertes par de la PANI (figure 7-d).

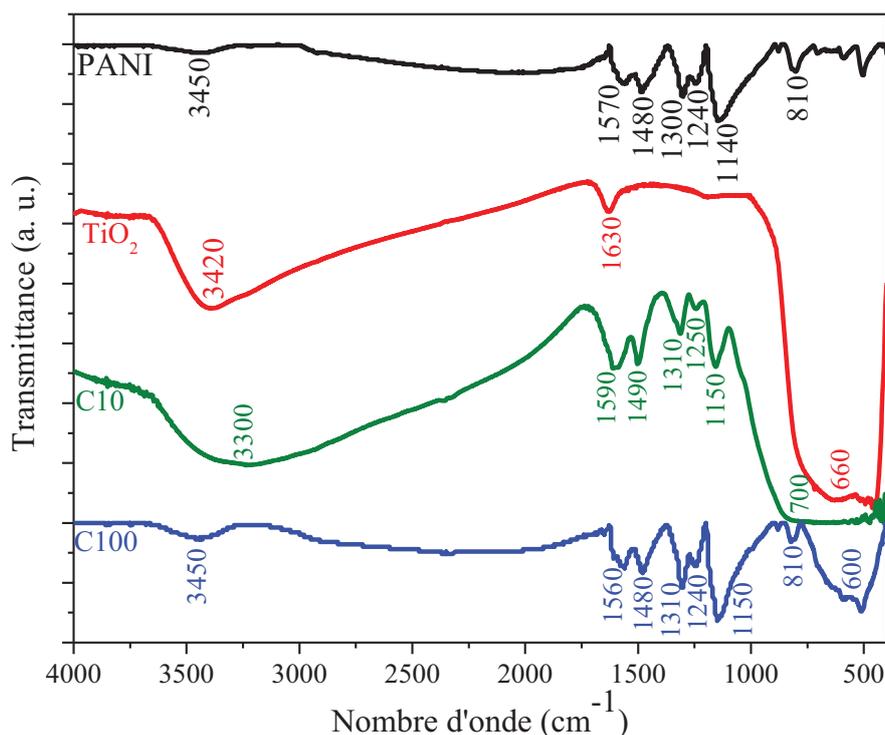
**Tableau I:** Nombres d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de la PANI et des composites.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )			Attribution [Zhang 2010, Kang 1998]
PANI	C10	C100	
3450	3440	3450	Etirement antisymétrique du NH <sub>2</sub>
1570	1590	1560	Etirement du N=Q=N
1480	1490	1480	Etirement des anneaux de benzène C=C
1300	1310	1310	Mode d'étirement du C-N
1240	1250	1240	Etirement du C-N dans BBB
1140	1150	1150	Vibration de déformation du C-H dans N=Q=N
810	---	810	Vibration de déformation du C-H Déformation hors du plan des anneaux 1 et 4
---	700	---	Vibration du Ti-O-Ti
---	---	600	Nitrite covalente R-O-NO

B: Benzène, Q: Quinoïde, R: composé organique.

En outre, et pour la polyaniline, la bande qui caractérise ces anneaux benzènes à 1480 cm<sup>-1</sup> a l'intensité plus élevée que celle des anneaux quinoïdes à 1570 cm<sup>-1</sup>. Toutefois pour l'échantillon C100, les bandes sont à peu près égales et pour l'échantillon C10 l'intensité de la bande quinoïde est légèrement plus élevée que celui de la bande du benzène. Par suite pour le composite C10, la polyaniline couvrant les nanoparticules du TiO<sub>2</sub> est composée des anneaux quinoïdes suite à leur liaison avec les groupes O-H sur les particules du TiO<sub>2</sub> [Yu 2005]. Sachant que les porteurs libres du dopant sont attachés aux anneaux quinoïdes, la conductivité électrique sera affectée par les liaisons créées. En revanche, les intensités des pics de la PANI à 1300, 1240 et 1140 cm<sup>-1</sup> sont plus fortes que celles du composite C10. La différence en intensités des pics est due à l'adsorption des chaînes de la PANI par les particules de TiO<sub>2</sub>. Tout d'abord, et avec des groupes OH libres sur les particules de TiO<sub>2</sub>, l'A-HCl sera adsorbé par le dioxyde de titane pour former une structure « core/shell ». Plus tard, quand l'APS est

ajouté la polymérisation commence et se termine par la formation des chaînes de la polyaniline chimiquement liées aux particules de TiO<sub>2</sub>. Cette adsorption affaiblit les modes d'étirement du C-N dans les chaînes de la PANI conduisant à une diminution de l'intensité des pics infrarouge [Yu 2005, Skotheim 2007]. En outre, le pic à 1140-1150 cm<sup>-1</sup> qui est attribué au degré de dopage de la PANI a diminué dans le cas du C10 en raison de la faible quantité de dopant provenant du monomère.



**Figure 15:** Spectres IRTF de TiO<sub>2</sub> P25, PANI et composites C10 et C100.

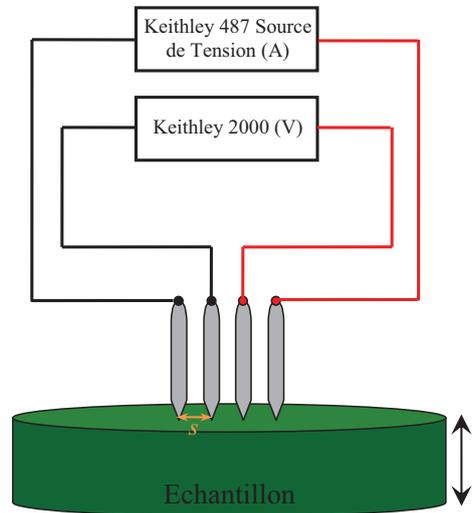
Avec toutes les analyses détaillées ci-dessus, nous avons montré que la polymérisation de l'aniline en une solution aqueuse de TiO<sub>2</sub> conduit à une bonne distribution et une bonne interaction entre la PANI formée et les particules de TiO<sub>2</sub>.

## 7- Propriétés électriques des composites

### 7.1- Conductivité électrique en fonction de la quantité du TiO<sub>2</sub>

En utilisant la technique des quatre-pointes (figure 16), la conductivité électrique moyenne des pastilles est mesurée. Les valeurs du courant sont maintenues en dessous de 2 mA, afin de prévenir tout transfert de masse indésirable des réactions d'oxydoréduction aux contacts entre la sonde et la pastille. L'imagerie par MEB de la PANI a révélé des sites poreux répartis à la surface et à la section transversale de la pastille. Les pores entre les particules TiO<sub>2</sub> couvertes par la PANI affectent la conductivité des composites basant sur la

méthode des quatre-pointes. Cependant, nous supposons que cet effet est négligeable par rapport à la valeur de la conductivité mesurée, puisque la mesure est prise sur différentes zones de l'échantillon puis la valeur moyenne est calculée. Notons que la conductivité varie faiblement d'une région à une autre.



**Figure 16:** Montage de la technique des quatre-pointes utilisé pour mesurer la conductivité électrique des échantillons.

Le calcul de la conductivité électrique dépend de l'épaisseur de l'échantillon qui déterminera si l'utilisation des facteurs de correction est nécessaire ou non. Dans notre cas, sachant que l'épaisseur de la pastille est plus grande que la distance séparant les sondes de la quatre-pointes (environ 500µm), les facteurs de correction ne sont pas nécessaires; la conductivité,  $\sigma$  (S/cm), est calculée utilisant la relation suivante [Valdes 1954]:

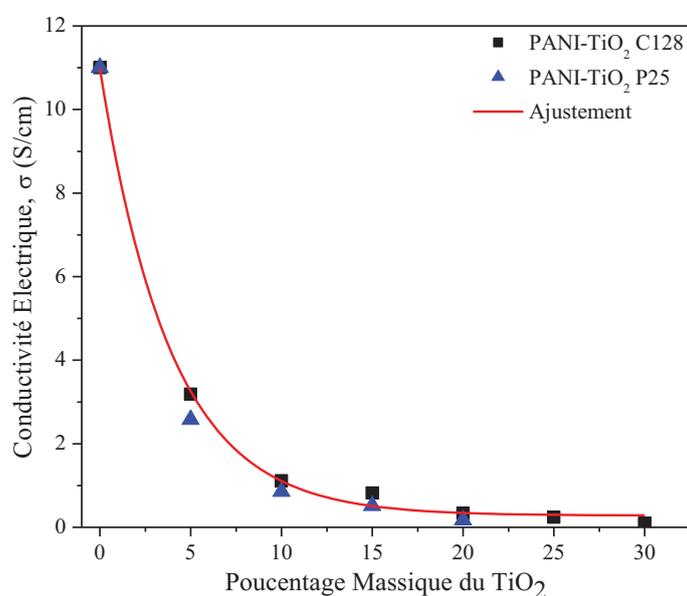
$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \frac{I}{V} \quad (1)$$

où  $s$  est la distance séparant les sondes,  $I$  est le courant appliqué (A) et  $V$  la tension mesurée (V).

Afin de comprendre le mécanisme de transport de charges dans les composites PANI-TiO<sub>2</sub>, il est essentiel de comprendre les facteurs affectant la conductivité électrique d'un matériau composite. Etant un polymère intrinsèquement conducteur, la conductivité de la PANI dépend du poids moléculaire des chaînes polymériques, leur morphologie et leur cristallinité comme discuté dans le chapitre 2 [Zhang 2007, Devendrappa 2006]. Ainsi, pour les composites PANI-TiO<sub>2</sub>, la conductivité électrique peut être divisée en deux sous-conductivités qui sont dépendantes de la nature et de la morphologie des particules. Ces deux conductivités sont la conductivité cristalline et la conductivité due au « hopping ». Pour la conductivité cristalline, sachant que les particules de TiO<sub>2</sub> ne sont pas tous couvertes par la PANI, elle peut être

divisée en trois parties:  $\sigma_{c-PANI}$ ,  $\sigma_{c-TiO_2}$  et  $\sigma_{c-PANI/TiO_2}$  des particules du PANI,  $TiO_2$  et PANI- $TiO_2$  respectivement. Ces conductivités dépendent de la structure du composite où un changement dans la structure cristalline, en raison de la pression appliquée pour la formation de la pastille par exemple, en résulte la variation de cette caractéristique.

Avec une faible quantité de  $TiO_2$ , la conductivité dépendante de la cristallinité et du « hopping » dans le composite ont tous les deux des valeurs significatives. Cependant, les particules de la PANI sont proches les une aux autres, le saut des charges est la forme dominante de la conductivité totale du composite. Basant sur la MET et sur l'analyse par IRTF, la PANI forme un « shell » lorsqu'elle est polymérisée dans une solution aqueuse de dioxyde de titane. Les groupes O-H sur la surface du  $TiO_2$  se lient avec le monomère A-HCl créant une couche autour des nanoparticules. Cette procédure se complète avec l'addition de l'oxydant formant une structure « core/shell ». Pour cette raison, lorsque le pourcentage massique du  $TiO_2$  augmente, la cristallinité des particules est faiblement affectée (figure 11-b), et donc la conductivité correspondante reste inchangée. Cependant la conductivité du « hopping » diminue à cause de la distance séparant les particules de la PANI. Comme il est montré dans la figure 17, la conductivité électrique des composites PANI- $TiO_2$  diminue exponentiellement avec l'augmentation de la quantité du  $TiO_2$ .



**Figure 17:** La conductivité électrique des composites PANI- $TiO_2$  en fonction du pourcentage massique du  $TiO_2$  utilisant la méthode des quatre-points (l'ajustement est une décroissance exponentielle).

La conductivité électrique du PANI- $TiO_2$  P25 est légèrement inférieure à celle du C128 qui pourrait être attribué à la densité supérieure des particules de  $TiO_2$  séparant les particules de la PANI. Par suite la longue distance entre les particules de PANI et PANI- $TiO_2$ , rend difficile le

« hopping » des charges à travers les chaînes polymériques et les particules de  $\text{TiO}_2$ , ce qui explique la décroissance des valeurs de la conductivité des composites.

Les conductivités électriques calculées à partir des courbes  $J-V$  montrent l'effet de la porosité sur la détermination de la conductivité puisqu'on calcule la conductivité volumique des composites. Comme le pourcentage massique de l'oxyde de titane à l'intérieur du composite augmente, la conductivité augmente en raison de la modification de la structure à une autre plus compacte ce qui diminue la distance entre les particules de la PANI et du PANI- $\text{TiO}_2$  facilitant ainsi le « hopping » des charges. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$  P25, les conductivités sont plus élevées que celles du C128 en raison de la taille des particules conduisant à une porosité moins faible dans le matériau. Ainsi la faible porosité présente dans le composite améliore le « hopping » des porteurs de charges ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité. A noter que le frittage n'est pas possible dans le cas de la PANI, car elle est partiellement déprotonée à des températures avoisinant le point d'ébullition de l'HCl (i.e. supérieures à 70 °C).

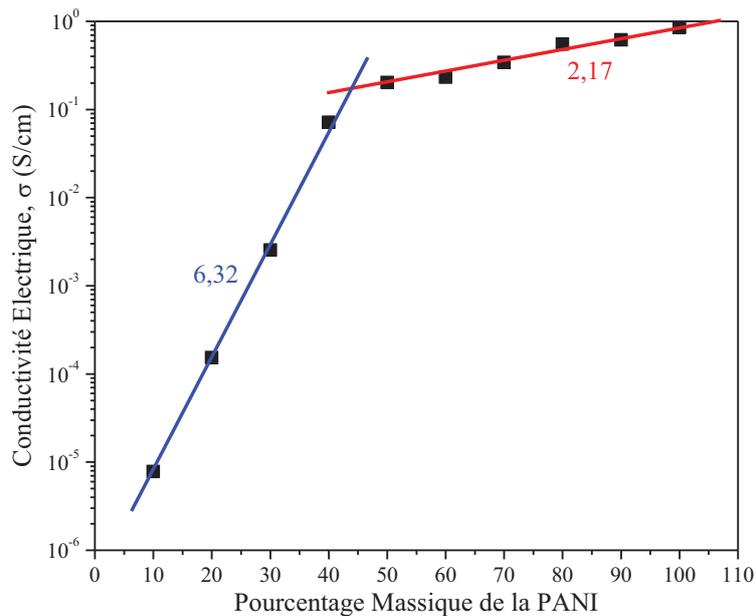
## 7.2- Conductivité électrique: comportement 3-D et 1-D

Lors du changement de la méthode de préparation de la méthode standard UICPA, il est évident de constater que la conductivité électrique des composites augmente jusqu'une valeur maximale avec l'augmentation de la quantité de la PANI (figure 18). La taille des particules de la PANI et leur méthode de formation sont affectées par la présence de particules de  $\text{TiO}_2$ . Le comportement global du composite sous conditions d'obscurité est lié à la quantité de la PANI et par le « hopping » des charges entre les particules du composite [Novak 2009].

La conductivité d'une pastille de la PANI est de 11 S/cm. De la figure 19, il est remarqué de la pente que le comportement de la conductivité surfacique est divisé en deux parties, qui peuvent être expliqué en se basant sur la théorie de la percolation. Selon cette théorie, la conductivité électrique de tout composite est proportionnelle au pourcentage de la matière conductrice ajoutée. Par conséquent, la loi de percolation est exprimée par l'équation suivante [Alig 2006]:

$$\sigma \propto (w - w_c)^t \quad (2)$$

où  $w_c$  est le seuil de percolation,  $w$  le pourcentage massique de la PANI dans le composite et  $t$  représente l'exposant critique dépendant de la dimensionnalité du mécanisme VRH.



**Figure 18:** Conductivité électrique des composites PANI-TiO<sub>2</sub> en fonction du pourcentage massique de la PANI à l'échelle semi-logarithmique utilisant la technique des quatre-pointes. Les nombres représentent l'exposant critique calculé par l'ajustement des courbes utilisant l'équation (2).

De la figure 18,  $t$  est égal à 6,3269 et  $w_c$  est de 0% quand le pourcentage massique de la PANI est inférieur à 40% et les valeurs deviennent 2,1736 pour  $t$  et 40% pour le  $w_c$  quand le pourcentage de la PANI devient supérieur à 40%. Cela indique qu'au-dessus d'un pourcentage de la PANI de 40%, le comportement dominant est celui d'une structure de réseau tridimensionnel aléatoire [Novak 2009].

Pourtant, lorsque la quantité de la PANI décroît au-dessous de 40% le comportement du composite ne peut plus être expliqué par la théorie de la percolation pour un réseau tridimensionnel ou unidimensionnel. Sachant que la conductivité des composites reste dans la gamme du semiconducteur, on note que les composites n'atteignent pas le seuil d'isolation électrique. Dans la théorie de la percolation où une poudre isolante est mélangée avec une poudre conductrice, le transfert du comportement isolant vers un comportement conducteur est abrupt et est décrit par une valeur d'exposant critique très élevée. En comparaison à notre cas où la polyaniline couvre les particules de TiO<sub>2</sub>, un tel comportement n'est pas observé à cause de la propriété morphologique du composite. Il passe de deux phases mixtes de la polyaniline et du TiO<sub>2</sub> à concentration élevée (> 40%) à une seule phase du TiO<sub>2</sub> couvert par la PANI à faible concentration montré par les caractéristiques morphologiques et optiques. L'analyse approfondie d'un tel comportement peut être décrite par le modèle de Mott pour le VRH. Ce modèle est utilisé pour analyser la conductivité dépendante de la température des composites. Les expressions définissant la conductivité en fonction de la température ainsi

que d'autres paramètres comme la distance moyenne de saut et la hauteur de la barrière d'énergie ont été discutées dans le chapitre 2. En résumé, la loi de Mott est exprimée par la relation suivante:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/(1+d)} \right] \quad (3)$$

et

$$T_0 = \frac{18.1}{kN(E_F)L^3} \quad (4)$$

La distance moyenne de saut entre deux sites conducteurs dans le composite  $R_{hop}$  et la hauteur de la barrière d'énergie  $W_{hop}$  sont donnés par les équations suivantes:

$$R_{hop} = \frac{3}{8} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/1+d} \quad (5)$$

et

$$W_{hop} = \frac{1}{1+d} kT \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/1+d} \quad (6)$$

En outre, la conductivité en courant continu dans un semi-conducteur peut être écrite comme:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \frac{E_a}{kT} \right) \quad (7)$$

où  $\sigma_0$  représente la constante de proportionnalité,  $T$  la température de l'échantillon en Kelvin,  $k$  la constante de Boltzmann et  $E_a$  l'énergie d'activation.

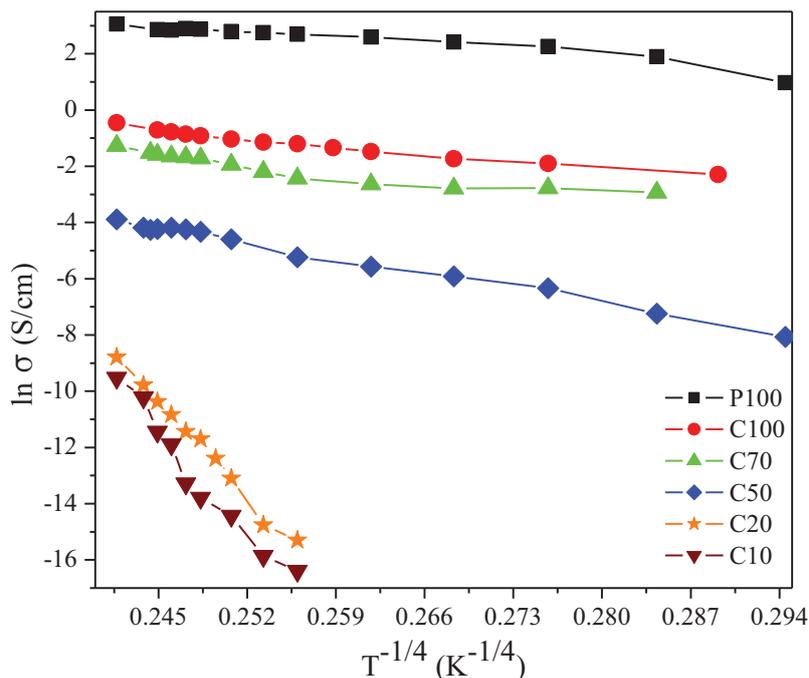
Cette équation est utilisée pour déterminer les valeurs de l'énergie d'activation présentées dans le tableau II qui est une indication du niveau de dopage [Sze 1981] et est liée à la quantité du polymère conducteur dans un mélange de poudre isolant/conducteur [Ebrahim 2009].

La conductivité électrique en fonction de la température des pastilles est présentée sur la figure 19, il est clair que deux comportements différents se produisent, l'un avec des quantités de la PANI au-dessous de 40% et l'autre au-dessus de 40%. Dans le cas des C10 et C20, le modèle du VRH 3D et 1D ont été utilisés pour l'ajustement des courbes. Il est constaté que le modèle 1D représente mieux le comportement de « hopping » et les valeurs correspondant à ce modèle sont présentées dans le tableau II pour ces deux cas. Le modèle tridimensionnel est utilisé pour les autres échantillons et les valeurs déterminées expérimentalement de  $T_0$ ,  $R_{hop}$ ,  $W_{hop}$  et  $N(E_F)$  pour les mesures de la figure 19 sont énumérées dans le tableau II.

**Tableau II:** Energie d'activation, température de Mott, densité d'états, distance de saut moyenne et la hauteur de barrière des composites PANI-TiO<sub>2</sub> avec différentes quantités de PANI et de PANI P100. Pour C10 et C20, les valeurs présentées sont celles du modèle 1-D.

Nom de l'échantillon	$E_a$ (eV)	$T_0$ (K)	$N(E_F)$ (eV <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> )	$R_{hop}$ (Å)	$W_{hop}$ (eV)
C10	0.822	1.41 x 10 <sup>6</sup>	5.51 x 10 <sup>21</sup>	25.7	0.887
C20	0.657	9.05 x 10 <sup>5</sup>	8.58 x 10 <sup>21</sup>	20.6	0.711
C50	0.087	3.48 x 10 <sup>7</sup>	2.23 x 10 <sup>22</sup>	6.9	0.120
C70	0.046	2.59 x 10 <sup>6</sup>	3 x 10 <sup>21</sup>	3.6	0.062
C100	0.042	1.97 x 10 <sup>6</sup>	3.93 x 10 <sup>21</sup>	3.4	0.058
P100	0.037	1.07 x 10 <sup>6</sup>	7.21 x 10 <sup>21</sup>	2.9	0.050

Deux facteurs influent la conductivité des composites PANI-TiO<sub>2</sub>. La mobilité des charges à l'intérieur du composite, dépendant de la concentration d'H<sup>+</sup> et de Cl<sup>-</sup> provenant du dopant, diminue considérablement avec la concentration décroissante de la PANI. Un autre paramètre est la longueur de la chaîne de la PANI. De l'analyse optique, il a été montré que, à faible concentration de la PANI la formation de longues chaînes de molécules devient de plus en plus difficile affectant ainsi le mécanisme VRH des charges à travers les chaînes, ce qui est indiqué par l'augmentation de la distance de saut  $R_{hop}$ . Ces résultats sont similaires aux résultats présentés pour un mélange d'isolant/polymère conducteur au-dessus du seuil de percolation [Ebrahim 2009]. Avec une faible concentration de la PANI, la conduction a besoin d'une énergie d'activation plus élevée que celle à des concentrations élevées de la polyaniline qui peut être liée à l'augmentation de la barrière d'énergie entre les différents sites conducteurs lorsque la quantité de la PANI diminue. On suppose que pour une quantité de la PANI supérieure à 40%, la conduction du composite est régie par les caractéristiques de la PANI qui sont divisées en particules conductrices de PANI-TiO<sub>2</sub> interconnectés par des particules fortement conductrices de la PANI comme il a été montré par la MET. Le comportement du composite varie vers un autre comportement électrique pour des valeurs inférieures à 40% et est régie par le saut des charges entre les différents particules de PANI-TiO<sub>2</sub> de conductivité moyenne dont la présence des interconnexions de la polyaniline est très faible. Cela montre la forte interaction entre la couche de la polyaniline et la particule de TiO<sub>2</sub> à de faibles concentrations donnant lieu à un comportement unique lié au PANI-TiO<sub>2</sub>.



**Figure 19:**  $\ln \sigma$  en fonction de  $T^{-1/4}$  pour des échantillons de la PANI et des composites PANI-TiO<sub>2</sub> avec des pourcentages de contenu de la PANI différentes.

### 7.3- Dispositif à l’obscurité: l’approche de la cellule électrolytique

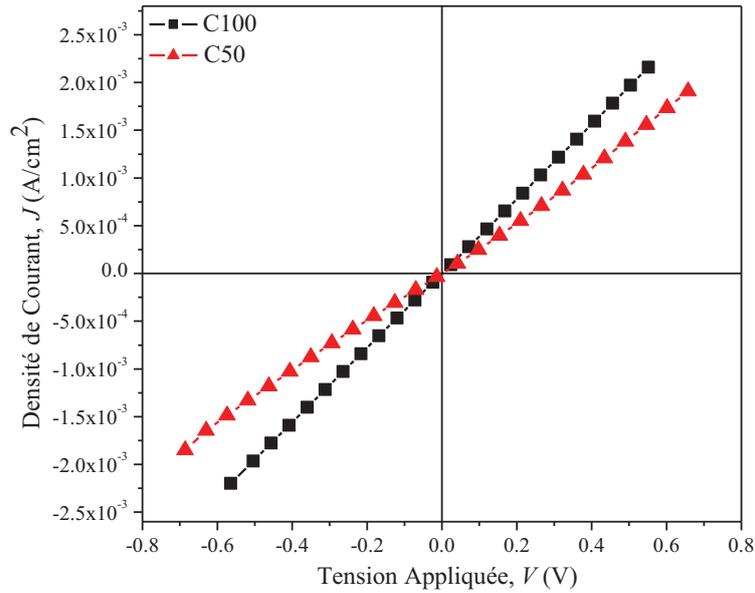
Les caractéristiques  $J-V$  des composites PANI-TiO<sub>2</sub> avec une quantité de la PANI supérieure à 40% sont des droites passant par l’origine (figure 20) montrant un comportement ohmique en raison de leur forte conductivité liée à leur morphologie (deux phases conductrices) (figure 18). En revanche, et pour des quantités PANI inférieures à 40%, un nouveau comportement de conduction est observé. En comparant les figure 20 et 21 et avec la décroissance de la quantité de la PANI à 20%, un comportement électrolytique décrit par le modèle de Butler-Volmer prendra lieu [Bard 2001]. Les réactions redox sur les électrodes sont les suivantes (figure 22):

1- La réaction d’oxydation sur l’électrode positive (anode) est donnée par:

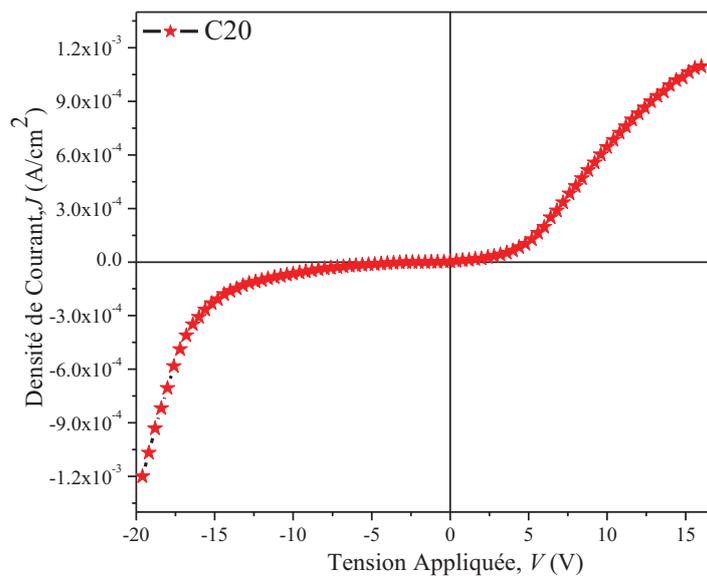


2- La réaction de réduction sur l’électrode négative (cathode) est donnée par:



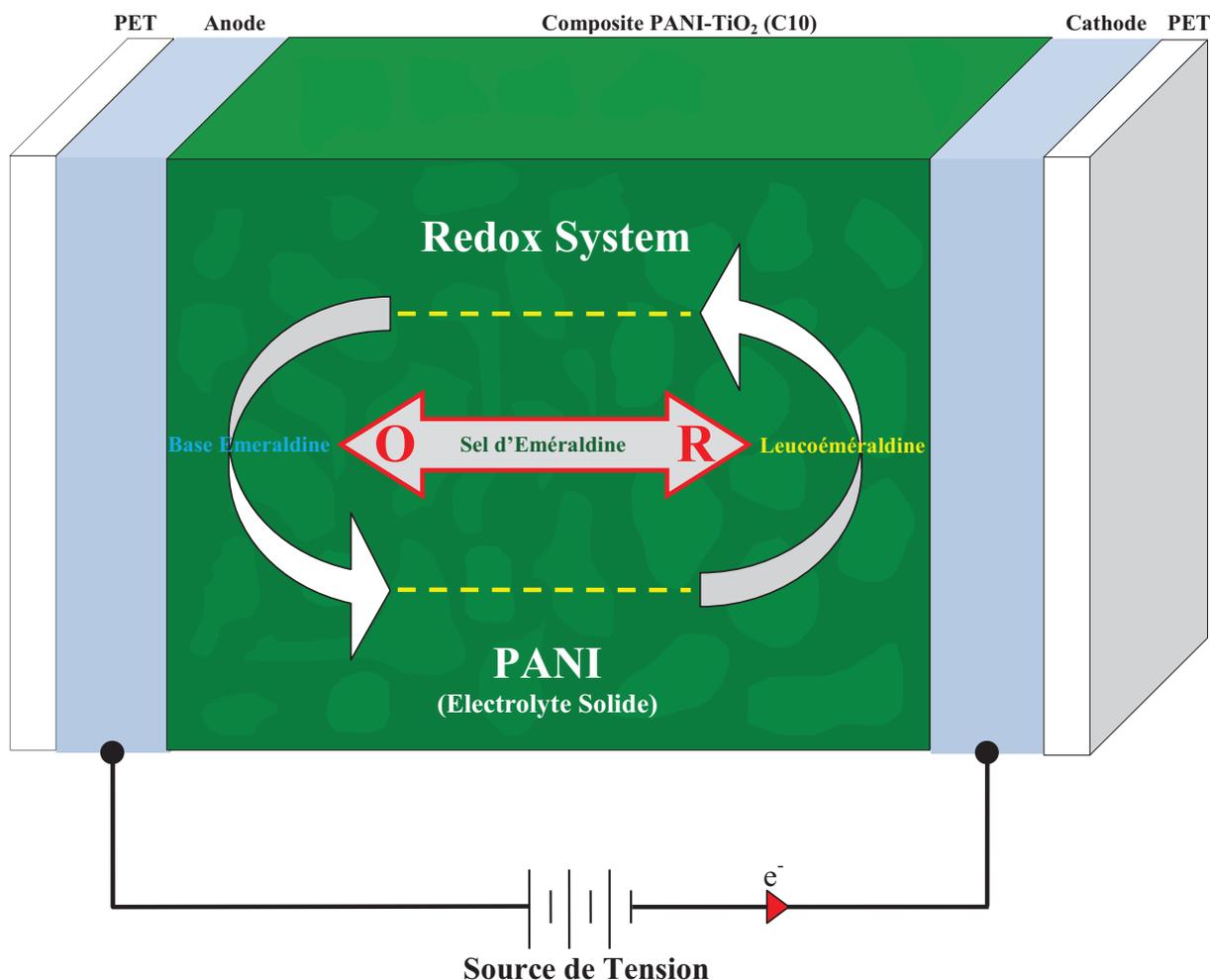


**Figure 20:** Caractéristiques  $J$ - $V$  des couches de C100 et C50 placées sur des électrodes transparentes ITO.



**Figure 21:** Caractéristiques  $J$ - $V$  d'une couche de C20 placée sur des électrodes transparentes ITO et son comportement assimilable à une diode sous condition d'obscurité.

La tension appliquée fournit l'énergie d'activation nécessaire pour conduire le processus hétérogène à un certain taux reflétée par le courant. Plus le courant d'échange est faible, plus la cinétique est lente. Pour le composite C100, la forme des courbes  $J$ - $V$  est due à un courant d'échange très grand liée à un taux d'échange élevé entre l'oxydation - réduction de la polyaniline en raison de la mobilité de charge et à la haute conductivité décrits précédemment par le modèle VRH. En revanche, pour l'échantillon C10, le courant d'échange est faible reflétant la cinétique lente.



**Figure 22:** Dispositif à l'obscurité: l'approche de la cellule électrolytique. Réactions aux électrodes sous tension appliquée. Les flèches indiquent le flux des électrons.

## 8- Conclusion

La polymérisation *in-situ* des monomères d'aniline dopés avec de l'HCl dans une solution contenant des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  conduit à la formation des structures « core/shell ». La forte interaction entre les particules de la PANI et du  $\text{TiO}_2$  a amélioré l'absorption de l'oxyde de titane dans le domaine visible. En plus, la variation des intensités des pics des spectres IRTF entraîne la formation des liaisons chimiques entre les particules du polymère et le  $\text{TiO}_2$  ce qui confirme la création de la structure « core/shell ». L'effet de la quantité de la PANI sur la morphologie et le comportement électrique des composites a été étudié. Il est démontré que lorsque la quantité de la PANI est inférieure à 40%, les composites subissent des réactions d'oxydation/réduction et sont donc considérés comme des électrolytes solides. Cette propriété aboutit à un comportement assimilable à celui d'une diode. Donc, et suite à leur comportement électrique particulier, ces composites seront utilisés dans la fabrication des cellules solaires nouvelle génération.

## 9- Références

- [Alig 2006] I. Alig, S. Dudkin, W. Jenninger et M. Marzantowicz, AC conductivity and dielectric permittivity of poly(ethylene glycol) during crystallization: percolation picture, *Polymer* **47**, 1722 (2006).
- [Bard 2001] A. Bard et L. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, John Wiley & sons, 2001.
- [Bejbouji 2010] H. Bejbouji, L. Vignau, J. L. Miane, M. T. Dang, E. M. Oualim, M. Harmouchi et A. Mouhsen, Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 176 (2010).
- [Bissessur 2009] S. Scully et R. Bissessur, An intercalated polyaniline-titanate nanomaterial, *Synthetic Metals* **159**, 637 (2009).
- [Cataldo 2001] F. Cataldo et P. Maltese, Preparation of polyaniline conductive composites with diene-rubber or polyphenylacetylene, *Polymer Advanced Technology* **12**, 293 (2001).
- [Chemsolv] MSDS N. C2055, (2007).
- [Chen 2006 (1)] Z. Li, W. Guo, D. Fu et W. Chen, p-n Heterojunction diodes made by assembly of ITO/nano-crystalline TiO<sub>2</sub>/polyaniline ITO, *Synthetic Metals* **156**, 414 (2006).
- [Chen 2006 (2)] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang et W. Chen, Polyaniline/TiO<sub>2</sub> solar cells, *Synthetic Metals* **156**, 721 (2006).
- [Chu 2004] X. Sui, Y. Chu, S. Xing, M. Yu et C. Liu, Self-organization of spherical PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in reverse micelles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **251**, 103 (2004).
- [Cristescu 2008] C. Cristescu, A. Andronie, S. Iordache, S. Stamatin, L. Constantinescu, G. Rimbu, M. Iordoc, R. Mirea, I. Iordache, I. Stamatin, PANI-TiO<sub>2</sub> nanostructures for fuel cell and sensor applications, *Journal of optoelectronics and advanced materials* **10**, 2985 (2008).
- [Devendrappa 2006] H. Devendrappa, U. Subba Rao et M. Ambika Prasad, Study of dc conductivity and battery application of polyethylene oxide/polyaniline and its composites, *Journal of Power Sources* **155**, 368 (2006).
- [Ding 2007] X. Zhang, G. Yan, H. Ding et Y. Shan, Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite ultrathin films, *Materials Chemistry and Physics* **102**, 249 (2007).
- [Ebrahim 2009] S. Ebrahim, A. Kashyout and M. Soliman, Ac and dc conductivities of polyaniline/poly vinyl formal blend films, *Current Applied Physics* **9**, 448 (2009).
- [Gok 2007] A. Yavuz et A. Gok, Preparation of TiO<sub>2</sub>/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties, *Synthetic Metals* **157**, 235 (2007).
- [Grätzel 1991] B. O'Regan et M. Grätzel, A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [Gurunathan 2000] K. Gurunathan et D. Trivedi, Studies on polyaniline and colloidal TiO<sub>2</sub> composites, *Materials Letters* **45**, 262 (2000).
- [Han 2008] Y. Han, T. Kusunose et T. Sekino, The preparation and characterization of organic solvent dispersible polyaniline coated titania hybrid nanocomposites, *Materials Science Forum* **569**, 161 (2008).
- [Hanawalt 1938] J. Hanawalt, H. Rinn et L. Frevel, Chemical analysis by X-ray diffraction, *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition* **10**, 457 (1938).
- [Kang 1998] E. Kang, K. Neoh and K. Tan, Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science* **23**, 277 (1998).
- [Kim 2004] J. Kwon, P. Kim, J. Keum et J. Kim, Polypyrrole/titania hybrids: synthetic variation and test for the photovoltaic materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83**, 311 (2004).
- [Kim 2009] B. Kim, K. Lee, P. Huh, D. Lee, N. Jo et J. Lee, In situ template polymerization of aniline on the surface of negatively charged TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Synthetic Metals* **159**, 1369 (2009).
- [Kuila 2010] B. Kuila et M. Stamm, Fabrication of oriented polyaniline nanostructures using block copolymer nanotemplates and their optical, electrochemical and electric properties, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6086 (2010).
- [Kwon 2004] J. Kwon, P. Kim, J. Keum et J. Kim, Polypyrrole/titania hybrids: synthetic variation and test for the photovoltaic materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83**, 311 (2004).
- [Lee 2009] B. Kim, K. Lee, P. Huh, D. Lee, N. Jo et J. Lee, In situ template polymerization of aniline on the surface of negatively charged TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Synthetic Metals* **159**, 1369 (2009).

- [Li 2005] J. Xu, W. Liu et H. Li, Titanium dioxide doped polyaniline, *Materials Science and Engineering C* **25**, 444 (2005).
- [Lim 2008] M. Karim, J. Yeum, M. Lee et K. Lim, Preparation of conducting polyaniline/TiO<sub>2</sub> composite submicron-rods by the  $\gamma$ -radiolysis oxidative polymerization method, *Reactive & Functional Polymers* **68**, 1371 (2008).
- [Lokhande 2008] D. Dhawale, R. Salunkhe, U. Patil, K. Gurav, A. More et C. Lokhande, Room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor based on p-polyaniline/n-TiO<sub>2</sub> heterojunction, *Sensors and Actuators B: Chemical* **134**, 988 (2008).
- [Mahesh 2009] N. Nagaraja, J. Pattar, N. Shashank, J. Manjanna, Y. Kamada, K. Rajanna et H. Mahesh, Electrical, structural and magnetic properties of polyaniline/pTSA-TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Synthetic Metals* **159**, 718 (2009).
- [Min 2007] F. Wang et S. Min, TiO<sub>2</sub>/polyaniline composites: an efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light, *Chinese Chemical Letters* **18**, 1273 (2007).
- [Novak 2009] M. Novak, I. Kokanovic, D. Babic, M. Bacani et A. Tonejc, Variable-range-hopping exponents 1/2, 2/5 and 1/4 in HCl-doped polyaniline pellets, *Synthetic Metals* **159**, 649 (2009).
- [Pouget 1991] J. Pouget, M. Jozefowicz, A. Epstein, X. Tang et A. MacDiarmid, X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- [Radhakrishnan 2009] S. Radhakrishnan, C. Siju, D. Mahanta, S. Patil et G. Madras, Conducting polyaniline-nano-TiO<sub>2</sub> composites for smart corrosion resistance coatings, *Electrochimica Acta* **54**, 1249 (2009).
- [Shin 2009] S. Ameen, S. Ansari, M. Song, Y. Kim et H. Shin, Fabrication of polyaniline/TiO<sub>2</sub> heterojunction structure using plasma enhanced polymerization technique, *Superlattices and Microstructures* **46**, 745 (2009).
- [Skotheim 2007] T. Skotheim et J. Reynolds, Conjugated polymers processing and applications, CRC Press, Third edition, 2007.
- [Stejskal 2002] J. Stejskal et R. G. Gilbert, Polyaniline preparation of a conducting polymer, *Pure Applied Chemistry* **74**, 857 (2002).
- [Sze 1981] S. Sze, Physics of semiconductor devices, John Wiley & sons, Seconde édition, 1981.
- [Tang 2006] J. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang et H. Tang, Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization, *Polymer* **47**, 7361 (2006).
- [Tsakova 2008] M. Ilieva, S. Ivanov et V. Tsakova, Electrochemical synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-polyaniline composite layers, *Journal of Applied Electrochemistry* **38**, 63 (2008).
- [Valdes 1954] L. Valdes, Resistivity measurements on germanium for transistors, *Proceeding IRE* **42**, 420 (1954).
- [Wan 2005] L. Zhang, M. Wan et Y. Wei, Polyaniline/TiO<sub>2</sub> microspheres prepared by a template-free method, *Synthetic Metals* **151**, 1 (2005).
- [Wang 2004] S. Xiong, Q. Wang et H. Xia, Template synthesis of polyaniline/TiO<sub>2</sub> bilayer microtubes, *Synthetic Metals* **146**, 37 (2004).
- [Wang 2008] T. Mo, H. Wang, S. Chen et Y. Yeh, Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites, *Ceramics International* **34**, 1767 (2008).
- [Wang 2008 (2)] X. Li, D. Wang, G. Cheng, Q. Luo, J. An et Y. Wang, Preparation of polyaniline-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination, *Applied Catalysis B: Environmental* **81**, 267 (2008).
- [Wise 1998] D. Wise, G. Wnek, D. Trantolo, T. Cooper et J. Gresser, Electrical and optical polymer systems, Marcel Dekker Inc, 1998.
- [Yanagida 2004] G. Senadeera, T. Kitamura, Y. Wada et S. Yanagida, Deposition of polyaniline via molecular self-assembly on TiO<sub>2</sub> and its uses as a sensitizer in solid-state solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 61 (2004).
- [Yanagida 2009] Y. Kim, J. Lim, Y. Sung, J. Xia, N. Masaki et S. Yanagida, Photoelectrochemical oxidative polymerization of aniline and its application to transparent TiO<sub>2</sub> solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **204**, 110 (2009).

[Yu 2005] Y. Yu, B. Che, Z. Si, W. Chen et G. Xue, Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion, *Synthetic Metals* **150**, 271 (2005).

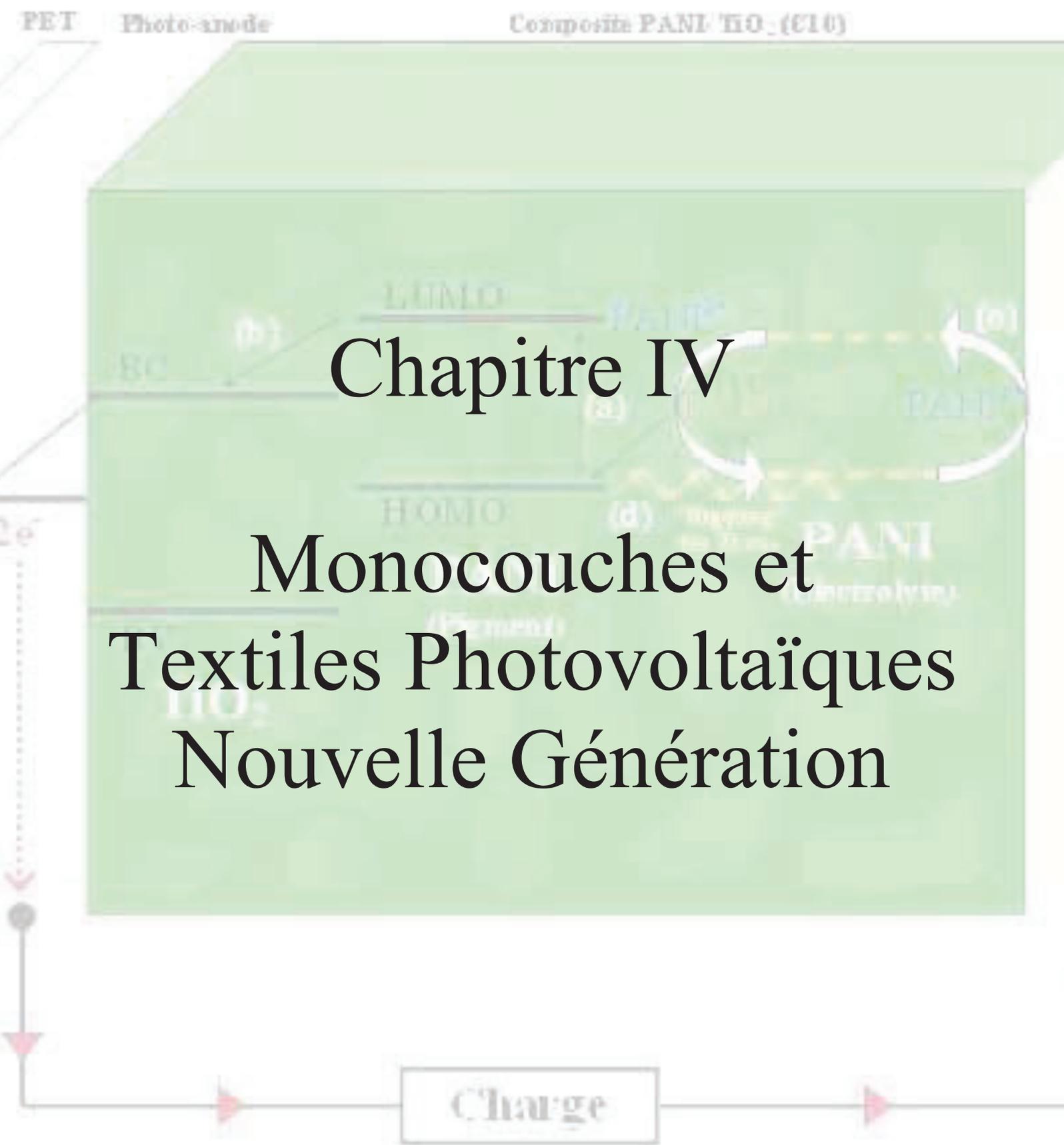
[Yu 2009] C. Bian, A. Yu et H. Wu, Fibriform polyaniline/nano-TiO<sub>2</sub> composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors, *Electrochemistry Communications* **11**, 266 (2009).

[Zhang 2007] D. Zhang, On the conductivity measurement of polyaniline pellets, *Polymer Test* **26**, 9 (2007).

[Zhang 2010] J. Li, X. Tang, H. Li, Y. Yan and Q. Zhang, Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline, *Synthetic Metals* **160**, 1153 (2010).

[Zhu 2007] C. Wei, Y. Zhu, X. Yang et C. Li, One-pot synthesis of polyaniline-dopes in mesoporous TiO<sub>2</sub> and its electrorheological behavior, *Materials Science and Engineering B* **137**, 213 (2007).





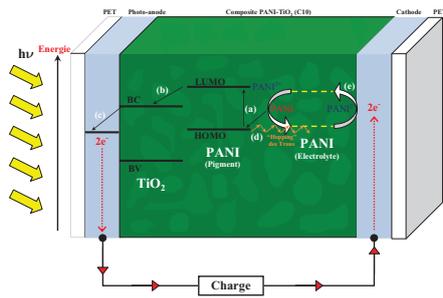
# Chapitre IV

## Monocouches et Textiles Photovoltaïques Nouvelle Génération



## Chapitre IV

# Monocouches et Textiles Photovoltaïques Nouvelle Génération



Dans ce chapitre:

- 1- Introduction
- 2- Développement récent de l'intégration des cellules solaires 3G
- 3- Fabrication du dispositif photovoltaïque
- 4- Propriétés photovoltaïques des monocouches et des textiles
  - 4.1- Dispositif sous illumination: l'approche de la cellule galvanique
  - 4.2- Effet des solvants sur le comportement photovoltaïque des dispositifs
  - 4.3- Effet de la taille de la surface des dispositifs
  - 4.4- Addition du TiO<sub>2</sub> et de la polyaniline dans les composites photovoltaïques
- 5- Architecture développée pour le stockage d'énergie
- 6- Conclusion
- 7- Références

## 1- Introduction

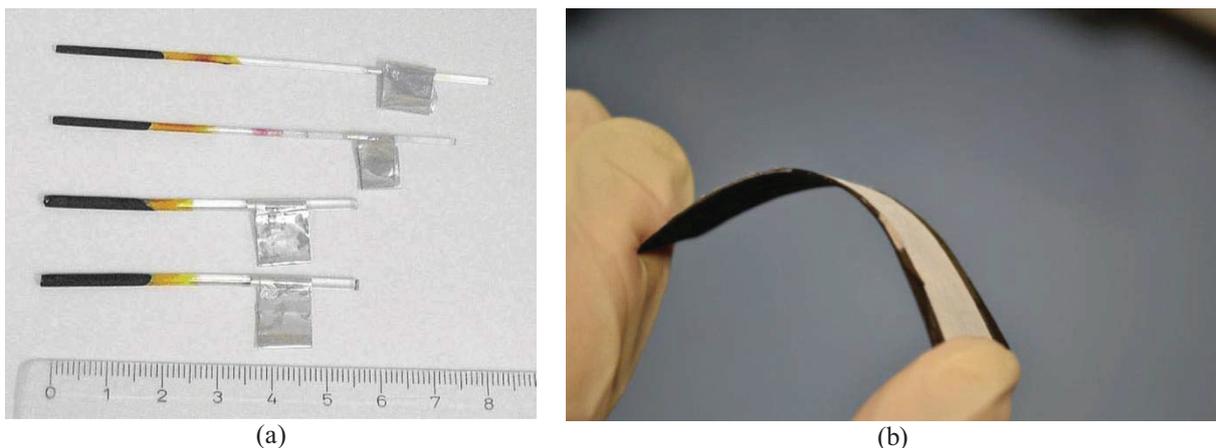
Le besoin en énergie pour satisfaire la demande mondiale augmente de plus en plus. Cependant, ce besoin a été l'origine des dégâts environnementaux dont les conséquences menacent le climat de la Terre et par suite la vie humaine. D'où il est nécessaire de chercher une source d'énergie non polluante, inépuisable et à faible coût. Notre soleil, une étoile jeune, peut remplir le besoin d'énergie. Cependant la commercialisation des cellules solaires et surtout celles de la troisième génération n'est pas très bien répartie à cause du coût des pigments et leur procédure de fabrication compliquée. Une nouvelle génération de dispositifs photovoltaïques est fabriquée en utilisant des composites hybrides organique/inorganique. Dans ce chapitre, des monocouches et textiles photovoltaïques sont préparés à partir des composites de PANI-TiO<sub>2</sub> où une forte interaction existe entre ces deux matériaux formant ainsi une structure « core/shell ». L'effet photovoltaïque de ces cellules nouvelle génération est étudié et le principe de fonctionnement de ces types de cellule est présenté. L'addition de l'éthanol comme solvant polaire dans le dispositif photovoltaïque augmente la conductivité ionique du composite et améliore ainsi l'efficacité de conversion. L'effet de l'augmentation de la surface active du dispositif ainsi que l'épaisseur des couches sont étudiés en analysant la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et la densité du courant en court-circuit ( $J_{cc}$ ) des cellules. L'addition de la polyaniline et du dioxyde de titane peut améliorer la diffusion des électrons photo-générés. L'application industrielle de ces cellules nécessite l'utilisation d'électrodes métalliques ou plastiques flexibles afin de réduire le coût de production par la méthode de type « roll-to-roll » (déposition des couches sur des rouleaux de substrats flexibles) qui permet la production en série. Par suite, l'aluminium a été utilisé dans la fabrication de ces dispositifs. Une nouvelle architecture a été développée où une couche photovoltaïque du composite de PANI-TiO<sub>2</sub> est déposée entre deux couches de dioxyde de titane pour des applications de stockage d'énergie. Cette nouvelle architecture a augmenté l'efficacité de la peinture photovoltaïque par un facteur de 600 et offre la possibilité de stocker l'énergie convertie, ce qui était impossible avec des cellules solaires sans l'installation d'un système hybride.

## 2- Développement récent de l'intégration des cellules solaires 3G

La production en série des cellules solaires 3G est en cours de développement pour réduire le coût de leur fabrication en maintenant leur rendement et leur stabilité. L'une des méthodes utilisées pour commercialiser ces cellules est leur intégration dans les textiles et les outils quotidiens afin de satisfaire le besoin de l'énergie. Une faible puissance de quelques

watt suffit pour faire fonctionner un portable, un lecteur MP3, un ordinateur portable et d'autres appareillages.

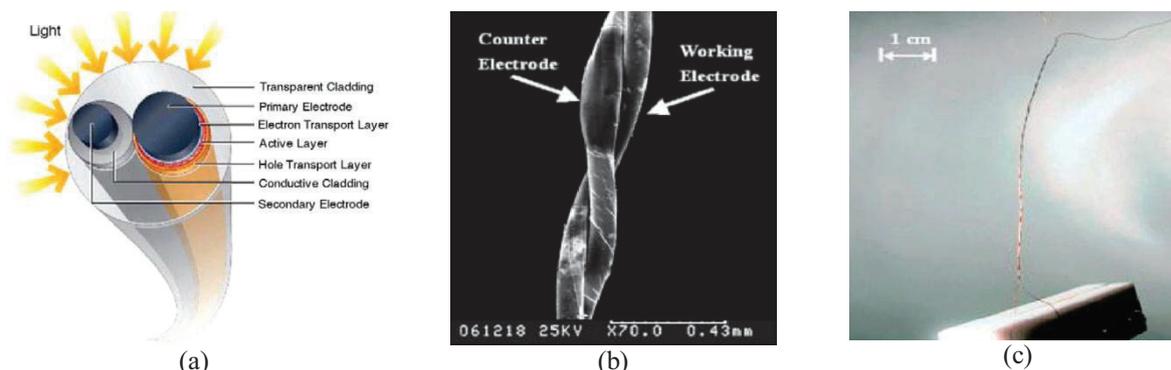
Au lieu de préparer des DSSCs planes, la géométrie fibrillaire est utilisée pour augmenter la surface active de la cellule et faciliter son intégration dans les textiles. Une fibre optique comme une base de cette géométrie, de couches de  $\text{TiO}_2$  pigmentées, gel d'électrolyte et du graphite comme contre-électrode forment une DSSC (figure 1 a). La phototension maximale mesurée est de 0,5 V et 0,44 V lorsque la cellule est illuminée par le côté ou à l'intérieur de la fibre respectivement. Cependant, le courant photo-généré est très faible puisque le film de  $\text{TiO}_2$  est compact et non-poreux ce qui minimise la quantité de pigment adsorbé [Ferenets 2009]. Le papier est l'un des substrats à faible coût, flexible, ayant une masse très légère et dont la fabrication industrielle est très avancée. Quelques types de papier supportent des températures proches de  $200^\circ\text{C}$ , résiste à la dégradation par l'éthanol et par l'électrolyte ce qui les rend appropriées pour des applications photovoltaïques. Néanmoins, il est préférable d'utiliser des couches de ZnO au lieu de  $\text{TiO}_2$  où un rendement photovoltaïque de 1,21% est rapporté (figure 1 b) [Kerr 2011].



**Figure 1:** DSSC fibrillaire fabriquée par des couches successives de ZnO:Al, titane pigmenté, gel d'électrolyte et une contre-électrode déposés sur une fibre optique (a) [Ferenets 2009] et une DSSC utilisant un substrat en papier avec une couche de Ni (b) [Kerr 2011].

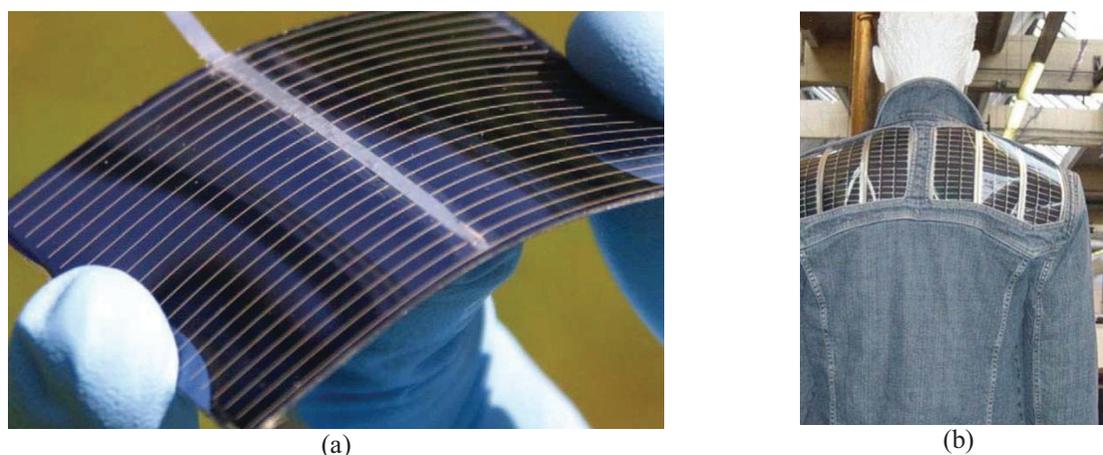
Des cellules solaires à base de polymères accepteurs et donneurs d'électrons ont été fabriquées sans l'utilisation des oxydes conducteurs transparents (OCTs) en le remplaçant pas des électrodes en plastique ayant une couche de LiF/Al. Ces cellules présentent un rendement de 0,33% assimilable à celui des cellules utilisant l'ITO en verre [Bedeloglu 2009]. En outre, la fabrication « roll-to-roll » des dispositifs photovoltaïques polymériques sous conditions ambiantes de température et d'humidité réduit leur coût et permet l'intégration de ces cellules dans les textiles. En plus, les cellules solaires 3G en forme fibrillaire flexible peuvent être facilement incorporées dans les textiles. Ces fibres sont composées de deux parties où l'électrode primaire ou la photoanode contient les couches actives et la contre-électrode forme

la deuxième partie (figure 2). L'application de cette géométrie sur les cellules polymériques conduit à un rendement de 3,27% [Zou 2010].



**Figure 2:** La structure fibrillaire des cellules solaires 3G ayant la contre-électrode en contact avec la photoanode (a), une DSSC fibrillaire utilisant cette géométrie (b (sous MEB) et c) [Zou 2010].

La flexibilité des cellules solaires est le problème majeur à résoudre pour faciliter leur utilisation quotidienne. L'une des cellules solaires flexibles utilisées est la cellule à Si cristallin avec un rendement de 10% et une épaisseur entre 15 et 30  $\mu\text{m}$  déposée sur des substrats en plastique par la méthode de « screen printing » (figure 3 a). Des prototypes de veste avec des cellules à Si et des accumulateurs pour le stockage d'énergie délivrent une puissance maximale de 2,5 W (figure 3 b) [Schubert 2006].



**Figure 3:** Une cellule à Si cristallin flexible fabriquée par la méthode « screen printing » (a) et son intégration dans les textiles avec une puissance de 2,5 W (b) [Schubert 2006].

La fabrication des cellules à Si cristallin flexibles est compliquée et sachant que les matériaux utilisés doivent être de grande pureté, le prix de l'énergie s'avère élevé. L'intégration directe des cellules polymériques réduit le coût et assure la flexibilité. Ces modules ayant une surface de 190  $\text{cm}^2$  (figure 4) délivrent une puissance de 0,27  $\mu\text{W}$ , ce qui est faible en comparaison à la performance des cellules solaires à base de polymères. Aussi, la haute perméabilité d' $\text{O}_2$  et l'absence de l'encapsulation du polymère actif affecte la stabilité du module [Krebs 2006].



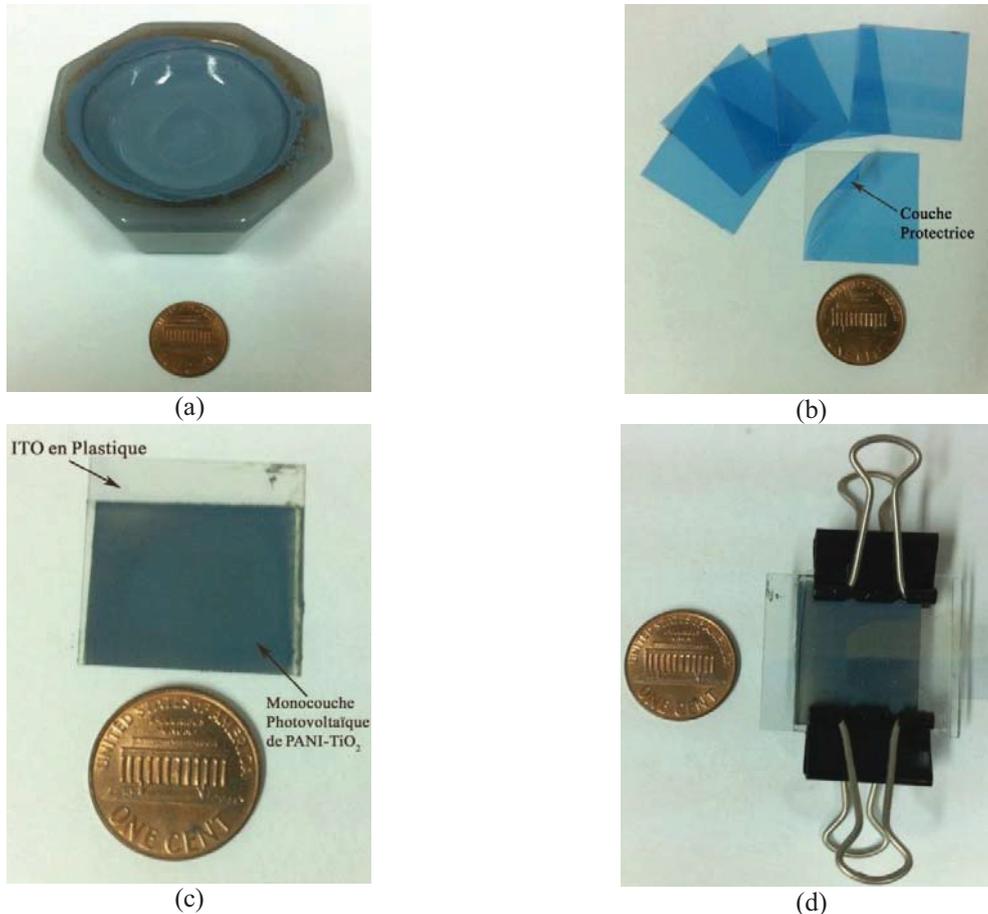
**Figure 4:** Intégration des cellules solaires polymériques dans les textiles où une bonne transmission est obtenue [Krebs 2006].

### 3- Fabrication du dispositif photovoltaïque

Dans ce qui suit, la fabrication des couches et des textiles photovoltaïques est expliquée en détail. Dans le chapitre précédent, la préparation des composites PANI-TiO<sub>2</sub> à partir de deux types de TiO<sub>2</sub> (P25 et C128, taille moyenne des particules 21 nm et 200 nm respectivement) a été expliquée et les caractérisations optique, morphologique et électrique de ces matériaux ont vérifié l'existence d'une forte interaction entre les particules de la polyaniline et du TiO<sub>2</sub>. Une structure « core/shell » s'est formée lors de la polymérisation de l'aniline en présence du titane. Cette structure « core/shell » entraîne la pigmentation des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et la séparation de charges dans la cellule solaire. La polymérisation de l'aniline en présence du titane joue un double rôle. Premièrement la polyaniline ainsi formée pigmente les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et en même temps joue le rôle d'un électrolyte solide sachant que la PANI subit l'oxydation et la réduction sous l'application d'une tension ou avec l'addition d'un acide/base. Donc des dispositifs solides sont formés ce qui résout le problème de l'évaporation du solvant ou la fuite de l'électrolyte. Et, puisque la polyaniline est connue pour sa stabilité chimique, la dégradation de la cellule est lente.

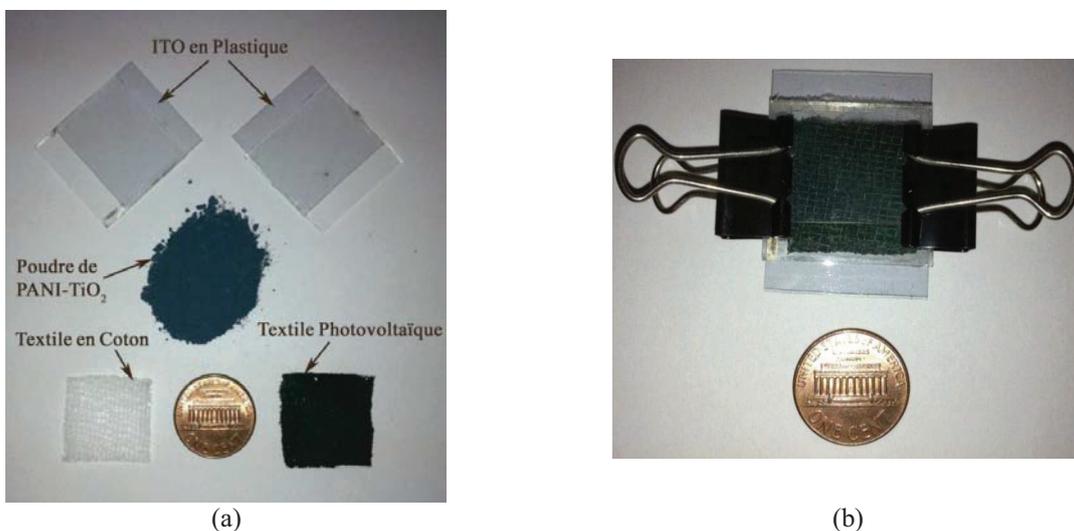
Les dispositifs photovoltaïques sont préparés par la déposition d'une couche du composite PANI-TiO<sub>2</sub>, mélangé avec de l'éthanol dans un mortier en agate (figure 5 a), sur de l'ITO/PET (Aldrich, résistivité 45 Ω/sq) (figure 5 b) par la méthode « Doctor Blade » (la solution à déposer sur un substrat est placée devant une lame puis cette dernière est déplacée sur le substrat). Ensuite, les couches sont séchées à température ambiante pendant une durée entre 30 et 60 minutes (figure 5 c). L'épaisseur de la couche active est entre 10 et 15 μm. Ensuite une deuxième électrode d'ITO est déposée sur la photoanode et le dispositif est assemblé à l'aide des pinces (figure 5 d). La surface active de la cellule est entre 1 et 1,5 cm<sup>2</sup>.

Cette cellule solaire nouvelle génération ainsi formée est composée d'une seule couche active au lieu des couches de type  $p$  et  $n$  mises en contact dans le cas des cellules en Si ou de plusieurs couches dans le cas des cellules solaires 3G.



**Figure 5:** Fabrication des monocouches photovoltaïques à partir d'une solution de PANI-TiO<sub>2</sub> (a) déposée sur de l'ITO/PET (b). la couche ainsi formée (c) constitue le dispositif photovoltaïque (d).

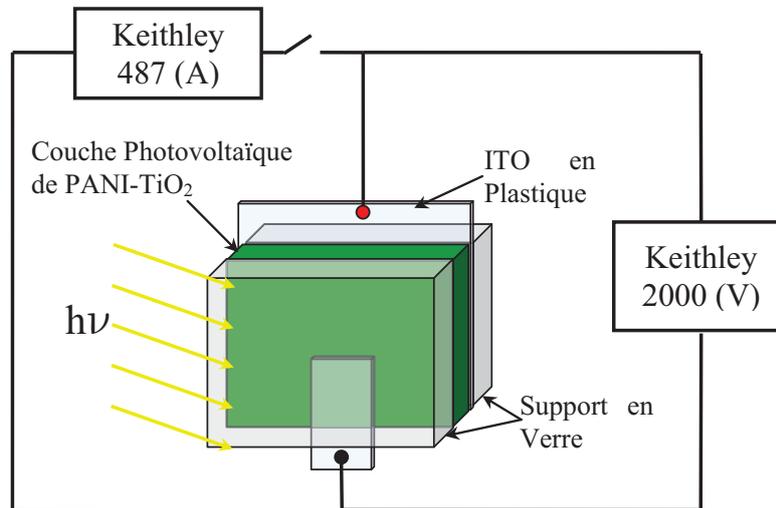
La même procédure est suivie pour préparer des textiles photovoltaïques pendant des pièces en coton (2 x 2 cm<sup>2</sup>) (figure 6 a) sont immergées dans la solution de PANI-TiO<sub>2</sub> puis déposées entre les électrodes transparentes (figure 6 b).



**Figure 6:** Matériels utilisés pour fabriquer des textiles photovoltaïques (a) et le dispositif préparé (b).

#### 4- Propriétés photovoltaïques des monocouches et des textiles

Afin de mesurer les  $V_{co}$  et  $I_{cc}$ , les dispositifs sont caractérisés électriquement sous des conditions d'obscurité et sous illumination en performant les caractéristiques  $J-V$  utilisant Keithley 487 pico-ampèremètre/source de tension et un multimètre digital Keithley 2000. Le circuit utilisé est présenté dans la figure 7. La  $V_{co}$  et l' $I_{cc}$  sont mesurés simultanément.

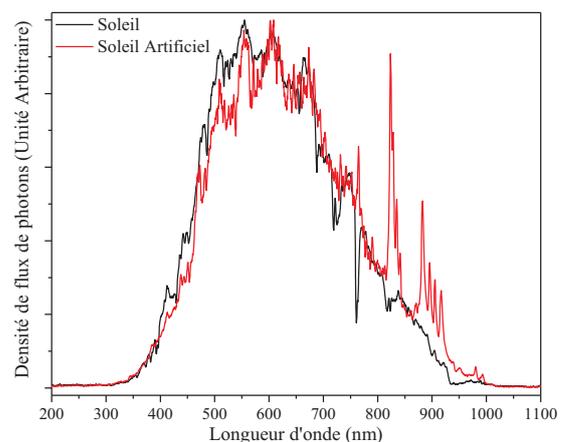


**Figure 7:** Circuit utilisé pour mesurer les propriétés photovoltaïques des dispositifs sous illumination.

La source lumineuse utilisée pour illuminer les dispositifs photovoltaïques est une lampe à Xénon (Osram 900 W) avec un concentrateur formant le soleil artificiel (figure 8 a) calibrée à l'aide d'une photodiode pour délivrer une illumination équivalente à l'illumination standard AM1,5 (environ  $1000 \text{ W/m}^2$ ). Les densités de flux des photons du soleil à AM1,5 et du soleil artificiel sont présentées dans la figure 8 b.



(a)



(b)

**Figure 8:** Soleil artificiel utilisé pour illuminer les cellules solaires (a) et son spectre de la densité du flux des photons comparé à celui du soleil (b). Les courbes sont normalisées.

Le spectre du soleil artificiel est pareil à celui du soleil entre 400 et 800 nm avec une petite différence dans le domaine infrarouge ce qui n'est pas très important dans notre étude puisque les composites à étudier n'absorbent pas dans l'infrarouge.

#### 4.1- Dispositif sous illumination: l'approche de la cellule galvanique

Nous avons discuté dans le chapitre précédent l'effet de la variation de la quantité de la PANI dans les composites sur leurs propriétés électriques. Il a été constaté que lorsque la quantité de la PANI est inférieure à une certaine valeur seuil, le comportement du composite change de l'ohmique à l'électrolytique. Ceci est dû à la forte interaction entre les nanoparticules de la PANI et du  $\text{TiO}_2$  où la structure « core/shell » existante conduit à un comportement photovoltaïque. Cette structure en résulte une cellule solaire hybride nouvelle génération fabriquée seulement avec une seule couche active.

Sous illumination, les monocouches et les textiles présentent un comportement photovoltaïque (figure 9). D'après l'observation expérimentale, il a été remarqué que la borne négative de la cellule est l'électrode en face de la source lumineuse. Il a été aussi remarqué que puisque la structure du dispositif est symétrique (ITO/composite/ITO), la polarité de la tension en circuit ouvert et le courant en court-circuit est inversée lorsque nous tournons le dispositif. Sous condition de circuit ouvert et lorsque le dispositif est illuminé, les charges négatives s'accumulent à la photoanode par l'injection des électrons de la LUMO de la PANI vers la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  [Wang 2008]. Ceci conduit à la création d'une région de charges opposées (trous sur l'HOMO de la PANI) à la contre-électrode et une interface séparant ces charges se forme. Donc, pour des faibles concentrations de la PANI (< 40%), la contribution de la polyaniline est divisée en deux parties: le polymère conducteur est considéré comme un pigment à la photoanode et comme un poly-électrolyte à l'intérieur de la couche du composite. Mais comment s'assurer que ce sont les hétérojonctions formées entre la PANI et le titane qui sont responsables de l'effet photovoltaïque des dispositifs ? En plus, est-ce qu'en mélangeant des particules de la PANI et de  $\text{TiO}_2$ , obtenons-nous le même effet ? Pour répondre à ces questions, des mélanges furent préparés avec de la PANI (quantité standard définie par l'UICPA ou des pourcentages de cette quantité) et du titane (P25 et C128) à des pourcentages massiques différentes. Les monocouches ainsi déposées ne présentaient aucun effet photovoltaïque. Nous en concluons que la structure « core/shell » est la raison pour laquelle les monocouches ont un comportement assimilable à une photodiode. Afin de vérifier que les cellules solaires nouvelle génération n'ont pas besoin d'un électrolyte liquide pour régénérer le pigment oxydé, une solution d' $\text{I}_2$  et de KI formant un couple redox

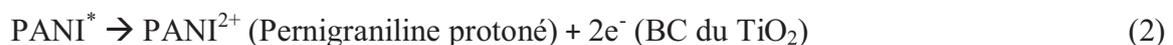
est injectée dans le textile C10 (C10 est le composite de PANI-TiO<sub>2</sub> contenant 10% de la quantité de la PANI définie par l'UICPA polymérisée dans une solution de TiO<sub>2</sub> P25). Sous illumination, la phototension du dispositif décroît jusqu'à s'annuler tandis que le courant augmente devient cinq fois plus grand que sa valeur initiale. Par suite, il est constaté que l'addition d'un électrolyte liquide n'améliore pas la performance de la cellule. Une autre approche est réalisée en déposant une couche de la polyaniline (P100) sur la contre-électrode comme électrolyte solide. Le comportement de la cellule a presque resté le même avec une faible augmentation du  $V_{co}$  et de l' $J_{cc}$ . Il est donc conclu que les dispositifs solaires n'ont pas besoin d'un électrolyte solide ou liquide pour régénérer le pigment oxydé et que la PANI dans les composites est suffisant pour réaliser ce rôle.

Le mécanisme d'opération de notre peinture photovoltaïque nouvelle génération est présenté dans la figure 10 et peut être expliqué comme suit:

- a- Lorsque le pigment, la polyaniline, absorbe un photon, un électron est excité de l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécule.



- b- L'électron est ensuite injecté dans la bande de conduction du titane puisque les niveaux d'énergie de la PANI et du TiO<sub>2</sub> sont presque alignés.



où le pernigraniline protoné est défini par l'addition de deux charges positives sur la queue de l'anneau de quinoïde [Inzelt 2008].

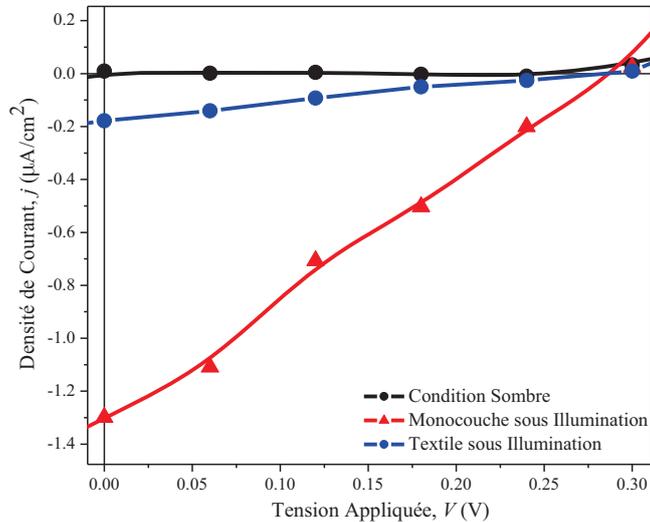
- c- Les électrons photo-générés se diffusent vers l'électrode transparente où se sont injectés vers le circuit externe.



- d- Le pigment oxydé est régénéré par la capture d'un électron de l'électrolyte (PANI). Dans ce cas, et puisque le pigment et l'électrolyte sont le même matériau, la réduction du colorant oxydé est facile. Ainsi l'électrolyte devient chargé positivement (PANI<sup>2+</sup>) qui, à son tour, prend deux électrons de la molécule voisine et ainsi de suite jusqu'à arriver à la contre-électrode où l'électrolyte est réduit par la capture d'électrons. Cependant, des sites existent où le système redox n'est pas toujours en contact direct avec le pigment, par suite les trous dans l'HOMO sont transportés par le mécanisme de « hopping » unidimensionnel (voir paragraphe 7.2 du chapitre 3) des charges à travers les chaînes polymériques jusqu'à rencontrer une molécule de la PANI non oxydée.

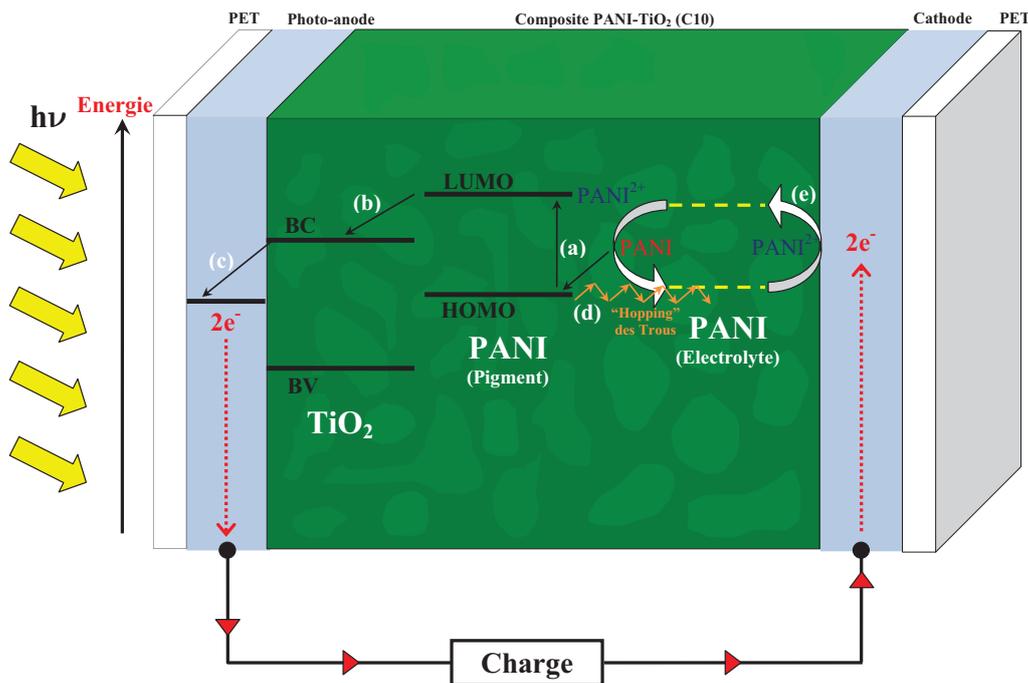


e- Les électrons sont retournés à la cellule par l'intermédiaire de la réduction de l'électrolyte (PANI<sup>2+</sup>) à la contre-électrode.



**Figure 9:** Caractéristiques  $J-V$  (sous condition d'obscurité et sous illumination) des dispositifs fabriqués avec le composite C10. La partie comportant l'information photovoltaïque est magnifiée.

Lorsque le dispositif est inversé, la région de charges créée précédemment retourne à son état initial (charge neutre,  $V=0$ ), une nouvelle zone de charge se forme et le cycle photoélectrique continue. Sous des conditions de court-circuit, la cellule délivre un courant, et un comportement assimilable à celui d'une diode est noté sur la base de la réaction d'oxydoréduction dans le dispositif.



**Figure 10:** Principe de fonctionnement du dispositif de la monocouche photovoltaïque (composite C10) par l'approche de la cellule galvanique. Les flèches rouges présentent le flux d'électron à travers le circuit externe.

Le tableau I liste les propriétés photovoltaïques des monocouches et textiles préparés à partir de différents composites. Notons que C10 représente que le composite est préparé avec une quantité de la PANI égale à 10% de celle définie par l'UICPA.

**Tableau I:** Propriétés photovoltaïques des composites de PANI-TiO<sub>2</sub>.

	Type	$V_{co}$ (mV)	$J_{cc}$ ( $\mu A/cm^2$ )
C100	Couche	0	0,3
	Textile	0	0,7
C20	Couche	9,5	0,6
	Textile	283	2,259
C10	Couche	300	1,3
	Textile	300	0,1764

D'après le tableau I, il est clair que les composites préparés avec la quantité standard de la PANI définie par l'UICPA ne présentent pas un comportement photovoltaïque. En fait, leur conductivité électrique est élevée, ce qui fait qu'il y a une faible interaction entre la polyaniline et l'oxyde de titane. Dans ce cas, la structure « core/shell » existe cependant des particules de la PANI se trouvent aussi dispersées dans le composite. Lorsque la quantité de la PANI diminue, la phototension augmente atteignant une valeur maximale de 300 mV. Cet effet est le résultat de la conductivité réduite des composites et surtout à l'interaction entre les particules organiques et inorganiques. Un autre type de TiO<sub>2</sub> a été utilisé pour la synthèse des composites de PANI-TiO<sub>2</sub>, le C128 avec une taille moyenne des particules de 200 nm et de nature cristalline rutile. Ces composites n'ont pas présenté un effet photovoltaïque pour plusieurs raisons. Au début la taille des particules de titane rend difficile la formation d'une structure « core/shell » avec la polyaniline ce qui en résulte la dispersion des particules de la PANI entre celles du TiO<sub>2</sub>. L'inexistence des hétérojonctions *p-n* ne permet pas la séparation de charges dans le composite et ainsi ce dernier ne présente pas un effet photovoltaïque. En plus, cette morphologie comporte des pièges d'électrons, si photo-injectés, seront alors recombinaison. Dans ce qui suit, seulement les propriétés photovoltaïques des composites préparés avec le TiO<sub>2</sub> P25 seront étudiées.

L'épaisseur des cellules solaires affecte leurs propriétés photovoltaïques. Si l'épaisseur de la monocouche est inférieure à 10  $\mu m$  ou supérieure à 20  $\mu m$ , la tension et le courant photo-générés décroissent et finalement s'annulent. Concernant le premier cas, avec des faibles épaisseurs, la lumière pénètre à travers la cellule jusqu'à la contre-électrode et ainsi la zone séparant la PANI pigment et électrolyte disparaît. Il en résulte l'oxydation de la PANI par la photo-génération des électrons et leur injection dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>. Puisqu'il n'y a plus d'électrolyte pour réduire les molécules de la PANI oxydées, le courant

diminue jusqu'à s'annuler. D'une autre part, l'augmentation de l'épaisseur de la couche, et malgré la présence de la PANI électrolytique, le taux de recombinaison augmente réduisant par suite le nombre d'électrons collectés ce qui diminue le courant.

D'après la figure 9, le facteur de forme du dispositif utilisant le composite C10 comme couche photo-active est de 30,2% dans le cas d'une monocouche et de 25% dans le cas du textile. Le faible facteur de forme est attribué à plusieurs paramètres:

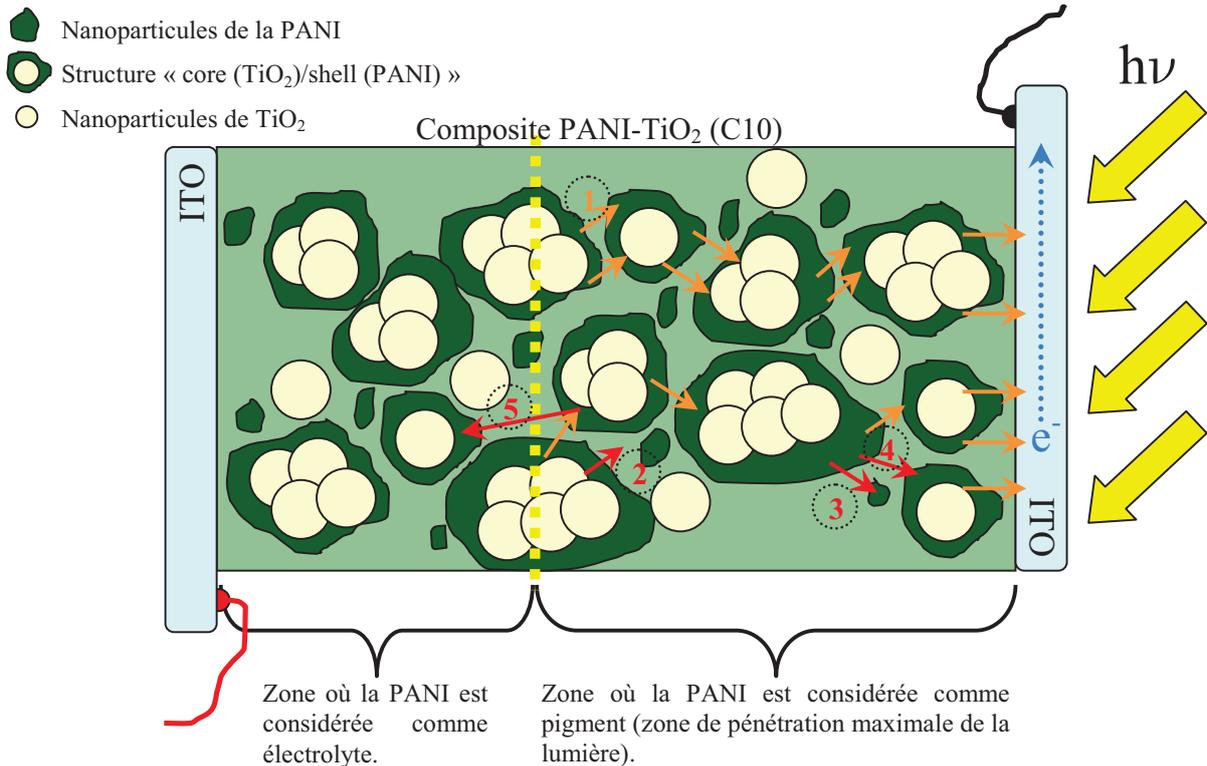
- 1- L'interconnexion entre les particules de  $\text{TiO}_2$  couvertes par la PANI d'une part et entre eux et l'OCT d'une autre part est faible. Par suite, la présence des sites vides joue le rôle de pièges d'électrons dans le composite, ce qui augmente le taux de recombinaison et réduit leur nombre et donc l'efficacité de la cellule. Dans le cas des DSSCs, l'interconnexion est établie par le frittage ou par le traitement thermique des photoanodes à des températures entre 450 et 500°C. Dans le cas des cellules flexibles nouvelle génération, ce traitement est impossible pour deux raisons: la première est l'utilisation des électrodes transparentes en plastique qui peuvent supporter une température maximale de 120°C ce qui n'est pas suffisant pour assurer l'interconnexion des nanoparticules et la seconde est qu'à hautes températures, la PANI liée au titane se dégrade (déprotonation).
- 2- Les électrodes transparentes utilisées ont une résistivité élevée ce qui réduit aussi le rendement de la cellule. Notre choix a été l'ITO en plastique puisqu'il est flexible, de faible coût et possède une bonne transmission dans le visible.
- 3- La déposition de la monocouche sur l'OCT par la méthode « Doctor Blade » peut créer des sites en faible contact avec l'ITO. En plus, sachant que les particules de PANI- $\text{TiO}_2$  s'aggrègent pour former de gros grains, ces morphologies peuvent piéger les électrons photo-injectés et diminuer ainsi le comportement photovoltaïque de la cellule. Cette méthode de déposition est utilisée puisqu'elle est facile, de faible coût et pourra être appliquée pour des fabrications en série. De même, le textile photovoltaïque n'est pas en bon contact avec les électrodes puisque le textile en coton n'est pas parfaitement plane.

La recombinaison dans notre cellule solaire nouvelle génération réduit son rendement. Comme dans les DSSCs, la recombinaison des électrons dans la peinture photovoltaïque est due à la capture de l'électron excité par la PANI oxydée ou par la forme oxydée du couple redox dans l'électrolyte, qui est dans ce cas de la PANI. Au début et avant d'analyser les paramètres de la recombinaison, il est nécessaire d'analyser comment les électrons sont transportés dans le composite. Lorsque le dispositif est illuminé, et avec l'excitation des

électrons et leur injection dans la bande de conduction de titane, ils sont transportés par le « hopping » à travers les chaînes moléculaires de la PANI (figure 11-1). La profondeur de pénétration de la lumière dans la monocouche photovoltaïque définit la zone où la PANI est considéré comme pigment. L'autre zone contient par suite la PANI électrolytique responsable de la régénération du pigment oxydé. La recombinaison des électrons dans le composite sous illumination est divisée en quatre types:

- 1- Les espaces vides présents dans les composites conduisent au piégeage des électrons photo-générés (figure 11-2),
- 2- Des nanoparticules de la PANI non liées au TiO<sub>2</sub> peuvent à leur tour piéger des électrons et devenir chargées négativement:  $\text{PANI} + 2e^- \rightarrow \text{PANI}^{2-}$  (protoéméraldine) (figure 11-3),
- 3- Le troisième facteur qui favorise la recombinaison des électrons est la présence des molécules de la PANI oxydées dans le composite. Si des électrons d'une certaine molécule arrivent par « hopping » à une molécule oxydée, cette dernière les attrape pour se régénérer suivant la réaction  $\text{PANI}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{PANI}$  (figure 11-4),
- 4- Finalement, à la frontière entre la zone du pigment et celle de l'électrolyte, les électrons sont attrapés par une molécule de la PANI suivant la réaction  $\text{PANI} + 2e^- \rightarrow \text{PANI}^{2-}$  ou si l'électrolyte était oxydé la réaction devient  $\text{PANI}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{PANI}$  (figure 11-5).

Il est difficile de savoir laquelle de ces quatre types de recombinaison est le plus probable. Cependant nous pouvons analyser lequel de ces facteurs est responsable de la recombinaison. En premier place, d'après la caractérisation morphologique par MEB et MET, il est remarqué que les particules de PANI-TiO<sub>2</sub> sont en bon contact entre eux mais il existe parfois quelques espaces vides qui se forment lors de la déposition d'une monocouche photovoltaïque. Sachant que le nombre de ces espaces n'est pas très important, donc la recombinaison est aussi faible. Ensuite, la recombinaison des électrons par les nanoparticules de la PANI dans les composites est faible sachant que la plupart des polymères forme une structure « core/shell » avec le TiO<sub>2</sub>. Les deux types de recombinaison les plus probables sont celles avec le pigment oxydé ou avec l'électrolyte soit oxydé ou non. Dans ce cas, l'existence d'une zone de séparation entre la PANI pigment et électrolyte définie par la profondeur de pénétration de la lumière minimise la probabilité que les électrons soient capturés par l'électrolyte à l'exception de ceux qui se trouvent à l'interface entre des deux zones. Par suite, c'est la recombinaison par les pigments oxydés qui prend place dans la cellule solaire.



**Figure 11:** Mécanisme de transport d'électrons dans le composite sous illumination ainsi que les différents types de recombinaison. Les flèches oranges, rouges et bleues représentent le « hopping » des électrons, la recombinaison et la direction du flux des électrons respectivement.

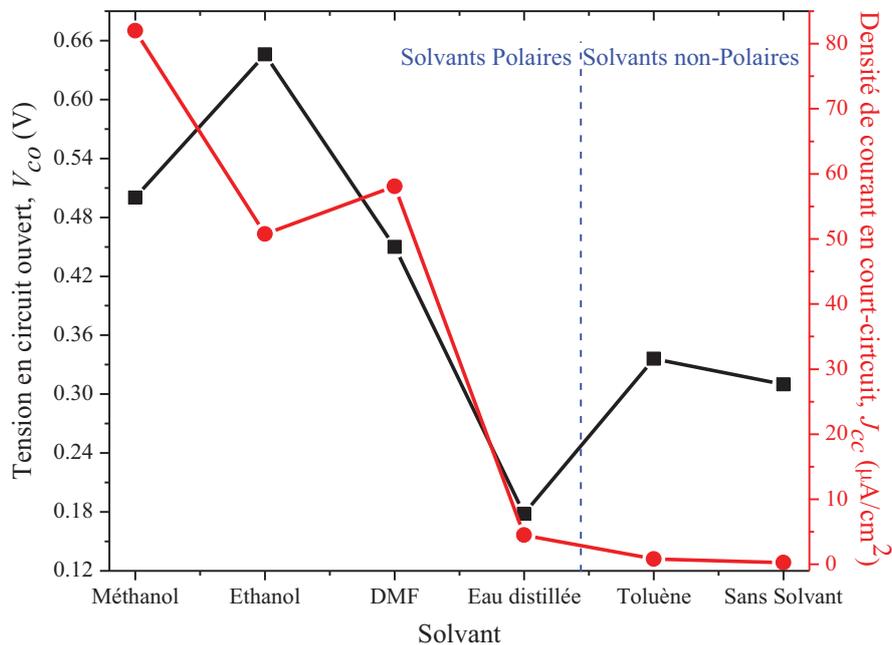
#### 4.2- Effet des solvants sur le comportement photovoltaïque des dispositifs

Les recombinaisons qui se déroulent dans la cellule solaire nouvelle génération peuvent être contrôlées sachant que la recombinaison par un pigment oxydé est la plus probable. Par suite, l'amélioration de la conductivité ionique du composite, accélère la diffusion d'électrons entre le pigment et l'OCT et entre le pigment et l'électrolyte. Cette accélération diminue le taux de recombinaison avec le pigment puisque ce dernier peut être réduit rapidement par l'électrolyte. Donc comment augmenter la conduction ionique des porteurs de charges sans affecter la conductivité électrique des composites sachant que l'augmentation de cette dernière entraîne un comportement ohmique ?

L'une des méthodes utilisées pour réduire la recombinaison est l'addition des solvants dans les monocouches et textiles photovoltaïques. Des solvants polaires et non-polaires sont injectés dans les monocouches et les textiles ensuite les propriétés photovoltaïques de ces dispositifs sont mesurées. Ces solvants sont le méthanol, l'éthanol, l'eau distillée, le diméthyle formamide (DMF) et le toluène.

Avec les monocouches photovoltaïques, une faible amélioration prend place lorsque les solvants sont injectés. Puisque la couche déposée est compacte, le solvant ne peut pas bien pénétrer entre les particules du composite afin d'améliorer sa conductivité ionique et ainsi

réduire la recombinaison. Dès lors, les textiles photovoltaïques sont ici utilisés pour analyser l'effet des solvants sur la tension et le courant photo-générés par les cellules.



**Figure 12:** Effet des solvants injectés dans les textiles photovoltaïques fabriqués avec le composite C10 sur la tension et densité de courant photo-générés.

La nature des solvants utilisés pour augmenter l'efficacité des textiles photovoltaïques affecte directement la conductivité ionique des composites et ainsi des cellules solaires. Nous avons injectés dans la cellule solaire nouvelle génération des solvants polaires (méthanol, éthanol, DMF et eau distillée) et non-polaires (toluène) de permittivité diélectrique différente. Concernant les solvants polaires, l'eau distillée a la plus haute constante diélectrique (78,54), puis le DMF (36,7), le méthanol (32,6) et finalement l'éthanol (24,6). Avec l'augmentation de cette constante, la conductivité ionique diminue ce qui diminue la diffusion des électrons photo-générés et par suite réduire le rendement. D'après la figure 12, le méthanol et l'éthanol avec les constantes diélectriques les plus faibles offrent une augmentation maximale de la phototension et du courant de 2 fois et de 280 fois respectivement par rapport à une cellule ne contenant pas un solvant. Le rendement des cellules contenant ces deux solvants est presque le même. Pour le DMF et avec une permittivité diélectrique plus grande, les propriétés photovoltaïques sont améliorées mais légèrement inférieures aux dispositifs avec les alcools. Cependant avec l'injection de l'eau distillée, la performance de la cellule est très réduite due à l'augmentation de la résistivité du composite. Avec le toluène, et malgré sa faible constante diélectrique (2,38) qui conduit à une conductivité élevée et par suite à une amélioration notable dans la tension et le courant photo-générés, les propriétés photovoltaïques sont restées

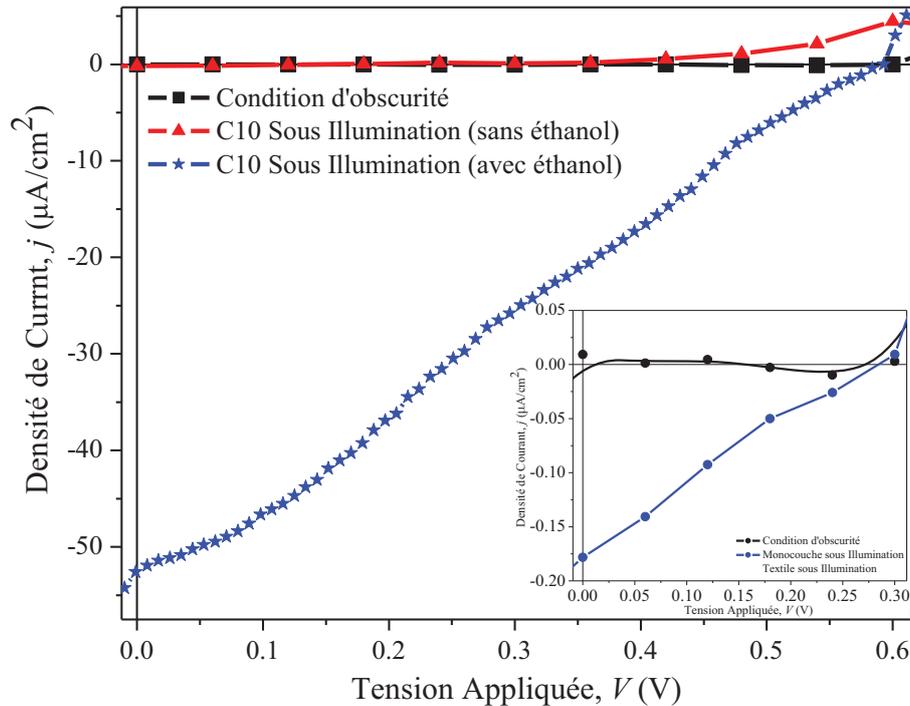
les mêmes. Lors de l'addition du toluène dans le composite, les particules de ce dernier s'agrègent et la poudre se transforme en une pâte. Ce changement de la forme physique du matériau en résulte une couche plus compacte. Malgré que le « hopping » des porteurs de charge puisse être amélioré puisque les chaînes polymériques de la polyaniline sont liées ensemble créant des chemins de conduction électrique, cependant la faible pénétration de la lumière dans le dispositif, sachant que la couche est compacte, affaiblit le nombre d'électrons photo-générés et par suite le rendement total de la cellule. L'effet de l'utilisation de l'éthanol sur la performance des cellules solaires nouvelle génération fabriquées avec d'autres composites de PANI-TiO<sub>2</sub> est étudié. Le choix s'est porté sur l'éthanol ayant un faible coût, existant en grande quantité et de qualité pure ou industrielle et n'ayant pas des effets sur l'environnement. Le tableau II montre les propriétés photovoltaïques des textiles avant et après l'injection de l'éthanol.

**Tableau II:** Propriétés photovoltaïques des textiles fabriqués avec de PANI-TiO<sub>2</sub> avant et après l'injection de l'éthanol.

<i>Composite</i>	<i>Sans ou avec éthanol</i>	<i>V<sub>co</sub> (mV)</i>	<i>J<sub>cc</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</i>
<i>C100</i>	Sec	0	0,7
	Avec éthanol	1,3	1,651
<i>C20</i>	Sec	283	2,259
	Avec éthanol	320	25,837
<i>C10</i>	Sec	300	0,1764
	Avec éthanol	646	50,74

D'après le tableau II, il est clair que les composites de PANI-TiO<sub>2</sub> avec une quantité de la polyaniline égale à celle définie par l'UICPA ne présentent pas un comportement photovoltaïque due à la faible interaction entre les nanoparticules organiques et inorganiques. La diminution de la quantité de la PANI entraîne la formation de la structure « core/shell » ce qui augmente la tension en circuit ouvert de 300 fois avant l'injection de l'éthanol et de plus que 600 fois lors de son injection. Cette amélioration est reliée à la forte interaction entre la polyaniline et le titane et à la conduction ionique assistant la diffusion des électrons. En plus, nous avons mentionné dans le paragraphe précédent les types de recombinaison qui peuvent exister dans les cellules solaires nouvelle génération et que la plus probable est celle avec les pigments oxydés. En augmentant la conduction des électrons dans le composite, la réduction du pigment par la PANI électrolytique sera améliorée, ce qui en résulte la collecte d'un nombre plus grand d'électrons et donc un rendement plus élevé. La figure 13 représente les caractéristiques *J-V* du textile photovoltaïque (C10) avant et après l'injection de l'éthanol. Le facteur de forme de la cellule solaire est de 25% et le dispositif délivre ainsi une puissance

maximale de  $8,2 \mu\text{W}$ . Lorsque le solvant s'évapore du textile photovoltaïque dû à l'illumination prolongée et sachant que le dispositif n'est pas scellé, la phototension et le photo-courant commencent à diminuer jusqu'à devenir stable. Sachant que la recombinaison est de nouveau importante dans la cellule, la réduction des propriétés photovoltaïques est expectée.



**Figure 13:** Caractéristiques  $J-V$ , en condition d'obscurité et sous illumination, du textile photovoltaïque fabriqué avec le composite C10 avant et après l'injection d'un solvant, l'éthanol. La partie comportant l'information photovoltaïque est magnifiée.

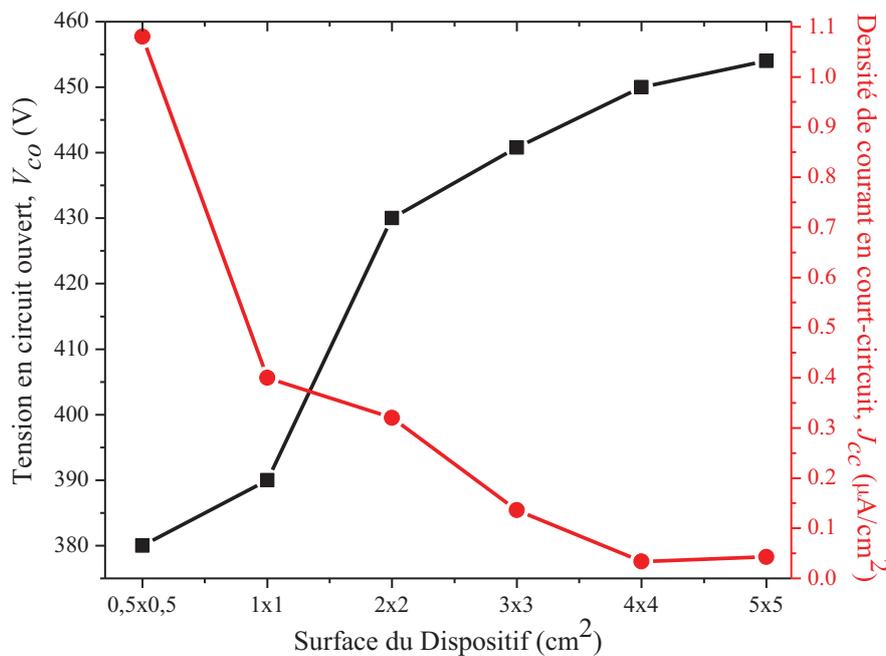
Nous avons mentionné que lorsque la monocouche photovoltaïque est épaisse, le nombre de défauts augmente conduisant à une diminution dans la performance photovoltaïque du dispositif. Cependant ce n'est pas le cas avec les textiles. Par exemple en déposant deux textiles l'un sur l'autre, avec ou sans éthanol, leur performance est comparable à celui d'un dispositif formé d'un seul textile. Malgré le plus grand nombre de défauts d'espaces vides, l'atténuation de la lumière assure que la PANI dans le textile en face joue le rôle d'un pigment des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et que le second textile contient la PANI électrolytique réduisant le pigment oxydé. Par suite, la recombinaison des électrons avec le pigment est réduite résultant une amélioration dans le rendement de la cellule.

#### 4.3- Effet de la taille de la surface des dispositifs

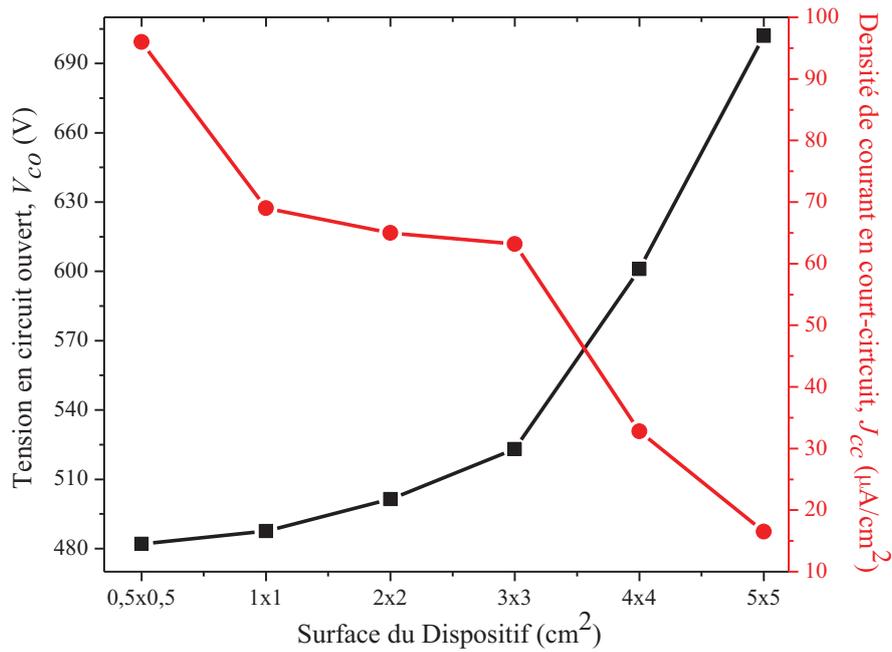
L'effet de la taille de la surface des dispositifs photovoltaïques est étudié en variant la surface du textile ainsi que la surface de la contre-électrode. Cette variation en résulte des

surfaces actives de différentes tailles. Pour cela, les textiles photovoltaïques utilisés ont une surface entre 0,25 et 25 cm<sup>2</sup> tandis que la surface des contre-électrodes est soit égale à 1x1 cm<sup>2</sup> soit égale à celle du dispositif.

En fixant la surface de la contre-électrode à 1x1 cm<sup>2</sup>, la variation des propriétés photovoltaïques des cellules solaires nouvelle génération avant et après l'injection de l'éthanol est présentée dans la figure 14. Il est remarqué que dans les deux cas, la phototension augmente avec la surface du textile tandis que le courant diminue. L'augmentation dans la tension du dispositif est due à l'augmentation de la quantité des nanoparticules de PANI-TiO<sub>2</sub>. Par suite ces hétérojonctions, et sous illumination, photogénèrent une quantité plus grande d'électrons qui s'accumulent sur la photoanode et créent une différence de potentiel devenant de plus en plus importante. Lors de l'injection du solvant polaire, et comme discuté au paragraphe précédent, la conduction des porteurs de charges s'améliore ce qui, à son tour, conduit à l'augmentation de la tension de 1,5 fois. Cependant, lorsque la surface s'agrandit, le courant diminue d'une manière considérable (plus que 25 fois). Sachant que le nombre de pigments oxydés responsables de la recombinaison des électrons est plus important lorsque la surface est grande, la densité d'électrons collectés à l'anode s'affaiblit. De même avec l'utilisation de l'éthanol pour accélérer la réduction du pigment et par suite diminuer le taux de recombinaison, l'intensité du courant augmente de 90 fois par rapport aux dispositifs secs et se décroît avec la même allure que la figure 14 a.



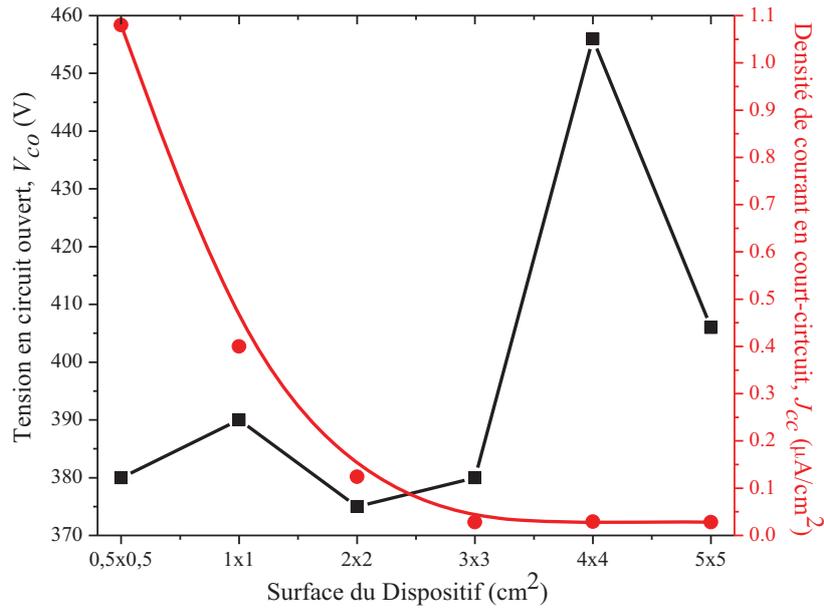
(a)



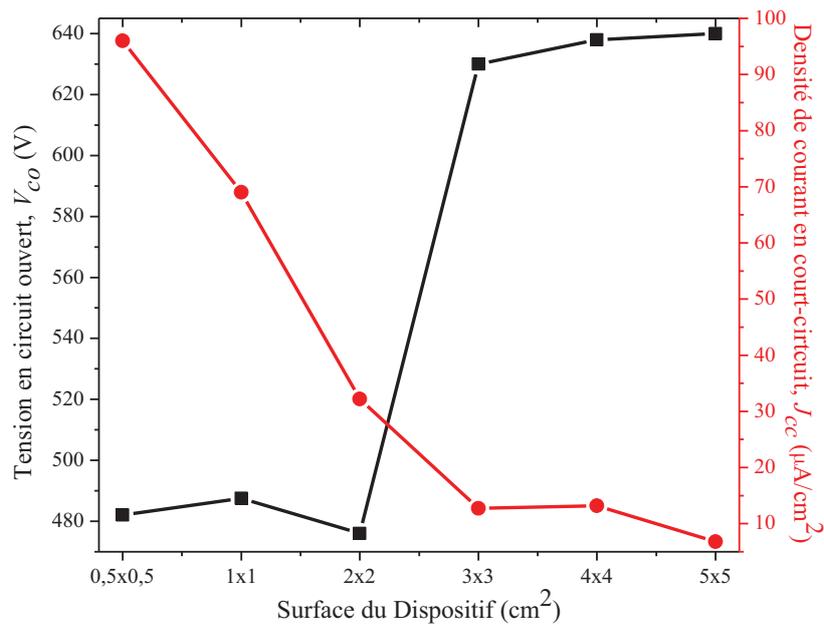
(b)

**Figure 14:** Variation de la phototension et courant en fonction de la surface du textile photovoltaïque avant (a) et après l'injection de l'éthanol (b). La surface de la contre-électrode est fixée à 1x1 cm<sup>2</sup>.

Une deuxième étape pour étudier l'effet de la surface du dispositif consiste à utiliser des contre-électrodes ayant la même surface du textile. D'après la figure 15, avant et après l'injection de l'éthanol, la tension générée augmente avec la surface du textile pour la même raison présentée précédemment. Les valeurs de la tension sont comparables avec les cellules de surface active égale à 1 cm<sup>2</sup>. Concernant la densité de courant en court-circuit, une diminution exponentielle prend lieu en fonction de la surface croissante de la cellule solaire. Il est remarquable que les valeurs de la  $J_{cc}$  sont presque égales à celles où la surface active était de 1x1 cm<sup>2</sup>. Cependant, et pour une surface active supérieures à 1x1 cm<sup>2</sup>, le courant sera plus faible qu'avant. Lorsque la surface active devient plus grande, les défauts de contact entre le textile comportant le composite photovoltaïque et l'OCT seront plus importants, ce qui fait que la recombinaison des électrons avec les molécules du pigment oxydé et donc des courants plus faibles seront obtenus.



(a)



(b)

**Figure 15:** Variation de la phototension et courant en fonction de la surface du textile photovoltaïque avant (a) et après l'injection de l'éthanol (b). La surface de la contre-électrode est environ la même du dispositif.

#### 4.4- Addition du $TiO_2$ et de la polyaniline dans les composites photovoltaïques

D'après le principe de fonctionnement des monocouches photovoltaïques, le « hopping » des photoélectrons peut être amélioré en incorporant des sites de type  $p$  ou  $n$ . Par suite des nanoparticules de  $TiO_2$  et de la PANI sont ajoutées aux composites avec des concentrations massiques différentes.

Utilisant le composite C10, et avec un pourcentage massique de  $\text{TiO}_2$  entre 25 et 100%, la phototension augmente de 0,3 V à 0,4 V et le courant est aussi amélioré. Il est donc constaté que les particules de titane contribuent à la séparation de charges dans le dispositif sous illumination. Lorsque les électrons sont photo-injectés dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  et due à l'existence des particules non-enrobées par la PANI, leur conduction augmente. Par suite, un plus grand nombre d'électrons atteint la contre-électrode créant ainsi une zone de charge ce qui entraîne la croissance de la phototension. En plus, le nombre d'électrons recombinés diminue puisque les espaces vides sont remplis facilitant le « hopping » des charges dans le composite. Cependant lorsque le pourcentage massique de  $\text{TiO}_2$  augmente, la conductivité électrique devient très faible ce qui rend difficile la diffusion des électrons et réduit ainsi le courant.

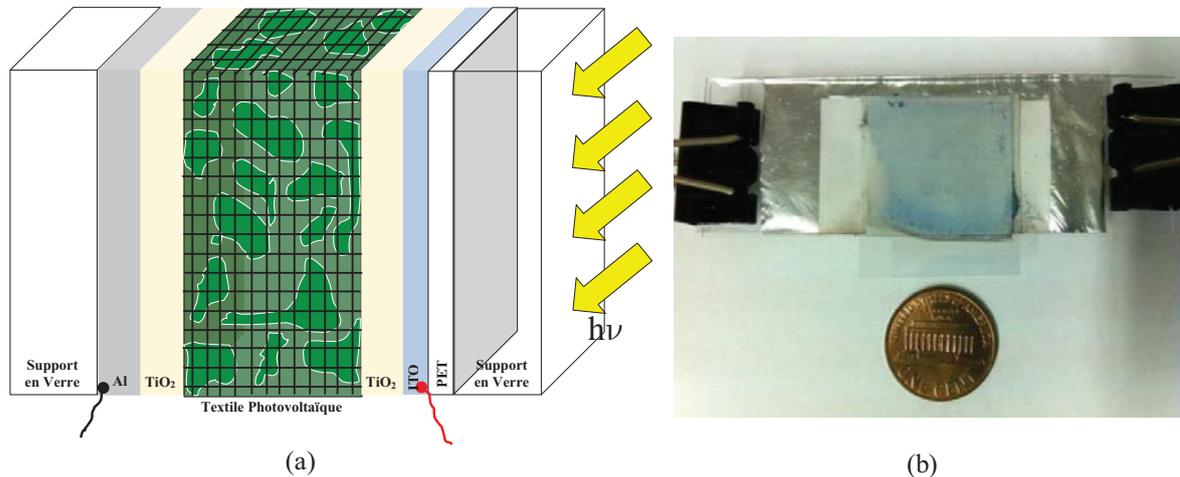
Sachant que l'addition d'une certaine quantité de titane peut améliorer la séparation de charge, par suite l'addition de la polyaniline dans le composite peut, à son tour, conduire à l'augmentation du photo-courant. Nous avons remarqué qu'avec des concentrations massiques de 1:1:1 (C10: $\text{TiO}_2$ :P10), et après l'injection d'éthanol, une phototension et un photo-courant de 420 mV et  $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  sont générées respectivement.

## 5- Architecture développée pour le stockage d'énergie

Dans les paragraphes précédents, la validation du principe de fonctionnement des monocouches photovoltaïques nouvelle génération a été présentée. De même, quel que soit le type des cellules solaires, un système hybride doit être incorporé dans le module afin de stocker l'énergie convertie pour un usage ultérieur. L'installation de ces systèmes augmente le prix de l'énergie renouvelable, ce qui réduit leur commercialisation et leur production en série. D'où la nécessité des photopiles qui convertissent l'énergie solaire mais en même temps stockent l'énergie pour une utilisation ultérieure. En plus, la production en série des cellules solaires exige le remplacement des électrodes transparentes par des électrodes métalliques afin de réduire le coût de fabrication et améliorer la flexibilité des modules. Cependant, l'utilisation des électrodes métalliques augmente le poids des modules photovoltaïques.

La performance des monocouches photovoltaïques peut être améliorée en développant une architecture formée de couches de  $\text{TiO}_2$  et des électrodes métalliques. Cette architecture offre aussi la possibilité de stocker l'énergie convertie. La clé de ce nouveau module photovoltaïque est de varier les niveaux d'énergies, soit la bande de conduction des semi-conducteurs utilisés, soit le travail de sortie des électrodes métalliques, afin d'arrêter la

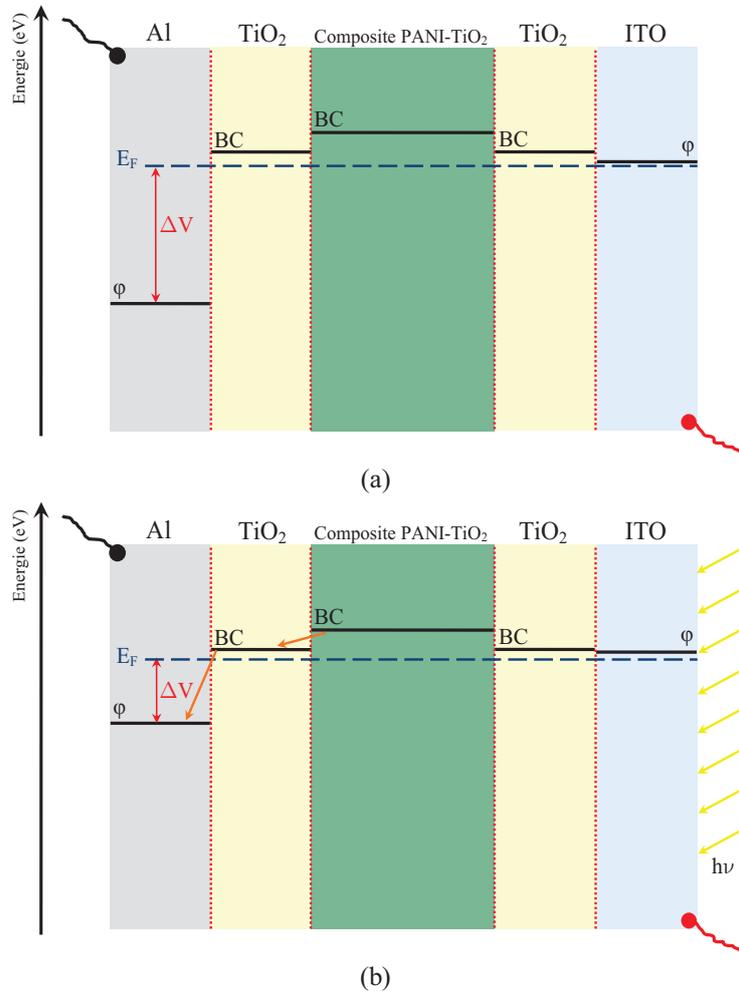
diffusion des électrons dans le composite. Par suite, la déposition des couches de titane sur les électrodes entre le textile photovoltaïque réalise cette différence entre les niveaux d'énergie. Une pâte de  $\text{TiO}_2$  est préparée à partir de la poudre de titane mélangée avec de l'eau distillée, du polyéthylène glycol, de l'acide acétique et de l'acétone à l'aide d'un mortier en agate. La préparation de ce mélange sera détaillée dans le chapitre suivant. Cette pâte est ensuite déposée sur l'ITO/PET et sur des électrodes en aluminium. Des couches poreuses avec une bonne dispersion des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  seront ainsi obtenues. Si les couches sont formées sur les électrodes en aluminium, un recuit thermique à  $450^\circ\text{C}$  est effectué afin d'assurer une bonne interconnexion entre le film et l'électrode. Ensuite, le textile photovoltaïque est placé entre les électrodes et le dispositif est assemblé à l'aide des pinces. L'architecture et le dispositif sont présentés dans la figure 16. L'ITO en face de la source lumineuse est la borne positive de la cellule.



**Figure 16:** La structure de l'architecture utilisée pour améliorer la performance des textiles photovoltaïques (a) ainsi que le dispositif final (b).

La figure 17 représente les bandes de conduction et le travail de sortie des électrodes sous conditions d'obscurité et sous illumination. Au début, et après la déposition des couches de titane et que le contact est réalisé, il est remarqué que les bandes de conduction (BC) du  $\text{TiO}_2$  et du PANI- $\text{TiO}_2$  ainsi que le travail de sortie ( $\phi$ ) de l'ITO (la différence entre l'énergie de Fermi et le niveau d'énergie du vide) sont presque coïncidents. Cependant, et due à sa nature métallique, le travail de sortie de l'aluminium est plus inférieur que les autres niveaux d'énergie. Cette différence entre le  $\phi_{\text{Al}}$  et l'énergie de Fermi du système est responsable de l'apparition d'un potentiel  $\Delta V$  dans le dispositif (figure 17 a). Sous illumination, le  $\phi_{\text{ITO}}$  se décale jusqu'à coïncider avec la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  et le  $\phi_{\text{Al}}$  diminue. En plus, l'énergie de Fermi est à son tour décalée d'où une diminution de la phototension. Cette variation dans les niveaux d'énergie est due à l'excitation des électrons par les photons ce qui entraîne le décalage de la densité d'état électronique vers des niveaux supérieurs. Par suite, le

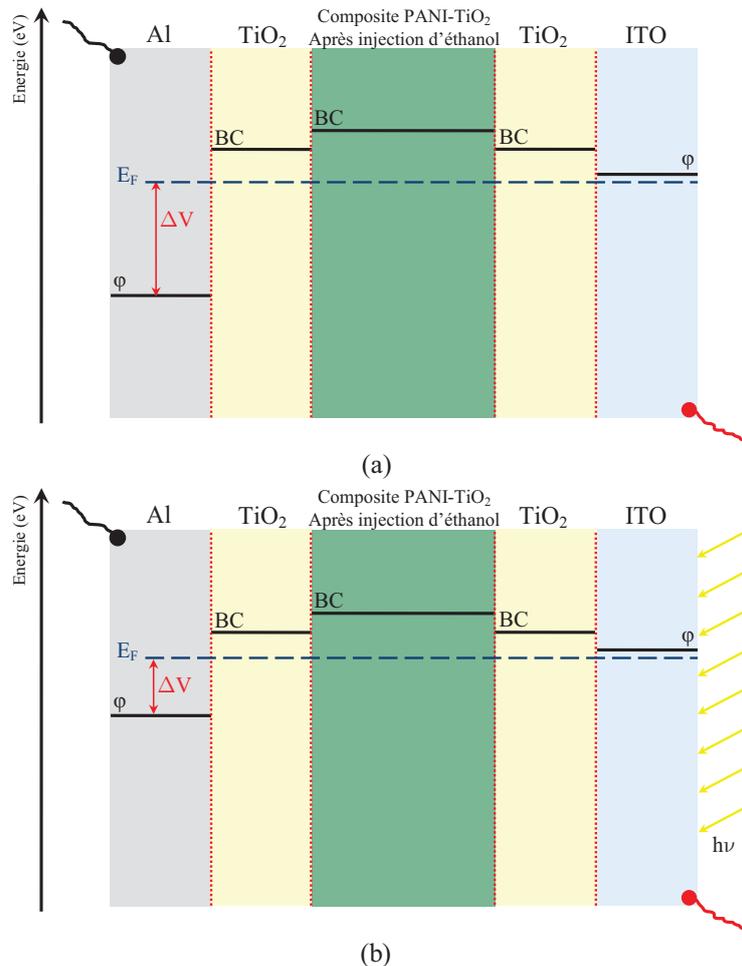
niveau de Fermi du système, et donc le travail de sortie diminue et s'approche du niveau d'énergie du vide. L'excitation du composite conduit à la photo-injection des électrons dans la BC du titane, ensuite dans l'électrode métallique et à travers le circuit externe. Lorsque le dispositif est à nouveau sous condition d'obscurité, les niveaux d'énergie reprennent leurs positions initiales ce qui augmente la tension.



**Figure 17:** Niveaux d'énergie des différentes couches du dispositif sous conditions d'obscurité (a) et sous illumination (b).

Après injection de l'éthanol, les bandes de conduction des couches semi-conductrices se décalent vers le niveau d'énergie du vide (figure 18 a). Ceci est dû à l'effet de solvatation, le phénomène de la dispersion et d'interaction entre les particules de PANI-TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> et l'éthanol, diminuant ainsi la charge effective sur la surface des couches [Grätzel 2000]. Cependant le φ<sub>ITO</sub> et le φ<sub>Al</sub> restent intacts, par suite le niveau de Fermi est toujours proche du φ<sub>ITO</sub> ce qui affecte la tension où une diminution de 180 mV prend place. Dans ces conditions, une tension et courant stable d'environ 600 mV et 97 μA/cm<sup>2</sup> sont délivrés respectivement. La différence entre les niveaux d'énergie qui sont proches du niveau du vide entraîne une force motrice des électrons et porteurs de charge responsables de l'apparition d'un courant. Sous

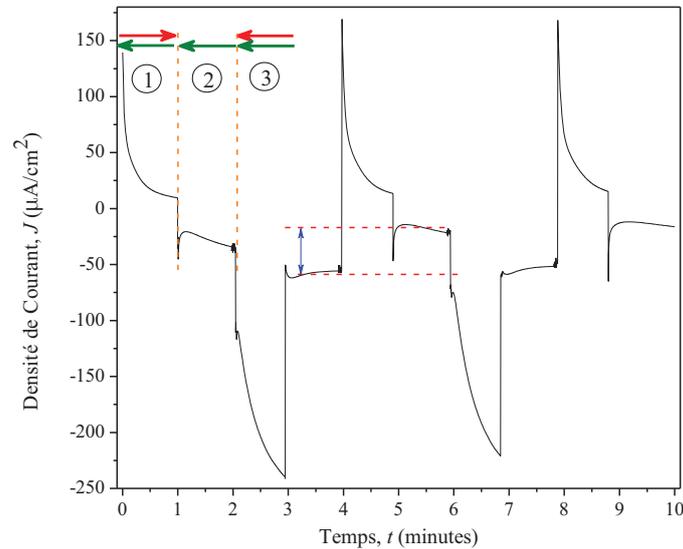
illumination, sachant que les travaux de sortie des électrodes se décalent, la phototension est réduite encore plus atteignant une valeur de 150 mV.



**Figure 18:** Niveaux d'énergie des différentes couches du dispositif après l'injection de l'éthanol sous conditions d'obscurité (a) et sous illumination (b).

Afin d'identifier le phénomène de stockage de l'énergie dans le dispositif photovoltaïque, une tension de 0,7 V est appliquée pendant une durée d'une minute aux bornes de la cellule solaire sous condition d'obscurité. Cette tension correspond à celle délivrée par le dispositif. Notons que la borne positive du module photovoltaïque est l'ITO. Au début, la tension appliquée est en opposition avec celle de la cellule ce qui entraîne la diminution exponentielle du courant jusqu'à presque s'annuler (figure 19-1). Sachant que les électrons sortent de la contre-électrode (Al), l'injection d'un courant positif en opposition ralentit la diffusion de ces électrons. Ensuite, la tension est coupée, la diffusion des électrons générés par la cellule augmente de nouveau ce qui en résulte en un courant négatif (figure 19-2). La dernière étape consiste à appliquer une tension directe aux bornes du dispositif. Il est remarqué d'après la figure 19-3 que le courant augmente. Ceci est dû à l'amélioration de la diffusion des électrons par l'application d'une tension créant un champ électrique réduisant ainsi la recombinaison des électrons. Ce cycle a été établi plusieurs fois pendant une période de dix minutes. En

comparant la variation de la densité de courant en fonction de la période d'application de la tension, il est remarqué que la diminution et l'augmentation du courant ont la même allure. Cependant, lorsque la tension appliquée change de direction et avec la coupure de cette dernière, il est noté qu'il y a une différence entre les densités de courant générés par la cellule à une tension nulle de  $43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ce qui prouve qu'un courant est stocké dans le dispositif.



**Figure 19:** Variation de la densité de courant du textile photovoltaïque sous condition d'obscurité en appliquant une tension en opposition ou en directe. Les flèches vertes et rouges représentent la direction du courant généré par le dispositif et celle de la tension appliquée respectivement.

## 6- Conclusion

Dans ce chapitre, les composites de PANI-TiO<sub>2</sub> sont utilisés dans la fabrication des monocouches et textiles photovoltaïques nouvelle génération. Dans le cas de ces cellules, la PANI joue le rôle d'un pigment et en même temps d'un électrolyte. Ces dispositifs délivrent une phototension de 300 mV et un courant de 1,3  $\mu\text{A}$  et 0,17  $\mu\text{A}$  pour les monocouches et les textiles respectivement. La recombinaison des électrons par les pigments oxydés est considérée la plus probable et responsable du faible photo-courant. L'injection des solvants polaires comme l'éthanol a doublé la phototension et augmenté de 300 fois le courant photo-généré. Il a été démontré aussi que la surface du textile affecte la tension en circuit ouvert et le courant en court-circuit où des valeurs maximales de 482 mV et 96  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour un dispositif de surface 0,25 cm<sup>2</sup>. La phototension augmente avec la surface du textile tandis que le courant diminue. Finalement, une architecture a été développée en déposant des couches de TiO<sub>2</sub> sur des électrodes métalliques et sur du l'OCT. Cette architecture sert à améliorer la performance du dispositif et à stocker l'énergie convertie sans l'intégration d'un système hybride. En appliquant une tension sur le dispositif, il est noté qu'une densité de courant d'environ 43  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  est stockée.

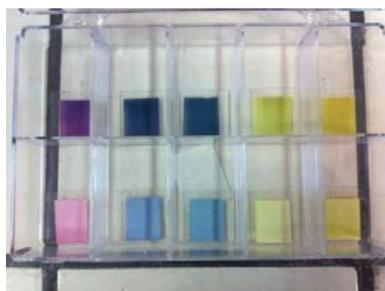
## Références

- [Bedeloglu 2009] A. Bedeloglu, A. Demir, Y. Bozkurt et N. Sariciftci, A flexible textile based on polymeric photovoltaics using transparent cathode, *Synthetic Metals* **159**, 2043 (2009).
- [Ferenets 2009] M. Toivola, M. Ferenets, P. Lund et A. Harlin, Photovoltaic fiber, *Thin Solid Films* **517**, 2799 (2009).
- [Grätzel 2000] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. Guillemoles et I. Riess, Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 2053 (2000).
- [Inzelt 2008] G. Inzelt, *Conducting polymer a new era in electrochemistry*, Springer 2008.
- [Kerr 2011] B. Wang et L. Kerr, Dye sensitized solar cells on paper substrates, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95**, 2531 (2011).
- [Krebs 2006] F. Krebs, M. Biancardo, B. Winther-Jensen, H. Spanggard et J. Alstrup, Strategies for incorporation of polymer photovoltaics into garments and textiles, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 1058 (2006).
- [Schubert 2006] M. Schubert et J. Werner, Flexible solar cells for clothing, *Materials Today* **9**, 42 (2006).
- [Wan 2008] X. Li, D. Wang, G. Cheng, Q. Luo, J. An et Y. Wang, Preparation of polyaniline-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination, *Applied Catalysis B* **81**, 267 (2008).
- [Zou 2010] D. Zou, D. Wang, Z. Chu, Z. Lv et X. Fan, Fiber-shaped flexible solar cells, *Coordination Chemistry Reviews* **254**, 1169 (2010).

# Chapitre V

## Cellule de Grätzel Basée sur un Pigment Naturel Halochromique à Faible Coût





# Chapitre V

## Cellule de Grätzel Basée sur un Pigment Naturel Halochromique à Faible Coût

Dans ce chapitre:

- 1- Introduction
- 2- Les cellules de Grätzel basées sur les pigments naturels
- 3- Fabrication des DSSCs basées sur l'anthocyane
  - 3.1- Préparation du pigment
  - 3.2- Fabrication des photoanodes
  - 3.3- Préparation de l'électrolyte
  - 3.4- Fabrication d'une DSSC
- 4- Spectroscopie UV-visible
- 5- Propriétés photovoltaïques
  - 5.1- Effet de la température et la durée de frittage
  - 5.2- Effet du pH de l'anthocyane sur les propriétés photovoltaïques des DSSCs
  - 5.3- Stabilité des DSSCs
- 6- Conclusion
- 7- Références

## 1- Introduction

Ces dernières années, la collecte d'énergie est développée pour faire face à une crise pétrolière annoncée. Les énergies renouvelables sont présentées comme des alternatives propres et inépuisables. Les matières premières alimentaires sont des cibles pour ces énergies (par exemple, la production d'éthanol à partir du maïs). Cependant ceci pose des problèmes moraux sachant que l'utilisation de ces ressources alimentaires est essentielle. La valorisation de l'énergie solaire a été étudiée intensivement depuis le dernier siècle, et la technologie de silicium est toujours la clé du marché international. La recherche des matériaux à faible coût, dont la méthode de synthèse est simple et qui servent à améliorer la stabilité et le rendement de conversion des cellules solaires, fait l'objet d'études dans beaucoup de laboratoires afin de remplacer les cellules solaires de silicium. Ainsi, l'effet photo-électrochimique a été réintroduit par la fabrication de la première cellule à pigment photosensible en 1991 ouvrant la porte devant les cellules solaires troisième génération pour plusieurs applications.

Dans ce chapitre, des pigments naturels et synthétiques sont utilisés pour fabriquer des cellules de Grätzel (en anglais DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*). L'anthocyane extrait du chou rouge, avec une gamme de couleurs étendue, est utilisé pour pigmenter les films de  $\text{TiO}_2$  frittés à des différentes températures et pour plusieurs périodes de frittage. L'effet de l'anthocyane à des pH différents sur l'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans le domaine visible est analysé à partir de la spectroscopie UV-visible. La performance de la DSSC pour chaque cas est déterminée par la surveillance de la tension en circuit ouvert et l'intensité du courant en court-circuit. Sachant que la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  affecte le phénomène de séparation de charge dans la DSSC, deux types de  $\text{TiO}_2$  de taille 21 et 200 nm ont été utilisés afin de montrer l'effet de la taille des particules sur la réponse photovoltaïque des cellules. La dégradation de la DSSC est étudiée en suivant la variation du photo-courant en fonction du temps et la variation des propriétés photovoltaïques en fonction de la durée d'illumination.

## 2- Les cellules de Grätzel basées sur les pigments naturels

En 1991, Michael Grätzel et Brian O'Regan réintroduisaient l'effet photo-électrochimique dans les DSSCs [Grätzel 1991]. Comme discuté dans le premier chapitre, trois composants sont essentiels dans la fabrication de la DSSC: une couche de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), un pigment de transfert de charges utilisé pour sensibiliser la couche de  $\text{TiO}_2$  et améliorer son absorption dans le domaine visible et un électrolyte contenant le couple redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  qui restaure l'état initial du pigment par donation d'électrons [Grätzel 2001].

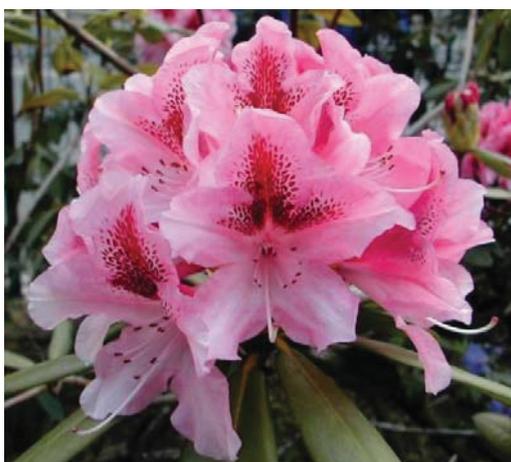
La recherche d'un pigment photosensible stable, à faible coût et efficace a conduit à la synthèse d'une grande variété de sensibilisateurs avec des différents coefficients d'absorptions et des rendements élevés. La majorité des pigments sont à base de ruthénium (Ru), où l'efficacité aussi élevée que 11,1% a été enregistrée avec le  $((C_4H_9)_4N)_3(Ru(H-4,4',4''\text{-tricarboxy-2,2',2''-terpyridine})(NCS)_3)$  connu sous le nom « black dye » [Han 2006]. Malgré ce rendement de conversion élevé, le prix de ces pigments rend la production des DSSCs coûteuses et ainsi difficile pour des applications dans la vie quotidienne. Les pigments organiques, tels que le cyanine, avec et sans benzothiadiazole ont été utilisés par Tian *et al* pour la préparation des DSSCs avec un rendement de 7,62% et 6,58% respectivement [Tian 2008]. Des colorants contenant des sensibilisants organiques ont été synthétisés cédant à un rendement de conversion de 3,31% [Grätzel 2009]. Cependant la synthèse des pigments organiques est parfois compliquée où des faibles quantités sont obtenues.

Malgré leur forte absorption dans tout le domaine visible, leur séparation de charges rapide et leur stabilité, la synthèse des pigments basés sur des complexes métallo-organique avec du Ru est difficile et puisque les ressources de Ru deviennent rares ceci rend les applications industrielles difficiles. Les pigments naturels trouvés dans les fleurs, les feuilles et les fruits peuvent être extraits facilement (figure 1). En plus, ces pigments sont à faible coût, non toxiques, et ne contiennent pas des métaux lourds comme le ruthénium. Plusieurs publications ont étudié la possibilité d'utiliser des pigments naturels dans les DSSCs. La première expérience réussie de sensibilisation des films de  $TiO_2$  par des pigments naturels a été faite en 1995 par Tennakone *et al* qui utilisèrent l'anthocyane extrait d'une fleur [Tennakone 1995]. L'usage des pigments naturels a augmenté de plus en plus durant les dernières années.

Les shisonin et chlorophylle (figure 2 a et b) extraits des feuilles de perilla, utilisées comme colorant alimentaire, contribuent à la récupération de l'énergie lumineuse avec un rendement de 1,31% cependant en lumière UV les pigments se dégradent ce qui rend les cellules moins stables [Kumara 2006]. Les feuilles de l'ipomée et d'épinard contenant de la chlorophylle sont utilisées comme colorant dans les DSSCs. Un rendement maximal de 0,318% a été rapporté lorsque le pigment est extrait à une température de 50°C et à un pH=1 [Chang 2010]. Zhou *et al* ont extraits 20 pigments à partir de fleurs, feuilles de plantes, fruits et boissons afin de trouver un bon pigment pour les DSSCs. Ils ont trouvé que le péricarpe de mangoustan présente une  $V_{co}$  de 0,689V et une  $J_{cc}$  de 2,69 mA/cm<sup>2</sup> avec un rendement de conversion de 1,17% comparable à une DSSC sensibilisée par un complexe de Ru [Ma 2011]. D'autres types de pigments extraits du chou rouge, rosella séchée et des pois bleus frais ont été utilisés avec des rendements de 0,13%, 0,07% et 0,1% respectivement. En utilisant des additifs

comme l'acide benzoïque, le rendement reste le même avec des variations des  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  [Magaraphan 2011].

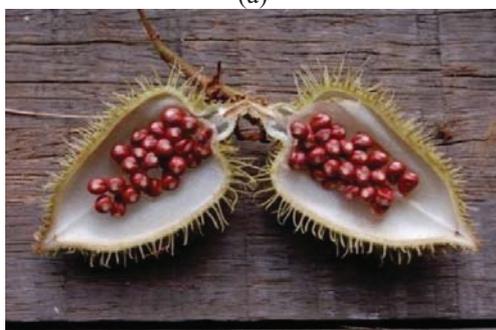
Les grains d'arbuste de roucou contiennent un pigment rouge, l'annatto, utilisé dans des applications de pigmentation de textiles, cosmétiques, tatouages et à usage médical. Le péricarpe des grains est composé du caroténoïde *cis*-bixine ( $C_{25}H_{30}O_4$ ) et *trans*- et *cis*-norbixine ( $C_{24}H_{28}O_4$ ). La DSSC pigmentée avec le bixine, ayant un coefficient d'absorption maximale 13 fois plus importante que celui du pigment de Ru, présentait un rendement de 0,53%. Malgré le coefficient d'absorption élevé, l'absorption dans le rouge est basse résultant un faible rendement [Oskam 2010].



(a)



(b)



(c)



(d)

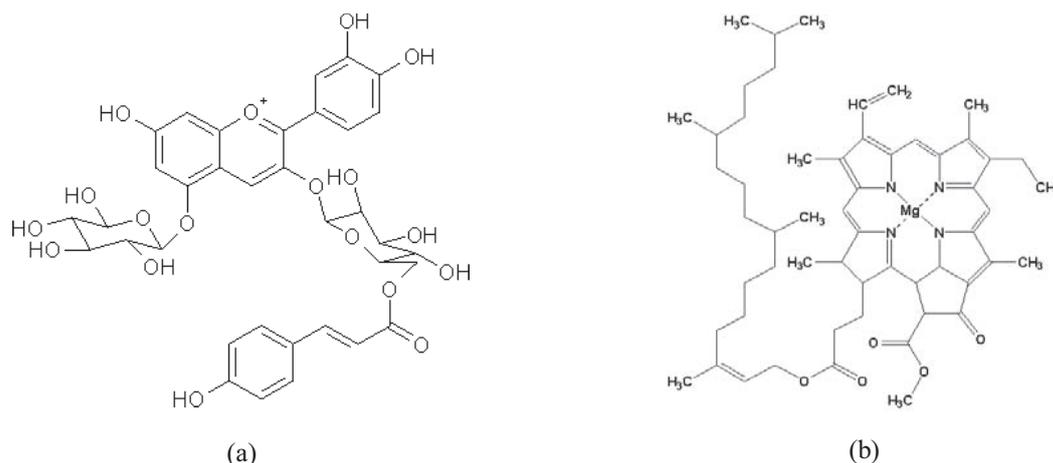


(e)



(f)

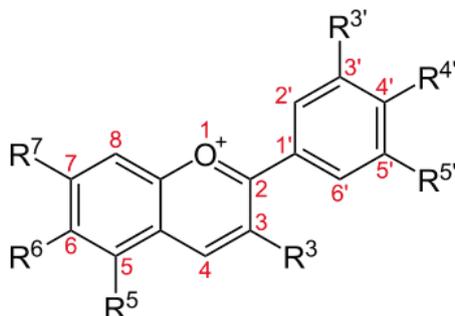
**Figure 1:** Des fleurs et fruits comme ressources de pigments naturels utilisés dans la fabrication des DSSCs. On cite quelques ressources comme le rhododendron (a), l'épinard (b), les grains de roucou (c), les myrtilles (d), l'aubergine (e) et le chou rouge (f).



**Figure 2:** Structure moléculaires de shisonin (a) et chlorophylle (b).

Dans la plupart des cas, les pigments naturels contiennent de l'anthocyane, une molécule photo-active dont le nom a une double signification: plante et bleu (figure 3). Des mélanges de pigments améliorent le rendement des DSSCs. Par exemple en utilisant un rapport de 70:1 entre le chou rouge et la curcumine, la DSSC présente un rendement plus grand que celle utilisant le chou rouge ou la curcumine seule. Ceci est dû à l'augmentation de l'absorption des pigments dans le domaine visible. En plus l'utilisation du polyéthylène glycol, avec une masse moléculaire de 2,000,000, entraîne une meilleure interconnexion entre les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ce qui, à son tour, double le rendement de conversion [Furukawa 2009]. L'anthocyane du rosella améliore l'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans le visible, crée une forte interaction avec ce dernier entraînant ainsi un meilleur transfert de charge dont sa courte distance facilite le transfert d'électrons avec le  $\text{TiO}_2$  ce qui conduit à un rendement de 0,37%. Il a été montré que lors de la diminution du pH de la solution du pigment, le rendement augmente jusqu'au 0,7% [Wongcharee 2007]. D'autres types de produits naturels contenant de l'anthocyane sont l'orange sanguine et l'aubergine où les DSSCs incorporant ces deux pigments ont un rendement de 0,66% et 0,48% respectivement [Calogero 2008]. Les DSSCs basées sur l'anthocyane ont conservé leur rendement pendant une période de 36 semaines ce qui rend ces pigments efficaces dans la commercialisation des cellules solaires 3G [Iha 2009]. L'anthocyane extrait du riz noir présente une  $V_{co}$  et une  $I_{cc}$  de 0,55V et 1,14 mA respectivement [Wu 2006]. Un mélange des pigments sert à augmenter l'absorption dans le domaine visible ce qui affecte positivement les propriétés photovoltaïques d'une DSSC. En mélangeant la chlorophylle et l'anthocyane, un rendement de 0,722% est obtenu qui est environ 1,3 fois supérieur au rendement des cellules incorporant les pigments seuls [Chang 2010 (2)]. D'autres techniques utilisées afin d'améliorer le rendement des dispositifs sont l'incorporation de l'argile dans la fabrication du film de  $\text{TiO}_2$  ainsi que l'utilisation des particules de  $\text{TiO}_2$  submicroniques pour la dispersion de la lumière ce qui diminue la

recombinaison des charges [Magaraphan 2011 (2)]. Les groupes hydroxyles et carbonyles présents dans la molécule d'anthocyane s'attachent à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ce qui facilite le transfert d'électron entre le pigment et le semiconducteur ce qui améliore le rendement et la stabilité de la cellule photovoltaïque [Muthukumarasamy 2011].



**Figure 3:** Structure moléculaire de l'anthocyane. Les radicaux sont des groupes hydroxyles ou de l'hydrogène selon la nature de la molécule.

Un autre type de pigment présent dans les plantes est la bétanine possédant une absorbance maximale à 535 nm et a la même fonction que l'anthocyane, un antioxydant et un bloquant des rayonnements UV. Un rendement de 2,71%, le plus haut jusqu'à maintenant avec des pigments naturels, a été enregistré avec l'utilisation d'une couche bloquante sur l'OCT [McHale 2011].

Le rose de bengale, un pigment utilisé pour des applications biologiques ainsi que chimiques, entraîne une amélioration accélérée de l'énergie des photons absorbés par la couche de l'oxyde de titane. La DSSC fabriquée utilisant ce pigment sous illumination délivrait une densité de courant en court-circuit de  $3,22 \text{ mA/cm}^2$  et la tension en circuit ouvert de  $0,89 \text{ V}$  avec un rendement de 2,09% [Roy 2008].

### 3- Fabrication des DSSCs basées sur l'anthocyane

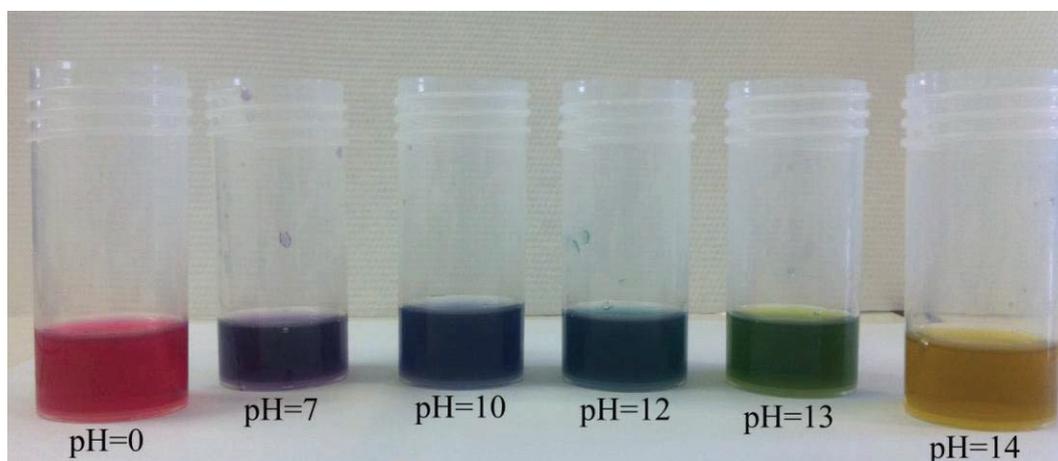
Dans cette partie, nous discutons en détail la fabrication des DSSCs basées sur un pigment naturel, l'anthocyane, extrait du chou rouge. Nous avons choisi le chou rouge sachant que son utilisation comme ressource alimentaire est très limitée, et est cultivé facilement et rapidement. C'est une plante à faible entretien et se conserve pour une longue période. Plusieurs papiers ont étudiés l'utilisation des pigments naturels dans la fabrication des DSSCs, mais aucune n'a étudié l'effet du pH sur l'anthocyane. Sachant que l'anthocyane est un matériau halochromique, c'est-à-dire sa couleur varie réversiblement avec le pH de la solution, le changement de sa couleur amène une absorption qui diffère dans le domaine visible. Par suite, les DSSCs présentent des effets photovoltaïques variables avec la couleur et l'absorbance du pigment. En plus, l'effet de la température et la période de frittage de la

couche de  $\text{TiO}_2$  sur la tension en circuit ouvert des cellules est étudié. Sachant que la taille et la nature cristalline des particules de  $\text{TiO}_2$  affectent les propriétés photovoltaïques des DSSCs, deux types de  $\text{TiO}_2$  sont utilisés dans la fabrication des DSSCs et leur effet est étudié.

### 3.1- Préparation du pigment

Des feuilles du chou rouge sont nettoyées avec de l'eau distillée puis sont coupées en petits morceaux afin d'extraire l'anthocyane. Puisque les méthodes de fabrication doivent être applicables à l'échelle industrielle, nous avons choisi l'eau distillée comme solvant pour extraire le pigment ce qui diminue le coût de cette technique. Les feuilles ainsi coupées sont placées dans un bécher de 500 ml contenant de l'eau distillée. Le chou rouge est chauffé entre 60 et 80°C jusqu'à ce que les feuilles perdent leur couleur violette. La solution est ensuite filtrée et l'anthocyane obtenu est refroidi à température ambiante.

Afin de changer la couleur de la solution d'anthocyane obtenue, des solutions ayant des pH entre 1 et 14 sont préparées à l'aide de l'HCl pour des milieux acides et du NaOH pour des solutions basiques. Ensuite 20 ml de la solution d'anthocyane sont mélangées avec 10 ml de la solution aqueuse avec différent pH. La couleur de l'anthocyane change immédiatement due au changement de la structure moléculaire. Les différentes couleurs obtenues avec la variation du pH sont présentées dans la figure 4.



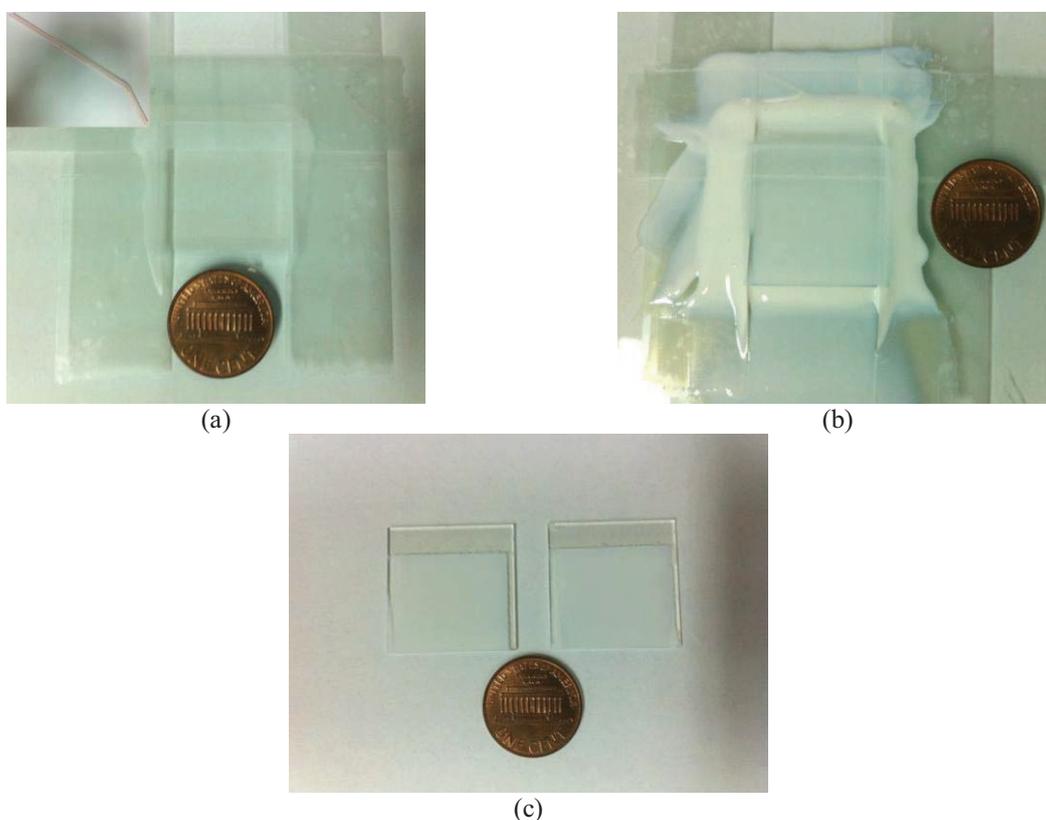
**Figure 4:** Les différentes couleurs de solution d'anthocyane obtenues en variant le pH du milieu acide (gauche) au basique (droite).

### 3.2- Fabrication des photoanodes

Pour la fabrication des couches de semiconducteur, la pâte de  $\text{TiO}_2$  a été déposée sur une électrode transparente d'ITO sur du verre (Aldrich, résistivité 70 – 100  $\Omega/\text{sq}$ ) par la méthode de « Doctor Blade ». La méthode de préparation de la pâte de  $\text{TiO}_2$  est la suivante:

0.9 g de  $\text{TiO}_2$  P25 (Acros Organics, taille moyenne des particules de 21 nm, rapport anatase/rutile = 80/20) ou de C128 (Crystal Global C128, taille moyenne des particules de 200 nm) est mélangée avec 1,4 ml d'eau distillée dans un mortier d'agate pendant 10 minutes. Ensuite, 1 ml de polyéthylène glycol (PEG, Sigma Bioultra, 8000) de pourcentage massique 30% dans de l'eau distillée est ajouté au mélange. La solution de PEG est utilisée pour augmenter la porosité du film de  $\text{TiO}_2$  et ainsi améliorer l'adsorption du pigment sur la surface des nanoparticules. Ensuite, 0,7 ml d'acide acétique (Acros 99.5% pure) et 1 ml d'acétone sont ajoutés pour éviter l'agrégation des particules de  $\text{TiO}_2$ . La pâte est bien mélangée pour une période de 5 minutes [Kim 2009].

L'électrode est ensuite nettoyée avec de l'éthanol. Du scotch est placé pour fixer l'épaisseur du film de  $\text{TiO}_2$  déposé (figure 5 a). Ensuite, 0,5 ml du mélange préparé est placé sur l'électrode et déposé à l'aide d'une paille en plastique (figure 5 b). Le film ainsi déposé est séché à température ambiante puis fritté à des différentes températures (entre 300 et 500°C) pendant des périodes entre 10 et 60 minutes dans un four à moufle sous air (la croissance de la température était de 1,5°C/min). Il a été constaté que la meilleure température pour le recuit thermique est de 450°C et que le période de recuit n'affecte pas les propriétés photovoltaïques. Les photoanodes sont refroidies à température ambiante (figure 5 c). L'épaisseur finale du film est entre 10 et 15  $\mu\text{m}$ .



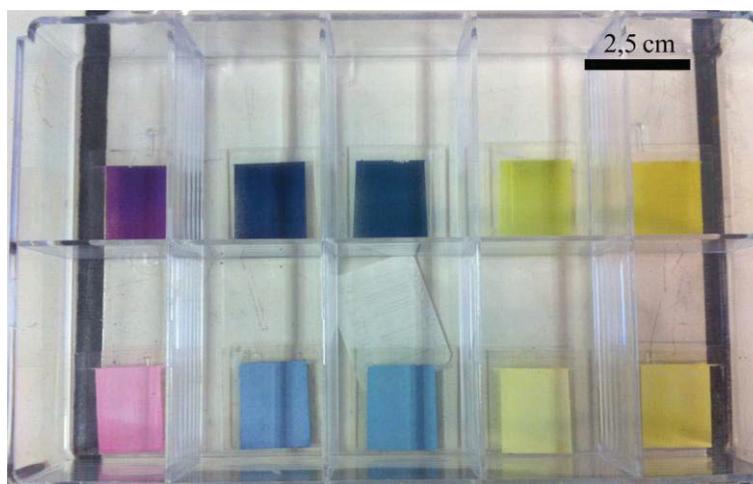
**Figure 5:** Les étapes suivies pour la préparation des films de titane. Du scotch est utilisé pour fixer l'épaisseur du  $\text{TiO}_2$  et la paille en plastique utilisée pour la déposition des couches (a), le film est déposé par la méthode de « Doctor Blade » (b) et les photoanodes après frittage (c).

### 3.3- Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte est un système redox contenant un couple  $I^-/I_3^-$  qui sert à régénérer le pigment oxydé. Pour préparer l'électrolyte, 0,05 M  $I_2$  (0,127 g dans 10 ml d'éthanol) et 0,5 M KI (0,83 g dans 10 ml d'éthanol) sont mélangés ensemble dans un bécher par agitation mécanique.

### 3.4- Fabrication d'une DSSC

Les photoanodes sont immergées dans les solutions d'anthocyane de différentes couleurs pour une durée de 24 heures. Ensuite les films colorés sont séchés à température ambiante (figure 6). De l'ITO/PET est utilisé comme contre-électrode avec ou sans une couche d'un métal inerte. Il a été constaté que la déposition d'une couche d'argent sur l'ITO/PET à partir de la pâte d'argent liquide n'affecte pas les effets photovoltaïques des cellules. Les deux électrodes sont mises en contact et assemblées à l'aide de pinces puis l'électrolyte est injecté à l'aide d'une seringue par capillarité. La surface active de la DSSC est de  $1 \text{ cm}^2$ .

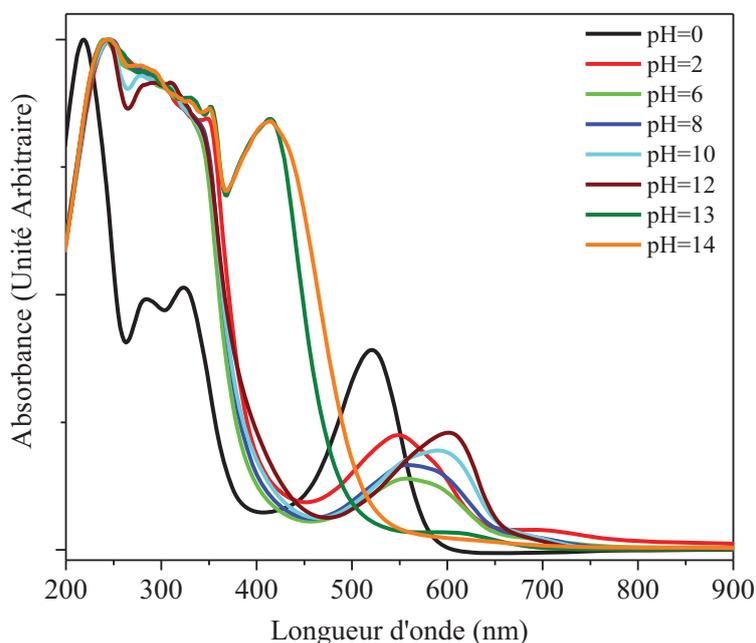


**Figure 6:** Les DSSCs basées sur l'anthocyane à différents pH (de gauche à droite: pH=0, 10, 12, 13 et 14) fabriquées avec du  $TiO_2$  P25 (colonne de haut) et C128 (colonne de bas).

## 4- Spectroscopie UV-visible

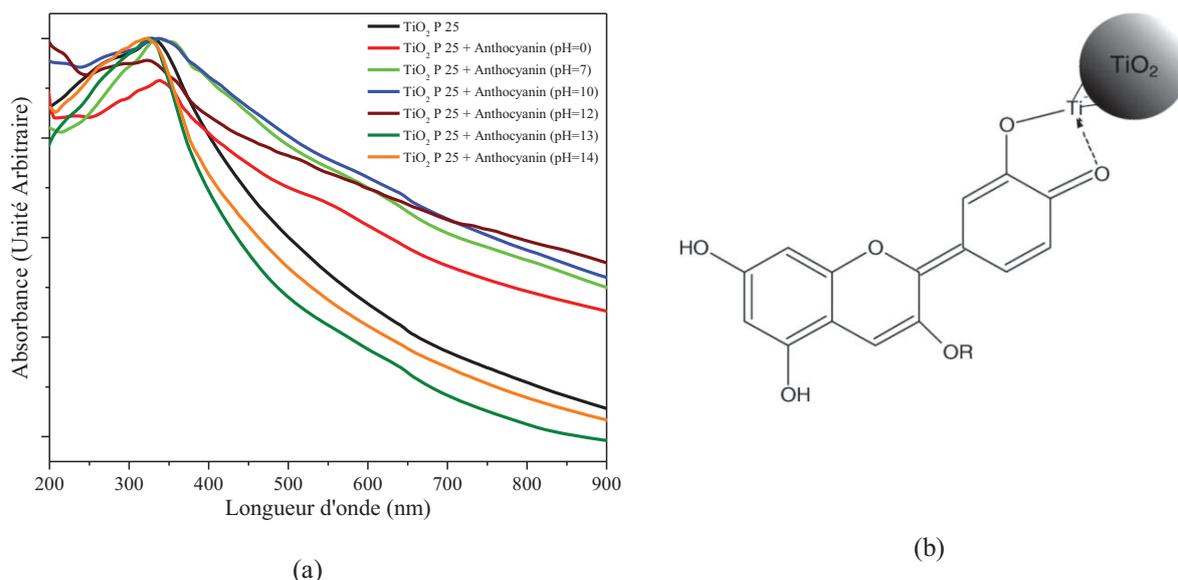
Les propriétés optiques et surtout l'absorption dans le domaine visible du pigment sont nécessaires pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire. La figure 7 représente les spectres UV-visible de l'anthocyane avec différents pH. Le pic d'absorption qui caractérise l'anthocyane se trouve à environ 560 nm. L'absorption maximale de l'anthocyane change de valeur dans la gamme visible entre 410 et 600 nm lorsque le pH de la solution varie entre 0 et 14. Ce pic a décalé vers le rouge dans le cas d'un milieu basique et vers le bleu dans

le cas d'un milieu acide à l'exception pour les solutions très basiques (i.e. pH=13 et 14). Ceci est dû au changement de couleur de la solution d'anthocyane, et par suite de la structure moléculaire de l'anthocyane, entre le rouge (pH=0), le violet (pH=7), le bleu foncé (pH=10), le bleu verdi (pH=12), le vert (pH=13) et le jaune (pH=14) (figure 4). Pour un pH entre 3 et 8, la forme quinoïde neutre est le prédominant [Liu 2008] ce qui explique l'obtention du même spectre d'absorption de l'anthocyane à pH 6 et 8. D'un autre coté, une absorption importante dans l'UV est détectée pour toutes les solutions. Donc, l'absorption des nanoparticules de titane dans l'UV et le visible peut être améliorée lorsque pigmentées avec l'anthocyane.



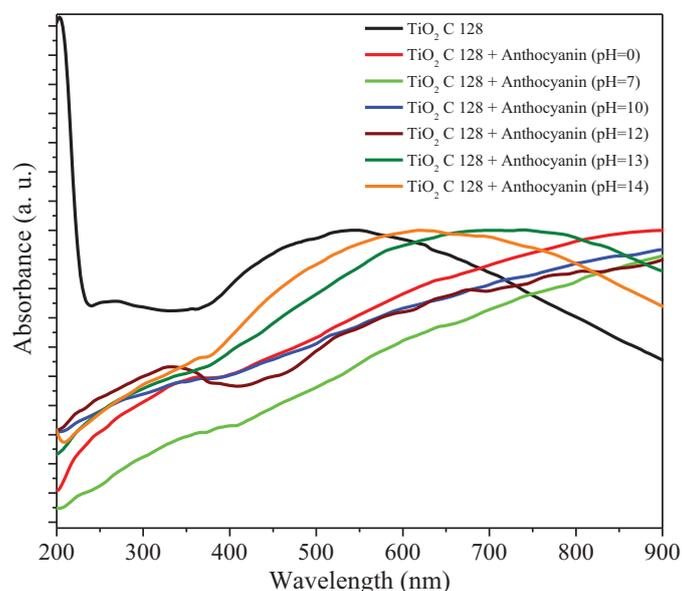
**Figure 7:** Spectres d'absorption UV-visible des solutions d'anthocyane à pH différents. Les courbes sont normalisées.

Pour tester l'effet de l'anthocyane sur l'adsorption du  $\text{TiO}_2$  P25 et C128 dans le visible, la poudre de titane est immergée dans le pigment pendant une durée de 10 heures. Le titane P25 absorbe dans l'UV au-dessous d'une longueur d'onde de 350 nm en raison de sa large bande gap. La pigmentation du  $\text{TiO}_2$  avec l'anthocyane conduit à une augmentation de l'absorption dans le visible du film de semiconducteur. Une bande d'absorption entre 350 – 700 nm apparaît par suite ce type de  $\text{TiO}_2$  pigmenté fait un bon candidat pour les applications photovoltaïques (figure 8 a). Puisque le  $\text{TiO}_2$  attire le groupe d'électrons, les molécules d'anthocyane sont adsorbées sur la surface des nanoparticules par le groupe hydroxyle ou carbonyle (figure 8 b).



**Figure 8:** Spectres d'absorption du  $\text{TiO}_2$  P25 pigmenté avec de l'anthocyane à pH différents (a) ainsi que la liaison chimique présent entre la molécule d'anthocyane et le  $\text{TiO}_2$  (b).

D'après les spectres d'absorption dans la figure 9, le  $\text{TiO}_2$  C128 absorbe dans l'UV et le visible. Cette absorption dans le visible peut être due à la présence des impuretés comme l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3,14%), le  $\text{SiO}_2$  (0,33%) et le chlore (<100 ppm) provenant de la procédure de fabrication du titane. La pigmentation avec de l'anthocyane a amélioré l'absorption dans le visible du  $\text{TiO}_2$  C128. Les pics d'absorption maximale deviennent étroits et se décalent vers le rouge. Lors de la complexation avec les ions de métal, le spectre se décale vers les niveaux d'énergie plus bas. L'adsorption de l'anthocyane sur la surface du  $\text{TiO}_2$  est une réaction chimique rapide qui est le résultat des liaisons protoniques alcooliques qui se condensent avec les groupes hydroxyles du  $\text{TiO}_2$ .



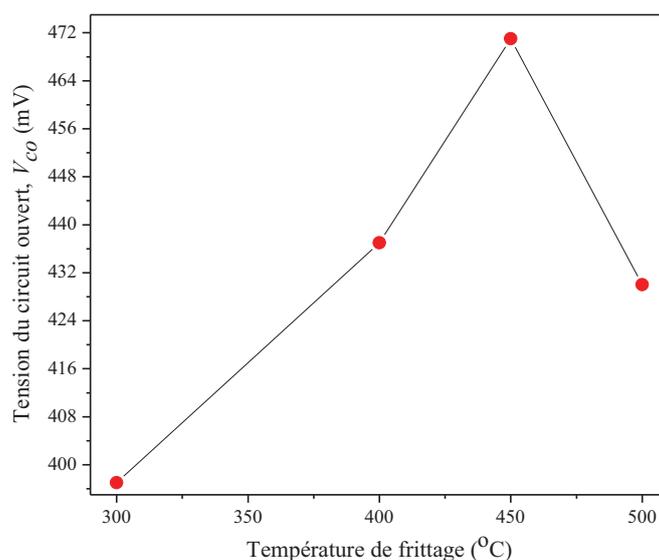
**Figure 9:** Spectres d'absorption du  $\text{TiO}_2$  C128 pigmenté avec de l'anthocyane à pH différents.

## 5- Propriétés photovoltaïques

Dans cette partie, l'effet de la température et la durée du frittage sur les propriétés photovoltaïques des DSSCs basées sur l'anthocyane est étudié. La stabilité d'une DSSC sous illumination pendant une certaine période est analysée. Sachant que la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  affecte le phénomène de séparation de charges dans une DSSC, les deux types de titane sont utilisés dans la fabrication. La variation du pH des solutions d'anthocyane entraîne des DSSCs de différentes couleurs et ainsi ayant des propriétés photovoltaïques variables.

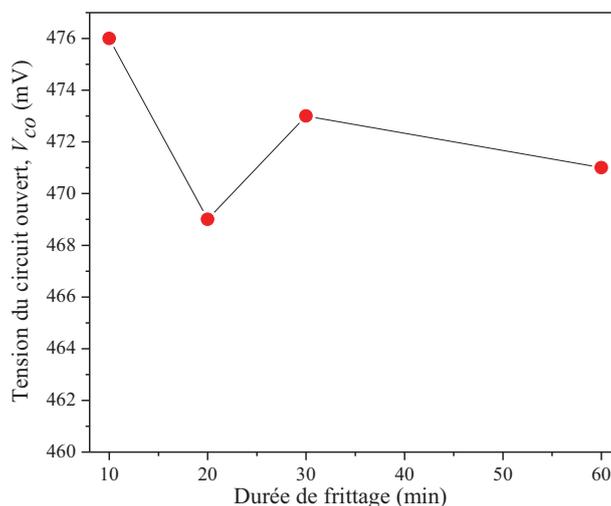
### 5.1- Effet de la température et la durée de frittage

Lorsque la température de frittage des films de  $\text{TiO}_2$  est variée, et après la pigmentation avec l'anthocyane de pH=7, la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) a une valeur maximale de 471 mV quand la température de frittage est de 450°C qui représente selon la littérature la meilleure température de frittage. Des températures inférieures et supérieures à cette valeur diminuent la performance photovoltaïque des cellules (figure 10). L'interconnexion entre les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  d'une part et avec l'OCT d'une autre part, dépendante de la température utilisée pour le recuit du film, est très importante pour améliorer les propriétés photovoltaïques des DSSCs. Si la température est inférieure à 450°C, l'interconnexion n'est pas établie par suite la  $V_{co}$  est faible. Cependant si la température est supérieure à 450°C, l'ITO/verre utilisé comme support de la photoanode se dégrade partiellement à cause de la température élevée, ce qui cause la diminution des propriétés photovoltaïques.



**Figure 10:** La variation de la  $V_{co}$  des DSSCs, basées sur le  $\text{TiO}_2$  P25, frittées à des différentes températures.

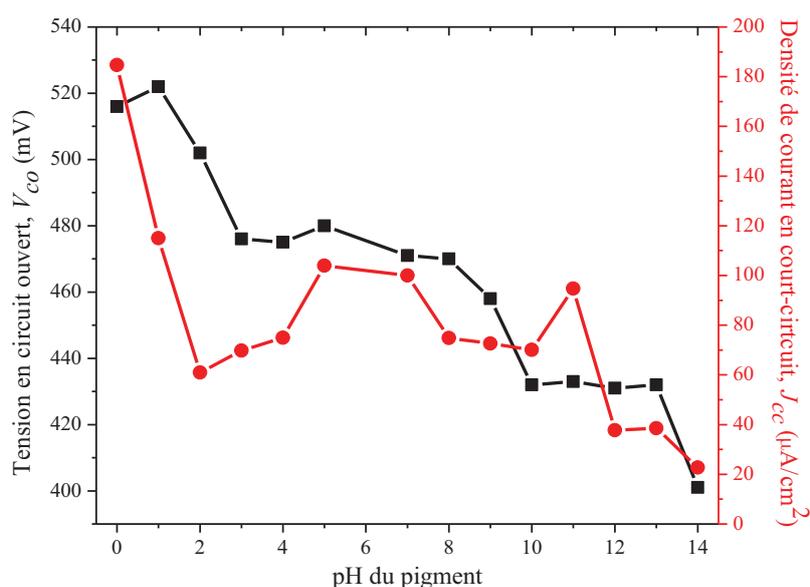
La période de frittage est un autre paramètre étudié qui semble affecter la phototension des cellules. Par suite, la température de frittage est fixée à 450°C et la période de recuit est variée entre 10 et 60 minutes tout en utilisant de l'anthocyane de pH neutre. Une faible diminution de 1% est remarquée ce qui entraîne que la période de frittage n'a aucun effet sur la DSSC (figure 11).



**Figure 11:** La variation de la  $V_{co}$  des DSSCs, basées sur le  $TiO_2$  P25, frittées à 450°C pour différentes durées.

## 5.2- Effet du pH de l'anthocyane sur les propriétés photovoltaïques des DSSCs

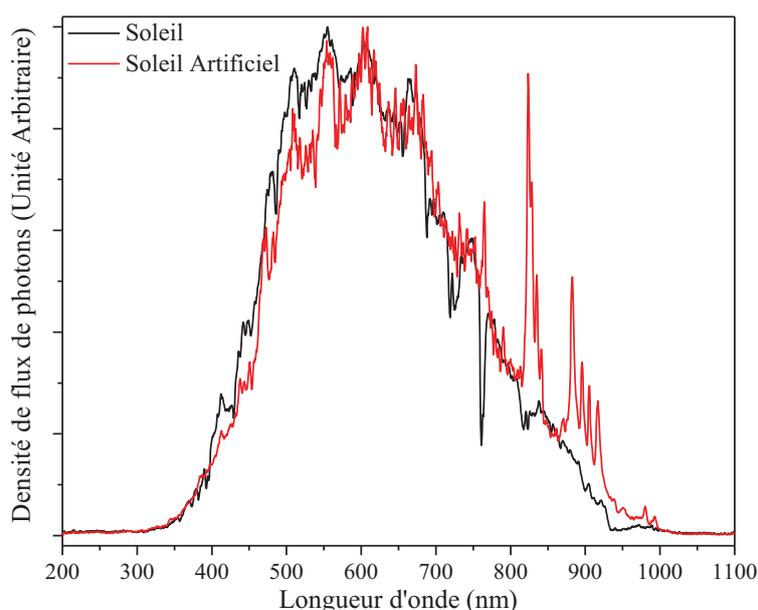
En variant le pH de la solution de l'anthocyane, l'absorption dans le visible des DSSCs change ce qui en résulte une variété de couleur. Cette variation affecte les propriétés photovoltaïques des cellules solaires.



**Figure 12:** Variation du  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  des DSSCs fabriquées avec  $TiO_2$  P25 et pigmentées avec de l'anthocyane à différents pH.

D'après la figure 12, il est remarqué que lorsque le pH augmente, la phototension diminue. Une valeur maximale de 522 mV pour un pH égal à 1 est rapportée. La tension en circuit ouvert a diminué de 23% atteignant une valeur de 401 mV avec une solution d'anthocyane de pH 14. Cette variation devient stable lorsque le pH s'approche d'une solution neutre (entre 4 et 8) puis diminue de nouveau avec le pH basique.

La figure 13 représente le spectre de la densité du flux des photons de la lampe Xénon et son concentrateur formant le soleil artificiel. Il est remarqué que l'émission est maximale autour du rouge à 600 nm. Par suite la DSSC absorbant dans la gamme de cette longueur d'onde délivrera des  $V_{co}$  et  $I_{cc}$  élevés. D'après les figures 7 et 8, l'absorption maximale du pigment autour du rouge se déroule lorsque ce dernier a un pH basique. Cependant, d'après la figure 12, les DSSCs pigmentées avec l'anthocyane basique possèdent les plus faibles propriétés photovoltaïques. Il existe donc d'autres facteurs que l'absorption des DSSCs dans le visible qui semblent affecter la  $V_{co}$  et  $I_{cc}$  photo-générés.



**Figure 13:** Spectre de la densité du flux d'électrons du soleil artificiel comparé à celui du soleil. Les courbes sont normalisées.

A noter que les DSSCs ne contenant pas d'électrolyte, présentent une diminution de la  $J_{cc}$  pendant une courte durée et n'atteignent pas des valeurs proches de celles obtenues avec les DSSCs contenant l'électrolyte. Pareillement, si une faible quantité d'électrolyte est injectée dans la cellule, des courants faibles sont obtenus.

La dépendance du colorant pigmentant le  $TiO_2$  du pH de la solution entraîne cette variation. Le potentiel des semiconducteurs se décale avec le pH et affecte, de son tour, le pigment adsorbé pour deux raisons:

- 1- La forte interaction électronique entre le  $\text{TiO}_2$  et le pigment qui est nécessaire pour la photo-injection des électrons dans le film du semiconducteur et maximiser ainsi le rendement de la DSSC,
- 2- L'influence du champ électrostatique causé par l'adsorption des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sur la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

Dans notre cas, la deuxième raison semble bien expliquer la diminution de la phototension. La monocouche du pigment ne peut pas parfaitement bloquer l'adsorption des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sachant que leur taille est petite, ce qui leur permet de pénétrer entre les molécules de l'anthocyane et de s'adsorber sur la surface du titane. Cependant le pigment peut contrôler la distance moyenne entre ces ions et les contre-ions de l'électrolyte. Par suite le potentiel chimique du  $\text{TiO}_2$  se décale d'une certaine valeur en fonction du pH. Une fraction de cette différence de potentiel, créée par les ions dans la DSSC, diminue à travers la couche du colorant [Gregg 1998].

La sensibilité du potentiel du colorant au changement du pH par rapport au potentiel du titane dépend de la structure moléculaire du pigment. Lorsque le pH du pigment varie entre 0 et 4, la quantité des ions  $\text{H}^+$  diminue ce qui rend le pigment plus sensible avec la variation du potentiel du titane et par suite une diminution importante est notée. Avec un pH proche du neutre, la sensibilité reste la même puisqu'il n'existe pas d'ions pour créer la différence de potentiel d'où la valeur de la phototension reste stable. Lorsque le pH est entre 8 et 9, le changement de la nature des ions dans la solution du pigment conduit à une diminution par rapport au pH neutre. Cependant avec l'augmentation de la quantité des ions  $\text{OH}^-$  et avec une taille plus large que celle d' $\text{H}^+$ , leur pénétration à travers la couche du pigment est plus faible, ce qui entraîne une diminution de la sensibilité et donc la tension est, dans ce cas, presque stable.

Concernant la variation de la densité de courant en court-circuit, une diminution de 87% prend place avec l'augmentation du pH du pigment (figure 12). On a mentionné dans le premier chapitre le mécanisme de fonctionnement des DSSCs ainsi que la photo-excitation des électrons et leur diffusion à travers la cellule. Les électrons photo-injectés dans la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  et les trous qui se trouvent sur l'HOMO du pigment oxydé sont masqués par les ions de l'électrolyte. La concentration de ces électrons est très faible par rapport à la concentration des ions entourant le pigment. Les ions du redox créent un effet d'écran avec les électrons et les transforment en des espèces neutres. Les électrons diffusent avec leur charge d'écran dans le réseau du  $\text{TiO}_2$ . Lorsque ces charges arrivent à la couche d'Helmholtz où un champ électrique existe, les électrons se séparent de leurs charges d'écran

et s'accumulent sur l'OCT. Ces charges d'écran réduisent la recombinaison des électrons par l'électrolyte ou par le pigment oxydé, améliorant de fait la densité de courant en court-circuit. La DSSC fabriquée avec un pH égal à 0 présente une densité de courant maximale de  $185 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La présence des ions  $\text{H}^+$  aide les ions de l'électrolyte à jouer le rôle de charges d'écran des électrons et conduit à la diminution de la recombinaison de ces derniers. Avec l'augmentation du pH dans le milieu acide, le nombre des ions  $\text{H}^+$  diminue. Par suite, le taux de recombinaison des électrons photo-injectés augmente, ce qui réduit le courant. La présence des ions  $\text{OH}^-$  dans les milieux basiques jouent un rôle différent de celui des ions  $\text{H}^+$ . Dans ce cas les ions de l'électrolyte sont des charges d'écran des électrons et des ions  $\text{OH}^-$ . Ceci aboutit à l'augmentation de la recombinaison et par suite des courants faibles de  $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  sont obtenus.

### 5.3- Stabilité des DSSCs

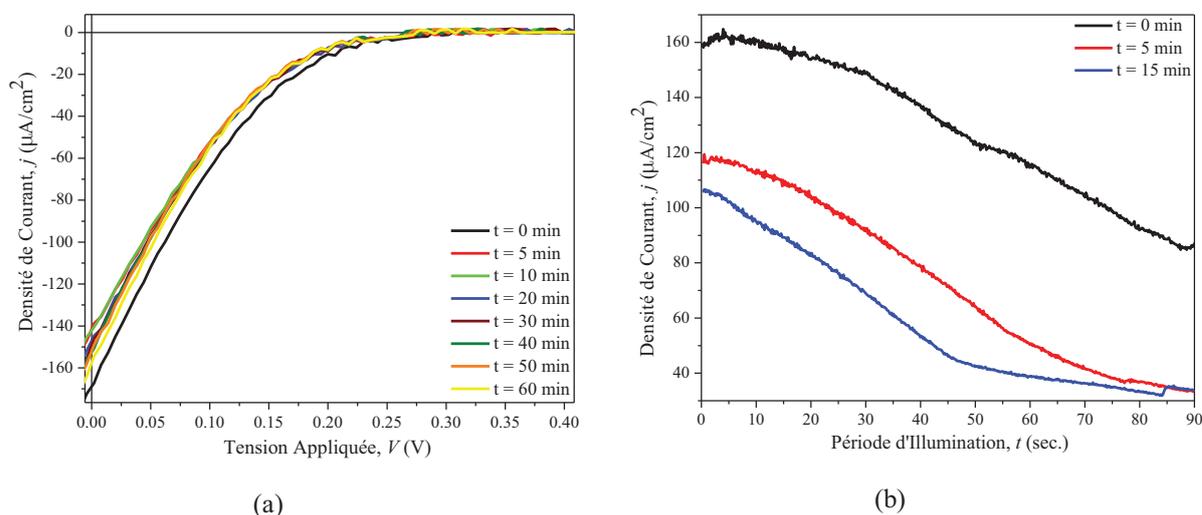
La stabilité des DSSCs a été testée en suivant la variation de la phototension et de la densité du courant. En plus, une DSSC est illuminée pendant une certaine durée et la variation du courant photo-généré. La DSSC utilisée pour étudier la stabilité des cellules est pigmentée à l'aide de l'anthocyane de pH = 11. Au début les caractéristiques  $J-V$  sont prises sous illumination, puis la cellule est laissée pour se reposer pendant une période de 5, 10, 20, etc. minutes et les mesures sont prises de nouveau. Une deuxième expérience consiste à illuminer la cellule pendant une période de 1,5 minutes et suivre la variation de la densité de courant puis la reposer et reprendre les mesures. La figure 14 représente les résultats obtenus concernant la stabilité de la cellule.

D'après la figure 14 a, les  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  de la DSSC sont de 404 mV et  $169 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivement. Au début et lorsque la cellule est laissée sous condition d'obscurité pendant une courte période de 5 minutes, le photo-courant diminue atteignant une valeur de  $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Cette diminution est due à l'illumination excessive qui peut dégrader partiellement le pigment. Cependant lorsque la cellule est sous condition d'obscurité pendant une durée de 10 minutes, les propriétés photovoltaïques de la cellule sont régénérées avec une faible diminution. En plus, d'après les caractéristiques  $J-V$ , le facteur de forme est faible et ceci est dû à deux causes:

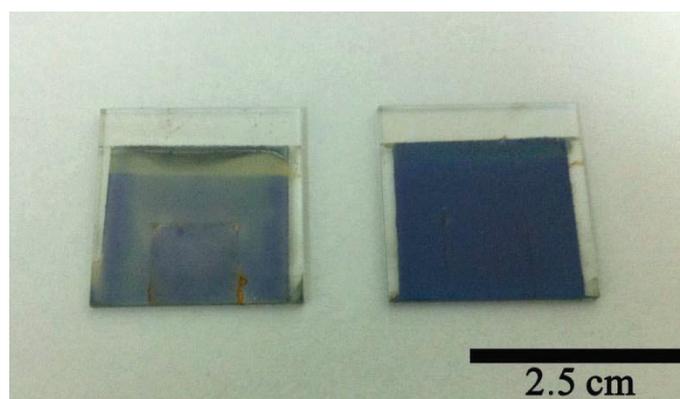
- 1- Les électrodes transparentes utilisées ont une résistivité élevée ( $70 - 100 \Omega/\text{sq}$ ) ce qui réduit aussi le rendement de la cellule. En plus le frittage du film de  $\text{TiO}_2$  à une température de  $450^\circ\text{C}$  peut dégrader partiellement les électrodes et ainsi augmenter leur résistivité,

2- Le pigment naturel peut se dégrader facilement puisque la cellule n'est pas bien scellée.

La variation du courant en fonction de la période d'illumination montre que le courant n'est pas stable mais diminue presque linéairement et qu'une dégradation prend place dans la DSSC (figure 14 b). En analysant les courbes, il est remarqué qu'après la première mesure est prise et que la cellule est laissée sous conditions d'obscurité pendant 5 minutes, le photocourant augmente de nouveau mais à une valeur inférieure à la valeur initiale. Prenant en compte que la DSSC n'est pas scellée et que l'illumination est concentrée, la température de la cellule augmente ce qui entraîne l'évaporation partielle du solvant de l'électrolyte sachant que ce solvant est l'éthanol. Ceci cause la diminution du taux de régénération des molécules du pigment oxydé ce qui augmente la recombinaison des électrons par le pigment et donc la réduction du photo-courant mesuré. Cependant lorsque l'illumination de la cellule s'arrête, le colorant est réduit de nouveau par l'électrolyte ce qui augmente le courant mais à des valeurs plus inférieures puisque qu'une quantité du couple redox peut être sublimée en  $I_2$ . En plus, la dégradation des molécules d'anthocyane affaiblit leur photosensibilité et donc la densité des électrons photo-injectés diminue réduisant ainsi le courant. Notons ici que la DSSC est placée sous les conditions ambiantes sans encapsulation pendant une période supérieure à deux semaines, sa couleur change indiquant la dégradation du pigment (figure 15).



**Figure 14:** Variation des caractéristiques  $J-V$  (a) et de la densité du courant (b) d'une DSSC sous illumination. La photoanode de la DSSC est pigmentée avec de l'anthocyane de pH égal à 11.



**Figure 15:** Dégradation de la DSSC fabriquée avec l'anthocyane à gauche et une cellule fraîchement fabriquée.

Les DSSCs fabriquées avec le  $\text{TiO}_2$  C128 et pigmentées avec l'anthocyane à différents pH ne présentent pas d'effets photovoltaïques assimilables à celles préparées avec le P25. Les phototensions générées diminuent de dix fois avec le  $\text{TiO}_2$  C128. Bien que l'anthocyane ait amélioré l'absorption du  $\text{TiO}_2$  et ainsi de la cellule dans le visible, la nature compacte et la faible porosité de la couche de  $\text{TiO}_2$  entraîne l'adsorption d'une faible quantité du pigment ce qui réduit la phototension. Afin d'augmenter les propriétés photovoltaïques des DSSCs, ce type de  $\text{TiO}_2$  peut être utilisé comme une couche pour la dispersion de la lumière à l'intérieur de la cellule.

## 6- Conclusion

Les ressources naturelles peuvent être utilisées dans la fabrication des DSSCs afin de réduire le coût de la production en série et commercialiser ainsi ce type de dispositif photovoltaïque. L'anthocyane, un pigment naturel donnant la couleur rouge au chou, est un bon candidat pour la pigmentation du  $\text{TiO}_2$  sans poser des problèmes moraux. La variation du pH de l'anthocyane conduit à une variété de couleur et différentes qualités d'absorption dans le visible. Cette propriété améliore l'absorption du titane dans le visible dont les cellules solaires présentent différentes propriétés photovoltaïques. La DSSC pigmentée avec de l'anthocyane de pH égal à 0 a le rendement le plus élevé due à la présence des ions  $\text{H}^+$  jouant le rôle de charges d'écran des électrons photo-générés. La meilleure température de frittage du film de titane pour obtenir un bon rendement est de  $450^\circ\text{C}$  sachant qu'à des températures inférieures l'interconnexion entre les particules de  $\text{TiO}_2$  et l'OCT n'est pas réalisée et qu'à plus haute température, l'OCT se dégrade partiellement. Les DSSCs fabriquées ne sont pas très stables puisque ces dernières ne sont pas bien scellées: il en résulte la dégradation du pigment et l'évaporation du solvant de l'électrolyte.

## 7- Références

- [Calogero 2008] G. Calogero et G. Di Marco, Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**, 1341 (2008).
- [Chang 2010] H. Chang, H. Wu, T. Chen, K. Huang, C. Jwo et Y. Lo, Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea, *Journal of Alloys and Compounds* **495**, 606 (2010).
- [Chang 2010 (2)] H. Chang et Y. Lo, Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy* **84**, 1833 (2010).
- [Furukawa 2009] S. Furukawa, H. Lino, T. Iwamoto, K. Kukita et S. Yamauchi, Characteristics of dye-sensitized solar cells using natural dye, *Thin Solid Films* **518**, 526 (2009).
- [Grätzel 1991] B. O'Regan et M. Grätzel, A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [Grätzel 2001] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* **414**, 338 (2001).
- [Grätzel 2009] C. Baik, D. Kim, M. Kang, S. Kang, J. Ko, M. Nazeeruddin et M. Grätzel, Organic dyes with a novel anchoring group for dye-sensitized solar cell applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **201**, 168 (2009).
- [Gregg 1998] A. Zaban, S. Ferrere et B. Gregg, Relative energetics at the semiconductor/sensitizing dye/electrolyte interface, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 452 (1998).
- [Han 2006] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide et L. Han, Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, L638 (2006).
- [Iha 2009] A. Patrocínio, S. Mizoguchi, L. Paterno, C. Garcia et N. Iha, Efficient and low cost devices for solar energy conversion: efficiency and stability of some natural-dye-sensitized solar cells, *Synthetic Metals* **159**, 2342 (2009).
- [Kim 2009] J. Lee, B. Jeong, S. Jang, Y. Kim, Y. Jang, S. Lee et M. Kim, Preparations of TiO<sub>2</sub> pastes and its application to light-scattering layer for dye-sensitized solar cells, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **15**, 724 (2009).
- [Kumara 2006] G. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, B. Onwona-Agyeman, A. Konno et K. Tennakone, Shiso leaf pigments for dye-sensitized solid-state solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 1220 (2006).
- [Liu 2008] Z. Liu, Theoretical studies of natural pigments relevant to dye-sensitized solar cells, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **862**, 44 (2008).
- [Ma 2011] H. Zhou, L. Wu, Y. Gao et T. Ma, Dye-sensitized solar cell using 20 natural dyes as sensitizers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **219**, 188 (2011).
- [Magaraphan 2011] N. Saelim, R. Magaraphan et T. Sreethawong, TiO<sub>2</sub>/modified natural clay semiconductor as a potential electrode for natural dye-sensitized solar cell, *Ceramics International* **37**, 659 (2011).
- [Magaraphan 2011 (2)] N. Saelim, R. Magaraphan et T. Sreethawong, Preparation of sol-gel TiO<sub>2</sub>/purified Na-bentonite composites and their photovoltaic application for natural dye-sensitized solar cells, *Energy Conversion and Management* **52**, 2815 (2011).
- [McHale 2011] C. Sandquist et J. McHale, Improved efficiency of betanin-based dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **221**, 90 (2011).
- [Muthukumarasamy 2011] T. Senthil, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, S. Agilan, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, Natural dye (cyanidin-3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte, *Renewable Energy* **36**, 2484 (2011).
- [Oskam 2010] N. Gomez-Ortiz, I. Vazquez-Maldonado, A. Perez-Espadas, G. Mena-Rejon, J. Azamar-Barrios et G. Oskam, Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 40 (2010).
- [Roy 2008] M. Roy, P. Balraju, M. Kumar et G. Sharma, Dye-sensitized solar cell based on Rose Bengal dye and nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**, 909 (2008).
- [Tennakone 1995] K. Tennakone, G. Kumara, A. Kumarasinghe, K. Wijayantha et P. Sirimanne, A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell, *Semiconductor Science Technology* **10**, 1689 (1995).
- [Tian 2008] X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. Zhan et H. Tian, A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron* **64**, 345 (2008).

[Wongcharee 2007] K. Wongcharee, V. Meeyoo et S. Chavadej, Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91**, 566 (2007).

[Wu 2006] S. Hao, J. Wu, Y. Huang et J. Lin, Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell, *Solar Energy* **80**, 209 (2006).

## Conclusion Générale

Le besoin de l'énergie pour satisfaire la demande universelle augmente de plus en plus. Cependant ce besoin a provoqué un problème environnementale dont ces conséquences menace le climat de la Terre et par suite la vie humaine. L'énergie solaire est une source d'énergie non polluante, inépuisable et à faible coût. Les cellules solaires sont l'outil nécessaire pour convertir cette énergie en électricité. Cependant le coût élevé des modules photovoltaïques en silicium ainsi que leur procédure de fabrication très compliquée limitent leur production en série. D'où la nécessité des cellules solaires stables, à faible coût et efficaces.

Dans cette thèse nous avons présenté les cellules solaires troisième génération comme alternatives des cellules mono ou poly-cristallines. Leur méthode de fabrication peut être appliquée dans les industries et que leur coût est inférieur à celui des cellules solaires de silicium. Cependant ce type de dispositifs photovoltaïques présente plusieurs problèmes majeurs qui limitent leur commercialisation comme la procédure compliquée pour la fabrication des pigments, l'utilisation des métaux lourds, l'évaporation du solvant de l'électrolyte... Par suite, et afin de résoudre ces problèmes, les cellules solaires nouvelle génération sont fabriquées et investiguées intensivement.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons présenté la polyaniline (PANI), un polymère conducteur de type *p* utilisé dans la fabrication des circuits électroniques en plastique, dispositifs électrochromiques, couches anticorrosives... Nous avons choisi la PANI comme l'un des matériaux principaux à étudier grâce à sa stabilité chimique et environnementale, sa conductivité électrique variable et contrôlable et sa simple méthode de synthèse. Comme première étape nous avons remarqué qu'en variant les concentrations de l'aniline-HCl et du persulfate d'ammonium, des structures 1-D sont obtenues à part les particules de la PANI. Nous avons rapporté pour la première fois la formation des aiguilles et des structures semblables à des échinides tout en variant la quantité de l'aniline et de l'oxydant et en ajoutant un catalyseur, l'oxyde de magnésium MgO. L'augmentation du pH de la solution monomérique est la raison pour laquelle ces structures 1-D sont formées. Des unités de phénazines, des oligomères de la PANI, se forment et leur «  $\pi$ - $\pi$  stacking » entraîne l'apparition des monocouches qui de leur tour se plient, grâce à la diminution de la répulsion électrostatique dans les chaînes polymériques, et par suite des aiguilles sont créées. Le centre des structures semblables aux échinides contient les particules de MgO où la PANI 1-D les entourent, donc une structure « core/shell » est formée. En plus des fibres bien alignées de la

PANI sont synthétisées par la méthode d'électrofilage où un champ électrostatique sert à étirer une solution de la PANI mélangée avec de l'alcool polyvinylique utilisé pour améliorer sa solubilité et sa viscosité. Le diamètre de ces fibres peut être contrôlable en variant la concentration du polymère plastique, la tension appliquée et le débit de la solution précurseur. La deuxième partie se concentre sur la fabrication et la caractérisation des cellules solaires nouvelle génération, où une monocouche est suffisante pour photo-générer un courant, en s'inspirant des cellules à pigment photosensible (en anglais DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*). Au début, une étude bibliographique est faite sur les cellules solaires troisième génération surtout les DSSCs pour bien comprendre leur principe d'opération et l'origine de leurs propriétés photovoltaïques.

Sachant que la fabrication de la peinture photovoltaïque doit être applicable dans les industries, les ressources disponibles dans les pays en voie de développement doivent être utilisées. De même la fabrication de ces cellules ne doit pas être compliquée et n'incorporant pas des matériaux de coût élevés. Le second matériau, à part la polyaniline, est l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , un semiconducteur de type  $n$  de couleur blanche utilisée comme pigment dans plusieurs applications comme la peinture, les aliments, les écrans solaires et d'autres. La base de notre cellule photovoltaïque est le composite PANI- $\text{TiO}_2$ . La polymérisation *in-situ* de l'aniline-HCl dans une solution aqueuse contenant une dispersion de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  conduit à la formation d'une structure « core/shell » entre la polyaniline et l'oxyde de titane. La concentration du monomère joue un rôle très important dans la formation de cette structure. La caractérisation par microscopie électronique à transmission a révélé que les molécules de la PANI forment une couche de 5 nm d'épaisseur autour des particules de  $\text{TiO}_2$  lorsque la quantité de l'aniline est inférieure à 40% de la quantité définie par l'UICPA. Cependant lorsque la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  est submicroniques (200 nm), il était difficile de réaliser la structure « core/shell » par suite des nanoparticules avec une taille de 21 nm sont utilisées. Cette structure entraîne un comportement assimilable à celui d'une diode. La caractérisation optique a démontré la présence d'une forte interaction entre les espèces organiques et inorganiques dans le composite et que la PANI a amélioré l'absorption des particules de titane dans le domaine visible. De ces résultats il a été proposé un modèle expliquant la formation de la structure « core/shell ». En plus, la mesure de la conductivité électrique et les caractéristiques  $j-V$  des composites ont démontré que lorsque la quantité de la polyaniline diminue au-dessous d'une certaine valeur critique (40%), le comportement des composites devient assimilable à celui d'une diode. En suivant la variation de la conductivité électrique en fonction de la température, et à l'aide du modèle de VRH, il a été conclu que avec des faibles pourcentages massiques de la PANI, le saut des porteurs de charges devient

selon 1-D ce qui varie le comportement électrique des composantes. Par suite les composites subissent les réactions d'oxydation/réduction et sont donc considérés comme des électrolytes solides.

Les composites électrolytiques sont ensuite utilisés dans la fabrication des cellules solaires nouvelle génération. Dans le cas de ces cellules, la PANI joue le rôle d'un pigment et en même temps d'un électrolyte. Donc des dispositifs photovoltaïques solides sont fabriqués à partir d'une seule couche photosensible. Ces couches peuvent être facilement déposées sur des électrodes transparentes par la méthode « Doctor Blade » correspondant industriellement à la méthode de la production en série « roll-to-roll ». En plus des textiles photovoltaïques peuvent être fabriqués par l'adsorption de ces composites sur des fils en coton. Les dispositifs photovoltaïques délivraient une  $V_{co}$  de 300 mV et une  $I_{cc}$  de 1,3  $\mu$ A et 0,17  $\mu$ A pour les monocouches et les textiles respectivement. Le principe de fonctionnement de ces cellules solaires est similaire à celui des DSSCs avec la différence que la PANI a un double rôle. Il a été conclu que la pénétration maximale de la lumière définit la frontière des zones où la PANI est considérée comme pigment ou comme électrolyte. L'injection de l'électrolyte dans les cellules n'a pas augmenté la densité d'électrons collectés ce qui prouve que notre cellule n'a pas besoin d'un électrolyte liquide pour restaurer le pigment à son état initial. La recombinaison des électrons par les pigments oxydés réduit le courant photo-généré. Par suite, et afin d'améliorer la performance des cellules solaires et surtout les textiles, des solvants polaires ou non polaires sont injectés dans la cellule. Cette étape entraîne l'augmentation de la conduction ionique du composite et l'accélération du taux de réduction du pigment oxydé. Nous avons remarqué que l'éthanol comme solvant polaire peut doubler la phototension et augmenter de 300 fois le courant photo-généré. Il a été démontré aussi que la surface du textile affecte la tension du circuit ouvert et la densité du courant en court-circuit où des valeurs maximales de 482 mV et 96  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> pour un dispositif de surface 0,25 cm<sup>2</sup> ont été rapportées. La phototension augmentait avec la surface du textile tandis que le courant diminuait. Ceci est dû à l'augmentation du nombre d'électrons photo-générés qui de leur tour favorisent la séparation de charge cependant leur recombinaison sera importante ce qui diminue le courant. Une nouvelle architecture a été développée qui sert à améliorer la performance des textiles photovoltaïques nouvelle génération et stocker l'énergie convertie pour des utilisations ultérieures. Cette propriété est due à la différence entre les niveaux d'énergie des différentes couches du dispositif. En plus, il a été remarqué que les dispositifs restent stables pendant une certaine durée. Cependant lorsque l'évaporation de l'éthanol commence, le courant diminue.

Dans la troisième partie, les ressources naturelles sont utilisées pour remplacer les pigments chers dans les DSSCs. Le chou rouge, dont sa couleur est due à la présence de l'anthocyane, pigmente les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Etant un pigment halochromique, le changement de la couleur de l'anthocyane en résulte des DSSCs de différentes couleurs et absorptions dans le visible. Avec un pH égal à 0, une phototension et un courant de 520 mV et  $185 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  sont rapportées respectivement. Avec l'augmentation du pH de la solution d'anthocyane, les propriétés photovoltaïques diminuent. La nature des ions acides ou basiques varient la sensibilité du pigment au pH qui de son tour conduit à la variation de la tension. Concernant le courant, les ions  $\text{H}^+$  sont des charges d'écran des électrons diminuant ainsi leur recombinaison tandis que les  $\text{OH}^-$ , de même charges que les électrons, affaiblit le nombre de leur charges d'écran favorisant ainsi leur recombinaison. Le frittage de la photo-anode est une étape très importante assurant l'interconnexion entre les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et l'électrode. La meilleure température de frittage du film de  $\text{TiO}_2$  est de  $450^\circ\text{C}$  sachant qu'à des températures inférieures l'interconnexion entre les particules de  $\text{TiO}_2$  et l'OCT n'est pas réalisée et qu'à plus haute température, l'OCT se dégrade partiellement. Finalement la stabilité des DSSCs basées sur l'anthocyane est étudiée et il a été remarqué que ces DSSCs ne sont pas très stables puisqu'elles ne sont pas scellées ce qui conduit à l'évaporation du solvant de l'électrolyte.