



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mr MELLOUK Abdelhamid

Et

Mlle GUERMOUCHE Djazia

Sur le thème

Réalisation et caractérisation d'un gel électrolyte à base de polymère et surfactants pour les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC)

Soutenu publiquement le 25 Juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme KAZI Aouel Yamina	Maître de conférence B	Université de Tlemcen	Présidente
Mr BOUSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme BOURICHE Amina	Maître de conférence B	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2024 ~ 2025

Remerciements

Avant tout, louange à ALLAH, le Tout puissant, qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Cet mémoire a été réalisée au laboratoire de Recherche sur les macromolécules de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. On souhaite exprimer notre reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à son accomplissement ainsi qu'à toutes les personnes qui nous ont soutenus durant notre parcours de master.

*Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur **BOUSSAID Abdelhak**, a accompagné ce travail de recherche, Nous le remercions très chaleureusement pour nous avoir encadré, conseillé et encouragé tout au long de ce travail, ainsi que pour la confiance qu'il nous a accordé. Nous remercions tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail avec bienveillance : Madame **KAZI AOUEL Yamina** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury. Madame **BOURICHE Amina**, Maître de conférences B qui ont très aimablement accepté de faire partie du jury en tant qu'examinatrices.*

*Nous remercions également l'équipe de formation de la filière macromoléculaire de l'Université de Tlemcen pour ses conseils et ses encouragements : **Pr B. BOURAS ; Pr K.I. BENABADJI ; Dr T. HOCINE ; Dr W. DJAMAI ; Pr A. ATMANI.***

*Nous adressons aussi nos plus sincères remerciements à Monsieur **SELLES Chaouki**, pour sa permanente disponibilité, son aide, son soutien moral, ses orientations et ses remarques enrichissantes durant notre étude. Nos vifs remerciements vont à l'ingénieur du Laboratoire (LRM) monsieur **BENABDELLAH Sid Ahmed** pour son aide technique ainsi madame **Samira**, Nous citons en particulier les doctorantes **MAHI Wafaa** et **HAFFAF Wissem** qui nous ont soutenu moralement tout au long de ce travail. Pour finir, on remercie très profondément nos*

*familles pour leurs soutiens indéfectibles. On tenant spécialement à exprimer nos infinies
gratitudes à nos chers parents pour leurs accompagnements, leurs sacrifices et leurs prières
durant nos longues années d'études.*

Dédicace

À mes parents, merci d'être toujours là pour moi,

À mes frères Assam, Amine, Youcef et ma sœur

À mes chers neveux

À mes meilleurs amis Abdelillah, Amine, Yassine, Diae

À tous mes amis et mes collègues le long de mes études

À tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail

Mellouk Abdelhamid

Dédicace

A mes parents merci d'être toujours à mes côtés

A mes sœurs Hazar, Yasmine, Rym

A mes meilleures amies Rania, Esma, Tadjou, Nihel

A l'âme de mon grand-père « Mustapha »

A ma grand-mère « Malika »

À tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail

Guermouche Djazia

Table Des Matières

Remerciements	
Dédicace	
Table Des Matières	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Chapitre I : Les cellules solaires sensibilisées par les colorants</i>	4
I. LES CELLULES SOLAIRES SENSIBILISÉES PAR COLORANT (DSSC) PRINCIPES ET APPLICATIONS	5
I.1 Définition.....	5
I.2 Pigments (Colorants) Utilisés dans les Cellules DSSC	5
I.2.1 Complexes Métalliques	5
I.2.1.1 Ruthénium (Ru).....	5
I.2.1.2 Osmium	6
I.2.1.3 Autres métaux.....	6
I.2.2 Colorants Organiques.....	7
I.2.2.1 Dérivés d'Indolines et de Coumarines.....	7
I.2.2.2 Porphyrines et Phtalocyanines	7
I.2.3 Stratégies d'Optimisation.....	7
I.2.3.1 Co-sensibilisation	7
I.2.3.2 Colorants Hydrophobes.....	8
I.3 Principe de fonctionnement des DSSC	8
I.3.1 Efficacité de conversion énergétique (η)	10
I.3.2 Rôle du TiO ₂ dans les cellules solaires.....	11
I.4 Problèmes liés à l'évaporation de l'électrolyte liquide	11
I.5 Avantages des cellules DSSC comparées aux cellules solaires classiques en silicium	12
Référence	14
<i>Chapitre II : Les Hydrogels Polymériques Et Les surfactants</i>	16
II. LES HYDROGELS POLYMÉRIQUES	17

II.1 Notions générales sur les gels et les hydrogels	17
II.2 Classification des hydrogels	17
II.2.1. Selon la nature du polymère	18
II.2.2 Selon la méthode de réticulation.....	18
II.2.3. Selon la sensibilité aux stimuli externes.....	18
II.2.4. Selon la forme physique	19
II.2.5. Selon la biodégradabilité	19
II.2.6. Selon la méthode de synthèse.....	19
II.3 Propriétés physico-chimiques des hydrogels	20
II.3.1. Taux de gonflement (Swelling ratio)	20
II.3.2. Point de gélification (Gelation point)	20
II.3.3. Capacité de rétention d'eau	21
II.3.4. Porosité et perméabilité.....	21
II.3.5. Propriétés mécaniques.....	21
II.3.6. Stabilité chimique et pH	22
II.3.7 Conductivité ionique et électrique.....	22
II.3.8. Viscosité et comportement rhéologique.....	22
II.4 Méthodes de synthèse des hydrogels	22
II.4.1. Polymérisation radicalaire en solution.....	22
II.4.2. Réticulation chimique post-polymérisation	23
II.4.3. Réticulation physique.....	23
II.4.4. Irradiation	23
II.4.5. Greffage de chaînes polymériques	24
II.5. Applications des hydrogels.....	24
II.5.1. Applications biomédicales	24
II.5.2. Libération contrôlée de principes actifs	25
II.5.3. Applications en agriculture.....	25
II.5.4. Applications environnementales	25
II.5.5. Capteurs et dispositifs électroniques souples	25
II.5.6. Cosmétique et soins personnels	25
II.6 Exemple spécifique : Hydrogel à base de PVA/KI/I2 pour cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC)	26
II.6.1. Limites et considérations.....	28

II.7 LES SURFACTANTS ET LEURS APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES.....	30
II.7.1 Introduction.....	30
II.7.2 Classification des surfactants	31
II.7.2.1 Classification selon la nature de la tête polaire	31
II.7.2.2 Classification selon l'origine	33
II.7.2.3 Classification selon l'indice HLB	33
II.7.3 Propriétés physico-chimiques des surfactants	33
II.7.3.1. Réduction de la tension superficielle et interfaciale.....	33
II.7.3.2 Formation de micelles et concentration micellaire critique (CMC)	34
II.7.3.3 Mouillage, détergence et solubilisation	34
II.7.3.4 Adsorption interfaciale et stabilisation des systèmes colloïdaux.....	34
II.7.3.5 Auto-assemblage et structures supramoléculaires.....	34
II.7.4 Mécanismes d'action des surfactants.....	35
II.7.4.1 Adsorption aux interfaces.....	35
II.7.4.2 Stabilisation colloïdale par répulsion électrostatique et stérique	35
II.7.4.3 Auto-assemblage et structures dynamiques	36
II.7.4.4 Action détergente et transport.....	37
II.7.4.5 Interactions avec d'autres entités.....	37
II.7.5 Applications technologiques des surfactants	37
II.7.5.1 Industrie pharmaceutique et cosmétique	37
II.7.5.2 Industrie agroalimentaire	38
II.7.5.3 Produits de nettoyage et détergence	38
II.7.5.4 Récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery, EOR)	38
II.7.5.5 Nanotechnologies et matériaux avancés	38
II.7.5.6 Cellules photovoltaïques de type DSSC.....	39
II.7.6 Limites, défis et perspectives	39
II.7.6.1. Toxicité et compatibilité biologique.....	39
II.7.6.2. Biodégradabilité et impact environnemental.....	39
II.7.6.3. Complexité de formulation.....	40
II.7.6.4. Perspectives de développement.....	40
Référence.....	41
<i>Chapitre III: Matériaux et Méthode.....</i>	<i>43</i>

III.1. Matériaux et méthodes:.....	44
III.1.1. Matériaux utilisés.....	44
III.1.2 Choix des matériaux et justification :.....	45
III.1.3. Équipements principaux:.....	46
III.2. Méthodes de préparation	47
III.2.1 Protocoles de préparation des gels électrolytes.....	47
III.3. Techniques de caractérisation.....	48
III 3.1. Analyse par spectroscopie FTIR	48
III.3.2. Mesures de conductivité (Zetasizer):.....	49
III.3.3. Appareillage : Rhéomètre.....	51
III.3.4 Microscopie Optique MOP:	53
Référence.....	55
<i>Chapitre IV : Résultats et Discussions</i>	56
IV. Caractérisation des Gels réalisés.....	57
IV.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR) :	57
IV.2. Propriétés rhéologique :	62
IV.2.1. Viscosité en fonction du temps à 25 °C.....	62
IV.2.2 Viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire à 25 °C et 60 °C.....	65
IV.2.3. Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire à 60°C et 25°C.....	68
IV.2.4. Module de perte en fonction de la fréquence angulaire à 25°C et 60°C	70
IV.3. ZETA SIZER pour les gels a différents CMC.....	72
IV.3.1. Système de référence sans surfactant	72
IV.3.2 Système SDS (anionique).....	73
IV.3.3 Système CTAB (cationique)	73
IV.3.4 Système DPC (cationique)	74
IV.3.5 Système CAPB (zwitterionique)	74
IV.3.6 Discussion générale	75
IV.4. Analyse Microscopie Optique MOP	75
IV.4.1. Représentation des gels dans le MOP	75
IV.5. Comparaison et Interprétation des Résultats	76
IV.5.1 Structure et Porosité des Gels.....	76
Référence.....	78

Conclusion Générale 79

Liste des figures

CHAPITRE I : LES CELLULES SOLAIRES SENSIBILISÉES PAR COLORANT

(DSSC) : PRINCIPES ET APPLICATIONS

Figure I. 1 : Colorants Ru–polypyridyles utilisés dans les DSSC (N3 et N719).....	6
Figure I. 2 : Colorant Ru–polypyridyle utilisé dans les DSSC (blackdye)	6
Figure I. 3 : Exemple d'un colorant à base de complexe d'osmium (Os).....	6
Figure I. 4 : Colorants organiques : a) Dérivé d'Indoline b) Dérivé de Coumarine.....	7
Figure I. 5 : Porphyrine avec tri phénylamine.....	7
Figure I. 6 : Z907 Ru avec chaîne alkyle.....	8
Figure I. 7 : Schéma de principe d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.....	10

CHAPITRE II : LES HYDROGELS POLYMÉRIQUES

Figure II. 1 : Gel chimique.....	18
Figure II. 2 : Quatre interactions attractives fondamentales dans la nature biologique.....	23
Figure II. 3 : Schéma de l'interaction entre le polymère PVA et le couple redox iodure/triiodure (I^-/I_3^-) dans le réseau de gel électrolytique	27
Figure II. 4 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile (tête hydrophile et queue hydrophobe). 30	
Figure II. 5 : Structure chimique du Dodécylsulfate de Sodium (SDS)	31
Figure II. 6 : Structure chimique du Chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAB).....	31
Figure II. 7 : Structure de DPC (Le dodécylpyridinium chlorure).	32
Figure II. 8 : Structure de Triton X-100	32
Figure II. 9 : Structure de CAPB (cocamidopropyl bétaine)	32
Figure II. 10 : représentation schématique des étapes de micellisation d'un tension actif dans un milieu aqueux : (a) adsorption a l'interface liquide gaz, (b) saturation et dispersion des monomères, (c) formation des micelles au-delà de la cmc.....	36
Figure II. 11 : Représentation schématique de la séparation des phases eau et huile.....	36

CHAPITRE III : MATÉRIAUX ET MÉTHODE

Figure III. 1 : Gel électrolyte PVA/surfactant/KI/I ₂ préparé.....	47
Figure III. 2 : Cary 640 FT ; (Laboratoire LRM).....	49
Figure III. 3: Zetasizer Nano series – Malvern	50
Figure III. 4 : schéma de la cellule capillaire repliée	50
Figure III. 5 : cellule capillaire repliée	51
Figure III. 6 : Appareil de rhéologie utilisé pour l'analyse mécanique des gels.....	52
Figure III. 7 : Appareil de microscopie optique OLYMPUS BX41.....	54

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES GELS RÉALISÉS

Figure IV. 1 : Spectre d'adsorption FTIR des gels à la concentration CMC	57
Figure IV. 2 : spectrophotomètre FTIR (Infrarouge à Transformée de Fourier Cary 640 FT.....	59
Figure IV. 3 : spectre d'adsorption FTIR des gels a une concentration inférieur à la CMC.....	61
Figure IV. 4 : Viscosité en fonction de temps à 25 °C	62
Figure IV. 5 : Viscosité en fonction de temps à 60 °C	63
Figure IV. 6 : Viscosité complexe en fonction de fréquence angulaire à 25°C	64
Figure IV. 7 : Viscosité complexe en fonction de fréquence angulaire 60 °C	65
Figure IV. 8 : Module de conservation des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 25°C.....	67
Figure IV. 9 : Module de conservation des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 60°C.....	68
Figure IV. 10 : Module de perte des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 25°C.....	70
Figure IV. 11 : Module de perte des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 60°C.....	71
Figure IV. 12 : Évolution de la conductivité en (Ms/cm) des gels électrolytiques à différents surfactants	73
Figure IV. 13 : gel pva sans surcaftant	75
Figure IV. 14 : Gel PVA/CAPB, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC.....	75
Figure IV. 15 : Gel PVA/CTAB, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC	76
Figure IV. 16 : Gel PVA/DPC, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC	76
Figure IV. 17 : Gel PVA / SDS, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC.....	76

Liste des Tableaux

Tableau IV. 1: Surfactants utilisés pour la préparation des gels électrolytes et les concentrations testées autour de leur CMC.....	48
---	----

Liste des abréviations

Matériaux :

DPC : Le Dodécylpyridinium Chlorure

SDS : Dodécylsulfate De Sodium

CTAB : Chlorure De Cetyltriméthylammonium

DSSC : Cellules Sensibilisées Par Colorant

KI/I₂ : Iodure De Potassium/Diiodure

PVA : Poly (Vinyle Alcool)

TiO₂ : Dioxyde De Titane

CAPB : Cocamidopropyl Bétaïne

DMSO : Diméthylsulfoxyde

PEO: Poly (Ethylene Oxide) Ou Poly (Oxyethylene)

SO₃H : Sulfonate

NH₂ : Amines

COOH : Carboxyles

PAA: Poly Acide Acrylique

Paam: Poly Acrylamide

PEG: Poly Ethylene Glycol

HLB : Hydrophilic-Lipophilic Balance

CMC : Concentration Micellaire Critique

Introduction Générale

La recherche de sources d'énergie alternatives, propres et renouvelables constitue l'un des défis majeurs du XXIème siècle, face à l'épuisement des ressources fossiles, à la crise climatique mondiale et à la nécessité d'assurer une sécurité énergétique durable. Dans ce contexte, l'énergie solaire se positionne comme une solution prometteuse, en raison de sa disponibilité abondante, de sa propreté et de son potentiel d'exploitation décentralisé. Le développement de technologies photovoltaïques performantes et accessibles demeure donc un axe prioritaire de recherche scientifique et technologique.

Depuis plusieurs décennies, les cellules solaires à base de silicium cristallin dominent le marché, grâce à leurs rendements élevés et à leur fiabilité. Toutefois, leur fabrication reste coûteuse, énergivore et limitée en termes de flexibilité d'intégration dans des dispositifs portables ou architecturaux. C'est dans ce cadre que les cellules solaires de nouvelle génération, en particulier les cellules solaires sensibilisées par colorant (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC), ont suscité un vif intérêt. Inspirées de la photosynthèse naturelle, les DSSC offrent une alternative innovante combinant coûts de production réduits, procédés de fabrication simples, et performances honorables sous lumière diffuse ou artificielle.

Le fonctionnement des DSSC repose sur une architecture multicouche intégrant un semiconducteur (généralement du dioxyde de titane, TiO_2), un colorant photosensible, un électrolyte redox, et une contre-électrode. Le colorant absorbe la lumière incidente, injecte des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, puis est régénéré par le médiateur redox. Toutefois, la présence d'électrolytes liquides (souvent à base de solvants organiques volatils) dans les DSSC classiques pose des problèmes majeurs de stabilité à long terme, de sécurité (fuite, toxicité) et de compatibilité avec des structures flexibles ou imprimables.

Pour surmonter ces limitations, la recherche s'est orientée vers l'utilisation d'électrolytes à l'état solide ou semi-solide, notamment les gels polymériques (GPE : Gel Polymer Electrolyte), qui combinent la conductivité ionique des liquides avec la stabilité physique des solides. Parmi les polymères utilisés, l'alcool polyvinylique (PVA) se distingue par sa disponibilité, sa biocompatibilité, sa capacité de gélification, et ses propriétés physico-chimiques modulables. Lorsqu'il est combiné avec un couple redox iodure/iode (I^-/I_3^-), le PVA permet la formation de gels efficaces pouvant être intégrés dans des cellules DSSC semi-solide.

Dans le cadre du présent travail, nous nous intéressons plus spécifiquement au système gélifié à base de PVA, iodure/iode et tensioactif anionique SDS (dodécylsulfate de sodium). Ce système innovant présente un triple avantage : une stabilité améliorée, une conductivité ionique renforcée par les structures micellaires, et une meilleure interfacciation avec les électrodes.

L'objectif principal de ce travail est donc d'étudier les propriétés physico-chimiques, structurales et électrochimiques de ces gels polymères hybrides, ainsi que leur impact sur les performances globales des DSSC.

Pour atteindre cet objectif, nous avons adopté une démarche structurée en plusieurs étapes. Une première partie est consacrée à l'état de l'art sur les DSSC, leurs composants, les problématiques liées aux électrolytes, et les solutions gélifiées existantes. Une seconde partie traite des gels polymères, de leurs classifications, mécanismes de formation, et propriétés générales. Une troisième partie est dédiée aux surfactants, en particulier leur rôle dans les DSSC. Enfin, une dernière partie présente les résultats expérimentaux obtenus sur le système PVA/KI/I₂/SDS, avec une discussion approfondie sur les paramètres influents, les performances photovoltaïques observées, et les perspectives d'optimisation futures.

Par cette étude, nous espérons contribuer à la compréhension et à l'amélioration des DSSC semi-solides à base de gels polymères hybrides, et ouvrir des pistes pour le développement de dispositifs photovoltaïques flexibles, stables et à faible coût.

***Chapitre I : Les cellules solaires
sensibilisées par les colorants***

I. LES CELLULES SOLAIRES SENSIBILISÉES PAR COLORANT (DSSC) PRINCIPES ET APPLICATIONS.

I.1 Définition

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) (DSSC, ou Dye-Sensitized Solar Cells), également appelées cellules sensibilisées par colorant (DSC) ou cellules de Grätzel, sont des cellules photovoltaïques de troisième génération qui convertissent l'énergie lumineuse en électricité via un mécanisme inspiré de la photosynthèse naturelle. Inventées en 1991 par le professeur Michael Grätzel et le Dr Brian O'Regan à l'EPFL en Suisse, les DSSC sont capables de produire de l'électricité aussi bien à partir de la lumière naturelle que de la lumière artificielle, ce qui les rend particulièrement polyvalentes pour une utilisation en intérieur comme en extérieur. [1], [2]

L'absorption de la lumière se fait par un colorant organique ou métallo-organique, tel qu'un complexe de ruthénium, qui capte les photons et injecte ensuite les électrons excités dans un semi-conducteur à large bande interdite, comme le dioxyde de titane TiO_2 nanocristalline. [2], [4], [9]

I.2 Pigments (Colorants) Utilisés dans les Cellules DSSC

Les pigments utilisés dans les DSSC se divisent en deux catégories principales : les complexes métalliques (ex. ruthénium, osmium) et les colorants organiques.

I.2.1 Complexes Métalliques

I.2.1.1 Ruthénium (Ru)

Les complexes de ruthénium, notamment les colorants N3 et N719, sont largement utilisés dans les DSSC. Le colorant N3 a une formule $[(4,4'\text{-CO}_2\text{H-2,2'-bipy})_2\text{Ru}(\text{NCS})_2]^+$, avec sa version déprotonée N719. Ces colorants ont démontré une efficacité record de plus de 10% [5]. Le Black Dye, de formule $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{NCS})_3]^+$, présente l'avantage d'une absorption étendue jusqu'à 900 nm. [5][7][9]

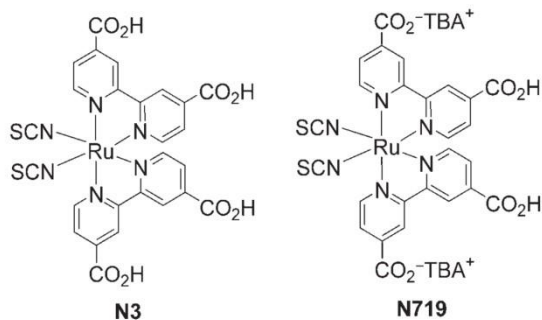


Figure I. 1: Colorants Ru-polypyridyles utilisés dans les DSSC (N3 et N719)



Figure I. 2: Colorant Ru-polypyridyle utilisé dans les DSSC (blackdye)

I.2.1.2 Osmium

Les complexes d'osmium-polypyridyle offrent une meilleure absorption dans le rouge et l'infrarouge grâce aux transitions spin-interdites. Ces propriétés résultent de l'effet de l'atome lourd présent dans leur structure. [6][8]

Exemple: Complexes Os-polypyridyles.

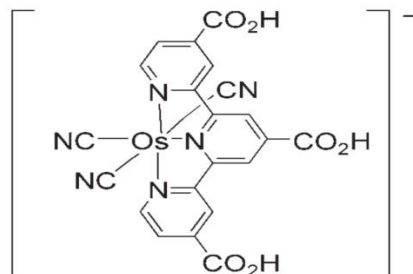


Figure I. 3: Exemple d'un colorant à base de complexe d'osmium (Os)

I.2.1.3 Autres métaux

D'autres métaux comme le platine (Pt), le cuivre (Cu), le rhénium (Re) et le fer (Fe) ont été explorés, mais leurs performances restent généralement inférieures à celles des complexes de ruthénium. Ils sont principalement étudiés pour des propriétés spécifiques, comme des transitions électroniques uniques ou une meilleure stabilité chimique. [5][7]

I.2.2 Colorants Organiques

I.2.2.1 Dérivés d'Indolines et de Coumarines

Les colorants organiques comme les dérivés d'indoline et de coumarine ont atteint des efficacités allant jusqu'à 8%. Ces colorants représentent une alternative économique aux complexes métalliques. [6][8]

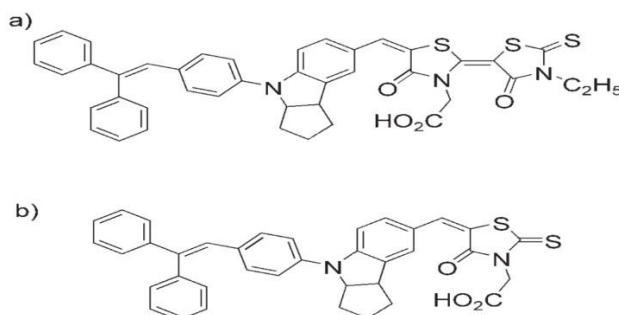


Figure I. 4: Colorants organiques : a) Dérivé d'Indoline b) Dérivé de Coumarine

I.2.2.2 Porphyrines et Phtalocyanines

Les porphyrines montrent une absorption intense dans le rouge (bande Q) avec des efficacités jusqu'à 5.6%. Cependant, les phtalocyanines rencontrent des problèmes d'agrégation sur la surface du TiO₂, limitant leurs performances. [6][12]

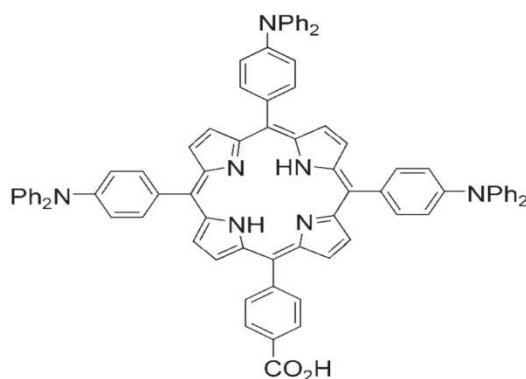


Figure I. 5: Porphyrine avec tri phénylamine.

I.2.3 Stratégies d'Optimisation

I.2.3.1 Co-sensibilisation

La Co-sensibilisation consiste à utiliser plusieurs colorants différents en même temps pour sensibiliser la surface du semi-conducteur (comme le TiO₂). Cela permet d'élargir la

plage spectrale couverte, ce qui améliore l'absorption lumineuse et renforce l'efficacité globale de la cellule. [7][13]

L'utilisation combinée de trois colorants organiques permet de couvrir un large spectre visible, atteignant une efficacité de 6.5%. Cette approche maximise l'absorption lumineuse.

I.2.3.2 Colorants Hydrophobes

Le colorant Z907, un complexe de ruthénium avec chaîne alkyle, illustre cette stratégie. Sa structure hydrophobe contribue à stabiliser l'électrolyte gel dans la cellule solaire.

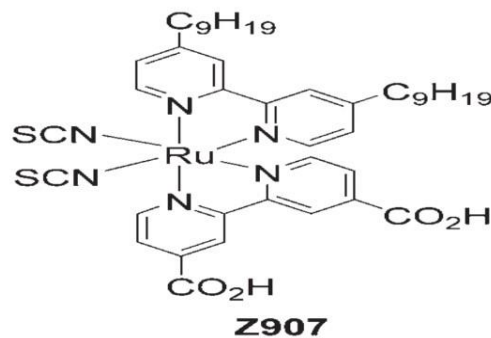


Figure I. 6: Z907 Ru avec chaîne alkyle.

Les DSSC utilisent principalement des complexes de Ru (N3, Black Dye) pour leur haute efficacité, mais les colorants organiques (indoline, coumarine) gagnent en popularité pour leur faible coût. Les défis restent l'extension du spectre d'absorption (IR) et la stabilité à long terme. [9] [22]

Le transport des électrons se fait par leur circulation à travers le réseau mésoporeux du semiconducteur jusqu'à une électrode collectrice, tandis que le colorant, après avoir cédé ses électrons, est régénéré par un électrolyte redox tel que le couple iodure/triiodure (I^-/I_3^-). [10] [11][20]

I.3 Principe de fonctionnement des DSSC

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC) est basé sur le transfert d'électrons. Il commence lorsque les molécules de colorant absorbent des photons (h), excitant des électrons de l'état fondamental D vers un état excité D^* . Ces électrons excités sont injectés dans la bande de conduction du TiO_2 (ECB), oxydant ainsi le colorant D^* . Le TiO_2 est choisi comme semi-conducteur en raison de son large gap énergétique, de son faible coût et de sa biocompatibilité. La structure nanocristalline du TiO_2

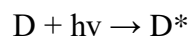
fournit une grande surface pour l'adsorption du colorant, permettant une absorption efficace de la lumière et une injection efficace des électrons.

Les électrons circulent à travers le circuit externe de l'électrode TCO vers l'électrode contreélectrode. À la contre-électrode, un catalyseur tel que le platine facilite le transfert des électrons vers l'électrolyte. L'électrolyte oxydé I_3^- capte des électrons pour redevenir iodure I^- . Cet iodure donne ensuite des électrons au colorant oxydé, le restaurant à son état fondamental et empêchant ainsi la recapture des électrons. Le couple rédox iodure/triiodure I^-/I_3^- est utilisé en raison de sa stabilité, de sa cinétique rédox rapide et de sa capacité à régénérer efficacement le colorant. L'électrolyte peut être sous forme liquide, en gel, ou solide, les électrolytes solides offrant une meilleure durabilité et une fabrication plus facile. [9][11][15]

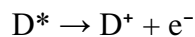
Ce cycle de mouvement des électrons permet la conversion directe de la lumière solaire en électricité.

Le processus est résumé par les équations suivantes :

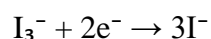
- L'absorption d'un photon excite la molécule de colorant :



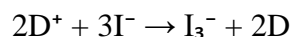
- L'injection d'électron TiO_2 oxyde le colorant :



- L'électrolyte est régénéré à la contre-électrode :



- Le colorant est régénéré par l'électrolyte :



Ce cycle continu permet de convertir efficacement la lumière solaire en énergie électrique.

Les DSSCs ont atteint des rendements de conversion solaire-électrique supérieurs à 10 % sous des conditions d'illumination standard (AM 1.5). Elles sont également stables sous exposition continue à la lumière, certains colorants étant capables de supporter jusqu'à 10^8 cycles rédox, soit l'équivalent de 20 ans de fonctionnement. De plus, les DSSCs offrent de bonnes performances sous faible luminosité, ce qui les rend adaptées aux applications en intérieur.

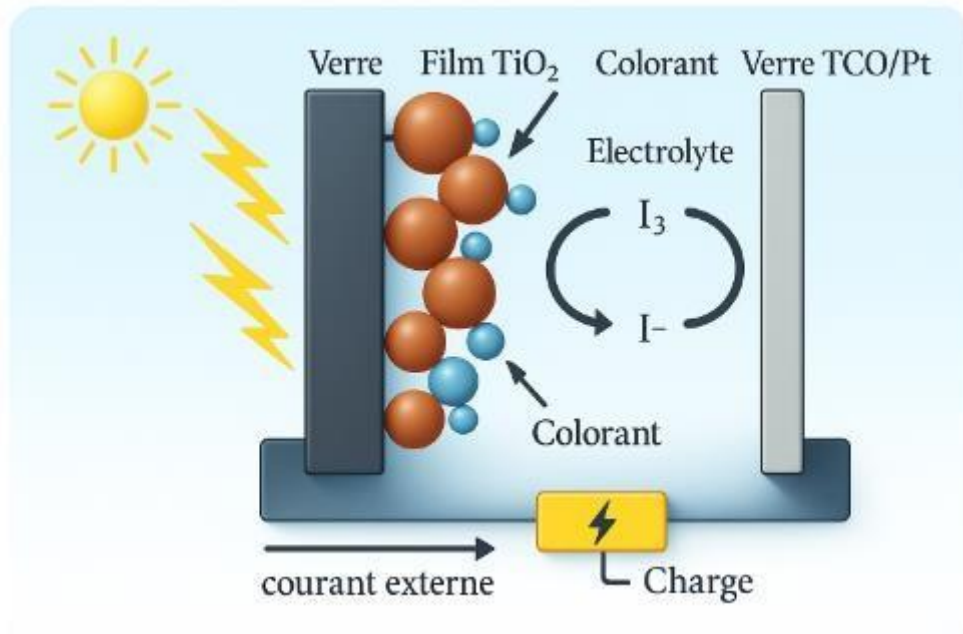


Figure I. 7: Schéma de principe d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.

I.3.1 Efficacité de conversion énergétique (η)

L'efficacité de conversion énergétique, notée η , est un paramètre central pour évaluer les performances des DSSC. Elle est définie comme le rapport entre la puissance électrique générée par la cellule et la puissance lumineuse incidente [3] :

$$\eta = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_{in}$$

où :

- J_{sc} est le courant de court-circuit (en mA/cm²),
- V_{oc} est la tension en circuit ouvert (en volts),
- FF est le facteur de forme (form factor),
- P_{in} est la puissance lumineuse incidente (en général 100 mW/cm² sous éclairement standard AM 1.5) [3].

Les gels physiques, en assurant une meilleure cohésion entre les interfaces électrolyte/électrode et une réduction des phénomènes de recombinaison électronique, peuvent améliorer l'un ou plusieurs de ces paramètres, contribuant ainsi à l'augmentation du rendement global. [21][23]

I.3.2 Rôle du TiO₂ dans les cellules solaires

Le TiO₂ joue un rôle important dans les DSSC en tant que photoanode, servant de support aux molécules de colorant grâce à sa structure nanoporeuse, ce qui maximise l'adsorption du colorant et améliore la capture de la lumière. En tant que semi-conducteur à large bande interdite (~3,2 eV), il transporte efficacement les électrons : lorsque les photons sont absorbés par le colorant, les électrons excités sont injectés dans la bande de conduction du TiO₂, facilitant ainsi leur transfert vers l'électrode collectrice. Sa compatibilité avec divers colorants et matériaux pérovskites permet une grande flexibilité dans la conception des cellules solaires. De plus, ses propriétés optiques et électroniques, notamment un large gap énergétique et une excellente capacité de transport des électrons, contribuent à l'efficacité globale des dispositifs photovoltaïques. Enfin, sa stabilité chimique et sa résistance à la corrosion assurent une durabilité et des performances à long terme dans la conversion de l'énergie solaire. [10][19]

I.4 Problèmes liés à l'évaporation de l'électrolyte liquide

Les électrolytes liquides dans les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC), en particulier ceux basés sur des solvants organiques volatils, rencontrent des défis importants dus à l'évaporation, ce qui compromet leur stabilité et leurs performances à long terme. Ces solvants, bien qu'ils permettent d'atteindre de hauts rendements de conversion énergétique (PCE), présentent de faibles points d'ébullition (par exemple, 81,6 °C pour l'acétonitrile), les rendant sujets à une évaporation rapide en conditions de fonctionnement. Cette évaporation entraîne un appauvrissement de l'électrolyte, une augmentation de la résistance interne et une dégradation progressive de la cellule. De plus, la fuite de solvants volatils représente un danger environnemental et sanitaire en raison de leur toxicité. [21]

Pour remédier à ces problèmes, les chercheurs ont développé des électrolytes polymères en gel (GPEs), qui immobilisent l'électrolyte liquide dans une matrice polymère, réduisant ainsi l'évaporation et améliorant la stabilité mécanique. Par exemple, Storck a montré que les électrolytes en gel à base de PEO améliorent considérablement la stabilité à long terme des DSSC. Leur étude a révélé qu'une concentration de 17,4 % en poids de PEO dans le DMSO permettait d'obtenir un équilibre optimal entre efficacité et stabilité, en assurant une stabilité

des performances sur une période de 52 jours, contrairement aux électrolytes liquides sujets à une dégradation progressive. [23]

La structure en gel limite l'évaporation du solvant tout en conservant une conductivité ionique suffisante, répondant ainsi aux principaux inconvénients des électrolytes liquides.

Cette approche améliore non seulement la durabilité, mais répond également au besoin de solutions respectueuses de l'environnement et rentables, notamment pour des applications comme les DSSC intégrés dans des textiles, où le scellement des électrolytes liquides est difficilement réalisable.

I.5 Avantages des cellules DSSC comparées aux cellules solaires classiques en silicium

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) présentent plusieurs avantages significatifs par rapport aux cellules solaires classiques à base de silicium, en particulier en termes de coût, de fabrication, de flexibilité d'utilisation et de performance en conditions non idéales. [5][8]

Premièrement, les DSSC utilisent des matériaux moins coûteux et des procédés de fabrication à basse température, contrairement aux cellules en silicium cristallin qui nécessitent des étapes de purification, de dopage et de traitement thermique à haute température, ce qui augmente considérablement leur coût énergétique et financier. La possibilité de fabriquer les DSSC par des techniques d'impression ou de dépôt à basse température permet également leur sur des supports flexibles ou transparents. [8][18]

Deuxièmement, les DSSC présentent une bonne efficacité en conditions de faible luminosité ou de lumière diffuse (par exemple en intérieur ou par temps nuageux), là où les cellules au silicium perdent fortement en rendement. Cette sensibilité élevée à la lumière ambiante rend les DSSC particulièrement attractives pour les applications portables, les capteurs autonomes. [6][20]

Troisièmement, les DSSC offrent une grande liberté architecturale. Leur transparence partielle, leur possibilité de coloration, ainsi que leur compatibilité avec des substrats souples ou courbés les rendent intégrables dans des fenêtres intelligentes, des façades de bâtiments (BIPV), ou même des textiles techniques. [12,13]

Enfin, bien que les DSSC aient historiquement souffert d'une stabilité inférieure à celle des cellules en silicium, les progrès récents dans les électrolytes en gel, les colorants plus stables, et les encapsulations performantes ont permis d'accroître leur durabilité, ouvrant la voie à des applications à long termes

Chapitre I Les cellules solaires sensibilisées par les colorants

En résumé, bien que les cellules au silicium conservent un avantage en termes de rendement global et de maturité technologique, les DSSC se démarquent par leur faible coût, leur adaptabilité, et leur efficacité en lumière diffuse, ce qui en fait une technologie complémentaire prometteuse dans le domaine de l'énergie photovoltaïque.

Référence

- [1] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737–740.
- [2] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338–344.
- [3] Askari, M. B., Mirzaei Mahmoud, A. V., & Mohsen, M. (2015). Types of solar cells and application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5), 94–113.
- [4] Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., & Grätzel, M. (1993). Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14), 6382–6390.
- [5] Robertson, N. (2006). Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(14), 2338–2345.
- [6] Campbell, W. M., Burrell, A. K., Officer, D. L., & Jolley, K. W. (2004). Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13–14), 1363–1379.
- [7] Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G. B., Bignozzi, C. A., & Grätzel, M. (2001). Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613–1624.
- [8] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595–6663.
- [9] Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145–153.
- [10] Qi, D., Wang, L., & Zhang, J. (2015). Hierarchically mesoporous/macroporous structured TiO₂ for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 5(75), 61035–61043.
- [11] Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1819–1826.
- [12] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., ... & Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), 242–247.
- [13] Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J. I., & Hanaya, M. (2015). Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, 51(88), 15894–15897.
- [14] Widhiyanuriyawan, D., Trihutomo, P., Soeparman, S., & Yuliati, L. (2020). Zwitterion effect of cow brain protein towards efficiency improvement of dye-sensitized solar cell (DSSC). *The Scientific World Journal*, 2020, Article ID 7910702, 1–12.

- [15] Grätzel, M. (2005). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 105(7), 2921–2945.
- [16] Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2000). Molecular photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, 33(5), 269–277.
- [17] Martinson, A. B. F., & Bisquert, J. (2009). Electron transport in dye-sensitized solar cells based on ZnO nanotubes: Evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16), 4015–4021.
- [18] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595–6663. (Duplicate of [8])
- [19] Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A., & Frank, A. J. (2007). Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotube arrays. *Nano Letters*, 7(1), 69–74.
- [20] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J.-E., & Grätzel, M. (2003). A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(3), 229–240.
- [21] Ebenezer Anitha, A., & Dotter, M. (2023). A review on liquid electrolyte stability issues for commercialization of dye-sensitized solar cells (DSSC). *Energies*, 16(13), 5129.
- [22] Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M., Jing, X., Humphry-Baker, R., Wang, P., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2008). Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(34), 10720–10728.
- [23] Storck, J. L., Dotter, M., Adabra, S., Surjavidjaja, M., Brockhagen, B., & Grothe, T. (2020). Long-term stability improvement of non-toxic dye-sensitized solar cells via poly(ethylene oxide) gel electrolytes for future textile-based solar cells. *Polymers*, 12(12), 3035.

*Chapitre II : Les Hydrogels
Polymériques Et Les
surfactants*

II. LES HYDROGELS POLYMÉRIQUES**II.1 Notions générales sur les gels et les hydrogels**

Les gels constituent des systèmes dispersés dans lesquels une phase liquide est confinée au sein d'un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau peut être formé soit par des interactions physiques réversibles (liaisons hydrogène, forces de van der Waals, interactions hydrophobes), soit par des liaisons covalentes irréversibles. Du point de vue structurel, les gels se situent à la frontière entre les solides et les liquides, puisqu'ils présentent une rigidité mécanique suffisante pour conserver leur forme, tout en contenant une proportion élevée de liquide.

Les hydrogels désignent spécifiquement les gels dont la phase liquide est majoritairement constituée d'eau. Ces matériaux sont formés à partir de polymères hydrophiles capables d'absorber plusieurs dizaines, voire centaines de fois leur poids en eau, sans se dissoudre. Cette aptitude est liée à la présence de groupes fonctionnels polaires tels que les hydroxyles (OH), les carboxyles (COOH), les amines (NH₂) ou encore les sulfonates (SO₃H), qui favorisent la rétention d'eau via des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène.

Les hydrogels peuvent être élaborés à partir de polymères d'origine naturelle (ex. : alginate, gélatine, chitosane) ou synthétique (ex. : poly (acrylamide), poly (acide acrylique), poly (vinyl alcohol)). Leur grande capacité de gonflement, leur biocompatibilité et leur flexibilité mécanique en font des matériaux de choix pour diverses applications, notamment dans les domaines biomédical (libération contrôlée de médicaments, ingénierie tissulaire), agricole (rétention d'eau dans les sols), et technologique (capteurs, actuateurs souples).

II.2 Classification des hydrogels

La diversité des hydrogels disponibles résulte de la variété des polymères utilisés, des méthodes de réticulation mises en œuvre et des propriétés ciblées. On distingue plusieurs types de classification des hydrogels selon différents critères, comme suit :

II.2.1. Selon la nature du polymère

Hydrogels naturels : élaborés à partir de polymères d'origine biologique, ces hydrogels présentent souvent une bonne biocompatibilité et biodégradabilité comme par exemples l'alginate, la gélatine, le chitosane, l'acide hyaluronique et les carraghénanes.

Hydrogels synthétiques : formés à partir de polymères organiques de synthèse, ces matériaux sont généralement plus stables et présentent des propriétés mécaniques et thermiques modulables. Exemples : poly (acrylamide) (PAAm), poly (acide acrylique) (PAA), poly (ethylene glycol) (PEG), poly (vinyl alcohol) (PVA).

II.2.2 Selon la méthode de réticulation

Hydrogels physiques (ou réversibles) : formés via des liaisons non covalentes, ces gels sont sensibles à des variations de température, de pH ou d'ions. Ils sont souvent thermoréversibles, à l'image du PVA gélifié par cycles de congélation/dégel.

Hydrogels chimiques (ou permanents) : obtenus par réticulation covalente entre les chaînes polymériques, conférant une structure stable et résistante. Ces gels sont souvent préparés à l'aide d'agents réticulant tels que le N,N'-méthylène-bisacrylamide.

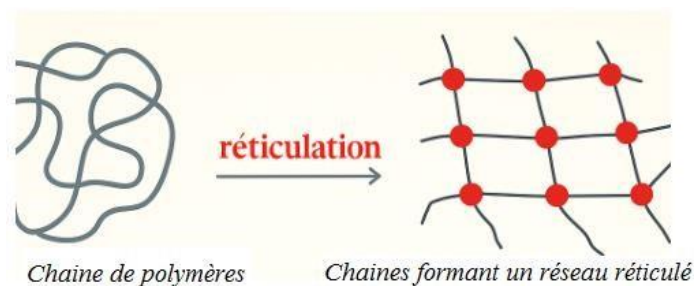


Figure II. 1: Gel chimique

II.2.3. Selon la sensibilité aux stimuli externes

Certains hydrogels présentent des propriétés dites intelligentes, c'est-à-dire qu'ils réagissent de manière réversible à un stimulus environnemental :

Hydrogels thermo-sensibles : modifient leur degré de gonflement en réponse à la température (ex. : poly(N-isopropylacrylamide)).

Hydrogels pH-sensibles : adaptés pour la libération ciblée de substances actives dans le tractus gastro-intestinal.

Hydrogels sensibles aux champs électriques ou magnétiques : utilisés dans les dispositifs microfluidiques ou électrochimiques.

Hydrogels photo-sensibles : répondent à une irradiation lumineuse, souvent UV, en modifiant leur structure ou perméabilité.

II.2.4. Selon la forme physique

Hydrogels en vrac (bulk) : gels massifs utilisés pour les applications mécaniques ou de gonflement global.

Films minces : utilisés en revêtements ou membranes de séparation.

Microgels et nanogels : particules gélifiées à l'échelle micro- ou nanométrique, adaptées à la délivrance ciblée de médicaments.

Structures fibrillaires ou tridimensionnelles (scaffolds) : utilisées en ingénierie tissulaire pour la régénération cellulaire.

II.2.5. Selon la biodégradabilité

Hydrogels biodégradables : capables de se décomposer sous l'action enzymatique ou hydrolytique, notamment recherchés dans les applications biomédicales.

Hydrogels non biodégradables : conservent leur structure sur le long terme, utiles dans les dispositifs implantables durables.

II.2.6. Selon la méthode de synthèse

Polymérisation in situ : le monomère et le réticulant sont polymérisés directement dans le milieu aqueux.

Greffage : chaînes polymériques greffées sur un squelette polymérique principal.

Irradiation : exposition à des rayonnements (gamma, UV) pour induire la réticulation sans recours à un agent chimique.

II.3 Propriétés physico-chimiques des hydrogels

Les hydrogels présentent un ensemble de propriétés physico-chimiques caractéristiques qui conditionnent leur comportement, leur stabilité et leur aptitude à répondre à des sollicitations externes. Ces propriétés sont étroitement liées à la nature du polymère, au degré de réticulation, à la structure du réseau tridimensionnel, ainsi qu'à l'environnement (température, pH, force ionique).

II.3.1. Taux de gonflement (Swelling ratio)

Le taux de gonflement est l'une des propriétés fondamentales des hydrogels. Il reflète la capacité du réseau polymérique à absorber l'eau et à se dilater en volume. Il est généralement exprimé par la relation :

$$Q = (W_s - W_d) / W_d$$

Où : Q est le taux de gonflement (sans unité), W_s est la masse du gel à l'état gonflé, W_d est la masse du gel sec.

Un fort taux de gonflement indique une faible densité de réticulation ou une forte affinité du polymère avec l'eau. Cette propriété est essentielle pour les applications de délivrance contrôlée de médicaments, d'adsorption, ou en agriculture.

II.3.2. Point de gélification (Gelation point)

La formation d'un gel physique repose sur un phénomène appelé gélification, qui marque la transition d'un système liquide à un état semi-solide. Cette transition est régie par le point de gel, défini comme la concentration ou la température critique à laquelle un réseau percolant (interconnecté) se forme à travers tout le système.

Physiquement, on considère qu'à ce point :

- La viscosité augmente de façon brutale.
- La mobilité des segments polymériques diminue fortement.

- La réponse mécanique passe d'un comportement purement visqueux à un comportement viscoélastique.

Le point de gel dépend de nombreux facteurs :

- Concentration en polymère : au-delà d'un certain seuil, les chaînes ont plus de probabilité de se croiser et d'interagir.
- Température : certains gels se forment par refroidissement (comme les gélatines), d'autres par chauffage (ex. : gélification thermique du PEO).
- Nature des interactions : liaisons hydrogène, associations hydrophobes, coordinations ioniques, etc.
- pH ou force ionique : influencent l'état d'ionisation des groupements fonctionnels du polymère.

Le point de gélification peut être défini thermiquement (température de gélification) ou temporellement (temps de gélification). Il est généralement suivi par des méthodes rhéologiques (mesure du module de stockage G').

II.3.3. Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau définit la quantité maximale d'eau que le gel peut retenir sans libération spontanée sous l'effet de la gravité. Elle dépend du degré d'hydrophilie des groupes fonctionnels et de la structure poreuse du réseau. Cette propriété est particulièrement importante dans les applications médicales, cosmétiques et agricoles.

II.3.4. Porosité et perméabilité

Les hydrogels présentent une microstructure poreuse qui influence la diffusion des solutés à travers leur matrice. Cette perméabilité dépend de la taille des mailles du réseau, du degré de réticulation et de la présence de charges ioniques ou fonctionnelles. Une perméabilité élevée est requise dans les applications de matrices de libération ou d'échafaudages tissulaires.

II.3.5. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des hydrogels sont principalement définies par le module élastique, le module de cisaillement, la résilience et la résistance à la rupture. Les gels fortement réticulés présentent une rigidité supérieure mais un taux de gonflement plus faible.

À l'inverse, les gels faiblement réticulés sont plus déformables mais moins stables mécaniquement.

II.3.6. Stabilité chimique et pH

Certains hydrogels sont sensibles aux variations de pH : leur degré de gonflement varie selon la protonation ou déprotonation des groupes acides ou basiques. D'autres peuvent se dégrader chimiquement par hydrolyse ou oxydation, notamment si la structure polymérique contient des liaisons ester ou anhydride.

II.3.7 Conductivité ionique et électrique

Les hydrogels chargés possèdent une certaine conductivité ionique, ce qui les rend utiles pour des applications en capteurs, biosenseurs et dispositifs de stimulation électrique. La conductivité dépend de la concentration en ions mobiles, de la nature des charges des chaînes polymériques et du degré d'hydratation.

II.3.8. Viscosité et comportement rhéologique

Les solutions précurseur des hydrogels présentent une viscosité qui augmente fortement à l'approche du point de gélification. Une fois le gel formé, le matériau se comporte comme un solide mou, caractérisé par un module de stockage supérieur au module de perte et un comportement viscoélastique typique. Ces propriétés sont déterminées par analyse rhéologique dynamique, essentielle pour le contrôle de la gélification et la prédiction du comportement en usage.

II.4 Méthodes de synthèse des hydrogels

Les méthodes de synthèse des hydrogels varient selon la nature des polymères utilisés, le type de réticulation souhaitée (physique ou chimique), et les propriétés finales visées (biodégradabilité, sensibilité aux stimuli, stabilité mécanique). On distingue plusieurs approches principales :

II.4.1. Polymérisation radicalaire en solution

Il s'agit de la méthode la plus couramment utilisée pour la synthèse des hydrogels synthétiques. Elle consiste à initier la polymérisation de monomères hydrophiles (comme

l'acrylamide ou l'acide acrylique) en présence d'un agent réticulant (tel que le N,N'méthylène-bisacrylamide), sous l'action d'un initiateur radicalaire (persulfate d'ammonium, UV, ou chaleur). Le réseau tridimensionnel est alors formé in situ.

II.4.2. Réticulation chimique post-polymérisation

Dans cette approche, des polymères préexistants (comme le PVA ou le PEG) sont soumis à une réticulation chimique en présence d'un agent de pontage (formaldéhyde, glutaraldéhyde, carbodiimides, etc.). Cette méthode permet de contrôler finement le degré de réticulation et donc la rigidité et la porosité du gel obtenu.

II.4.3. Réticulation physique

Elle repose sur des interactions non covalentes : liaisons hydrogène, interactions électrostatiques, hydrophobes ou cristallisation partielle. Exemple classique : la formation de gels de PVA par cycles de congélation/dégel, où des microcristaux de PVA servent de points de jonction physique. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter aucun réactif toxique.

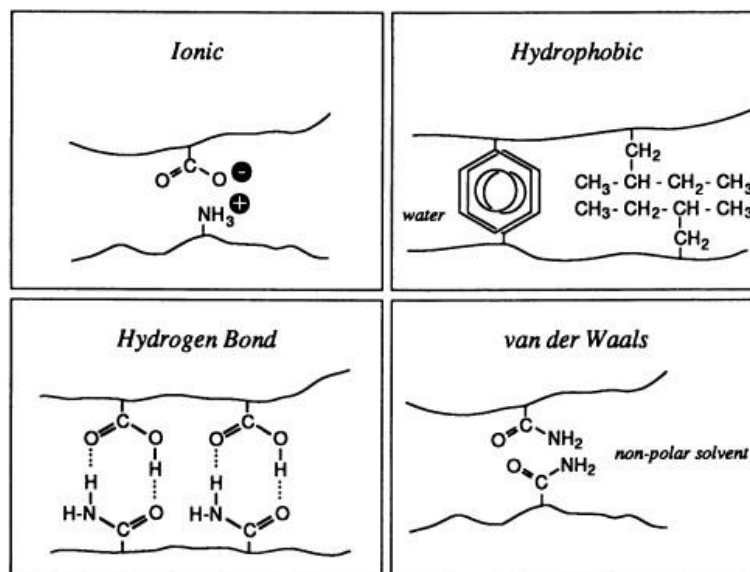


Figure II. 2: Quatre interactions attractives fondamentales dans la nature biologique.

II.4.4. Irradiation

L'irradiation gamma ou UV peut induire à la fois la polymérisation et la réticulation de certains polymères hydrophiles. Cette méthode est stérilisante par nature et largement utilisée

dans le domaine biomédical (fabrication de lentilles, pansements hydrogel). Elle permet une synthèse sans ajout d'agents chimiques, ce qui minimise les risques de contamination.

II.4.5. Greffage de chaînes polymériques

Le greffage consiste à attacher des chaînes polymériques réactives sur un squelette principal déjà polymérisé. Il peut être réalisé par voie chimique ou photo-induite. Cette technique est utile pour modifier la surface d'un matériau (fonctionnalisation) ou introduire des fonctions sensibles à des stimuli spécifiques (pH, température, etc.).

Chaque méthode présente des avantages et des limites en termes de pureté, de contrôle structural, de toxicité résiduelle, de conditions opératoires, et de coûts. Le choix de la méthode dépendra donc de l'application cible (usage médical, industriel, agricole, solaire, etc.).

II.5. Applications des hydrogels

Les propriétés uniques des hydrogels, telles que leur forte teneur en eau, leur élasticité, leur biocompatibilité et leur sensibilité aux stimuli, leur confèrent un large éventail d'applications dans les domaines biomédical, pharmaceutique, environnemental, agricole et technologique.

II.5.1. Applications biomédicales

Les hydrogels sont largement utilisés dans le domaine médical en raison de leur compatibilité avec les tissus biologiques. Parmi les applications les plus courantes, on trouve :

- Les pansements hydroactifs, capables de maintenir un environnement humide favorable à la cicatrisation.
- Les lentilles de contact souples, fabriquées à partir d'hydrogels transparents et perméables à l'oxygène.
- Les implants et prothèses souples, notamment pour les tissus mous.
- Les matrices pour l'ingénierie tissulaire (scaffolds), servant de support à la croissance cellulaire et à la régénération de tissus.
- Les gels injectables pour la libération contrôlée de médicaments ou pour le comblement tissulaire (ex. : hydrogels d'acide hyaluronique).

II.5.2. Libération contrôlée de principes actifs

Grâce à leur capacité à encapsuler des substances actives et à libérer ces molécules de manière progressive et ciblée, les hydrogels sont utilisés comme systèmes de vectorisation de médicaments, vaccins, enzymes ou agents thérapeutiques. Cette libération peut être déclenchée par des stimuli tels que le pH, la température ou la présence d'enzymes spécifiques.

II.5.3. Applications en agriculture

En agriculture, les hydrogels sont utilisés comme agents de rétention d'eau dans les sols, en particulier dans les zones arides. Ils permettent de réduire la fréquence d'irrigation et d'améliorer l'efficacité hydrique des cultures. Certains hydrogels peuvent également libérer lentement des engrais ou des pesticides encapsulés, réduisant ainsi les pertes et les impacts environnementaux.

II.5.4. Applications environnementales

Certains hydrogels sont capables de capter des polluants (métaux lourds, composés organiques volatils) grâce à des groupes fonctionnels spécifiques. Ils sont donc utilisés dans des procédés de traitement de l'eau ou de l'air. Par ailleurs, des hydrogels biodégradables sont développés pour limiter les déchets plastiques.

II.5.5. Capteurs et dispositifs électroniques souples

Les hydrogels conducteurs et sensibles aux stimuli sont utilisés dans la fabrication de capteurs biomécaniques, de peaux électroniques, d'actuateurs souples ou encore de dispositifs portables (wearables). Ils peuvent répondre à une déformation, une variation de température ou un changement chimique, fournissant une réponse électrique ou optique exploitable.

II.5.6. Cosmétique et soins personnels

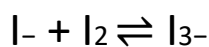
Les hydrogels trouvent aussi des applications dans le domaine cosmétique, notamment dans les patchs hydratants, les masques en gel, ou comme agents de texture dans les crèmes. Leur capacité à retenir l'eau et à libérer des agents actifs en douceur est particulièrement recherchée.

Ainsi, les hydrogels représentent une classe de matériaux aux fonctions multiples, en constante évolution. Leurs performances peuvent être adaptées finement par choix des polymères, méthodes de réticulation et formulations spécifiques selon l'usage visé.

II.6 Exemple spécifique : Hydrogel à base de PVA/KI/I₂ pour cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC)

Dans le cadre de ce travail, un hydrogel composite à base de poly(vinyl alcohol) (PVA) et d'électrolyte iodure/iode (KI/I₂) a été choisi comme phase électrolytique pour des cellules solaires sensibilisées par colorant (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC). Cette formulation repose sur l'incorporation d'un système redox efficace (I⁻ /I₃⁻) dans une matrice polymérique hydrophile stable et mécaniquement souple.

Le gel obtenu, sans recours à un processus de congélation/dégel, présente une coloration rougeâtre caractéristique. Cette couleur provient de la formation d'ions triiodure I₃⁻, résultant de la réaction entre l'iodure I⁻ et l'iode moléculaire (I₂) en solution aqueuse selon l'équilibre :



Les ions I₃⁻ possèdent une forte absorption dans la région visible du spectre, ce qui explique l'aspect visuel rouge-brun du gel. La présence de ce système redox contribue également à la conductivité ionique nécessaire pour assurer le transport des charges dans la cellule DSSC.

Les avantages de l'incorporation de KI/I₂ dans un gel de PVA sont nombreux :

- Maintien de la conductivité ionique : le réseau du gel est perméable aux espèces I⁻ et I₃⁻.
- Encapsulation stable : le gel empêche l'évaporation du solvant et limite la diffusion vers l'extérieur.
- Réduction des fuites : grâce à la structure visqueuse et cohérente du gel.
- Facilité de mise en œuvre : la solution PVA + KI/I₂ peut être déposée directement dans la cellule avant gélification.

Des études ont montré que la conductivité ionique d'un tel système gelifié peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} S/cm, suffisamment élevées pour assurer un fonctionnement correct de la DSSC, bien que légèrement inférieures aux électrolytes liquides.

Dans ce gel, l'absence de gélification par congélation/dégel suggère que la formation du réseau repose principalement sur des interactions physico-chimiques entre les chaînes de PVA et les espèces ioniques en solution. Les nœuds du réseau résultent de l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles ($-OH$) portés par le PVA et les anions iodure et triiodure présents.

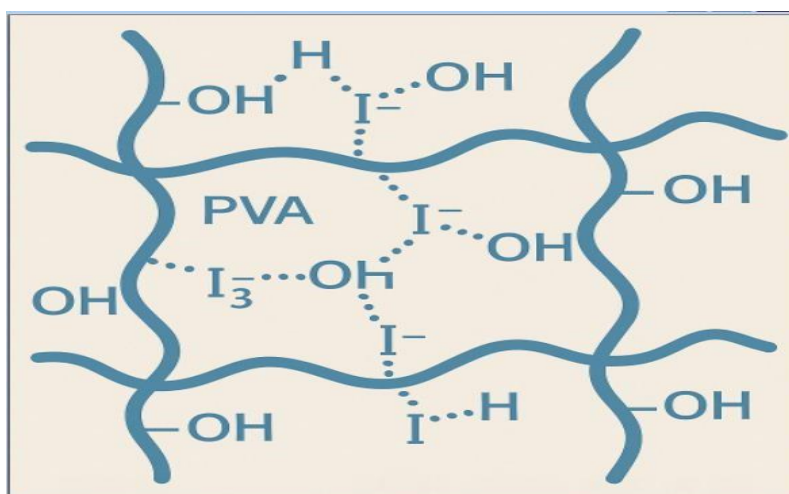


Figure II. 3: Schéma de l'interaction entre le polymère PVA et le couple redox iodure/triiodure (I^-/I_3^-) dans le réseau de gel électrolytique

De plus, des interactions de type dipôle-ion peuvent également intervenir entre les chaînes de polymère polaire et les ions dissous.

Le maillage résultant, bien que moins structuré que dans un hydrogel réticulé par cristallisation, est suffisant pour retenir les solvants et stabiliser les espèces électrolytiques. Ce type de gel peut donc être qualifié de gel physique auto-structurant, où la viscosité élevée et la cohésion sont induites par des liaisons faibles mais suffisantes pour maintenir l'intégrité du système.

Ainsi, ce gel à base de PVA et KI/I_2 présente une double fonction : celle d'électrolyte conducteur d'ions et de phase stabilisante viscoélastique, adaptée à une utilisation dans les cellules solaires à colorant tout en contournant les limitations des électrolytes liquides

classiques [7, 8, 9]. L'optimisation de la formulation (concentration en PVA, ratio KI/I₂, degré de gélification) reste essentielle pour maximiser l'efficacité de conversion énergétique des DSSC tout en garantissant leur durabilité à long terme.

Les principales caractéristiques électrochimiques observées lors de certains travaux montrent :

- Une conductivité ionique : typiquement comprise entre 10⁻³ et 10⁻² S/cm, en fonction de la concentration en PVA, du taux de gelation, et de la quantité de KI/I₂. Cela reste inférieur aux électrolytes liquides (~10⁻² à 10⁻¹ S/cm), mais suffisant pour assurer le fonctionnement de cellules de petite à moyenne taille.
- une diffusion ionique : le réseau PVA impose une résistance à la diffusion des ions redox, mesurée par des techniques comme l'impédance électrochimique (EIS). La résistance de Warburg augmente légèrement, mais la réponse reste fonctionnelle.
- un potentiel redox stable : les couples I⁻/I₃⁻ encapsulés conservent leur activité électrochimique. La réaction de régénération du colorant reste efficace si la structure du gel est suffisamment poreuse.

II.6.1. Limites et considérations

Malgré ses avantages, le système PVA + KI/I₂ présente certaines limitations :

- Une réduction partielle de la conductivité par rapport aux électrolytes liquides classiques.
- Une sensibilité à la température : au-delà de 50 °C, certains gels PVA peuvent perdre leur cohésion.
- Une transparence variable : selon le nombre de cycles F/T, le degré de cristallinité peut générer de l'opacité.

Ces limitations peuvent être partiellement contournées par des ajustements sur la structure (taille des cristallites, orientation du réseau) ou par l'introduction d'additifs (plastifiants, sels supplémentaires, agents hydrophobes), sans entrer ici dans les surfactants qui seront traités à part.

II.7 LES SURFACTANTS ET LEURS APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES

II.7.1 Introduction

Les surfactants, ou tensioactifs, sont des molécules amphiphiles capables de modifier les propriétés interfaciales entre deux milieux immiscibles. Composés d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe, ces agents chimiques sont omniprésents dans les formulations industrielles modernes, notamment en raison de leur capacité à s'auto-assembler à l'interface, réduire la tension superficielle, stabiliser les dispersions colloïdales, et solubiliser les composés hydrophobes [1,3].

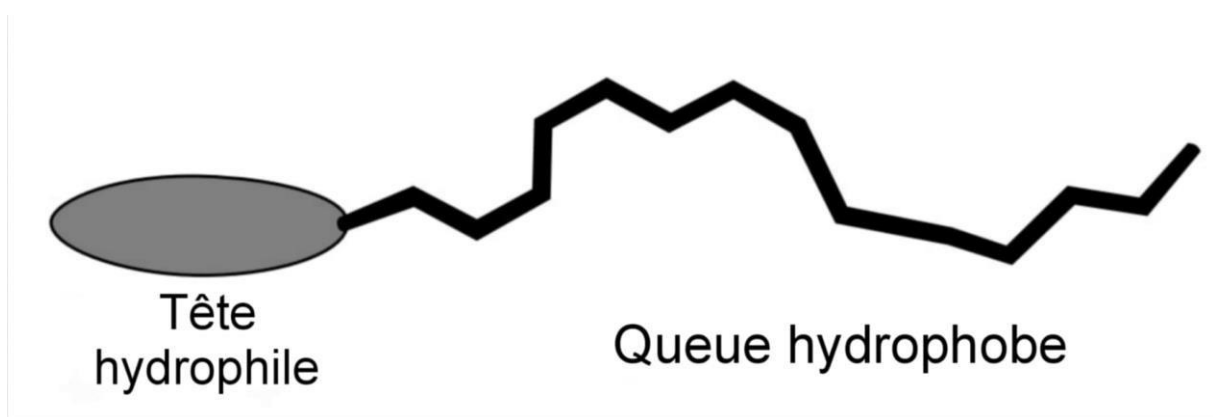


Figure II. 4: Représentation schématique d'une molécule amphiphile (tête hydrophile et queue hydrophobe).

Historiquement, les tensioactifs étaient connus sous forme de savons, fabriqués par saponification de graisses animales avec des cendres végétales. Ce n'est qu'au XXe siècle, grâce aux avancées de la chimie organique et de la pétrochimie, que sont apparus les surfactants de synthèse aux structures variées et propriétés bien définies. Aujourd'hui, les surfactants interviennent dans des domaines aussi divers que la pharmacie, l'agroalimentaire, la cosmétique, l'environnement, et les énergies renouvelables. [11,13]

La structure amphiphile des surfactants leur permet de s'organiser spontanément aux interfaces liquide/liquide, liquide/gaz ou liquide/solide. Ils peuvent ainsi former des agrégats variés, tels que les micelles, les vésicules ou les phases cristallines liquides, selon leur concentration et l'environnement. Ces propriétés uniques leur confèrent un rôle crucial dans les phénomènes de mouillage, d'émulsification, de détergence et de transport interfacial. [11, 14]

Dans ce chapitre, nous explorerons successivement la classification des surfactants, leurs propriétés physico-chimiques, leurs mécanismes d'action, ainsi que leurs nombreuses applications technologiques, notamment dans les cellules solaires à colorant (DSSC).

II.7.2 Classification des surfactants

La classification des surfactants repose sur plusieurs critères, permettant de prédire leur comportement, leur efficacité et leurs domaines d'application. On distingue principalement trois approches : selon la nature de la tête polaire, selon l'origine chimique, et selon l'indice d'équilibre hydrophile-lipophile (HLB). [14]

II.7.2.1 Classification selon la nature de la tête polaire

Les surfactants peuvent être anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères (zwitterioniques), selon la charge portée par leur tête polaire.

- Les surfactants anioniques portent une charge négative, souvent liée à des groupes sulfonates, sulfates ou carboxylates. Un exemple classique est le laurylsulfate de sodium (SDS), utilisé pour ses fortes propriétés moussantes dans les détergents. [15, 5]

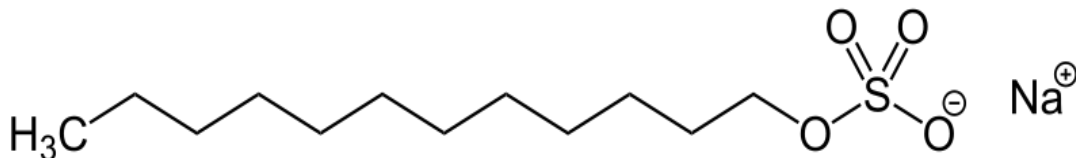


Figure II.5: Structure chimique du Dodécylsulfate de Sodium (SDS)

- Les surfactants cationiques possèdent une charge positive, généralement via un groupement ammonium quaternaire. Le CTAB (chlorure de cetyltriméthylammonium) est typique de cette famille, souvent employé comme agent antimicrobien. [15]

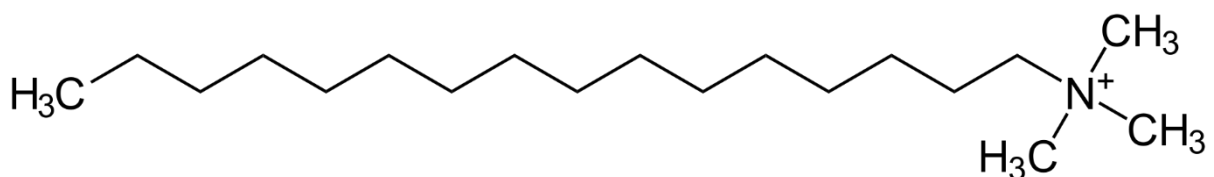


Figure II.6: Structure chimique du Chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

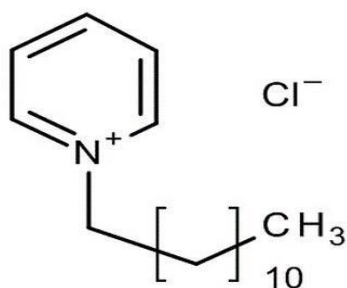


Figure II. 7: Structure de DPC (Le dodécylpyridinium chlorure).

- Les surfactants non-ioniques ne présentent pas de charge électrique, mais comportent souvent des segments hydrophiles de type polyéthylène glycol. Ces tensioactifs, comme le Tween 80 ou le Triton X-100, sont appréciés pour leur compatibilité biologique. [12]

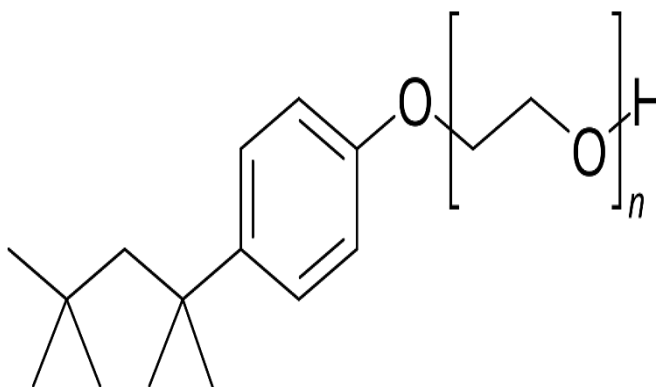


Figure II. 8: Structure de Triton X-100

- Les surfactants zwitterioniques possèdent à la fois des charges positives et négatives sur la même molécule. Leur comportement dépend du pH du milieu. La cocamidopropyl bétaine en est un exemple répandu dans les produits de soin doux. [29]

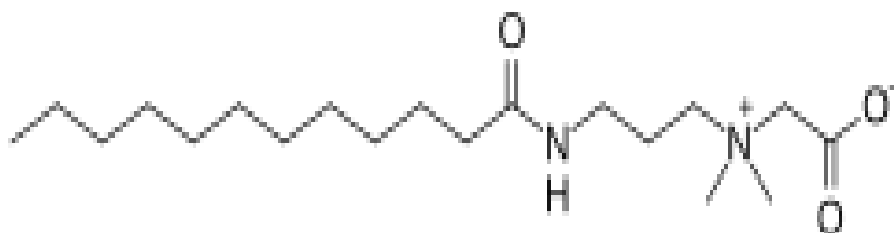


Figure III. 9: Structure de CAPB (cocamidopropyl bétaine)

II.7.2.2 Classification selon l'origine

Deux grandes catégories se distinguent : les surfactants synthétiques et les biosurfactants.

- Les surfactants synthétiques sont issus de la chimie pétrochimique. Bien que performants, leur biodégradabilité est souvent limitée, ce qui soulève des préoccupations environnementales. [12][30]
- Les biosurfactants, en revanche, sont produits par des micro-organismes comme les bactéries ou les levures. Parmi eux, on retrouve les rhamnolipides, surfactines et sophorolipides. Leur intérêt croît en raison de leur faible toxicité et de leur compatibilité avec des procédés durables. [16, 17]

II.7.2.3 Classification selon l'indice HLB

L'indice HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) quantifie l'équilibre entre les parties hydrophile et lipophile de la molécule. Un HLB inférieur à 10 indique un caractère lipophile, adapté à la stabilisation d'émulsions eau-dans-huile. À l'inverse, un HLB supérieur à 10 signale une affinité hydrophile, convenant mieux aux émulsions huile-dans-eau. Ce critère est largement utilisé dans les secteurs cosmétique et alimentaire pour ajuster les formulations. [18]

Cette classification multiple permet une sélection rationnelle des surfactants en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des exigences spécifiques des procédés industriels. [18]

II.7.3 Propriétés physico-chimiques des surfactants

Les propriétés physico-chimiques des surfactants dérivent directement de leur structure amphiphile. Ces propriétés conditionnent leur comportement en solution et à l'interface, et expliquent leur efficacité dans de nombreuses formulations industrielles.

II.7.3.1. Réduction de la tension superficielle et interfaciale

L'une des propriétés fondamentales des surfactants est leur capacité à abaisser la tension superficielle de l'eau. À 25 °C, l'eau pure présente une tension superficielle d'environ 72 mN/m. Lorsqu'un surfactant est introduit, il migre spontanément vers l'interface air/eau et y réduit l'énergie libre, abaissant ainsi la tension à des valeurs pouvant descendre sous les 35

mN/m. Ce phénomène facilite le mouillage, l'étalement des liquides, et la dispersion de particules. [11, 12, 20]

II.7.3.2 Formation de micelles et concentration micellaire critique (CMC)

À faible concentration, les molécules de surfactants existent à l'état monomérique. À partir d'une concentration seuil, appelée concentration micellaire critique (CMC), elles s'autoassemblent en micelles sphériques. Ces agrégats possèdent un cœur hydrophobe et une surface hydrophile en contact avec l'eau. La CMC dépend de nombreux facteurs : la longueur de la chaîne hydrophobe, la nature de la tête polaire, la température, et la force ionique du milieu. [12, 14]

La formation de micelles permet de solubiliser efficacement des composés hydrophobes dans un environnement aqueux. Cette propriété est exploitée dans la formulation pharmaceutique, le nettoyage, ou encore l'extraction sélective. [14, 23]

II.7.3.3 Mouillage, détergence et solubilisation

Le mouillage d'une surface solide est favorisé par la diminution de l'angle de contact, ce que permettent les surfactants en réduisant la tension interfaciale. En détergence, le surfactant s'adsorbe sur la salissure, détache les graisses par action mécanique et les solubilise dans des micelles. Ces mécanismes sont à la base de l'action des savons, lessives et agents nettoyants. [18][25]

II.7.3.4 Adsorption interfaciale et stabilisation des systèmes colloïdaux

Les surfactants s'adsorbent spontanément aux interfaces liquide/liquide et liquide/solide. À ces interfaces, ils forment des films moléculaires stabilisants. Dans les émulsions, ils entourent les gouttelettes et empêchent leur coalescence. Dans les suspensions colloïdales, ils préviennent l'agrégation des particules par des effets électrostatiques (tête chargée) ou stériques (chaînes hydrophiles). [12, 14]

II.7.3.5 Auto-assemblage et structures supramoléculaires

Outre les micelles, les surfactants peuvent former des micelles inverses (en milieu organique), des vésicules, ou des phases mésomorphes telles que les phases lamellaires, cubiques ou hexagonales. Ces structures dépendent de la concentration, de la température et

du solvant. Elles sont utiles pour encapsuler des principes actifs, contrôler leur libération, ou structurer des matériaux à l'échelle nanométrique.

II.7.4 Mécanismes d'action des surfactants

Les effets observés lors de l'utilisation des surfactants résultent de mécanismes physicochimiques fondamentaux, mettant en jeu l'adsorption interfaciale, les interactions moléculaires et l'auto-assemblage. Ces mécanismes conditionnent la capacité des surfactants à stabiliser des interfaces, à disperser des particules, ou encore à encapsuler des substances actives. [15][24]

II.7.4.1 Adsorption aux interfaces

Lorsqu'un surfactant est introduit dans un système biphasé (par exemple eau/air ou eau/huile), ses molécules migrent spontanément vers l'interface. Cette migration est motivée par la réduction de l'énergie libre du système : la tête hydrophile s'oriente vers la phase aqueuse tandis que la queue hydrophobe se dirige vers la phase organique ou gazeuse. Cette adsorption génère un film interfacial organisé, réduisant la tension interfaciale et stabilisant le système. [11,14]

Ce mécanisme est central dans la formation et la stabilisation des émulsions et des mousses. Il explique également la capacité des surfactants à améliorer le mouillage des surfaces et la dispersion des solides.

II.7.4.2 Stabilisation colloïdale par répulsion électrostatique et stérique

Une fois adsorbés à la surface de particules ou de gouttelettes, les surfactants confèrent à ces entités une charge électrique ou une enveloppe hydrophile. Les surfactants ioniques créent une charge de surface homogène, induisant une répulsion électrostatique qui empêche l'agrégation. Ce mécanisme est modélisé par la théorie DLVO. [19]

Les surfactants non-ioniques, eux, génèrent une répulsion stérique. Les chaînes polymériques hydrophiles se chevauchent lors de l'approche de deux particules, provoquant une répulsion entropique. Ces effets combinés assurent une grande stabilité des dispersions colloïdales. [20]

II.7.4.3 Auto-assemblage et structures dynamiques

Les surfactants ne se contentent pas de former des micelles sphériques : ils peuvent donner lieu à une variété de structures supramoléculaires selon leur concentration, leur géométrie moléculaire, et le solvant. Parmi ces structures :

- les vésicules, formées par une double couche fermée,
- les micelles inverses, observées en milieu apolaire,
- les phases mésomorphes lyotropes (hexagonales, lamellaires, cubiques), proches des cristaux liquides. [21]

Ces architectures sont dynamiques et sensibles aux stimuli externes (pH, température, force ionique). Elles sont mises à profit dans les systèmes de libération contrôlée, les formulations pharmaceutiques, et les nanomatériaux auto-assemblés. [17]

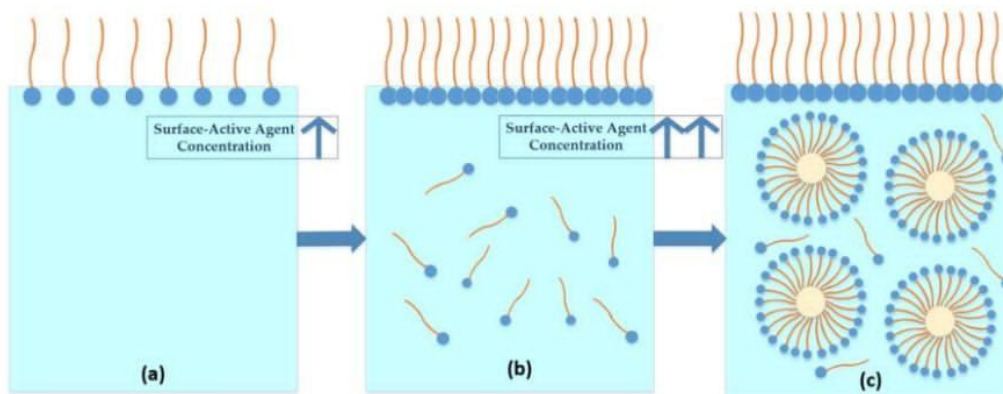


Figure II. 10 : représentation schématique des étapes de micellisation d'un tensif actif dans un milieu aqueux : (a) adsorption à l'interface liquide gaz, (b) saturation et dispersion des monomères, (c) formation des micelles au-delà de la cmc.

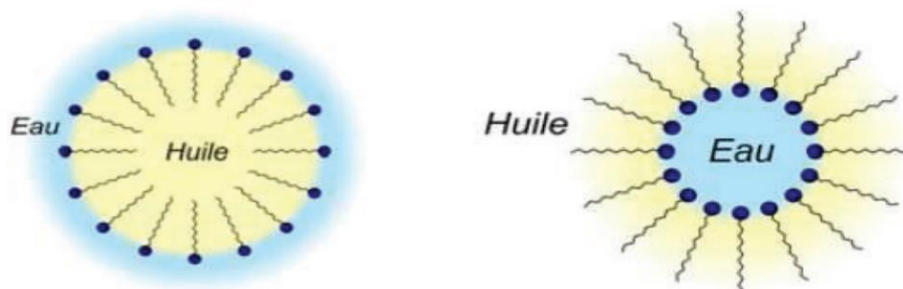


Figure III. 11: Représentation schématique de la séparation des phases eau et huile.

II.7.4.4 Action détergente et transport

Dans les systèmes de nettoyage, le surfactant adsorbe à l'interface solide/liquide, réduisant l'adhésion des salissures. Il émulsifie les graisses en les intégrant dans des micelles, facilitant leur élimination. Ce processus est amplifié par l'agitation mécanique. [14, 18]

L'efficacité de ce mécanisme dépend du type de salissure, de la nature du substrat, du pH et de la température. Ce principe s'applique aussi bien aux lessives qu'aux détergents industriels ou aux solvants cosmétiques. [25]

II.7.4.5 Interactions avec d'autres entités

Les surfactants interagissent fréquemment avec des polymères, des protéines, des enzymes ou des ions présents dans le milieu. Ces interactions peuvent modifier la viscosité, la stabilité ou l'efficacité du système formulé. [24]

Par exemple, des complexes polymère-micelle peuvent améliorer la rétention de principes actifs. De même, l'addition de sels peut affecter la stabilité des micelles ou induire des transitions de phase.

II.7.5 Applications technologiques des surfactants

Les propriétés uniques des surfactants expliquent leur intégration dans de nombreux secteurs industriels. En fonction de leur nature chimique et de leurs effets interfaciaux, ils peuvent jouer le rôle d'agents solubilisants, d'émulsifiants, de stabilisants, ou encore de modificateurs de surface. Cette section présente les principales applications technologiques des surfactants dans des domaines variés.

II.7.5.1 Industrie pharmaceutique et cosmétique

Dans les formulations pharmaceutiques, les surfactants sont essentiels pour améliorer la biodisponibilité des principes actifs hydrophobes, stabiliser les suspensions et former des systèmes de libération contrôlée. Le polysorbate 80 (Tween 80), un surfactant non-ionique, est couramment utilisé dans les vaccins pour stabiliser les antigènes. [23]

En cosmétique, les surfactants assurent la texture, la stabilité et le pouvoir moussant des gels douche, shampoings, crèmes et lotions. La cocamidopropyl bétaine, amphotère, est prisée pour sa douceur et son bon profil dermatologique. [29]

II.7.5.2 Industrie agroalimentaire

Dans l'agroalimentaire, les surfactants agissent comme émulsifiants, agents moussants et stabilisants de texture. La lécithine, un surfactant naturel issu du soja ou du jaune d'œuf, est utilisée pour stabiliser les émulsions dans les margarines, les sauces et le chocolat. Les esters de sorbitane (Span) et les polysorbates (Tween) contribuent à la texture des glaces ou à la dispersion d'arômes. [24]

II.7.5.3 Produits de nettoyage et détergence

Les surfactants constituent les principaux actifs dans les savons, lessives et détergents industriels. Le SDS (laurylsulfate de sodium), anionique, est largement utilisé pour son fort pouvoir moussant et détergent. Les formulations modernes associent souvent plusieurs types de surfactants pour optimiser mouillage, solubilisation et compatibilité avec différents supports. [25]

II.7.5.4 Récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery, EOR)

Dans l'industrie pétrolière, les surfactants sont injectés dans les réservoirs pour réduire la tension interfaciale entre l'eau et le pétrole. Cela facilite la mobilisation du pétrole piégé dans les pores de la roche. Certains systèmes intègrent des polymères pour générer des mousses stabilisées, améliorant le taux de récupération dans les gisements matures. [14, 26]

II.7.5.5 Nanotechnologies et matériaux avancés

Les surfactants jouent un rôle de structuration ou de stabilisation dans la synthèse de nanoparticules, la fabrication de matrices poreuses et la formation de films auto-assemblés. Le CTAB, par exemple, est utilisé pour guider la formation de silices mésoporeuses (SBA-15, MCM-41). Ils facilitent aussi la dispersion de nanomatériaux hydrophobes comme les nanotubes de carbone ou le graphène en milieu aqueux. [27]

II.7.5.6 Cellules photovoltaïques de type DSSC

Dans les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC), les surfactants interviennent à plusieurs niveaux. Ils améliorent la dispersion du TiO₂ dans la pâte déposée sur les électrodes, stabilisent les électrolytes gélifiés, et modifient les interfaces colorant/électrode pour une meilleure adsorption [26, 28]

L'exemple du système PVA/KI/I₂/SDS illustre l'effet structurant du SDS, qui crée des canaux micellaires dans le gel, augmentant la conductivité ionique, l'uniformité du réseau et l'efficacité énergétique de la cellule. Cette approche ouvre la voie aux DSSC souples et semisolides, adaptées aux dispositifs imprimables et flexibles. [28]

II.7.6 Limites, défis et perspectives

Malgré leurs nombreuses qualités, les surfactants présentent certaines limitations liées à leur toxicité potentielle, leur impact environnemental et les contraintes techniques associées à leur formulation. Ces défis, toutefois, constituent également des leviers pour l'innovation.

II.7.6.1. Toxicité et compatibilité biologique

Certains surfactants, en particulier les anioniques puissants comme le SDS, peuvent provoquer des irritations cutanées ou des perturbations de la barrière lipidique de la peau. Les surfactants cationiques, de leur côté, possèdent souvent une activité antimicrobienne prononcée, mais peuvent également être cytotoxiques à forte concentration. [29]

Dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et alimentaire, la biocompatibilité est une exigence majeure. C'est pourquoi l'usage de surfactants doux, comme les amphotères ou certains non-ioniques, est privilégié. Par ailleurs, des essais *in vitro* et *in vivo* sont généralement requis pour valider la sécurité des formulations.

II.7.6.2. Biodégradabilité et impact environnemental

Une part importante des surfactants utilisés industriellement est d'origine pétrochimique, ce qui soulève des questions de durabilité. Certains tensioactifs se dégradent lentement et peuvent s'accumuler dans les milieux aquatiques, perturbant la faune et la flore. [30]

La recherche s'oriente vers des alternatives plus respectueuses de l'environnement, notamment les biosurfactants produits par des micro-organismes, souvent à partir de substrats renouvelables. Ceux-ci présentent généralement une meilleure biodégradabilité, une toxicité réduite, et une efficacité comparable aux surfactants conventionnels. [16, 17]

II.7.6.3. Complexité de formulation

Le comportement des surfactants dépend de nombreux paramètres : concentration, température, pH, force ionique, interactions avec d'autres composants. Cette complexité rend le développement de formulations stable et efficace souvent long et coûteux. [12, 13]

La compatibilité entre différents surfactants ou entre surfactants et polymères doit être étudiée en détail. De plus, certaines structures auto-assemblées (vésicules, phases mésomorphes) peuvent être sensibles à des variations de conditions, ce qui complique leur usage en conditions industrielles. [20, 21]

II.7.6.4. Perspectives de développement

Face à ces limitations, plusieurs pistes de recherche émergent :

- Développement de surfactants biosourcés et hybrides alliant efficacité et durabilité [28, 29, 30]
- Conception de surfactants « intelligents », sensibles à un stimulus externe (pH, température, lumière) [14,17]
- Utilisation de modèles numériques (dynamique moléculaire, intelligence artificielle) pour prédire les performances et accélérer le design moléculaire [31]
- Intégration des surfactants dans des systèmes multifonctionnels, par exemple en association avec des enzymes ou des nanoparticules [5,6].

Ces axes permettent d'envisager des formulations plus sûres, plus efficaces, et mieux adaptées aux exigences technologiques et environnementales contemporaines.

Référence

- [1] Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4th ed., Wiley.
- [2] Holmberg, K. et al. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Wiley.
- [3] Tadros, T. (2005). *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH.
- [4] Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology*. 3rd ed., Wiley-Interscience.
- [5] Singh, P., & Cameotra, S. S. (2004). Potential applications of microbial surfactants in biomedical sciences. *Trends in Biotechnology*, 22(3), 142–146.
- [6] Desai, J. D., & Banat, I. M. (1997). Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61(1), 47–64.
- [7] Griffin, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1(5), 311–326.
- [8] Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4th ed., Wiley.
- [9] Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology*. 3rd ed., Wiley-Interscience.
- [10] Israelachvili, J. (2011). *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd ed., Academic Press.
- [11] Holmberg, K. et al. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Wiley.
- [12] Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed., Wiley.
- [13] Tadros, T. F. (2006). *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH.
- [14] Schramm, L. L. (2000). *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press.
- [15] Berg, J. C. (2010). *An Introduction to Interfaces and Colloids: The Bridge to Nanoscience*. World Scientific.
- [16] Tiddy, G. J. T. (1980). Surfactant–water liquid crystal phases. *Physics Reports*, 57(1), 1–46.
- [17] Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4th ed., Wiley.
- [18] Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology*. 3rd ed., Wiley-Interscience.
- [19] Hunter, R. J. (2001). *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press.

- [20] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2nd ed., Wiley.
- [21] Tiddy, G. J. T. (1980). Surfactant–water liquid crystal phases. *Physics Reports*, 57(1), 1–46.
- [22] Tadros, T. F. (2006). *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH.
- [23] Rowe, R. C., Sheskey, P. J., & Quinn, M. E. (2009). *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. Pharmaceutical Press.
- [24] McClements, D. J. (2015). *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. CRC Press.
- [25] Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology*. 3rd ed., Wiley-Interscience.
- [26] Lake, L. W. (1989). *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall.
- [27] Zhao, D., et al. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548–552.
- [28] Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234–246.
- [29] Ananthapadmanabhan, K. P., & Moore, D. J. (2011). Skin irritation potential of surfactants and the correlation with their structure. *International Journal of Cosmetic Science*, 33(2), 91–100.
- [30] Ying, G. G. (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32(3), 417–431.
- [31] Banat, I. M., Satpute, S. K., Cameotra, S. S., Patil, R., & Nyayanit, N. V. (2014). Cost effective technologies and renewable substrates for biosurfactants' production. *Frontiers in Microbiology*, 5, 697.

Chapitre III: Matériaux et Méthode

III.1. Matériaux et méthodes:

III.1.1. Matériaux utilisés

- Polymère:

- Poly (alcool vinylique) (PVA), masse molaire moyenne (Mw) : 85 000 - 124 000 g/mol (87-89 % hydrolysé)

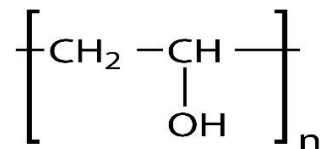


Figure III. 1: Structure chimique de Poly (alcool vinylique)

- Surfactants :

SDS (Dodécylsulfate de sodium):

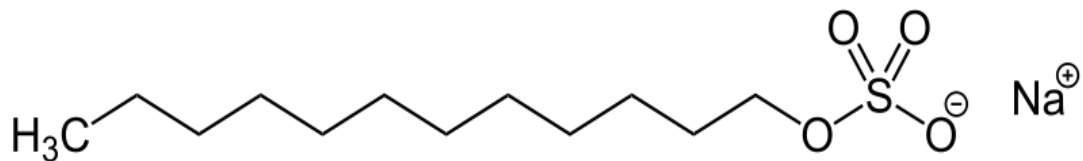


Figure III. 2: Structure chimique de SDS (Dodécylsulfate de sodium)

DPC (Dodécylpyridinium Chlorure) :

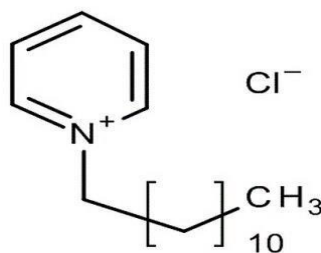


Figure III. 3: Structure chimique de DPC (Dodécylpyridinium Chlorure)

CTAB (Cetrimonium bromide) :

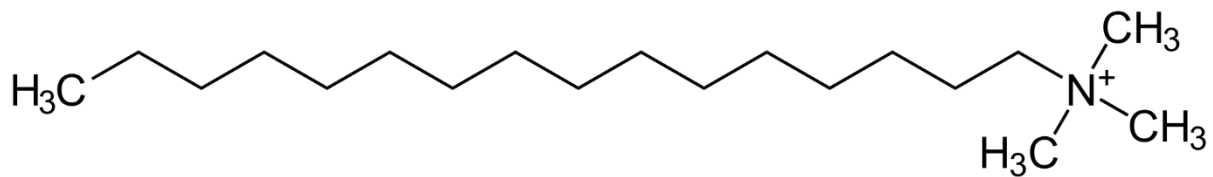


Figure III. 4: Structure chimique de CTAB (Cetrimonium bromide)

CAPB (Cocamidopropyl bétaine) :

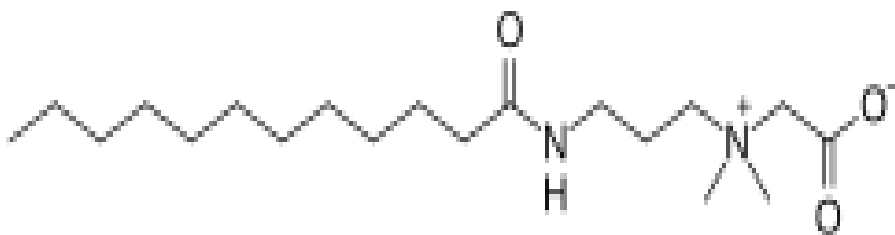


Figure III. 5: Structure chimique de CAPB (Cocamidopropyl bétaine)

- Sels redox :

Iodure de potassium (KI), diiode (I_2) -

Solvants:

Eau distillée, éthanol (pour SDS)

III.1.2 Choix des matériaux et justification :

III.1.2.1. Poly (alcool vinylique) (PVA) – Matrice polymère:

Le poly (vinyl alcool) PVA est retenu comme hôte polymérique en raison de sa solubilité aqueuse, de sa biocompatibilité et de sa capacité à générer un réseau 3D stable à l'aide de réticulation physique par liaisons hydrogène (groupes $-OH$), chargé de retenir les solutions aqueuses tout en gardant une bonne solidité mécanique.

Une masse molaire élevée (85 000–124 000 g/mol), offre le meilleur compromis entre une viscosité qui assure la stabilité mécanique du gel et la mobilité ionique assurant la conductivité.

Les propriétés chimiques des groupes hydroxyles du PVA permettent de complexer efficacement les couples redox tels que I^-/I_3^- (issus du mélange KI/ I_2), qui par leur effet de dissociation ionique permettent d'assurer une bonne conductivité ionique de l'électrolyte ce

qui fait que le PVA est bien adapté pour les systèmes électrochimiques utilisant ce couple redox [32].

IV.1.2.2. Surfactant:

Les surfactants augmentent l'homogénéité de la dispersion du couple redox I^-/I_3^- dans la matrice polymère, en s'adsorbant à la surface des agrégats ou en interagissant avec les espèces ioniques, ils créent une barrière stérique ou électrostatique qui limite l'agglomération des espèces redox et favorise la distribution homogène de l'espèce redox dans l'ensemble du gel.

Les surfactants facilitent la dissociation du couple I^-/I_3^- en réduisant les interactions ioniques et facilitent la dispersion homogène des espèces ce qui favorise leur mobilité ionique et donc augmente la conductivité.

Le choix du surfactant (SDS, DPC, CTAB ou CAPB) est essentiel car chaque type permet d'influer différemment sur la viscosité, la stabilité et la conductivité du gel électrolyte [33].

IV.1.2.3. KI/I₂:

Le couple redox I^-/I_3^- fonctionne de manière optimale dans les DSSC grâce à son efficacité de régénération du colorant photosensible et à ses cinétiques rapides ($I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$), permettant un transport de charge ininterrompu ; il est aussi compatible avec les matrices polymères tels que le PVA ou le PEO, les ions iodure étant largement dispersés et formant des complexes stables avec les groupes $-OH$ du polymère, ce qui est nécessaire à l'établissement de bonnes performances, conduisant à de fortes conductivités ioniques, de bons rendements de conversion et une assise cyclique des systèmes [34].

III.1.3. Équipements principaux:

- Liste des appareils utilisés (marques, modèles)
- Balance analytique (OHAUS) précise au mg près
- Plaque chauffante avec agitateur magnétique
- Bêchers (50 mL), éprouvettes graduées au millilitre près, pipettes
- Rhéomètre, spectromètre FTIR, Zetasizer, MOP.

III.2. Méthodes de préparation

III.2.1 Protocoles de préparation des gels électrolytes

Le gel électrolyte de référence, préparé sans surfactant, a été obtenu en dissolvant 3,00 g de PVA dans 20 mL d'eau distillée, à une température comprise entre 40 et 60 °C, sous agitation pendant 35 minutes. Parallèlement, une solution redox a été préparée en dissolvant 0,83 g de KI et 0,127 g de I₂ dans 50 mL d'eau distillée, ce qui correspond à des concentrations de 0,1 M en KI et 0,01 M en I₂. Le gel a ensuite été formé par le mélange de 20 mL de solution de PVA avec 10 mL de solution KI/I₂, suivi d'une agitation douce puis d'un repos statique de 12 heures à 25 °C.

Pour les autres formulations contenant des surfactants (SDS, DPC, CAPB, CTAB), le PVA a été dissous dans 10 mL d'eau distillée, puis mélangé à 10 mL de solution de surfactant (à différentes concentrations par rapport à leur CMC) et 10 mL de solution redox, selon les mêmes conditions de préparation.



Figure III.6: Gel électrolyte PVA/surfactant/KI/I₂ préparé

Tableau III. 1: Surfactants utilisés pour la préparation des gels électrolytes et les concentrations testées autour de leur CMC.

Surfactant	Type	C inférieures à la CMC (mg/mL)	CMC (mg/mL)	C supérieures à la CMC (mg/mL)
SDS	Anionique	0,47	2,36	25
DPC	Cationique	1,75	3,50	7
CAPB	Zwitterionique	0,53 (5 µL/10 mL)	1,06	2,12 (20 µL/10 mL)
CTAB	Cationique	1,80	3,60	7,20

III.3. Techniques de caractérisation

III 3.1. Analyse par spectroscopie FTIR

III.3.1.1 Définition de la Spectroscopie FTIR:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique non destructive qui mesure l'absorption du rayonnement infrarouge par une matière, permettant d'identifier les groupes fonctionnels et les interactions moléculaires. Elle repose sur le principe selon lequel les liaisons chimiques vibrent à des fréquences caractéristiques lorsqu'elles sont exposées à un faisceau infrarouge. Un interféromètre enregistre un interférogramme, converti ensuite en spectre d'absorption par transformée de Fourier, révélant ainsi une "empreinte digitale" moléculaire [36].

III.3.1.2 Principe

Le principe physique repose sur l'excitation des modes vibrationnels des liaisons chimiques lorsque le moment dipolaire de la molécule interagit avec le champ électromagnétique du rayonnement incident. L'absorption suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Où :

- A est l'absorbance (sans unité)
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- l'est l'épaisseur de l'échantillon (cm)
- c'est la concentration ($mol \cdot L^{-1}$)

Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR Cary 640, avec une résolution de 2 cm^{-1} sur la plage spectrale $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$. Cette technique a permis de caractériser :

- Les liaisons hydrogène entre les groupes -OH du PVA et les espèces ioniques (I^-/I_3^-)
- Les modifications conformationnelles du polymère induites par les surfactants
- Les interactions spécifiques surfactant-électrolyte



Figure III.7: spectrophotomètre FTIR (Infrarouge à Transformée de Fourier Cary 640 FT

III.3.2. Mesures de conductivité (Zetasizer):

Au sein de l'étude des gels PVA/surfactants/KI-I₂, le Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical) constitue un outil de choix pour caractériser ces systèmes colloïdaux complexes.

Le potentiel Zeta par Électro Projection de Lumière (ELS) : mesure de la mobilité électrophorétique des particules sous l'effet d'un champ électrique.

Dans les appareils et domaines de cette étude, le Zetasizer est aussi employé pour mesurer la valeur de la conductivité du gel, un des paramètres majeurs déterminant la mobilité des particules chargées. Elle est mesurée indirectement par les remparts de champs électrophorétiques et de tension électrique lors de l'élévation du potentiel Zeta. Elle traite de la concentration ionique et permet d'évaluer la conséquence du gel sur la stabilité des particules en suspension [37].

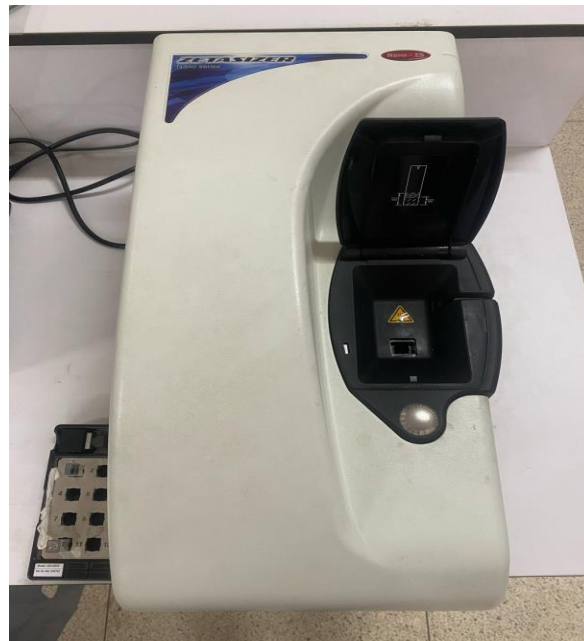


Figure III.8: Zetasizer Nano series – Malvern

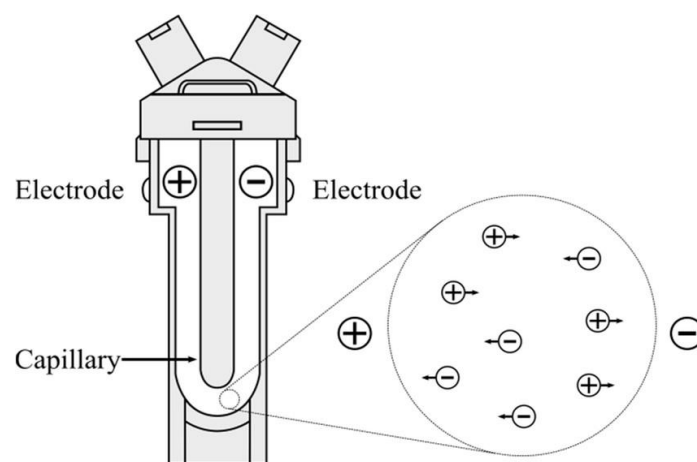


Figure III.9: schéma de la cellule capillaire repliée

IV.3.2.1. Protocole de mesure du potentiel zêta et de la conductivité

Pour effectuer une mesure de potentiel zêta et de conductivité sur le Zetasizer Nano ZS, on a procédé aux étapes suivantes :

- Homogénéiser le gel PVA/surfactant. Rincer ensuite la cellule capillaire repliée avec de l'eau puis laissez-la sécher complètement.
- Prélèvez l'échantillon avec une seringue et injectez-le dans la cellule en évitant la formation de bulles qui peuvent fausser les mesures.
- Procéder aux différents réglages de l'appareil en introduisant les paramètres tels que température (25°C), l'indice de réfraction (1,330) et la viscosité du dispersant (eau) (0,8872 cP).
- Démarrez la mesure avec 100 runs pour une bonne statistique.
- Noter les valeurs du potentiel zêta, de la conductivité du gel, - Rincer soigneusement la cellule avec de l'eau.



Figure III.10: cellule capillaire repliée

III.3.3. Appareillage : Rhéomètre

Le rhéomètre permet d'analyser les propriétés mécaniques et le comportement d'écoulement des matériaux viscoélastiques (gels, polymères, fluides complexes).

Contrairement aux viscosimètres simples, il permet une analyse simultanée des composants élastiques (G'), visqueux (G'') du “flux visqueux” ainsi que les deux types de viscosité η et η^* normale et complexe avec le paramètre δ ($\tan\delta = G''/G'$) sous contrainte contrôlée.



Figure III.11: Appareil de rhéologie utilisé pour l'analyse mécanique des gels

III.3.3.1. Principe de fonctionnement

Un rhéomètre mesure la contrainte ou la déformation dans un matériau et la réaction du matériau en utilisant deux modes de mesure:

Rotationnel : Cisaillement continu ou oscillatoire (pour les fluides et gels souples).

Extensionnel : Étirement uni axial (pour les élastomères ou fils polymériques).

- Comportement sous contrainte:

Des tests de fluage ont été réalisés pour mesurer la réponse des gels à des sollicitations mécaniques, ce qui est particulièrement pertinent pour les applications en stockage d'énergie où les matériaux sont soumis à des contraintes répétées.

Les expériences standardisées comprennent :

- Une plage d'essai oscillatoire de 0,1 à 600 rad/s.
- Un contrôle de température de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ et $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
- L'utilisation d'une géométrie à plaques parallèles avec un espace de 1000 μm .

Ces mesures systématiques ont généré des données quantifiables essentielles pour corrélérer les propriétés mécaniques, évaluer la stabilité à long terme des formulations et assister à l'optimisation de la composition gel/surfactant.

III.3.3.2. Protocole de caractérisation rhéologique standardisé

Avant chaque essai, le rhéomètre est stabilisé à la température de mesure ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ou $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ selon le protocole) et le gel électrolyte est déposé entre les plaques parallèles avec un entrefer fixé à 1000 ou 1050 μm . Après une période de stabilisation de 2 minutes, la séquence de tests débute par un balayage en fréquence de 0,1 à 600 rad/s à une déformation constante de 5%, permettant de caractériser les modules de stockage (G') et de perte (G''), la viscosité complexe (η^*) et le facteur de perte ($\tan \delta$). Cette mesure est suivie d'un test de stabilité temporelle de 5 minutes à 10 rad/s avec la même déformation de 5%, réalisé sous contrôle thermique strict ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Ces protocoles standardisés permettent d'obtenir des données reproductibles sur le comportement viscoélastique et la stabilité temporelle des gels électrolytes.

III.3.4 Microscopie Optique MOP:

III.3.4.1. Principe et Appareil Utilisé:

La microscopie optique MOP est une technique d'analyse non destructive qui permet d'observer la microstructure des matériaux à l'échelle micrométrique. Elle repose sur l'interaction entre la lumière et l'échantillon, où les détails à observer ressortent de contrastes (absorption, diffraction ou réflexion) de la lumière. Elle repose sur:

- La formation de l'image : La lumière passe à travers (ou est réfléchiée par) l'échantillon, puis elle est focalisée par un système de lentilles (objectif et oculaire) permettant d'obtenir une image agrandie.
- Le contraste : Des techniques spécifiques (fond clair, fond noir, contraste de phase...) permettent d'améliorer la visibilité des structures transparentes ou de faible contraste.

Les images ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique à transmission de type OLYMPUS BX41, en lumière blanche, à un grossissement de $\times 10$. La limite de résolution de cette technique est d'environ 100 μm , ce qui ne permet pas d'observer les micelles

individuelles (<10 nm), mais rend visibles des structures plus larges telles que agrégats, zones de séparation de phases, ou pores micrométriques [38].



Figure III.12: Appareil de microscopie optique OLYMPUS BX41

IV.3.4.2. Application à l'étude des gels PVA/surfactants:

L'application de la microscopie optique est pour caractériser la microstructure des gels PVA préparés avec différents surfactants (SDS, DPC, CAPB, CTAB). Cette méthode a permis de :

- Détecter la présence d'agrégats ou de zones inhomogènes, révélant des interactions locales entre le surfactant, le polymère et le couple redox KI/I₂,
- Identifier d'éventuelles structures poreuses dans le gel, liées à la nature du surfactant ou à sa concentration (par rapport à la CMC),
- Corréler la microstructure observée avec les propriétés mesurées, notamment la conductivité ionique et la stabilité mécanique du gel.

Référence

- [32]: Aziz, M. F., Buriadah, M. H., Careem, M. A., & Arof, A. K. (2015). PVA based gel polymer electrolytes with mixed iodide salts (K^+ and $Bu_4 N^+$) for dye-sensitized solar cell application. *Electrochimica Acta*, 182,217-223.
- [33]: Guo, X., Yi, P., Yang, Y., Cui, J., Xiao, S., & Wang, W. (2013). Effects of surfactants on agarose-based magnetic polymer electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* 90, 542-529.
- [34]: Kalaiganan, G. Paruthimal, et al. "Effect of compositions on properties of PEO-KII2 Salts Polymer Electrolyte for DSSC". *Solide state ionics*, vol. 177, no. 7, 2006,pp. 1091-97 .
- [35]: Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 101(2-3), 157-170.
- [36]: Lunardi, C. N., Gomes, A. J., Rocha, F. S., De Tommaso, J., & Patience, G. S. (2022). Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(12), 3505-3524.
- [37]: Malvern Panalytical. *Zetasizer Nano Series: Zeta Potential and Electrophoretic Mobility Measurement*. Technical Note, 2013.
- [38]: Murphy, D. B., & Davidson, M. W. (2013). *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic imaging* (2nd ed). WileyBlackwell.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV. Caractérisation des Gels réalisés

IV.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR) :

Afin d'identifier les groupements contenus dans les différentes molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes des différentes formulations, les analyses par infrarouge a transformée de fourrier (IRTF) ont été réalisées en premier lieu sur le gel (PVA) sans surfactant, puis avec les gels de différents surfactants et concentrations (inférieur, supérieur, et égale à la CMC) a base de (SDS, CTAB, CAPB, DPC). [1]

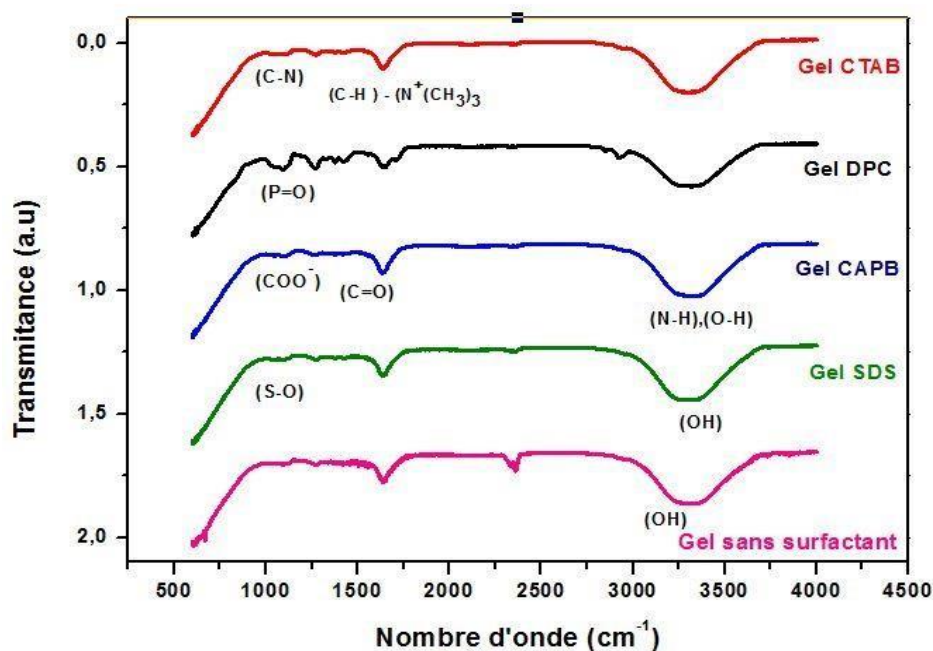


Figure IV. 1: Spectre d'adsorption FTIR des gels à la concentration CMC

La figure IV.1 présente un spectre infrarouge de différents gels (sans et avec surfactant) a une concentration égale à la CMC, voici une analyse détaillée des pics clés et des différences observées entre les graphes avec et sans (SDS, CTAB, CAPB, DPC) [2] :

Sans surfactant :

- (3000–3500 cm^{-1}) : pic large et intense correspondant O-H des groupes hydroxyle dû aux vibrations d'étirement PVA et de l'eau.
- (2900 cm^{-1}) : Vibration d'élongation groupes (C-H).
- (1090-1050 cm^{-1}) : Bande (C–O) secondaire, caractéristique du PVA

Ce spectre sert de référence pour comparer l'effet de surfactants sur la structure du gel.

Gel avec surfactant (SDS) (anionique) (dodécylsulfate de sodium) :

- (3000-3500 cm^{-1}) : O-H, similaire à celui du gel sans surfactant, mais souvent décalée, ou moins intense (indiquant des interactions H avec le SDS).
- (1220-1250 cm^{-1}) : (S=O) vibration d'élongation du groupe sulfate, présence de surfactant (SDS).
- (~1050 cm^{-1}) : Formation d'agrégats polymère-surfactant, où les chaînes de PVA interagissent avec les têtes hydrophiles du SDS via H-bonds, laissant les queues alkyles piégées dans des micros domaines hydrophobes.

Indique une interaction avec le groupe sulfate de surfactant et les groupes (hydroxyle) de

PVA. Gel avec surfactant (DPC) (cationique) (dodécylphosphocoline):

- (1240-1250 cm^{-1}) : (P=O) vibration d'élongation du groupement phosphates, et des effets électrostatiques sur le groupe choline ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$).
- (3000-3500 cm^{-1}) : O-H, similaire à celui du gel sans surfactant, (indiquant des interactions H avec le DPC).
- (2850–2950 cm^{-1}) : pics C-H atténués à la CMC, l'agrégation des chaînes alkyles et la stabilisation des micelles modifient les propriétés mécaniques des gels

L'interaction P=O avec les groupements OH du PVA suggère formation de liaisons

hydrogène. Gel avec surfactant (CAPB) (zwitterionique) (cocamidopropyl bétaine):

- (3000-3500 cm^{-1}) : Bande large (OH) et (N–H) interactions hydrogène entre PVA et groupes amine/ammonium.
- (1640–1680 cm^{-1}) : les liaisons hydrogène impliquant le groupe amide (C=O).
- ~1400 cm^{-1} : (COO^-) vibration du carboxylate (bétaine).

Interaction possible entre le COO^- du surfactant et les OH du PVA via liaisons H ou interactions électrostatiques.

Gel CTAB surfactant cationique (chlorure de cetyltriméthylammonium) :

- ~1350 cm^{-1} : (C–N) vibration caractéristique du groupe quaternaire ammonium.
- ~3300 cm^{-1} : les interactions électrostatiques entre l'ammonium quaternaire ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) et les -OH du PVA.

- (1480–1500 cm^{-1}) : (C–H) de $(\text{CH}_3)_3$ du groupement triméthylammonium.

Indique des interactions électrostatiques entre charges positives du surfactant et les groupes polaires du polymère.

Le pic à $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ est effectivement une signature du PVA, essentiellement CH_2 . La présence dans tous les échantillons, notamment sans surfactant, confirme la référence à l'attribution au squelette PVA.

Concernant les concentrations supérieures à la CMC, nous avons obtenus les résultats représentés sur la figure V.2

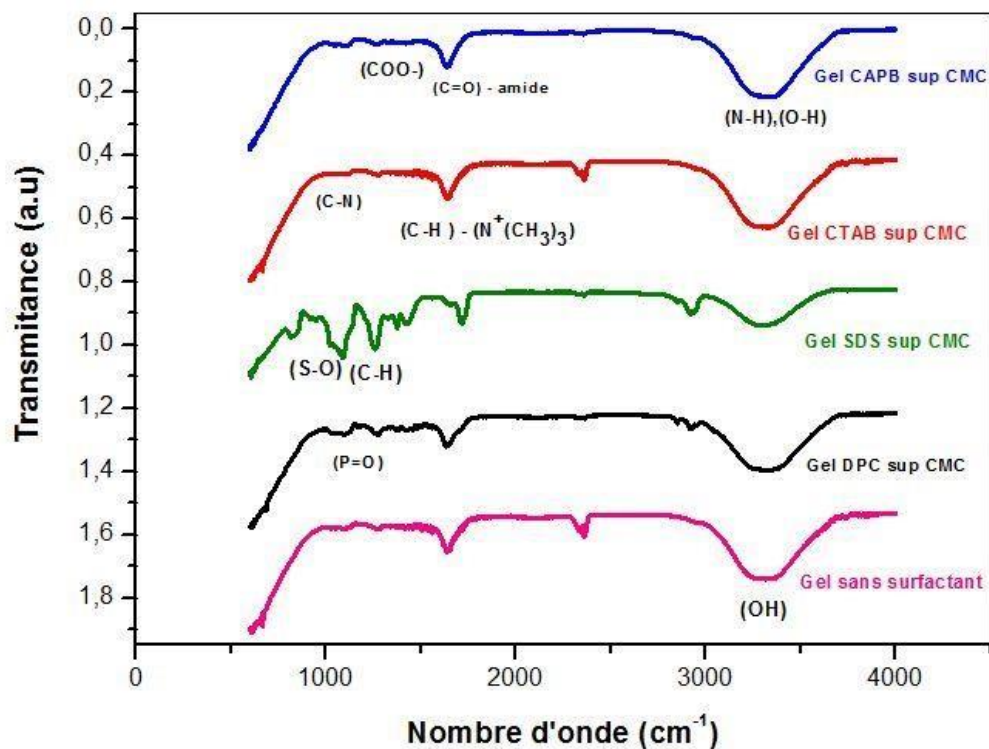


Figure IV. 2: Spectre d'adsorption FTIR des gels à une concentration supérieure à CMC.

La comparaison des courbes du FTIR concernant le gel de PVA en présence de différents surfactants à leur concentration micellaire supérieures révèle des structures essentielles indiquant la formation des micelles ou des agrégats. [3]

Gel CTAB surfactant :

- (2820–2750 cm^{-1}) : intensification des bandes associées aux vibrations (C–H), confirme l’empilement régulier des queues alkyles dans un cœur hydrophobe (micelle).
- (1480–1450 cm^{-1}) : associées aux vibrations C–H et aux groupes ammonium quaternaire $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ est observée au-dessus de la CMC, traduisant la formation de micelles cationiques et une interaction électrostatique renforcée avec les chaînes hydroxylées du PVA.
- (1050–1030 cm^{-1}) : léger déplacement du groupe C-N par interaction ionique.

Gel SDS surfactant :

- (2920–2850 cm^{-1}) : bande C-H plus nette, empilement hydrophobe dans les micelles
- (1210-1040 cm^{-1}) : bande S-O renforcée, présence accrue des têtes polaires SO_3^- en surface micellaire
- (1450 cm^{-1}) : légère modification du CH_2 , interaction avec le PVA et le cœur micellaire.

Gel CAPB surfactant :

- On remarque y’a pas de changement des bandes. Le même que le CAPB = CMC.

Gel DPC surfactant :

- (2920–2850 cm^{-1}) : une bande C–H mais moins intense, une organisation hydrophobe partiellement intégrer au réseau de gel.
- (1250–1230 cm^{-1}) : bande P=O, interaction possible via liaison H entre le P=O et PVA
- (1450 cm^{-1}) : léger renforcement CH_2 .

Concernant les concentrations inférieures à la CMC, nous avons obtenus les résultats représentés sur la figure IV.3

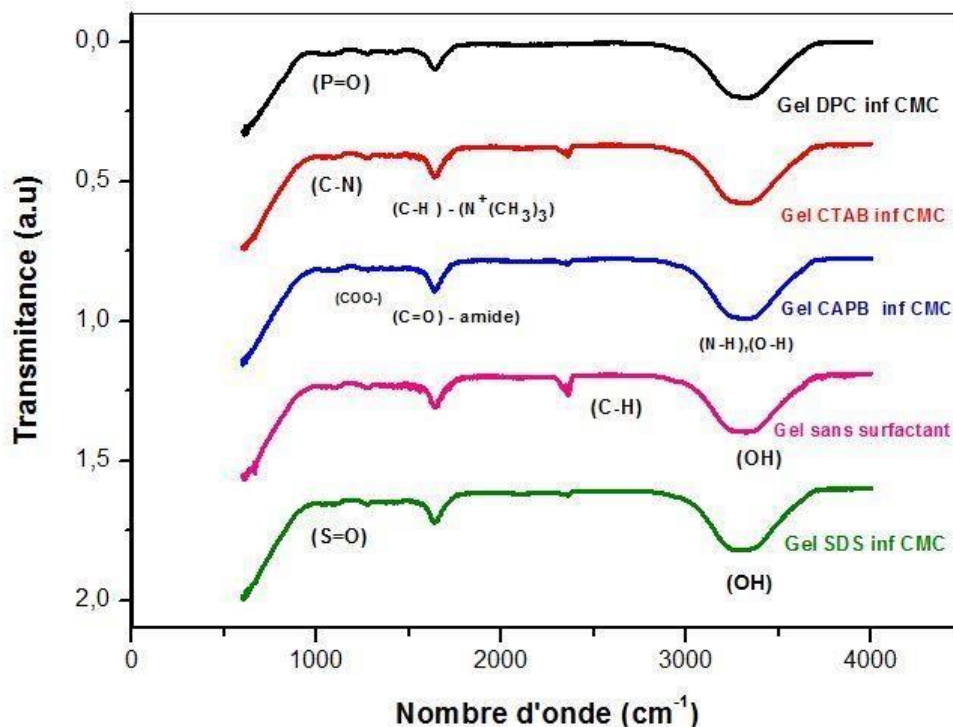


Figure IV. 3: spectre d'adsorption FTIR des gels à une concentration inférieure à la CMC.

- La comparaison des courbes du FTIR concernant le gel de PVA en présence de différents surfactants à leur concentration micellaire inférieures révèle, une dispersion moléculaire et une absence d'agrégation micellaire due à l'absence de micelles. [2]

Gel SDS surfactant :

- ($1220\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$) : Pour le SDS, les pics caractéristiques des groupes sulfate, sont présents mais moins intenses et plus étroits qu'à la CMC supérieure, reflétant une dispersion moléculaire et une absence d'agrégation micellaire.

Gel CTAB surfactant :

- ($1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) : montre des pics faibles (étirement C-N de l'ammonium).
- ($1480\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) : (déformations C-H de $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), traduisant des interactions électrostatiques partielles avec les groupes -OH du PVA.

Gel CAPB surfactant :

- ($1640\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$) : présente un pic amide et à ($1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) présence de COO^- indiquant des liaisons hydrogène et zwitterioniques limitées.

Gel DPC surfactant :

Le DPC révèle un pic P=O à ($1240\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$) (phosphate) faible, signe d'interactions phosphate-OH peu prononcées.

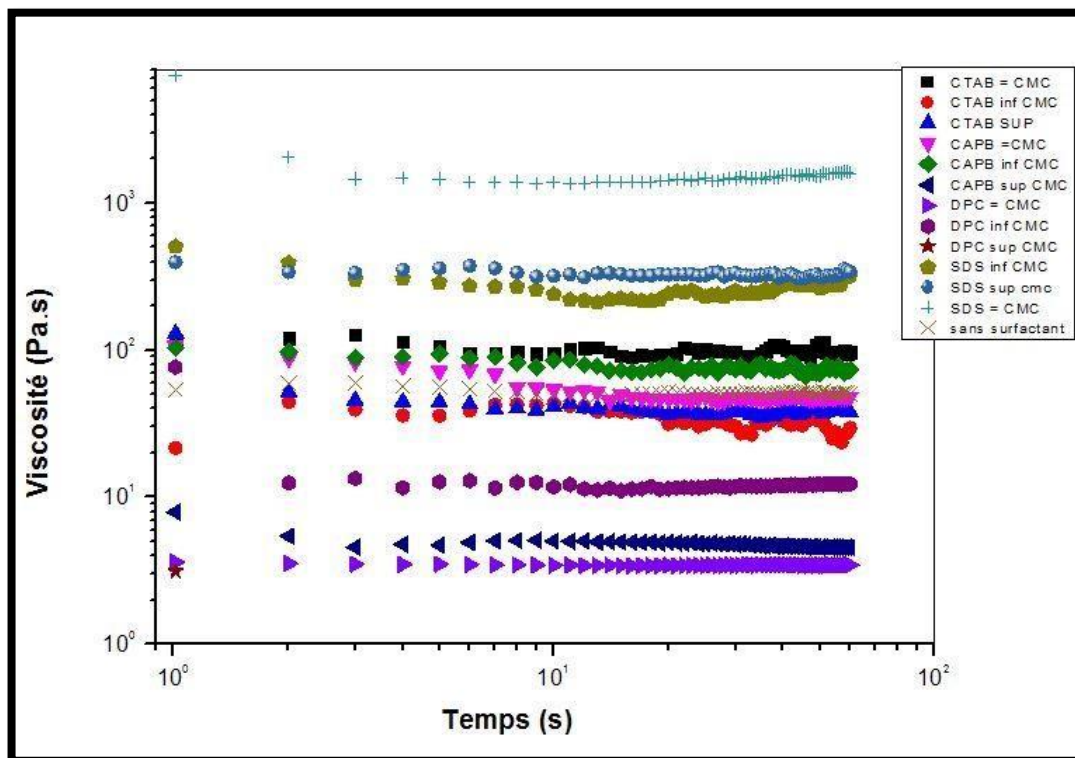
IV.2. Propriétés rhéologique :

Figure IV. 4: Viscosité en fonction de temps à 25 °C

IV.2.1. Viscosité en fonction du temps à 25 °C

D'après les figures IV.4 et figure IV.5 représentent l'évolution de la viscosité dynamique des gels en fonction du temps, à deux températures différentes (25 °C et 60 °C), ce qui permet d'évaluer la stabilité mécanique et la résistance à la déstructuration thermique des réseaux polymère-surfactant. À 25 °C, tous les gels étudiés (PVA/SDS, PVA/DPC,

PVA/CAPB, PVA/CTAB) présentent une viscosité relativement stable, témoignant d'une bonne cohésion du réseau tridimensionnel formé par le PVA et les agrégats micellaires. Toutefois, des différences apparaissent selon le surfactant utilisé: À 25 °C, les gels contenant du SDS montrent une bonne stabilité de viscosité dans le temps, surtout à concentration à la CMC, ce qui traduit une structure micellaire bien formée et stabilisante reflétant une interaction forte et homogène avec la matrice polymère. Le CTAB et CAPB, bien qu'efficace à cette température, présentent une viscosité légèrement inférieure, alors que le DPC, moins structurant, montre des valeurs plus faibles, surtout à concentration inférieure à la CMC, cela s'explique par une formation micellaire plus discrète et des interactions plus faibles avec le PVA.

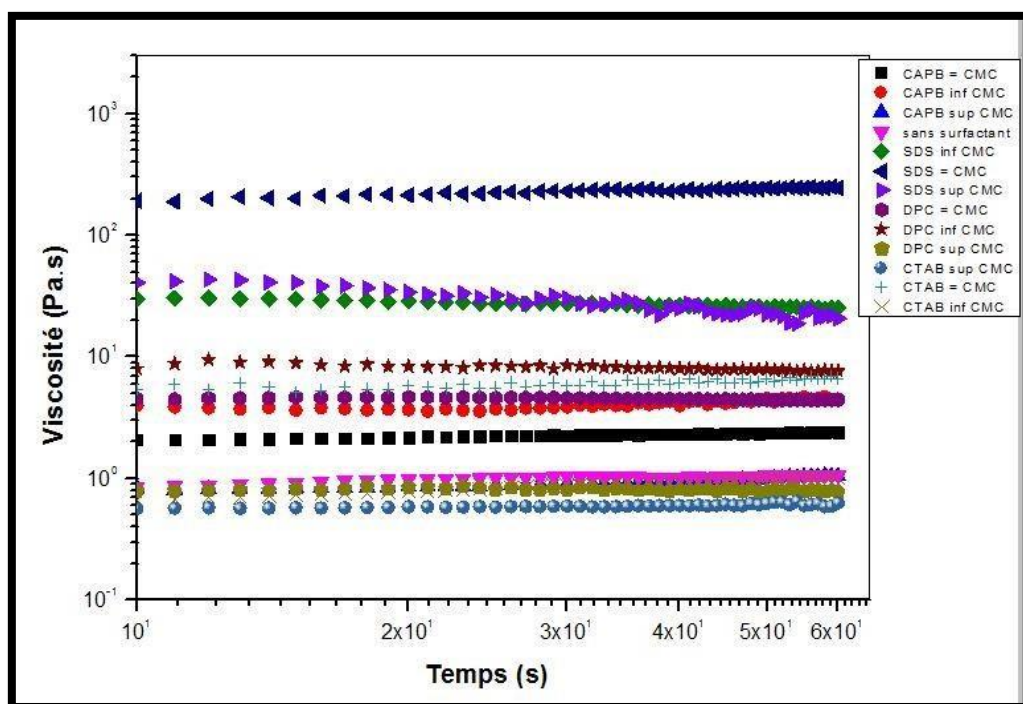


Figure IV. 5: Viscosité en fonction de temps à 60 °C

À 60 °C, la situation change significativement. Tous les gels subissent une diminution progressive de viscosité dans le temps, traduisant une désorganisation thermique de la structure du gel. Le gel à base de CTAB est le plus sensible à cette élévation de température, suggérant que les interactions électrostatiques entre CTAB, le PVA et le couple redox sont perturbées. Le DPC et CAPB offrent une stabilité thermique intermédiaire, Le SDS maintient une viscosité plus élevée, confirmant sa meilleure résistance thermique parmi les tensioactifs

étudiés. Cette performance peut s'expliquer par la nature anionique de sa tête polaire, qui favorise des interactions électrostatiques fortes avec les chaînes de PVA et les ions du couple redox, stabilisant ainsi la structure du gel même à température élevée. [4]

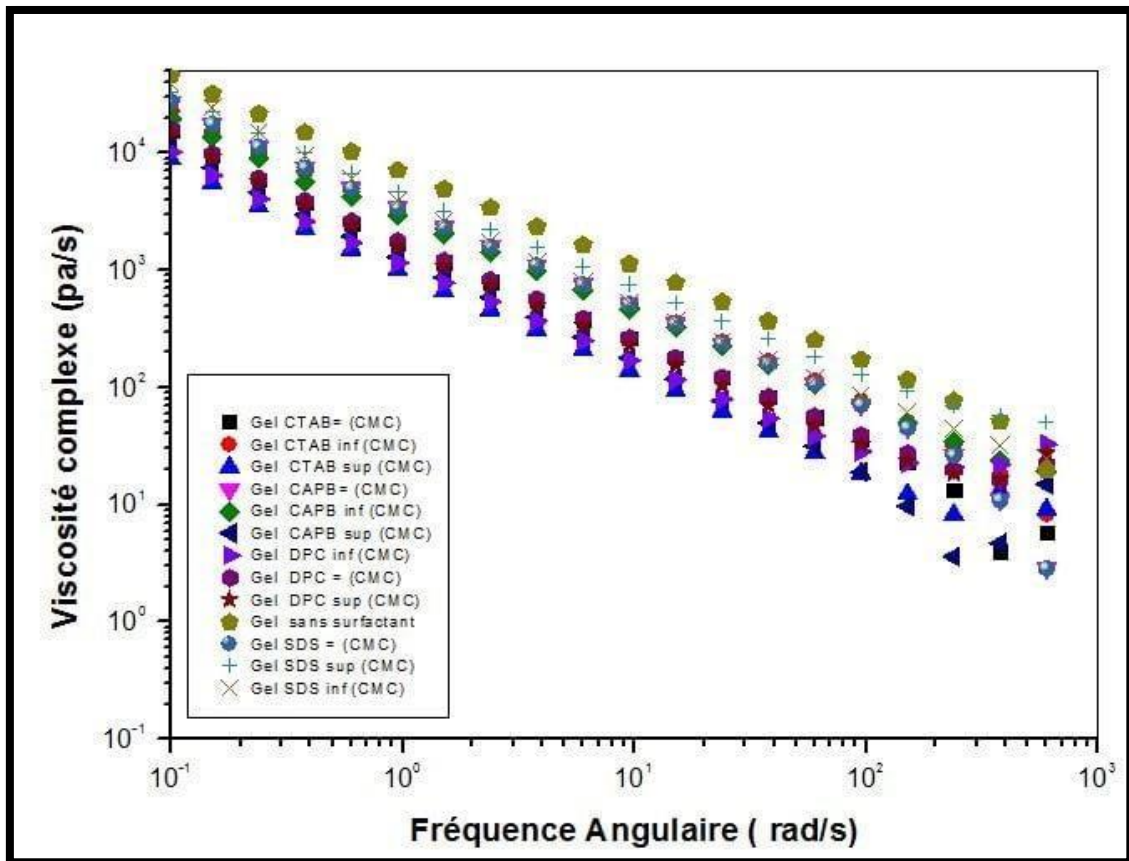


Figure IV. 6: Viscosité complexe en fonction de fréquence angulaire à 25°C

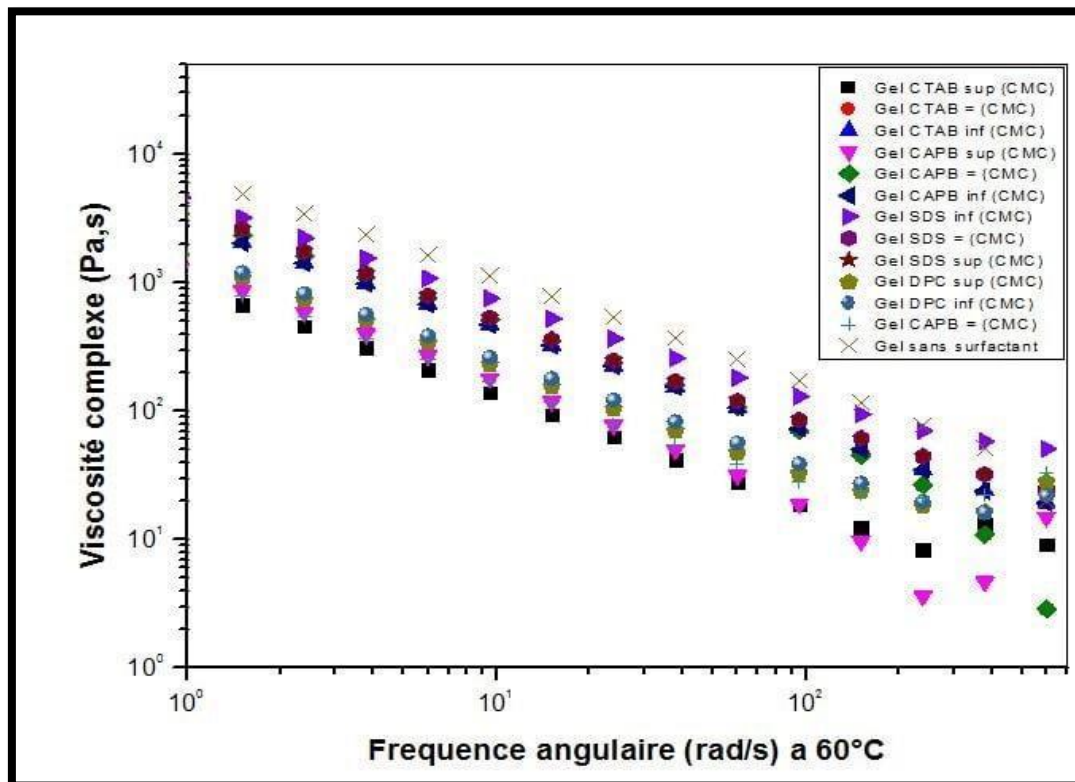


Figure IV. 7: Viscosité complexe en fonction de fréquence angulaire 60 °C

IV.2.2 Viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire à 25 °C et 60 °C

D'après la figure IV.6 et figure IV.7 les résultats mettent en évidence le comportement viscoélastique des différents gels à travers la mesure de la *viscosité complexe* (η^*) en fonction de la fréquence angulaire (ω). Cette analyse permet de caractériser les propriétés de déformation dynamique des matériaux sous sollicitations mécaniques variables, simulant des contraintes allant de faibles à fortes vitesses de cisaillement. À 25 °C, tous les gels étudiés présentent une diminution progressive de la viscosité complexe avec l'augmentation de la fréquence, traduisant un comportement typique pseudo plastique. Cela signifie que les gels se comportent comme des matériaux solides mous à basse fréquence (résistance élevée) et deviennent progressivement plus fluides à haute fréquence (structure affaiblie). [2]

Parmi les échantillons analysés, le gel sans surfactant affiche la viscosité complexe la plus élevée, indiquant un réseau polymère dense et homogène, non perturbé par des agents tensioactifs. Lorsqu'on applique des fréquences angulaires croissantes, les micelles formées par les surfactants se réorientent ou se déforment, ce qui facilite la glissance des chaînes de polymère. Cela réduit la résistance mécanique du gel à la déformation et se traduit par une diminution de la viscosité complexe (η^*).

Parmi les formulations contenant des surfactants, le gel SDS présente la plus forte viscosité complexe, ce qui traduit la formation d'un réseau micellaire bien structuré et solidement ancré à la matrice PVA grâce à des interactions électrostatiques efficaces. Le gel CAPB affiche une viscosité intermédiaire, en lien avec sa structure zwitterionique, qui permet des interactions équilibrées avec le polymère. En revanche, les gels à base de DPC et de CTAB, tous deux surfactants cationiques, montrent les valeurs de viscosité les plus faibles. Cette faible structuration interne peut s'expliquer par une répulsion électrostatique entre les têtes cationiques des surfactants et les ions positifs présents dans le système, notamment ceux issus du couple redox. Cette répulsion limite la formation de ponts ou d'interactions fortes avec le polymère, ce qui réduit la cohésion et la densité du réseau gélifié.

À 60 °C, la viscosité complexe diminue pour l'ensemble des échantillons, ce qui traduit une perturbation thermique des interactions entre le polymère, les micelles et les espèces redox. Toutefois, la hiérarchie des viscosités est conservée : le gel sans surfactant reste le plus visqueux, suivi par le gel SDS, qui maintient la meilleure viscosité complexe parmi les formulations contenant un surfactant. Les gels CAPB, DPC et CTAB conservent des valeurs plus faibles, confirmant une moindre résistance thermique de leurs structures micellaires respectives. [3]

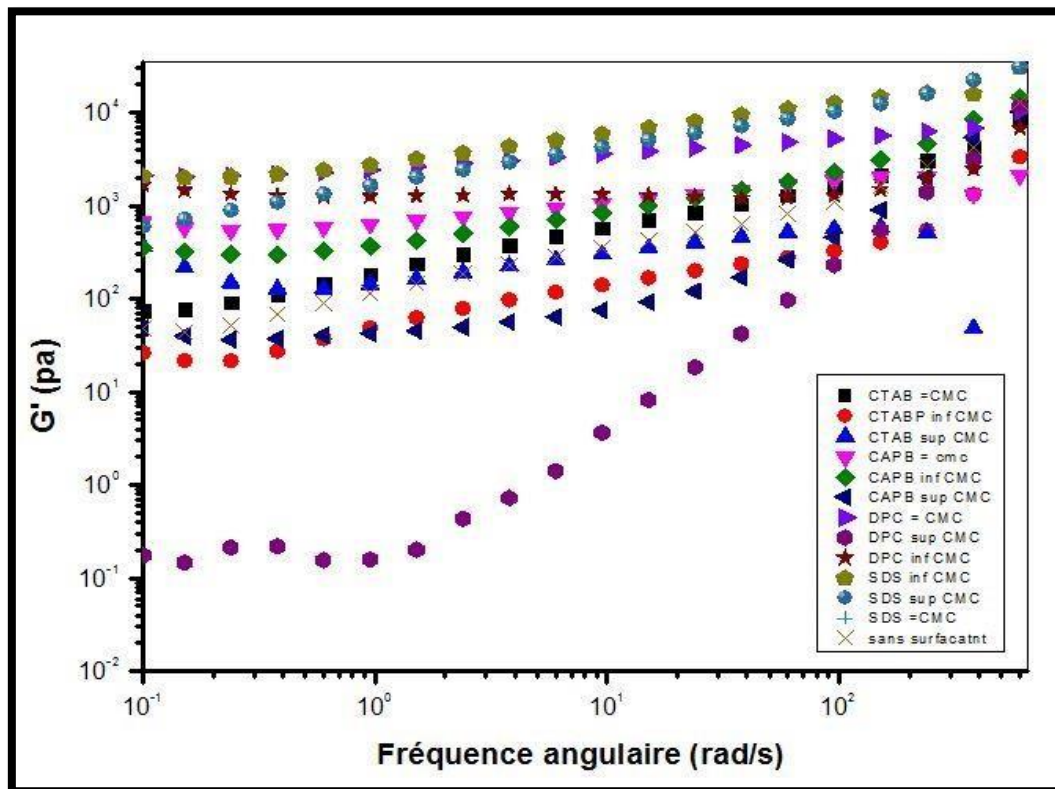


Figure IV. 8: Module de conservation des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 25°C.

En dernier lieu, des balayages en fréquence ont été effectués sur les différents gels à une température de 25°C et 60°C et une déformation de 5%, sur une plage de fréquence allant de 600 à 0.1 rad/s. La figure IV.8 illustre les variations du module de conservation (G') des gels en fonction de la fréquence angulaire. Pour toutes les compositions, G' augmente avec l'augmentation de la fréquence angulaire, mais diminue avec l'augmentation de la teneur des surfactants. La diminution de G' avec l'augmentation de la teneur des surfactants est due à une diminution des enchevêtrements moléculaire, cela causée par un effet plastifiant du surfactant, qui perturbe la structure du réseau polymère. Au-delà d'environ 2 rad/s, les courbes de G' deviennent quasiment parallèle, traduisant un régime de réponse similaire pour tous les échantillons, dominé par l'élasticité du réseau existant. En dessous de cette fréquence critique (~ 2 rad/s), une diminution de la pente est visible, suggérant un phénomène de réenchevêtrement ou de réorganisation des chaînes polymères, renforçant le caractère élastique du gel à basse fréquence.

Particulièrement, pour le gel contenant du DPC à une concentration supérieure à la CMC, un changement notable de la pente est observé, indiquant une augmentation

significative de l'élasticité. Ce comportement peut être lié à une séparation de phase induite par une concentration élevée en surfactant, favorisant la formation de structures micellaires denses ou d'un réseau bi continu entraînant un taux d'enchevêtrement plus élevé.

IV.2.3. Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire à 60°C et 25°C

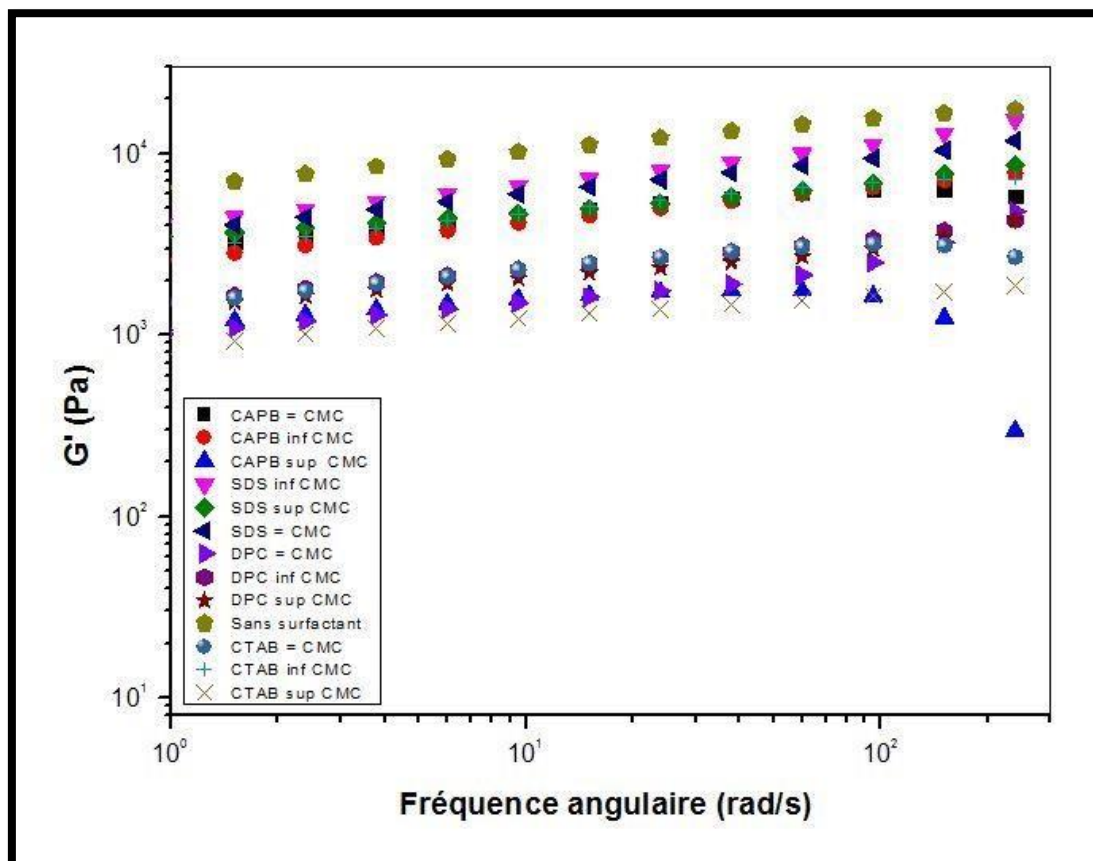


Figure IV. 9: Module de conservation des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 60°C.

Des balayages en fréquence ont été réalisés à 60 °C sur l'ensemble des formulations de gels, sous une déformation constante de 5% dans une plage de fréquence angulaire comprise entre 0,1 et 600 rad/s. La figure IV.9 illustre l'évolution du module de conservation G' , indicateur du comportement élastique des systèmes étudiés. Dans tous les cas, G' augmente légèrement avec la fréquence, traduisant un comportement typique de gel physique dans lequel les liaisons faibles (hydrogène, hydrophobes, électrostatiques) dominent le réseau. Cette dépendance modérée à la fréquence est caractéristique d'une structure tridimensionnelle stable dans le temps. L'analyse comparative entre les différentes formulations met en

évidence une influence marquée de la nature du surfactant et de sa concentration par rapport à la CMC :

Le gel formulé avec le SDS au-dessus de la CMC affiche les valeurs les plus élevées de G' ($\approx 10^4$ Pa), sur toute la plage fréquentielle. Cela reflète une forte rigidité du réseau, due à la présence de nombreuses micelles interagissant avec le polymère, ce qui renforce la structuration du gel même à haute température. Les formulations avec DPC = CMC et DPC sup CMC présentent également des valeurs élevées de G' , suggérant une interaction stabilisante entre le polymère et ce tensioactif cationique, grâce à des forces électrostatiques équilibrées et une compatibilité chimique favorisant la réticulation. À l'inverse, les systèmes contenant CTAB sup CMC ou CAPB sup CMC montrent des valeurs de G' parmi les plus faibles. Cela indique que l'excès de micelles dans ces cas induit une désorganisation du réseau, probablement par perturbation des liaisons inter-polymères, rendant la structure moins élastique. Le gel sans surfactant présente des valeurs intermédiaires de G' ($\approx 10^3$ Pa), ce qui met en évidence la capacité propre du polymère à former un réseau structuré. Cela signifie que, même en l'absence de surfactant, le polymère est capable, à lui seul, d'assurer une certaine élasticité et stabilité du gel. Les formulations contenant les surfactants à une concentration inférieure à la CMC présentent généralement un comportement intermédiaire, ce qui s'explique par une présence de monomères de tensioactif qui peuvent légèrement interagir avec le polymère, sans former de micelles stabilisantes ou perturbatrices.

IV.2.4. Module de perte en fonction de la fréquence angulaire à 25°C et 60°C

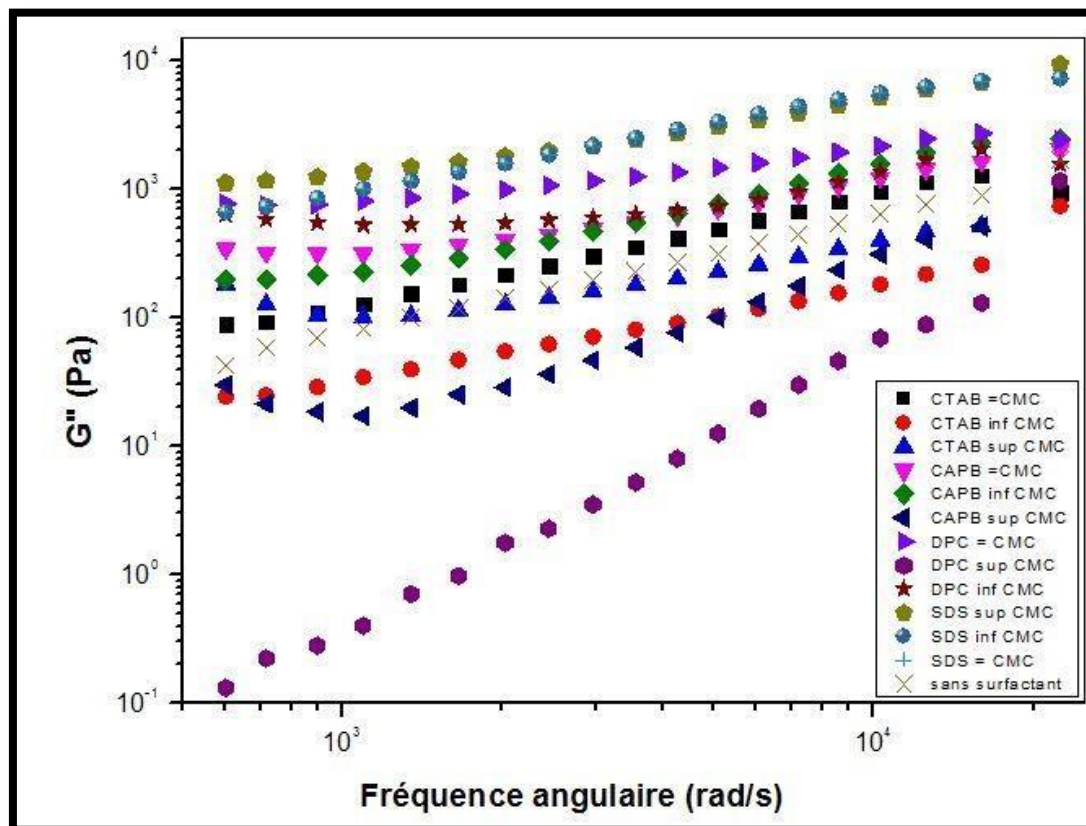


Figure IV. 10: Module de perte des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 25°C.

La figure IV.10 présente l'évolution du module de perte G'' des différents gels en fonction de la fréquence angulaire à 25 °C. Pour toutes les formulations, G'' augmente avec la fréquence, traduisant une dissipation d'énergie plus importante à haute fréquence, caractéristique d'un comportement visqueux prédominant. Cette augmentation est typique des gels à réseau partiellement structuré, dans lesquels les mouvements internes des chaînes polymères ou des agrégats micellaires deviennent plus résistifs aux déformations rapides.

Il est clairement observé que la viscosité viscoélastique (reflétée par G'') dépend fortement de la concentration en surfactants par rapport à leur concentration micellaire critique (CMC). En dessous de la CMC, les surfactants sont principalement présents sous forme monomérique, ce qui permet de stabiliser le réseau polymère sans provoquer une rupture significative des interactions entre chaînes. Dans ce cas, les gels conservent une viscosité modérée. En revanche, lorsque la concentration en surfactant dépasse la CMC, des micelles se forment, perturbant les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères

et diminuant la cohésion du réseau. Cela conduit à une réduction des modules G'' pour certains systèmes, notamment ceux à base de CTAB et CAPB, où l'excès de micelles agit comme un plastifiant, réduisant la résistance visqueuse du gel.

À l'inverse, pour certains gels comme celui contenant du DPC au-dessus de la CMC, G'' augmente fortement, ce qui suggère que les micelles formées à haute concentration peuvent interagir favorablement avec le polymère ou induire une séparation de phase, augmentant la friction interne et donc la dissipation d'énergie. Cette dualité de comportement met en évidence que l'effet de la concentration en surfactant sur la viscosité dépend non seulement du dépassement de la CMC, mais aussi de la nature chimique du surfactant (zwitterionique, anionique, cationique) et de sa capacité à s'intégrer dans la matrice polymérique.

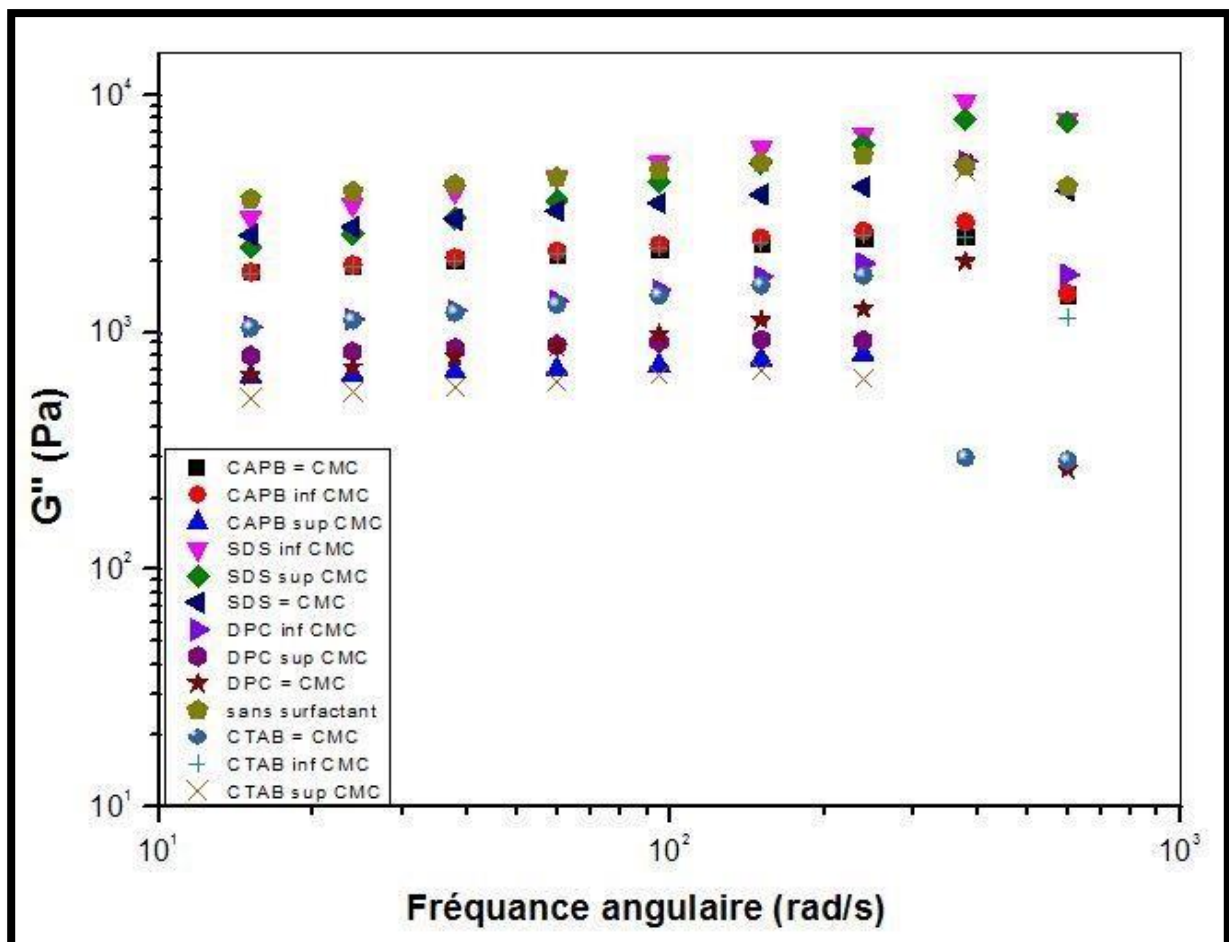


Figure IV. 11: Module de perte des gels de différents surfactants en fonction de la fréquence angulaire à 60°C

La figure IV.11 montre l'évolution du module de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire à 60 °C. On observe une augmentation générale de G'' avec la fréquence, indiquant un comportement visqueux croissant. Cependant, les valeurs de G'' sont globalement plus faibles qu'à 25 °C, ce qui traduit une diminution de la viscosité dissipative due à l'affaiblissement des liaisons hydrogène et à l'augmentation de la mobilité des chaînes polymériques à haute température. La concentration des surfactants par rapport à la CMC influence fortement G'' . En dessous de la CMC, les monomères interagissent modérément avec les chaînes polymères, renforçant légèrement la viscosité. À la CMC et au-delà, des différences apparaissent selon la nature du surfactant : avec le SDS et le DPC, G'' augmente en raison d'une structuration renforcée par les micelles. À l'inverse, pour le CTAB et le CAPB, G'' diminue au-dessus de la CMC, les micelles libres perturbant le réseau gélifié. Ainsi, au-delà de la CMC, certaines formulations (DPC, SDS) favorisent la dissipation, tandis que d'autres (CTAB, CAPB) affaiblissent la structure du gel.

IV.3. ZETA SIZER pour les gels a différents CMC

IV.3.1. Système de référence sans surfactant

Le gel électrolytique de référence, qui ne contient que du PVA/KI/I₂, a une conductivité de seulement 4,08 mS /cm et sert de base de comparaison pour l'évaluation de l'impact de chaque surfactant utilisé. La conductivité du système repose en effet principalement sur la mobilité des ions I⁻ et I₃⁻ du couple redox utilisé, fixés dans la matrice polymère PVA. Cette configuration simple permet d'isoler et de quantifier précisément l'effet de chaque surfactant ajouté. [2]

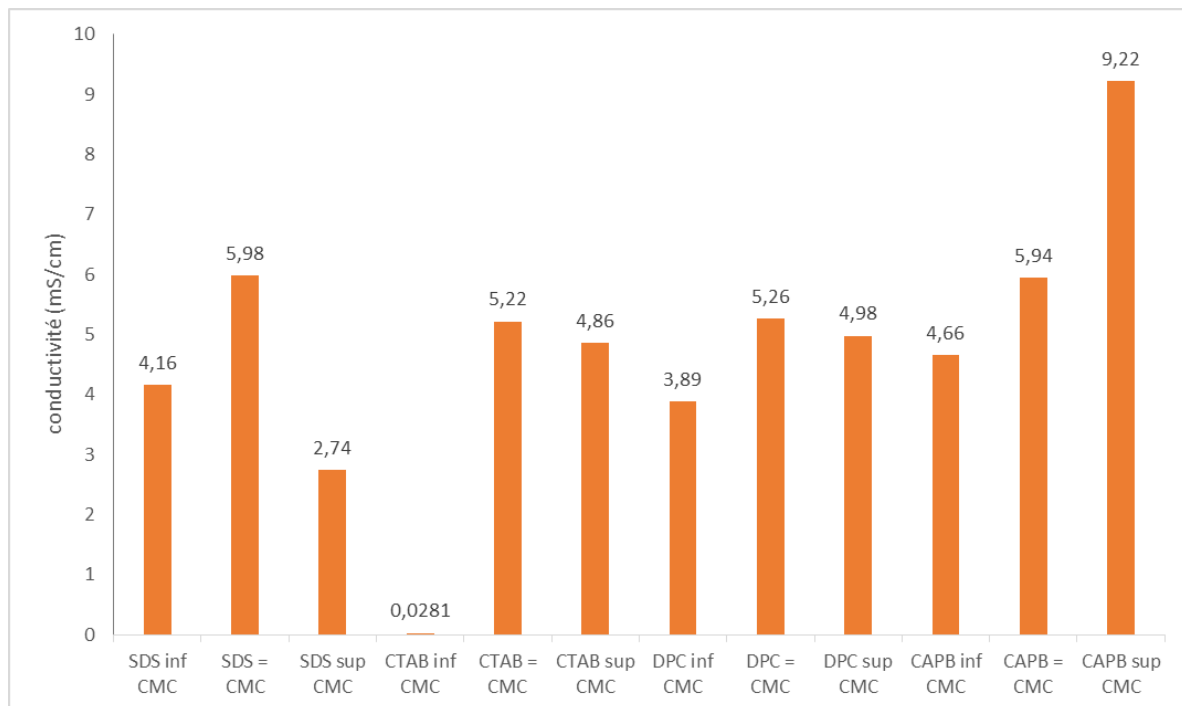


Figure IV. 12: Évolution de la conductivité en (mS/cm) des gels électrolytiques à différents surfactants

IV.3.2 Système SDS (anionique)

Le SDS montre une dépendance marquée de la conductivité vis-à-vis de sa concentration. À une concentration inférieure à la CMC (4,16 mS/cm), on observe une légère augmentation de conductivité (+2%) par rapport au système de référence, attribuable à la présence d'ions Na^+ libres. Sur la plage de concentration comprise entre la CMC et celle correspondant à la formation de micelles saturées, la conductivité augmente avec une valeur atteignant 5,98 mS/cm à la CMC (+47%). Résultat de la formation de micelles qui libèrent des contre-ions et créent des chemins de conduction supplémentaires. Cependant, après la CMC, la conductivité chute également subitement vers 2,74 mS/cm (-33%), probablement en raison du piégeage des ions S^- et I_3^- dans les micelles et d'effets stériques limitant la mobilité ionique.

IV.3.3 Système CTAB (cationique)

Le CTAB présente un comportement distinct marqué par une forte sensibilité aux interactions électrostatiques. À une concentration inférieure à la CMC (0,028 mS/cm), la conductivité chute (-99 % par rapport au témoin). Cette inhibition prononcée résulte des

interactions attractives entre les têtes cationiques du CTAB et les anions I^-/I_3^- du couple redox, qui réduisent leur mobilité. Lorsque la concentration atteint la CMC (5,22 mS/cm), la conductivité se rétablit partiellement, indiquant que la formation de micelles atténue ces interactions en encapsulant partiellement les ions. En revanche, à une concentration supérieure à la CMC (4,86 mS/cm), la conductivité diminue légèrement (-7 % par rapport à la CMC), suggérant un effet limitant d'une densité micellaire élevée, qui pourrait induire un encombrement stérique ou des répulsions inter micellaires, réduisant l'efficacité du transport ionique.

IV.3.4 Système DPC (cationique)

Le dodécylphosphocholine (DPC), bien qu'il soit d'une nature cationique particulière, se différencie des autres tensioactifs cationiques par son profil de conductivité. Jusqu'à concentrations en dessous de la CMC, la conductivité est légèrement inférieure à celle du témoin (-5 %), ce qui peut traduire une interaction plutôt faible entre les monomères du DPC et les ions du couple redox. Lorsque la concentration atteint celle de la CMC, la conductivité monte à 5,26 mS/cm (+29 %), traduisant que la micellisation et la création d'une microstructure favorisent la mobilité ionique. Au-delà de la CMC, la conductivité se stabilise à 4,82 mS/cm (+18 %), alors que le profit de la micellisation d'exercer un apport conducteur ne doit plus être attendu. Cette particularité d'évolution s'expliquerait par la tête phosphocholine du DPC, moins polarisée que le CTAB et qui offre ainsi moins d'interactions électrostatiques fortes avec les ions de I^-/I_3^- favorisant la formation micellaire à la CMC, au-delà de cette concentration, l'augmentation de la densité micellaire ne procure pas d'avantage supplémentaire, probablement en raison d'un équilibre dynamique atteint entre ions libres et associés aux micelles.

IV.3.5 Système CAPB (zwitterionique)

Le CAPB présente les performances les plus remarquables. À concentration inférieure à la CMC (4,66 mS/cm), la conductivité s'avère proche de la référence. À la CMC (5,94 mS/cm), on observe une progression de 46 % et à concentration supérieure (9,22 mS/cm), +126 %. Cette dynamique s'explique par la nature zwitterionique du CAPB qui est au cœur d'un équilibre micellaire permettant de réduire les blocages électrostatiques engendrés par les microparticules et de stabiliser les ions I_3^- . L'absence d'encombrement micellaire favorise clairement l'évolution de la conductivité.

IV.3.6 Discussion générale

Les variations de conductivité observées peuvent s'expliquer par trois mécanismes clés:

- La nature des têtes polaires : les surfactants zwitterioniques (CAPB) surpassent les ioniques (SDS, DPC, CTAB), grâce à son double polarité qui équilibre les interactions avec les ions redox.
- La concentration micellaire : la formation de micelles à la CMC améliore généralement la conductivité, mais l'excès peut induire des comportements opposés (ex. SDS).
- Les interactions électrostatiques : fort impact électrostatique des surfactants cationiques (CTAB) sur les ions I^-/I_3^- , alors que les anioniques (SDS) semblent stabiliser les anions à la CMC.

IV.4. Analyse Microscopie Optique MOP

IV.4.1. Représentation des gels dans le MOP

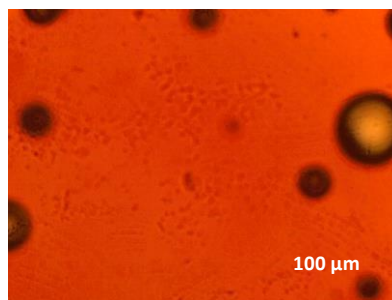


Figure IV. 13: gel pva sans surfactant

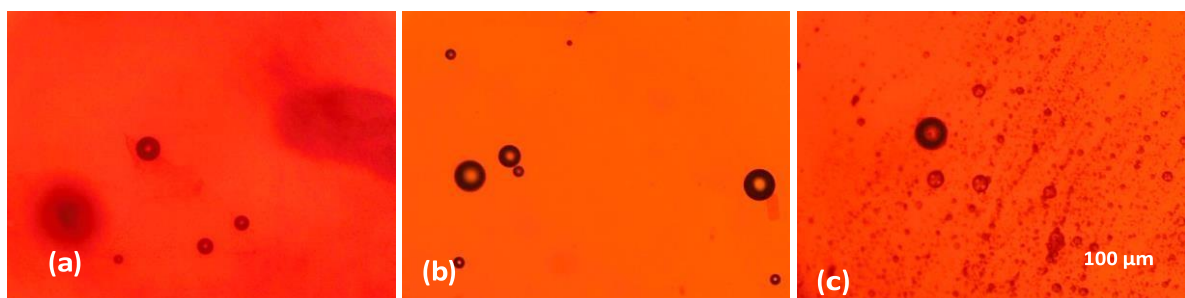


Figure IV. 14: Gel PVA/CAPB, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC

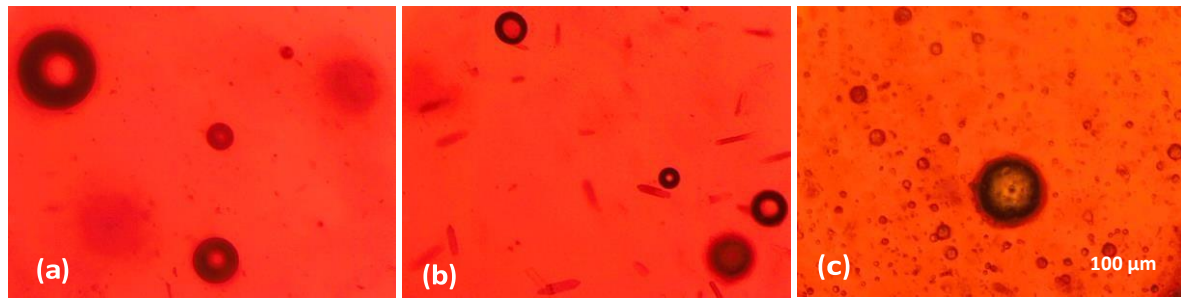


Figure IV. 15: Gel PVA/CTAB, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC



Figure IV. 16: Gel PVA/DPC, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC

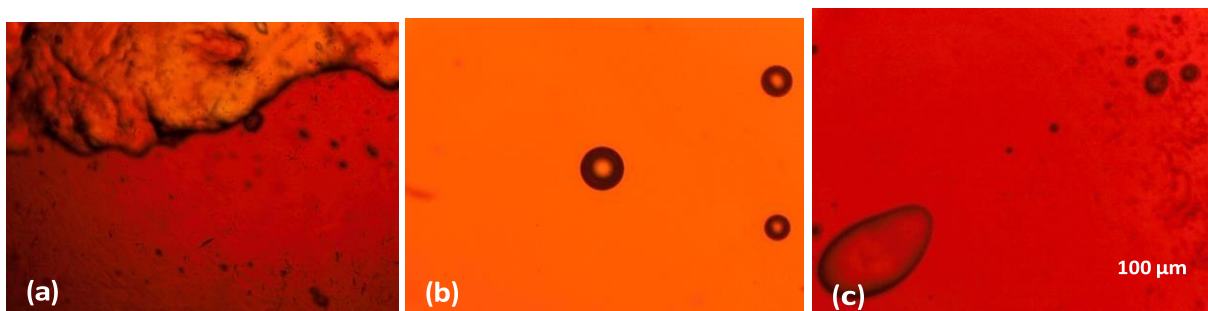


Figure IV. 17: Gel PVA / SDS, a) inférieure à CMC, b) égal à CMC, c) supérieure à CMC

IV.5. Comparaison et Interprétation des Résultats

IV.5.1 Structure et Porosité des Gels

D'après la figure IV.13 selon Aziz et al. (2023), les gels de PVA sans surfactant présentent une structure homogène et poreuse à forte concentration (15–20 %). Cette porosité résulterait de la réticulation physique par liaisons hydrogène et/ou de l'évaporation partielle contrôlée pendant la gélification.

Gel PVA sans surfactant : Une structure peu poreuse dans laquelle on observe de larges cercles. Ces structures pourraient correspondre à : Des agrégats de PVA pouvant être liés à une dispersion incomplète ou des bulles d'air piégées lors de la préparation.

Gels avec surfactants (**SDS, CAPB, CTAB, DPC**): Porosité macroscopique similaire entre toutes les formulations (CMC, sup/inf CMC). Les gels DPC sont en revanche exceptionnels, avec des structures cristallines distinctes.

IV.5.2. Interprétation :

L'absence de différence visible entre les gels avec surfactants suggère que :

Les surfactants modifient potentiellement la microstructure nanométrique (invisible en MOP), ce qui pourrait expliquer des différences de propriétés mécaniques/conductivité malgré des similarités morphologiques. L'absence de variation morphologique en MOP n'exclut pas des différences à l'échelle nanométrique, comme suggéré par les mesures rhéologiques/conductivité.

Les "pores" observés sont probablement des artéfacts de préparation (bulles, fissures) plutôt que des structures liées aux surfactants.

Seules les figures des gels DPC montrent des structures cristallines distinctes, absentes dans les autres formulations (SDS, CAPB, CTAB). Ces structures pourraient être des cristaux de DPC pur (non dissous), Agrégats organisés de DPC ou Artéfacts de préparation [5]

Référence

- [1] La Mesa, C. (2005). Polymer-surfactant and protein-surfactant interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 148–157.
- [2] Intermolecular interactions in polyelectrolyte and surfactant complexes. (2020). *Polymers*, 11(1), Article 51.
- [3] Middleton, J. M., Siefert, R. L., James, M. H., Schrand, A. M., & Kolel-Veetil, M. K. (2021). Micelle formation, structures, and metrology of functional metal nanoparticle compositions. *AIMS Materials Science*, 8(4), 560–586.
- [4] Molchanov, V. S., & Philippova, O. E. (2023). Stimuli-responsive systems based on polymer-like wormlike micelles of ionic surfactants. *Colloid Journal*, 66(2), 122–137.
- [5] Wang, Y., Cai, W., Zhang, L., & Pei, X. (2022). Study on the microscopic mechanism and optimization of dust suppression by compounding biological surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625, 126600.
- [6] Feng, Q., Wang, H., Zhang, S., & Wang, J. (2010). Micellization in pure ethylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 360(1–3), 35–41.

Conclusion Générale

Au terme de ce travail, il est clair que les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) représentent une alternative intéressante aux technologies photovoltaïques traditionnelles, notamment dans les applications où la flexibilité, la transparence, le coût réduit et la compatibilité avec des supports variés sont recherchés. Toutefois, l'un des principaux verrous technologiques qui freinent leur industrialisation reste la stabilité à long terme, fortement influencée par la nature de l'électrolyte utilisé.

L'introduction de gels polymères comme alternative aux électrolytes liquides constitue un tournant décisif. En particulier, le système à base de PVA/KI/I₂, dopé au SDS, a montré un potentiel intéressant pour concilier conductivité ionique, stabilité physico-chimique, et compatibilité avec des structures souples. Les propriétés auto-structurantes du tensioactif SDS, via la formation de réseaux micellaires, ont permis d'améliorer la répartition des charges et la cohésion du gel, favorisant ainsi une meilleure interfaciation avec les électrodes.

Les résultats obtenus démontrent l'intérêt de cette approche hybride, et ouvrent la voie à une optimisation plus poussée, tant au niveau des compositions chimiques que des méthodes d'intégration dans des dispositifs DSSC. Plusieurs axes de recherche demeurent cependant à explorer : amélioration de la durabilité thermique et environnementale des gels, exploration de nouveaux polymères biosourcés, ou encore combinaison avec des nanomatériaux conducteurs pour renforcer les performances globales.

Ce travail constitue ainsi une contribution modeste mais significative à l'avancement des DSSC semi-solides. Il ouvre des perspectives concrètes vers des cellules photovoltaïques intelligentes, adaptables, et intégrables dans les technologies de demain.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le développement des cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC), une alternative aux cellules au silicium. L'objectif est de remplacer les électrolytes liquides, instables et volatils, par des gels électrolytiques hybrides à base de polyvinyl alcohol (PVA), du couple redox KI/I₂ et de divers surfactants (SDS, DPC, CTAB, CAPB). Les propriétés des gels ont été analysées via la spectroscopie FTIR, la rhéométrie, la microscopie optique et la conductimétrie. Le surfactant SDS a permis une augmentation de la conductivité de +47 %, tandis que le CTAB l'a fortement réduite. Le gel PVA/KI/I₂/SDS s'est révélé prometteur pour les DSSC semi-solides, combinant bonne conductivité, stabilité thermique et flexibilité.

Mots clés : Cellules solaires DSSC, électrolyte gélifié, polyvinyl alcohol (PVA), iodure/iode (KI/I₂), surfactants, conductivité ionique, stabilité thermique, SDS.

Abstract

This study focuses on improving dye-sensitized solar cells (DSSC) by replacing unstable liquid electrolytes with hybrid gels based on polyvinyl alcohol (PVA), the iodide/iodine redox couple (KI/I₂), and various surfactants (SDS, DPC, CTAB, CAPB). The gels were analyzed using FTIR, rheometry, optical microscopy, and conductivity measurements. SDS improved ionic conductivity by 47%, while CTAB reduced it significantly. The PVA/KI/I₂/SDS gel showed excellent potential as a stable, flexible, and efficient electrolyte for semi-solid DSSC devices.

Key words: Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC), gel electrolyte, polyvinyl alcohol (PVA), iodide/iodine (KI/I₂), surfactants, ionic conductivity, thermal stability, SDS.

ملخص:

من خلال استبدال الإلكتروليتات السائلة (DSSC) يهدف هذا العمل إلى تحسين خلايا الطاقة الشمسية المحسّنة بالأصبغ، و عدة مواد خافضة (KI/I₂) ، ومزيج اليوديد/اليود (PVA) غير المستقرة بهلامات هجينة تعتمد على بولي فينيل الكحول تم تقييم خصائص هذه الهلامات باستخدام تقنيات تحليلية متعددة. CAPB و CTAB و DPC و SDS للتوتر السطحي مثابشكل كبير. CTAB تحسّناً في التوصيل بنسبة 47٪، بينما قلّله SDS ، الريولوجيا، المجهر، التوصيلية (أظهر FTIR) وقد أثبت الجل القائم على PVA/KI/I₂/SDS فعاليته كحلّ واعد لخلايا DSSC المرنة وشبه الصلبة .

الكلمات المفتاحية: (PVA SDS) ، إلكتروليت هلامي، بولي فينيل الكحول (DSSC) خلايا شمسية محسّنة بالأصبغ مواد خافضة للتوتر السطحي، التوصيل الأيوني، الثبات الحراري، (KI/I₂) ، يوديد/يود