

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

École Doctorale des Sciences Chimiques

par

Ludmila Cojocar

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico - Chimie de la Matière Condensée

Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides

Soutenue le 26 Novembre 2012

| | | |
|---------------------------|-----------------|------------|
| En attente de l'avis de : | Corinne Chanéac | Rapporteur |
| | Fabrice Goubard | Rapporteur |

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|----------------------|--|------------------------|
| Mme. Corinne Chanéac | Professeur, Université Pierre et Marie Curie | Rapporteur |
| M. Fabrice Goubard | Professeur, Université Cergy-Pontoise | Rapporteur |
| Mme. Aline Rougier | Directrice de Recherche CNRS | Examineur |
| M. Johann Bouclé | Maître de Conférences, Université de Limoges | Examineur |
| M. Thierry Toupance | Professeur, Université Bordeaux 1 | Directeur de thèse |
| Mme. Céline Olivier | Chargé de Recherche, ISM, CNRS | Co-directrice de thèse |

Remerciements

Je remercie M. Philippe Garrigues, directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), qui m'a permis de réaliser ma thèse dans son institut.

Je tiens à remercier, Mme Corinne Chanéac et M. Fabrice Goubard d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que Mme Aline Rougier d'avoir accepté de prendre la présidence de mon jury de thèse. Je remercie également M. Johann Bouclé d'avoir jugé mon travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie vivement M. Thierry Toupance et Mme. Céline Olivier de m'avoir encadrée durant ces trois années. Ils m'ont offert cette chance formidable de travailler sur un sujet très intéressant. Les connaissances et les expériences que j'ai apprises pendant cette période sont vraiment indispensables et utiles pour mon futur travail. Un grand merci pour votre énorme travail de relecture du manuscrit. Je leur adresse toute ma gratitude.

Mes remerciements vont aussi à M. Lionel Hirsch et M. Sokha Khiev (IMS) pour leur aide sur les mesures physiques et photovoltaïques, à Mme Elisabeth Sellier (CREMEM) pour l'enregistrement des images de MEB et MET, à Mme Christine Labrugère (CeCaMA) pour les analyses XPS, à Mme Gwénaëlle Le Bourdon (ISM) pour les mesures FTIR en mode ATR et enfin à Mme Odile Babot pour les mesures BET et ATG.

Un grand merci à M. Guy Campet et Abdel Danine (ICMCB) pour toute leur aide sur la partie électrochromisme et je voulais mentionner les discussions agréables que j'ai eues avec eux. Merci beaucoup !!!

Je voudrais également remercier toutes les personnes du laboratoire C2M, Odile, Marie (mes deux copines super agréables), M. Bernard (un jour j'arriverai à dire Bernard ou « BB » ou M. Bennetau je vous promets), Marc (vous avez toujours trouvé du temps pour moi), Svitlana (grâce à elle mon copain a pu venir en France), Laurent (coucou – j'aime beaucoup, je me souviendrai toujours), M. Bernard Jousseau (grâce à vous, j'ai appris le programme « ORIGIN », je ne vous oublierai jamais), Luc, Karine, Yohann, ... qui de près ou de loin ont contribué à ce que ma thèse se passe le mieux et le plus agréablement possible.

Je n'oublie pas les thésards dans ce groupe Anaëlle (Florent garde bien cette petite fille !) et Samuel (« the best » collègues du bureau, merci pour vos conseils et votre aide donnée pendant ces 32 mois), Hakim (bon courage pour la suite), Julien (plein d'énergie), Matthieu

Remerciements

(j'aimerais avoir ta patience), Tamez (bonne chance pour ta soutenance !) Liuba, Ecaterina (bonne continuation et bon courage, c'est vous qui prenez ma suite et devez montrer que nous sommes très très courageuses, quelque soit les problèmes). Je leur souhaite à tous de réussir !

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier mon copain Igor (ce que j'ai de plus cher dans cette vie) et mes sœurs (Inna et Elena) de m'avoir soutenue de loin pendant ces trois années, et qui m'ont toujours encouragée à prendre confiance en moi et sans qui la vie ne serait pas aussi agréable.

Merci à tous !

Sommaire

Sommaire :

| | |
|------------------------------------|---|
| <i>Introduction générale</i> | 3 |
|------------------------------------|---|

**Chapitre I : La conversion photovoltaïque - Etat de l'art sur les cellules solaires
hybrides organique - inorganique**

| | |
|---|----|
| <i>I.1 Motivations</i> | 9 |
| I.1.1 Contexte énergétique mondial | 9 |
| I.1.2 Avantages du photovoltaïque | 9 |
| <i>I.2 Paramètres photovoltaïques</i> | 10 |
| I.2.1 Le soleil et l'énergie solaire | 10 |
| I.2.2 Paramètres issus d'une courbe J-V | 11 |
| <i>I.3 Descriptifs des différentes générations de cellules solaires</i> | 13 |
| <i>I.4 Conversion de l'énergie lumineuse</i> | 16 |
| <i>I.5 Cellules solaires à colorant - cellules de Grätzel</i> | 18 |
| I.5.1 Concept..... | 18 |
| I.5.2 Principe de fonctionnement..... | 19 |
| <i>I.6 Description des constituants d'une cellule solaire de type Grätzel</i> | 22 |
| I.6.1 La photoanode - verre conducteur (FTO)..... | 22 |
| I.6.2 Dioxyde de titane dense..... | 23 |
| I.6.3 Nature de l'électrode semi-conductrice poreuse | 23 |
| I.6.4 Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl ₄) | 25 |
| I.6.5 Colorants photosensibilisateurs pour cellules photovoltaïques hybrides | 25 |
| I.6.5.1 Généralités..... | 25 |
| I.6.5.2 Colorants avec un noyau métallique | 26 |
| I.6.5.3 Colorants organiques..... | 28 |
| I.6.5.4 Fonction permettant l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde.. | 29 |
| I.6.6 Nature du matériau donneur : électrolyte ou transporteur de trous | 30 |
| I.6.7 Nature de la contre-électrode..... | 32 |
| <i>I.7 Cinétiques des processus électroniques mis en jeu dans les DSCs</i> | 33 |
| <i>I.8 Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant</i> | 34 |
| <i>I.9 Optimisation des cellules à colorant et plan de thèse</i> | 39 |
| <i>I.10 Références bibliographiques</i> | 40 |

Chapitre II : Contexte bibliographique

| | |
|--|----|
| <i>II.1 Le dioxyde de titane. Généralités</i> | 47 |
| II.1.1 Propriétés structurales (cristallographiques)..... | 47 |
| II.1.2 Propriétés électroniques et optiques..... | 48 |
| II.1.3 Applications du dioxyde de titane | 49 |
| II.1.3.1 Applications générales | 49 |
| II.1.3.2 Limites du TiO ₂ et modifications : Application Photovoltaïque | 52 |
| <i>II.2 Le dioxyde d'étain (SnO₂). Généralités</i> | 57 |
| II.2.1 Propriétés structurales (cristallographiques)..... | 57 |
| II.2.2 Propriétés électroniques et optiques..... | 58 |
| II.2.3 Applications du dioxyde d'étain | 58 |
| II.2.3.1 Applications générales | 58 |
| II.2.3.2 Applications photovoltaïques..... | 61 |
| <i>II.3 Stannate de zinc (Zn₂SnO₄) - ZTO (zinc tin oxide). Généralités</i> | 71 |
| II.3.1 Propriétés structurales (cristallographiques)..... | 71 |
| II.3.2 Méthodes de synthèse | 72 |

| | |
|---|-----------|
| II.3.3 Applications du stannate de zinc | 76 |
| II.3.3.1 Principales applications | 76 |
| II.3.3.2 Applications photovoltaïques..... | 77 |
| II.4 Trioxyde de tungstène (WO₃). Généralités | 79 |
| II.4.1 Propriétés structurales (cristallographiques) | 79 |
| II.4.2 Propriétés électroniques et optiques..... | 81 |
| II.4.3 Méthodes de synthèse de l'oxyde de tungstène | 81 |
| II.4.4 Applications du trioxyde de tungstène | 82 |
| II.4.4.1 Capteurs de gaz | 82 |
| II.4.4.2 Matériaux électrochromes..... | 82 |
| II.4.4.3 Applications photovoltaïques..... | 86 |
| II.5 Conclusion | 87 |
| II.6 Références bibliographiques | 89 |

Chapitre III : Cellules sensibilisées à base de nanoparticules de SnO₂

| | |
|---|------------|
| III.1 Introduction | 98 |
| III.2 Synthèse de nanoparticules de SnO₂..... | 99 |
| III.3 Caractérisation des différentes nanoparticules de SnO₂ synthétisées | 100 |
| III.3.1 Structure et morphologie | 101 |
| III.3.1.1 Structure cristalline..... | 101 |
| III.3.1.3 Texture des poudres de SnO ₂ | 104 |
| III.3.2 Bilan..... | 105 |
| III.4 Préparation et caractérisations des films poreux de SnO₂..... | 106 |
| III.4.1 Préparation des couches de SnO ₂ | 106 |
| III.4.2 Caractérisation des couches de SnO ₂ | 106 |
| III.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) | 106 |
| III.4.2.2 Structure cristalline (DRX)..... | 108 |
| III.4.3 Fabrication de photoélectrodes de différentes morphologies | 110 |
| III.4.3.1 Caractérisation des photoanodes poreuses de SnO ₂ sans/avec post-traitement TiCl ₄ | 111 |
| III.4.3.2 Sensibilisation des couches poreuses de SnO ₂ | 118 |
| III.4.4 Bilan..... | 124 |
| III.5 Performances photovoltaïques des DSCs élaborées avec les différentes photoanodes de SnO₂ | 125 |
| III.5.1 Réponse photovoltaïque de cellules photoélectrochimiques à base de nanoSnO ₂ (I) non sensibilisé..... | 125 |
| III.5.2 Influence de différents paramètres sur les performances photovoltaïques des cellules à base de nanoSnO ₂ (I) sensibilisé par le colorant N719..... | 126 |
| III.5.2.1 Influence de l'épaisseur de la couche | 126 |
| III.5.2.2 Influence de la nature de l'électrolyte | 128 |
| III.5.2.3 Influence de la nature de la contre-électrode..... | 129 |
| III.5.3 Performances photovoltaïques des cellules à base de SnO ₂ dans les conditions optimales..... | 130 |
| III.5.4 Stabilité des cellules à base de SnO ₂ sensibilisé avec le colorant N719..... | 131 |
| III.5.5 Rendement quantique de conversion photovoltaïque (IPCE)..... | 134 |
| III.5.6 Bilan..... | 136 |
| III.6 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de SnO₂ | 137 |
| III.6.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 137 |
| III.6.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert..... | 138 |
| III.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 139 |

| | |
|--|-----|
| III.7 Nouvelles voies d'amélioration des cellules DSCs à base de SnO₂ | 143 |
| III.7.1 Sensibilisation des photoanodes de SnO ₂ avec des colorants organiques | 143 |
| III.7.2 Variation des différents paramètres sur les performances photovoltaïques des DSCs à base de SnO ₂ sensibilisé avec des colorants organiques | 143 |
| III.7.2.1 Influence de l'utilisation d'un co-adsorbant | 143 |
| III.7.2.2 Influence de la concentration en co-adsorbant sur l'efficacité des cellules | 145 |
| III.7.2.3 Influence de la durée du greffage des colorants organiques | 146 |
| III.7.3 Stabilité des cellules à base de SnO ₂ sensibilisées avec des colorants organiques | 148 |
| III.7.4 Rendement quantique de conversion photovoltaïque (IPCE) | 150 |
| III.7.5 Bilan | 153 |
| III.8 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de SnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par le colorant C212 | 154 |
| III.8.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 154 |
| III.8.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique | 154 |
| III.9 Influence d'autres traitements chimiques sur les performances photovoltaïques des films de SnO₂ | 156 |
| III.9.1 Propriétés morphologiques et texturales des films nanoporeux de nanoSnO ₂ (I) traités à l'eau | 158 |
| III.10 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de nanoSnO₂(I) traitées à l'eau et sensibilisées par le colorant N719 | 160 |
| III.10.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 160 |
| III.10.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert | 161 |
| III.10.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique | 162 |
| III.11 Conclusion | 164 |
| III.12 Références bibliographiques | 165 |

Chapitre IV: Réalisation et caractérisation de dispositifs à base de Zn₂SnO₄

| | |
|---|-----|
| IV.1 Introduction | 171 |
| IV.2 Synthèse des nanoparticules de Zn₂SnO₄ | 172 |
| VI.3 Caractérisation des différentes nanoparticules de Zn₂SnO₄ synthétisées | 173 |
| VI.3.1 Structure cristalline | 173 |
| IV.3.2 Texture des poudres de Zn ₂ SnO ₄ | 174 |
| IV.3.3 Etude de la morphologie et détermination des paramètres microstructuraux ... | 174 |
| IV.4 Bilan | 177 |
| IV.5 Réalisation et caractérisation de couches poreuses à base de Zn₂SnO₄ | 177 |
| IV.5.1. Préparation des couches de Zn ₂ SnO ₄ | 177 |
| IV.5.2 Caractérisation des couches de Zn ₂ SnO ₄ | 178 |
| IV.5.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) | 178 |
| IV.5.2.2 Analyse par BET des films de Zn ₂ SnO ₄ | 180 |
| IV.5.3 Sensibilisation de la couche poreuse de Zn ₂ SnO ₄ (I) | 181 |
| IV.6 Elaboration des DSCs à base de Zn₂SnO₄ et optimisation des performances photovoltaïques | 182 |
| IV.6.1 Influence de différents post-traitements des photoanodes de Zn ₂ SnO ₄ (I) | 183 |
| IV.6.2 Influence du type de nanoparticules de Zn ₂ SnO ₄ | 185 |
| IV.6.3 Influence de l'épaisseur de la couche | 186 |
| IV.6.4 Optimisation des conditions de photosensibilisation | 188 |
| IV.6.4.1 Influence de la concentration du colorant | 188 |
| IV.6.4.2 Influence de la durée du greffage du colorant N719 | 190 |
| IV.7 Stabilité des cellules à base de Zn₂SnO₄ sensibilisé avec le colorant N719 | 192 |

| | |
|--|-----|
| IV.8 Bilan | 194 |
| IV.9 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de Zn_2SnO_4 | 195 |
| IV.9.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 195 |
| IV.9.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert..... | 196 |
| IV.9.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique | 196 |
| IV.10 Conclusion | 199 |
| IV.11 Références bibliographiques | 201 |

Chapitre V: Systèmes photovoltaïques ou électrochromes à base de WO_3

| | |
|---|-----|
| V.1. Introduction | 205 |
| V.2. Différents types de nanoparticules de WO_3 | 206 |
| V.3 Caractérisation des particules de WO_3 | 207 |
| V.3.1 Structure cristalline | 207 |
| V.3.2 Etude de la morphologie et détermination des paramètres microstructuraux..... | 208 |
| V.3.3 Texture des poudres de WO_3 | 209 |
| V.3.4 Bilan..... | 210 |
| V.4 Réalisation des films à base de $WO_3(II)$ et caractérisation de leurs performances photovoltaïques | 210 |
| V.4.1 Morphologie des films d'oxyde traités $TiCl_4$ avant et après sensibilisation avec N_3 | 211 |
| V.4.2 Performances photovoltaïques des cellules à base de $WO_3(II)$ | 212 |
| V.4.3 Bilan..... | 214 |
| V.5 Préparation des films de WO_3 et caractérisation de leurs propriétés électrochromes . | 215 |
| V.5.1 Etude de couche mince de WO_3 déposée par la méthode « scalpel » (doctor blade)..... | 215 |
| V.5.2 Morphologie des films de WO_3 | 216 |
| V.5.3 Etude de la cristallinité des films « doctor blade » de WO_3 | 218 |
| V.5.4 Tests électrochimiques et optiques | 219 |
| V.5.4.1 Propriétés électrochimiques et optiques des films poreux de $WO_3(I)$ sur substrats flexibles..... | 220 |
| V.5.4.2 Propriétés électrochimiques et optiques des films poreux de $WO_3(II)$ sur substrats flexibles..... | 222 |
| V.5.5 Bilan..... | 224 |
| V.6 Conclusion | 224 |
| V.7 Références bibliographiques | 226 |
| Conclusion générale | 227 |
| Partie expérimentale | 229 |
| Annexe I : Formules de quelques colorants pour les DSCs | 236 |
| Annexe II : Caractérisation des cellules solaires à colorant | 238 |
| AII.1 Protocoles de synthèse des nanoparticules de SnO_2 , Zn_2SnO_4 et WO_3 | 238 |
| AII.2 Préparation, montage et caractérisation des cellules solaires..... | 240 |
| Annexe III : Méthodes de caractérisation | 244 |
| Annexe IV Préparation et caractérisation des systèmes électrochromes | 253 |
| Références bibliographiques | 255 |

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, les énergies fossiles sont consommées bien plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature. Il est estimé que les réserves mondiales en pétrole et gaz seront épuisées vers 2030 si la consommation n'est pas profondément modifiée, et au mieux vers 2100 si des efforts sont réalisés sur la production et la consommation. La recherche de sources d'énergies renouvelables et non polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle étant donné l'épuisement progressif des réserves d'énergies fossiles, l'augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation, et les problèmes environnementaux croissants liés à l'utilisation de celles-ci. La conversion efficace de l'énergie solaire, dont la puissance reçue par la Terre représente environ 10000 fois la puissance consommée dans le monde, en électricité est une solution attrayante qui permettrait de résoudre une grande partie des problèmes énergétiques de la planète.¹ Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium (99 % du marché) avec des rendements atteignant 25 % en laboratoire.² Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour la plus coûteuse et une des moins utilisées, d'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux moins onéreux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes bon marché. Parmi les voies possibles, l'utilisation de matériaux hybrides organique-inorganique est une des plus prometteuses. Dans ce contexte, la photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des molécules organiques ou métallo-organiques a démontré son fort potentiel. Ainsi, M. Grätzel et coll. ont montré, en 1991, qu'une cellule photoélectrochimique à base de dioxyde de titane (TiO₂) nanocristallin et nanoporeux, photosensibilisé par un complexe polypyridyle de ruthénium, permettait de convertir l'énergie solaire en électricité avec un rendement de l'ordre de 8 %.³ Ces cellules ont ensuite été améliorées et les rendements atteignent désormais plus de 12 % en laboratoire.⁴ Cependant ces systèmes présentent encore certaines limitations en particulier du fait de problèmes de stabilité sous lumière UV liés aux propriétés du TiO₂ ; et de problèmes de fuite et de corrosion dues à l'électrolyte liquide utilisé. Bien qu'à ce jour le TiO₂ soit l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances,⁵ des approches alternatives ont été développées concernant les électrodes poreuses, en utilisant d'autres oxydes métalliques tels que le dioxyde d'étain (SnO₂)⁶⁻⁸ l'oxyde de zinc (ZnO)⁹⁻¹¹ et le stannate de zinc (Zn₂SnO₄).¹² En particulier, SnO₂ et Zn₂SnO₄ sont des candidats potentiellement très intéressants, pour plusieurs raisons :

- Ils sont non toxiques ;
- Ils ont été étudiés de façon très importante au cours des dernières années ;
- Ils sont facilement accessibles par différentes méthodes de synthèse ;

➤ Ils possèdent une bande interdite supérieure à celle de TiO_2 : 3,7 eV pour SnO_2 et 3,6 eV pour Zn_2SnO_4

Le but de ce travail, a été le développement de cellules solaires à colorant (DSCs : Dye-sensitized Solar Cells), à base d'électrodes nanocristallines et nanoporeuses d'oxydes métalliques tels que SnO_2 , Zn_2SnO_4 et WO_3 . Leur sensibilisation a été effectuée par des colorants commerciaux à base de complexes de ruthénium, N3 et N719, ou par des colorants organiques synthétisés au laboratoire. Ainsi, de nouvelles électrodes poreuses de SnO_2 , Zn_2SnO_4 et WO_3 ont été développées à partir de nanoparticules préalablement synthétisées à pression autogène puis dépôt par les techniques de sérigraphie (ou « screen-printing ») et du scalpel (ou « doctor-blading ») sur verre transparent et conducteur.

L'obtention de rendements de conversion énergétique significatifs nécessite en particulier un contrôle fin des interfaces oxyde/colorant/électrolyte et de la morphologie des électrodes réalisées. Nous avons donc cherché à établir et optimiser des relations entre la morphologie des électrodes réalisées et les performances des cellules correspondantes, en utilisant différentes techniques courantes de caractérisations physiques, ainsi que des techniques avancées de caractérisation des phénomènes électroniques au sein des couches actives (déclin temporel de la tension de circuit-ouvert et comportement électrique par spectroscopie d'impédance électrochimique).

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres principaux, une conclusion et des annexes expérimentales.

Le chapitre I présente des généralités sur le domaine du photovoltaïque en décrivant les différents types de cellules solaires et une analyse bibliographique détaillée sur les cellules solaires à colorant.

Le chapitre II consiste en une analyse bibliographique générale des différents oxydes semi-conducteurs : TiO_2 , SnO_2 , Zn_2SnO_4 et WO_3 . Une attention particulière est portée sur l'application de ces oxydes dans les cellules solaires hybrides à colorant.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les méthodes de synthèses de différents types de nanoparticules de SnO_2 et la réalisation de cellules solaires sensibilisées, leurs propriétés optiques, énergétiques etc. Nous présentons également une étude approfondie des phénomènes régissant les performances de ces cellules, notamment par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et de décroissance de la tension de circuit-ouvert.

Le quatrième chapitre décrit la synthèse de nouvelles nanoparticules de Zn_2SnO_4 par la méthode à pression autogène (ou hydrothermale), ainsi que les propriétés morphologiques et

texturales des différents types de particules synthétisées. Nous exposons ensuite la voie d'élaboration et la caractérisation de photoanodes à base de Zn_2SnO_4 et les performances photovoltaïques des cellules basées sur ces films.

Le cinquième chapitre rapporte la synthèse de nanoparticules de WO_3 aux propriétés texturales et structurales leur permettant d'être employées comme matériau d'anode dans des dispositifs photovoltaïques ou électrochromes. Les photoanodes élaborées à partir de ces nanoparticules ont tout d'abord été testées dans des cellules solaires à colorant. Puis une étude comparative des propriétés électrochimiques et optiques de couches minces, élaborées à base de nanoparticules WO_3 sur différents types de substrats (verre(ITO), PET(ITO), Papier(Ag), est abordée. Les performances sont discutées en fonction de la nature du substrat puis comparées à celles obtenues dans les mêmes conditions à partir de poudres commerciales.

La conclusion générale dégage les principaux résultats présentés au cours de ce document et aboutit aux perspectives scientifiques de ce travail.

Références bibliographiques

- ¹ R. Kandel, Y. Fouquart, *La Recherche* **1992**, 241, 316.
- ² A. Martin, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **2009**, 17, 320.
- ³ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
- ⁴ Y. Aswani, W. L. Hsuan, H. N. Tsao, Y. Chenyi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011** 6056, 629.
- ⁵ H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3372.
- ⁶ G. Vilaça, B. Jousseume, C. Mahieux, C. Belin, H. Cachet, M. C. Bernard, V. Vivier, T. Toupance, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1073.
- ⁷ Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1439.
- ⁸ J. H. Lee, N. G Park, Y. J. Shin, *Nanosol. Energ. Mat.* **2011**, 95, 179.
- ⁹ K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstrom, S. E. Lindquist, A. Hagfeld, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, 73, 51.
- ¹⁰ K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2006**, 179, 81.
- ¹¹ T. P. Chou, Q. Zhang, G. E. Fryxell, G. Cao, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2588.
- ¹² D. W. Kim, S. S. Shin, I. S. Cho, S. Lee, D. H. Kim, C. W. Lee, H. S. Jung, K. S. Hong, *Nanoscale* **2012**, 4, 557.

Chapitre I :

La conversion photovoltaïque - Etat de l’art sur les cellules solaires hybrides organique- inorganique

Les besoins énergétiques croissants de l’humanité et la raréfaction des ressources énergétiques classiques nécessitent le développement de nouvelles sources d’énergie telle que l’exploitation de l’énergie solaire. Après avoir rappelé la problématique énergétique au niveau mondial et certains enjeux sociétaux associés, le principe ainsi que les paramètres mis en jeu lors de la conversion de l’énergie solaire en énergie électrique sont décrits. Puis, une revue des différentes familles de cellules solaires est réalisée dans le but de sensibiliser le lecteur aux différentes voies explorées pour collecter et convertir l’énergie solaire en électricité. Le principe de fonctionnement des cellules solaires à colorant est ensuite exposé, en retraçant l’historique de leur développement puis en détaillant les différentes voies d’optimisation explorées et en présentant quelques applications potentielles.

Sommaire Chapitre I :

| | |
|---|----|
| I.1 Motivations | 9 |
| I.1.1 Contexte énergétique mondial | 9 |
| I.1.2 Avantages du photovoltaïque | 9 |
| I.2 Paramètres photovoltaïques | 10 |
| I.2.1 Le soleil et l’énergie solaire | 10 |
| I.2.2 Paramètres issus d’une courbe J-V | 11 |
| I.3 Descriptifs des différentes générations de cellules solaires | 13 |
| I.4 Conversion de l’énergie lumineuse | 16 |
| I.5 Cellules solaires à colorant - cellules de Grätzel | 18 |
| I.5.1 Concept..... | 18 |
| I.5.2 Principe de fonctionnement..... | 19 |
| I.6 Description des constituants d’une cellule solaire de type Grätzel | 22 |
| I.6.1 La photoanode - verre conducteur (FTO)..... | 22 |
| I.6.2 Dioxyde de titane dense..... | 23 |
| I.6.3 Nature de l’électrode semi-conductrice poreuse | 23 |
| I.6.4 Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl ₄) | 25 |
| I.6.5 Colorants photosensibilisateurs pour cellules photovoltaïques hybrides | 25 |
| I.6.5.1 Généralités..... | 25 |
| I.6.5.2 Colorants avec un noyau métallique | 26 |
| I.6.5.3 Colorants organiques..... | 28 |
| I.6.5.4 Fonction permettant l’adsorption du colorant à la surface de l’oxyde.. | 29 |
| I.6.6 Nature du matériau donneur : électrolyte ou transporteur de trous | 30 |
| I.6.7 Nature de la contre-électrode..... | 32 |
| I.7 Cinétiques des processus électroniques mis en jeu dans les DSCs | 33 |
| I.8 Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant | 34 |
| I.9 Optimisation des cellules à colorant et plan de thèse | 39 |
| I.10 Références bibliographiques | 40 |

I.1 Motivations

I.1.1 Contexte énergétique mondial

En 2009, 85 % des besoins énergétiques étaient couverts par les combustibles fossiles (pétrole, charbon, et gaz), 8 % par les énergies renouvelables et 6 % par l’énergie nucléaire. Par ailleurs, la production d’électricité renouvelable représentait en 2010 environ 20 % du total (dont 16,3 % d’hydraulique) à comparer à 13 % pour l’électricité d’origine nucléaire et 67 % pour l’électricité d’origine fossile. Par conséquent, les combustibles fossiles constituent la source d’énergie principale de l’humanité. Cependant, dans la deuxième moitié du XXI^{ème} siècle, l’approvisionnement mondial deviendra critique, notamment en pétrole et en gaz. De plus, les ressources fossiles sont les principaux responsables de la production de CO₂ relargué dans l’atmosphère, et, par conséquent, des changements climatiques induits. Dans ce contexte, le développement durable nécessite une approche qui doit viser, en même temps, à :

- réduire la consommation énergétique ;
- développer les énergies non émettrices de CO₂ (énergies renouvelables ou nucléaire) ;
- capturer et stocker le CO₂ lors de l’utilisation des énergies fossiles ;
- accroître l’efficacité énergétique des biens commercialisés.

Dans chacun de ces domaines, la recherche a un rôle clé à jouer afin d’identifier les ruptures scientifiques et les verrous technologiques pertinents et de proposer des solutions de remplacement viables. Il est généralement admis que les solutions aux problèmes énergétiques de l’humanité résulteront d’une approche globale fondée sur un mix énergétique afin d’établir de nouvelles technologies qui répondent aux critères d’efficacité économique, d’acceptabilité sociale et de protection de l’environnement.

I.1.2 Avantages du photovoltaïque

Le remplacement des combustibles fossiles par des énergies renouvelables peut être significatif, mais ne peut être que partiel, pour des raisons variées telles que leur disponibilité, leur intermittence et leur coût. Parmi les sources d’énergies renouvelables disponibles, l’énergie solaire est une ressource relativement bien répartie géographiquement. La puissance moyenne reçue annuellement à la surface du globe varie entre 85 et 290 watts par mètre carré avec des écarts de 1 à 3 selon les régions. De plus, la taille des systèmes photovoltaïques est ajustable ce qui permet de les adapter à de très nombreuses applications.

I.2 Paramètres photovoltaïques

I.2.1 Le soleil et l’énergie solaire

Lors de la traversée des différentes couches de l’atmosphère, les longueurs d’onde (λ) du spectre solaire sont absorbées par différents composés tels que l’ozone (absorption des rayons ultra-violet UV) ou la vapeur d’eau (infrarouge IR). Pour tenir compte de la distance parcourue par les rayons dans l’atmosphère, il est nécessaire d’introduire une notion de masse d’air (AM) (Figure I.1). La masse d’air est exprimée comme un multiple du trajet parcouru en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l’aplomb.

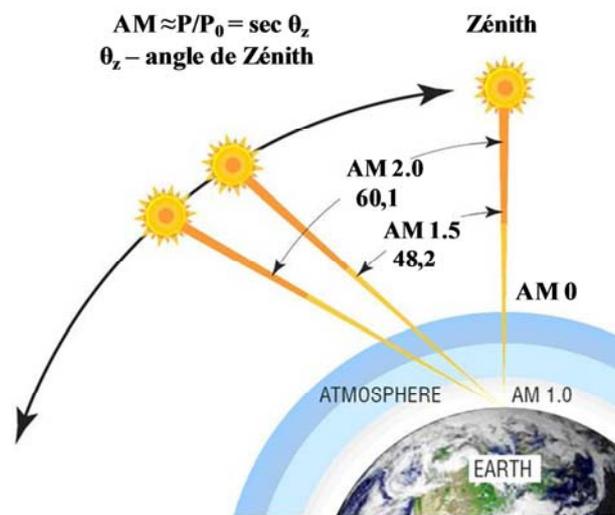


Figure I.1 : Description de l’incidence solaire sur la terre.

Les performances des cellules photovoltaïques sont évaluées à partir de leur caractéristique courant-tension (J-V) mesurée sous éclairement solaire standard. Aux latitudes tempérées, le spectre solaire de référence correspond au spectre solaire global AM1.5G, décrit par le standard ASTM G-173-03 (American Standard for Tests and Measurements), et qui correspond à une puissance d’éclairement de 100 mW.cm^{-2} (ou 1000 W.m^{-2})

Ainsi, pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol (Figure I.2). Ce spectre est modifié par l’atmosphère selon trois mécanismes principaux :

- l’absorption par les différents gaz de l’atmosphère, chacun ayant des raies caractéristiques ;
- la diffusion moléculaire de Rayleigh ;
- la diffusion par les aérosols, les poussières et les nuages.

On appelle masse d’air (AM), la perte de l’énergie solaire due à l’absorption atmosphérique.

$$AM = \frac{P}{P_0} \times \frac{1}{\sin\theta} \quad \text{Éq. I.1}$$

où θ représente l’angle entre la position du soleil et l’horizon (Figure I-2).

P est la pression totale de l’air et $P_0 = 1,013.10^5$ Pa

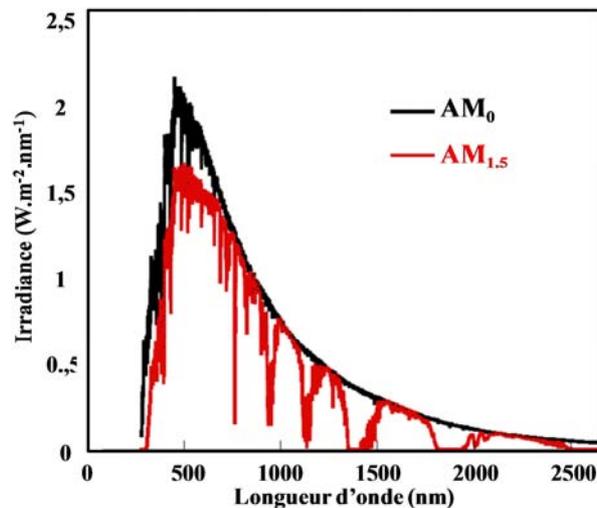


Figure I.2 : Définition du spectre d’émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03).

Le spectre solaire AM₀ correspond à une masse d’air nulle pour un rayonnement arrivant au dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM₁ pour un soleil à l’aplomb et AM_{1.5} pour un rayonnement solaire arrivant à $48,2^\circ$ sur la surface de la terre.

I.2.2 Paramètres issus d’une courbe J-V

Les différents paramètres impliqués dans la conversion de l’énergie solaire en électricité peuvent être déduits des caractéristiques J-V sous éclairnement des cellules solaires. La Figure I.3 représente l’allure caractéristique de courbes J-V sous illumination d’une cellule photovoltaïque. Le tracé de ces courbes permet de déterminer les paramètres physiques caractéristiques du composant. Les principaux paramètres extraits de la courbe courant-tension d’une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit-ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant.

La **densité de courant de court-circuit** J_{cc} (en mA.cm^{-2}), relevée à l’intersection de la courbe sous éclairement avec l’axe des ordonnées, est le courant par unité de surface mesuré avec une différence de potentiel nulle aux bornes de la cellule ($V = 0 \text{ V}$).

La **tension de circuit-ouvert** V_{co} (en Volt), relevée à l’intersection de la courbe sous éclairement avec l’axe des abscisses est la tension déterminée lorsque le courant qui traverse la cellule est nul.

La **puissance maximale** P_{max} correspond à la puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque et est le produit de la tension maximale (V_{max}) et du courant maximal (J_{max}).

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad \text{Éq. I. 2}$$

Le **facteur de forme** FF , est un indicateur de la qualité de la diode et résulte des résistances série et parallèle. Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{V_{co} \times J_{cc}} \quad \text{Éq. I. 3}$$

où J_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension au point de fonctionnement correspondant au maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (Figure I-3). Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique (J-V) ressemble à celle d’une source idéale de courant J_{cc} tant que $V < V_{co}$ et à une source idéale de tension pour $J < J_{cc}$.

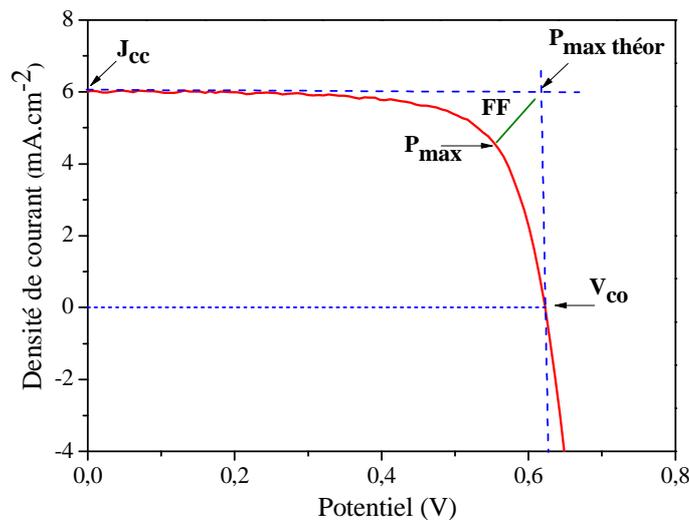


Figure I.3 : Caractéristique courant-tension d’une cellule photovoltaïque.

Le **rendement de conversion en puissance η (%)**, est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule photovoltaïque. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale P_{max} délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} suivant la relation :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \times V_{co} \frac{J_{cc}}{P_{in}} \quad \text{Éq. I. 4}$$

La détermination de cette grandeur permet d'évaluer les performances d'un dispositif photovoltaïque et de comparer les cellules entre elles.

L'**efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde ou IPCE**, ("Incident Photon to Current Efficiency") permet de déterminer l'aptitude d'un chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique en fonction des longueurs d'onde absorbées. Ce rendement quantique externe est défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{h \times c}{e} \times \frac{J_{cc}}{\lambda \times \phi} = 1,24 \times \frac{J_{cc}}{\lambda \times \phi} \quad \text{Éq. I. 5}$$

avec λ : la longueur d'onde (nm), J_{cc} : courant de court-circuit ($A \cdot cm^{-2}$) et Φ : le flux incident ($Watt \cdot cm^{-2}$), h est la constante de Planck (J.s), c est la vitesse de la lumière ($m \cdot s^{-1}$) et e est la charge électronique (C). Cette grandeur est parfois préférée au rendement pour évaluer les performances photovoltaïques d'une cellule, notamment lors de la comparaison de nouveaux matériaux absorbeurs (chromophores, conducteurs de trous...).

1.3 Descriptifs des différentes générations de cellules solaires

Suite à la découverte de la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité au moyen de jonctions p-n au silicium,¹ différents types de cellules ont été développées ces quatre dernières décennies. Selon Conibeer,² on peut distinguer trois générations de cellules solaires, chacune de ces générations présentant des nouveautés technologiques. Ces différentes générations sont classées par chronologie, en fonction des connaissances et des procédés techniques qui étaient disponibles au moment de leur arrivée dans le domaine de la recherche. L'évolution des efficacités des cellules produites selon les différentes filières photovoltaïques est régulièrement publiée par M. Green et coll.³

La première génération de cellules solaires rassemble les cellules monojonction ou multijonction à base de semi-conducteurs inorganiques. Les plus courantes sont obtenues par refroidissement de silicium fondu (Figure I.4), ce qui conduit aux cellules solaires au silicium mono- ou polycristallin avec des rendements de conversion énergétique atteignant 25 % en laboratoire,⁴ et 15 à 19 % pour les modules commerciaux. Par ailleurs, l’efficacité la plus élevée décrite à ce jour concerne une cellule solaire multijonction GaInP/ GaAs/ GaInNAs avec un rendement de 43,5 % sous concentration (418 soleils), rapportée par *Boeing-Spectrolab Inc.*⁵ Les avantages de ces cellules sont leur stabilité à long terme, la mobilité élevée des porteurs de charge et une forte absorption spectrale ce qui permet d’atteindre des rendements de conversion relativement bons (15-25 %). Elles représentent actuellement 85 % de l’ensemble des installations solaires dans le monde. Néanmoins, elles présentent certains inconvénients tels que leur fabrication coûteuse et énergivore, leur poids élevé et leur caractère rigide. De plus les phénomènes d’échauffement apparaissant lors de leur fonctionnement conduisent à une diminution sensible de leur rendement de conversion énergétique.

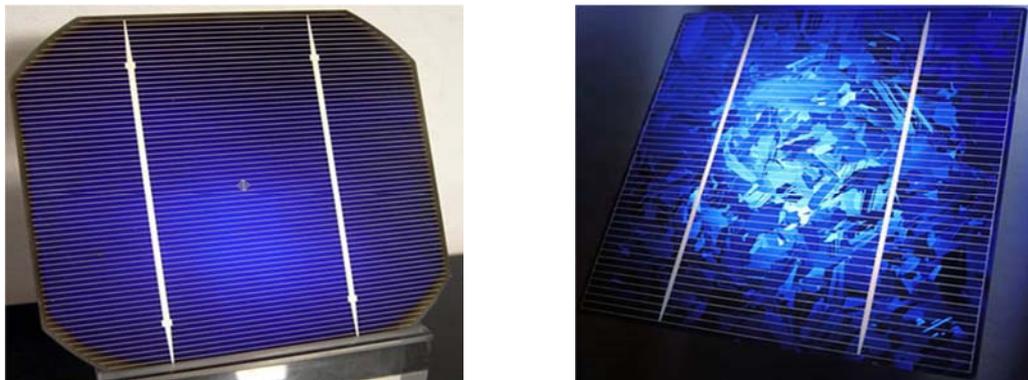


Figure I.4 : Première génération de cellules à base de silicium.

En résumé, bien que les coûts dépendent de l’application visée, les cellules classiques au silicium sont principalement handicapées par leur coût de production relativement élevé, conduisant l’électricité produite à être non compétitive par rapport aux méthodes de production conventionnelles. De plus, les dispositifs électroniques portables modernes, téléphones et ordinateurs portables, calculettes et montres, nécessitent le développement de cellules solaires flexibles et légères ce qui n’est pas compatible avec la technologie silicium classique.⁶ Ces limitations en coût et adaptabilité ont conduit au développement de nouvelles technologies.

Ainsi, la seconde génération de cellules solaires regroupe les cellules photovoltaïques élaborées par les techniques de couches minces. Elle concerne principalement les cellules à base de Si amorphe, de CdTe et de CIGS (Cuivre-Indium-Gallium Sélénium (voire soufre)). Ces cellules utilisent des matériaux permettant une réduction sensible des coûts de production. Le dépôt des matériaux se fait sur des substrats moins coûteux que ceux utilisés pour le silicium et le poids total des cellules est plus faible. L’inconvénient majeur de ces matériaux est qu’ils contiennent des éléments toxiques. Ces cellules sont arrivées à maturité scientifique dans les années 2000 et sont maintenant commercialisées pour concurrencer les cellules à base de silicium.³

Plus récemment, une troisième génération de cellules et de modules solaires très différente est apparue. Cette génération regroupe plusieurs technologies émergentes telles que les cellules organiques comme les hétérojonctions en volume (BHJ) combinant dérivé du fullerène et polymère,⁷ ou de petites molécules organiques,⁸ et les systèmes hybrides organique-inorganique comme les hétérojonctions en volume associant un polymère et des nanocristaux d’oxyde ou de sulfure métallique.⁹ Les cellules solaires à colorant à électrolyte liquide (l-DSCs)¹⁰ ou à transporteur de trous solide (ss-DSCs)¹¹ et les systèmes mixtes hétérojonction en volume/cellules à colorants dans lesquels un polymère transporteur de trous est utilisé comme donneur d’électron dans une cellule solaire à colorant appartiennent également à cette nouvelle génération de cellules.¹²

Parmi ces nouveaux concepts, les cellules « tout organique » (Figure I.5 A) présentent l’avantage de pouvoir être produites à grande échelle et à faible coût par les techniques d’impression et d’être facilement mises en œuvre sur des substrats souples. Cependant, bien qu’en forte progression, les rendements de conversion énergétique restent faibles i.e. 8,13 %¹³ pour les monojonctions et 10,6 % pour les multijonctions.⁸

Dans le domaine des cellules solaires hybrides organique-inorganique les meilleurs rendements décrits varient entre 3,1-4 % pour les hétérojonctions en volume associant un polymère et des nanocristaux d’oxyde ou de sulfure métallique,¹⁴ 5-6 % pour les systèmes mixtes BHJ-ssDSCs¹¹, 6-7,2 % pour les ss-DSCs¹⁵ et 12,3 % pour les l-DSCs.¹⁶

Les systèmes les plus prometteurs sont donc les cellules solaires hybrides à colorant ou cellules de type « Grätzel », du nom de leur inventeur (Figure I.5 B). Ces systèmes allient des sensibilisateurs organiques ou métallo-organiques greffés sur des matériaux inorganiques et un donneur d’électron (médiateur redox ou conducteur de trous) ce qui permet de générer et de collecter des charges électriques par un circuit extérieur sous illumination.

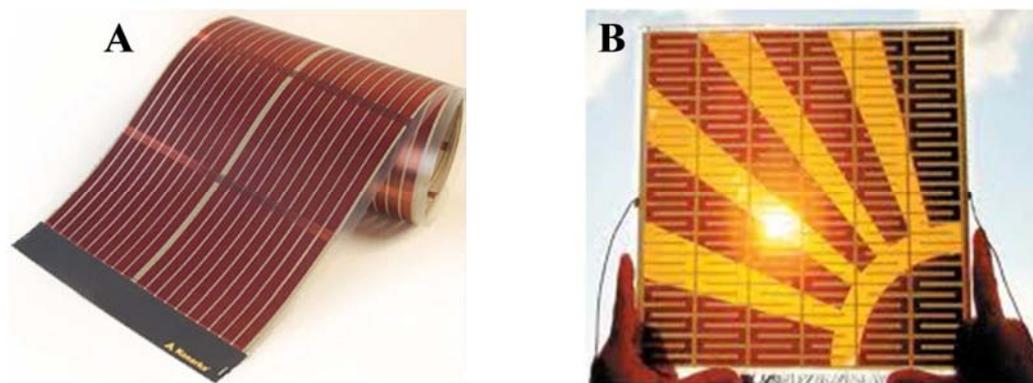


Figure II.5 : Cellules solaires de troisième génération A) cellule à base de polymère et B) cellule solaire à colorant.

I.4 Conversion de l’énergie lumineuse

L’effet photovoltaïque, terme provenant du grec « phos, photos » qui désigne la lumière et de voltaïque mot dérivé du physicien Alessandro Volta connu pour ses travaux sur l’électricité, correspond à la conversion directe de l’énergie solaire en énergie électrique (courant électrique). Le transfert d’électron photo-induit est le phénomène fondamental ayant lieu dans les cellules photovoltaïques et les nombreux systèmes de conversion de l’énergie lumineuse, une différence de potentiel apparaissant entre deux parties d’un système photovoltaïque lorsqu’il est placé à la lumière. Les matériaux employés pour convertir l’énergie solaire en énergie photovoltaïque sont des semi-conducteurs, qui ont la capacité d’absorber une partie du rayonnement solaire avec le transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La zone située entre les deux bandes est appelée bande interdite ou gap (Figure I.6).

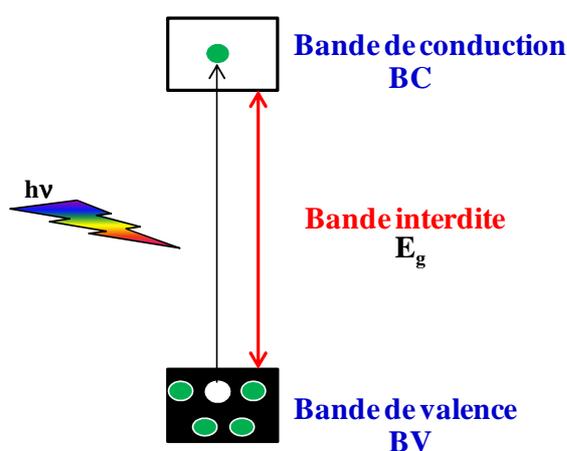


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure de bandes d’un semi-conducteur.

Ce processus conduit à l’apparition simultanée d’un état vide (ou « trou », porteur p) dans la bande de valence (BV), et d’un état rempli (ou « électron », porteur n) dans la bande de conduction (BC). Ces paires électron-trou peuvent être utilisées pour produire de l’énergie électrique si elles sont transférées dans un circuit externe. Pour qu’il y ait un courant électrique, il est nécessaire d’ajouter une quantité d’impureté, ou dopant, dans le semi-conducteur afin que les paires électron-trou soient dissociées. Les dopants sont des éléments ayant un électron de valence de plus ou de moins que le ou les atomes constituant le semi-conducteur. Si le dopant a une valence inférieure, il conduit à l’apparition d’une lacune électronique (ou trou), donnant un dopage de type p . Si le dopant possède une valence supérieure, il va introduire un électron excédentaire et induire un dopage dit de type n . Le niveau de Fermi du système, qui représente le potentiel chimique des électrons, va être modifié par la présence des dopants. Dans le cas d’un semi-conducteur non dopé, ce niveau se situe au milieu de la bande interdite, alors que dans les semi-conducteurs de type n et p , ce niveau est proche respectivement de la BC et de la BV. La mise en contact d’un semi-conducteur dopé de type n et d’un semi-conducteur de type p conduit à une égalisation des niveaux de Fermi des deux matériaux induisant une courbure des bandes des deux semi-conducteurs (Figure I.7). Dans la zone de contact, la différence de concentration en porteurs dans chaque semi-conducteur conduit à l’apparition d’une zone de déplétion et à l’établissement d’un champ électrique. Sous illumination, ce champ électrique va être capable de séparer les paires électron-trou générées, induisant l’apparition d’un photocourant. Ces jonctions pn permettent ainsi la conversion de l’énergie lumineuse en énergie électrique.

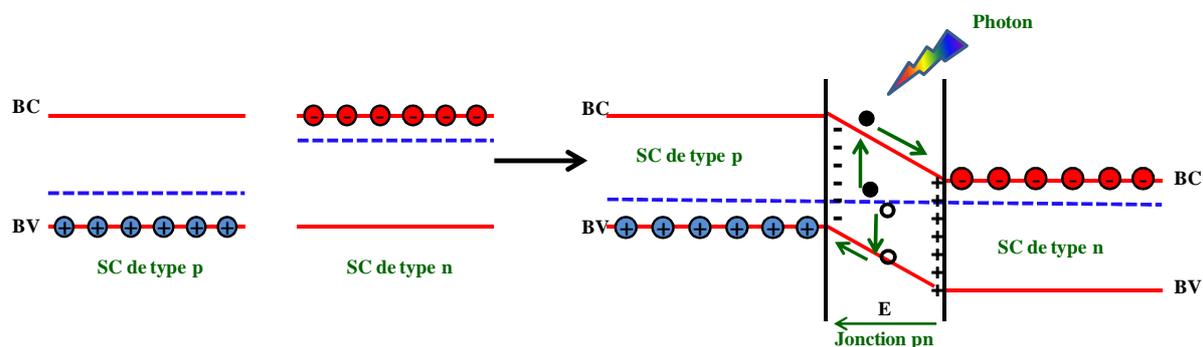


Figure I.7 : Principe simplifié d'une jonction p-n et application de cette jonction pour la séparation de charges

En résumé, dans les cellules classiques, le même matériau assure la collecte de l’énergie solaire, la séparation de charges et le transport de charges ce qui peut conduire à des phénomènes de recombinaison importants et à des pertes d’efficacité significatives.

L’utilisation de matériaux distincts pour réaliser ces phénomènes pourraient permettre d’améliorer l’efficacité des cellules. Dans ce contexte, nous allons maintenant décrire plus en détails la technologie des cellules solaires à colorant (DSCs pour Dye-sensitized Solar Cell) aussi nommées cellules de « Grätzel », du nom de leur inventeur.

1.5 Cellules solaires à colorant - cellules de Grätzel

I.5.1 Concept

La première cellule fonctionnant sur le principe de photosensibilisation d’oxyde métallique semi-conducteur date de 1972.¹⁷ Par analogie avec les processus mis en jeu lors de la photosynthèse, la principale originalité de ce concept réside dans la différenciation des fonctions d’une part d’absorption de la lumière et, d’autre part, de séparation et de collecte des charges. Dans ce cas, une molécule de chlorophylle a été greffée sur un semi-conducteur de type n tel que l’oxyde de zinc (ZnO). Lorsque ce système hybride organique-inorganique a été soumis à une excitation lumineuse, un courant électrique a été observé. Le courant était dû à un transfert d’électrons depuis l’état excité de la molécule organique dans la bande de conduction du semi-conducteur. Ce fut la première démonstration publiée de conversion d’un photon en énergie électrique après absorption de lumière par un colorant puis transfert de l’électron excité à un semi-conducteur. Cependant, les premiers essais étaient limités à des couches denses de semi-conducteur limitant la quantité de colorant déposé et, donc, le pouvoir absorbant de ces systèmes. Pour contourner ce problème, O’Regan et Grätzel ont proposé, en 1991, de remplacer le film dense d’oxyde semi-conducteur par un film nanoporeux développant une surface spécifique de plusieurs ordres de grandeur supérieure. Cette percée technologique exploitant les propriétés remarquables des nanomatériaux a permis d’élaborer des cellules solaires dont les rendements de conversion énergétique atteignaient 7,1 %^{10a} sous illumination AM1.5G. Depuis ces travaux pionniers, le domaine des cellules à colorant s’est fortement développé, le nombre de publications parues par an sur ce sujet ayant subi une croissance exponentielle depuis 1991 comme en atteste la Figure I.8.

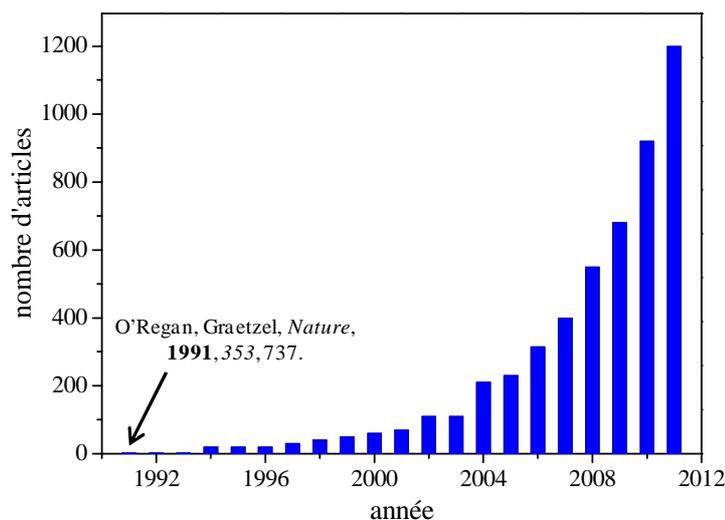


Figure I.8 : Nombre de publications, classées par année, trouvées avec le mot clé "dye-sensitized solar cells" sur la base de données Web Of Science

I.5.2 Principe de fonctionnement

Les cellules solaires à colorant sont constituées d'un film poreux d'oxyde semi-conducteur à large bande interdite (tel que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) ou le dioxyde d'étain (SnO_2)...) et de grande surface spécifique, sensibilisé par un colorant (tel qu'un complexe de ruthénium ou un colorant organique), puis mis en contact avec un donneur d'électrons tel qu'un électrolyte contenant un couple redox (typiquement I_3^-/I^-). Le système est alors complété par une contre-électrode (généralement des particules de platine déposées sur un verre transparent et conducteur). Le principe général de fonctionnement d'une cellule à colorant est illustré sur la Figure I.9. Après absorption de lumière, le colorant injecte à l'état excité (S^*) un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Après diffusion dans la couche nanoporeuse, l'électron généré est collecté par le circuit extérieur via l'électrode transparente conductrice (verre conducteur de type oxyde d'étain dopé au fluor (FTO)). Le colorant oxydé est alors réduit par le donneur d'électrons (ex : I^-) ce dernier étant régénéré à la contre-électrode. Au final, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule, seuls des électrons étant mis en mouvement du semi-conducteur vers la contre-électrode sous l'action de la lumière. Il y a donc apparition d'un photocourant.

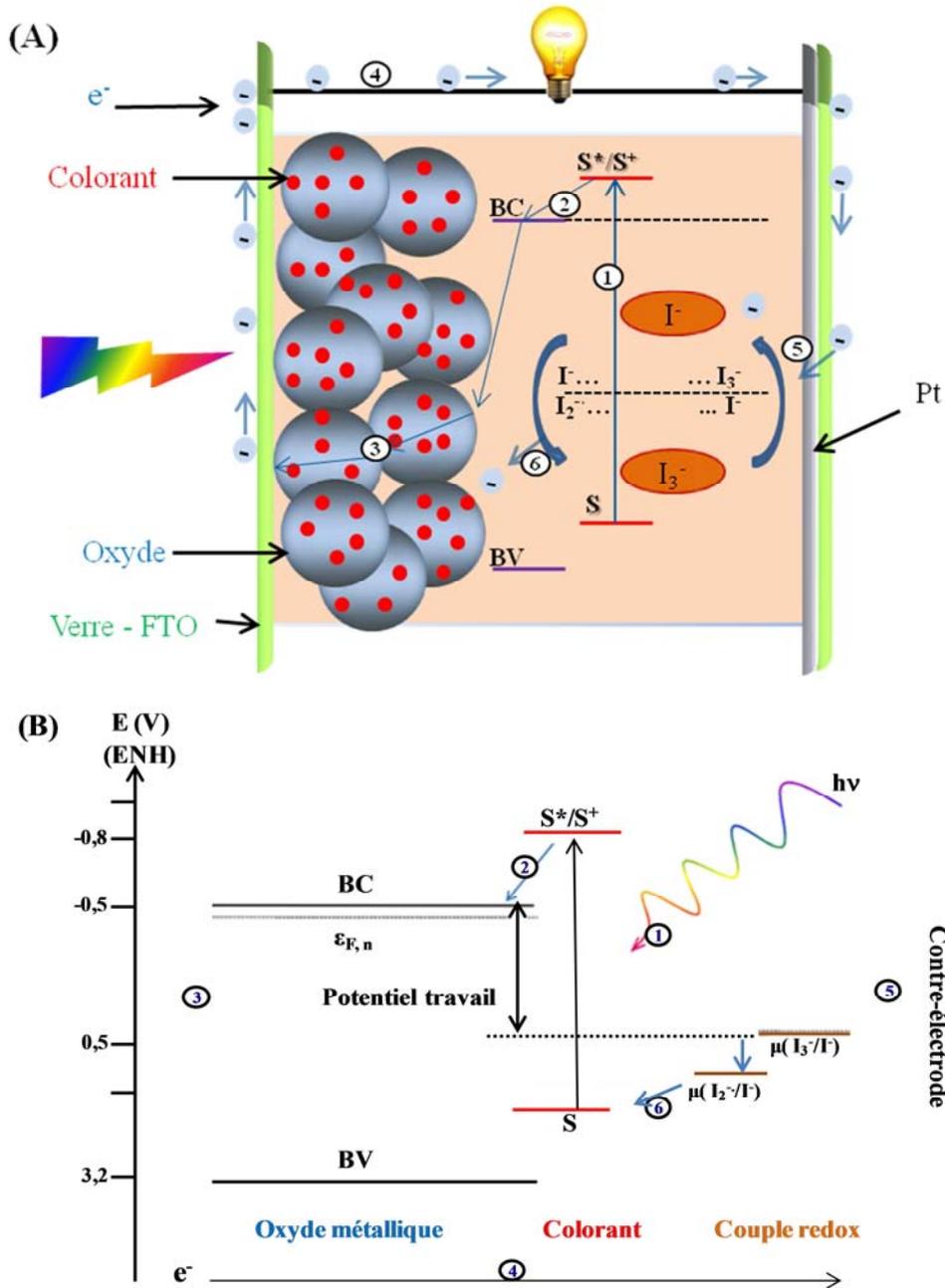


Figure I.9 : Principe de fonctionnement d’une cellule solaire sensibilisée par un colorant.

De manière plus précise, le principe de fonctionnement des cellules à colorant à médiateur redox liquide peut être décomposé en six étapes principales :

Anode :

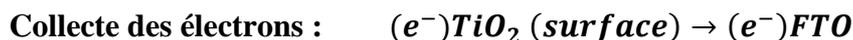
(1) Sous illumination, le colorant est excité par l’absorption d’un photon. Cette excitation fait passer le colorant de son état fondamental (S) à un état excité (S^*), un électron étant ainsi promu de son orbitale H.O.M.O. (Highest Occupied Molecular Orbital) à son orbitale L.U.M.O (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).



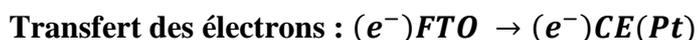
(2) A l’état excité, le colorant injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur lorsque sa L.U.M.O possède une énergie supérieure au bas de la BC du semi-conducteur. Le colorant est alors oxydé et passe dans un état S^+ .



(3) L’électron photogénéré diffuse ensuite à travers la couche poreuse d’oxyde semi-conducteur vers le substrat conducteur (FTO) puis est collecté par le circuit extérieur.

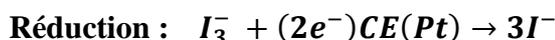


(4) L’électron traverse ensuite le circuit extérieur puis est transféré à la contre-électrode en platine (CE). Une tension est créée au potentiel de travail de la cellule qui est défini par l’écart énergétique entre le niveau de Fermi des électrons injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur et le potentiel d’oxydo-réduction du médiateur redox.

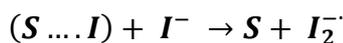


Cathode :

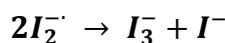
(5) A la contre-électrode, l’électron réduit la forme oxydée du médiateur redox.



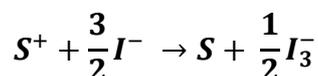
(6) Le médiateur redox permet alors la régénération du colorant par une réaction de réduction qui le ramène à son état fondamental. Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer cette régénération et nous proposons ci-dessous celui qui semble le plus probable. La réaction entre le colorant et les ions iodure conduit à la formation d’une espèce intermédiaire tel que (S...I) proposée par Clifford et coll.¹⁸ pour le sensibilisateur cis-Ru(dcbpy)₂(CN)₂ ou (S...I₂⁻) introduite par Fitzmaurice et coll.¹⁹ pour le colorant cis-Ru(dcbpy)₃²⁺. Des calculs de chimie quantique ont confirmé que la formation de ces complexes est énergétiquement favorable.²⁰ Le colorant est régénéré lorsque le complexe (S...I) se dissocie en présence d’un second ion I⁻ présent dans l’électrolyte et conduit à la formation de I₂⁻.



Deux radicaux diiodure réagissent ensuite pour former les ions triiodure et iodure :



L’équation bilan de cette étape peut être écrite sous la forme suivante :



La force motrice de ce système est la tension apparaissant sous éclairage, conséquence de la différence de potentiel chimique entre le couple redox et le bas de la bande de conduction de l’oxyde semi-conducteur (Figure I.9 B). En effet, ce sont les électrons injectés du colorant vers le semi-conducteur qui sont responsables de l’augmentation du niveau de Fermi de celui-ci et donc de l’apparition de la tension. La valeur théorique maximale pour la tension de circuit-ouvert est déterminée par la différence entre le bas de la bande de conduction de l’oxyde semi-conducteur et le potentiel redox du couple Γ/Γ_3^- . Dans les systèmes les plus efficaces, les densités de courant sont de l’ordre de 15 à 20 mA.cm⁻², les tensions de circuit-ouvert de 0,7 à 0,8 V et les facteurs de forme d’environ 0,7, les épaisseurs des films nanoporeux étant de l’ordre de 10 μm .²¹

Le prochain paragraphe est consacré à une description sommaire des principaux constituants des cellules solaires à colorant.

1.6 Description des constituants d’une cellule solaire de type Grätzel

I.6.1 La photoanode - verre conducteur (FTO)

Afin de rendre le substrat (verre, plastique...) conducteur, le dépôt d’une couche d’oxyde conducteur transparent (TCO : transparent conductive oxide) est nécessaire. Une électrode conductrice transparente adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit à la fois posséder une conductivité électrique élevée et présenter une transparence maximale dans le domaine du visible. Cependant, l’augmentation de la transparence conduit fréquemment à une diminution concomitante de la conductivité des oxydes métalliques.²² En outre ces propriétés électriques et optiques doivent être stables thermiquement jusqu’à 500 °C, température usuelle de recuit des électrodes poreuses utilisées dans les cellules à colorant.

Deux principaux matériaux transparents et conducteurs sont utilisés comme anode dans ces cellules :

- L’oxyde d’indium dopé à l’étain ou ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) dont les propriétés électriques diminuent avec la température. Ce type de TCO est surtout utilisé pour les cellules solaires organiques et les systèmes flexibles.
- L’oxyde d’étain dopé au fluor ou FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$): bien que moins conducteurs que l’ITO, les verres FTO présentent une meilleure résistance thermique, ce qui les rend plus stables, permettant ainsi leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques hybrides. Les cellules solaires à colorant les plus efficaces utilisent des verres conducteurs à base de FTO.²³

Par ailleurs, l’utilisation de substrats souples tels que des substrats à base de polymère conducteur ou des feuillets métalliques est actuellement explorée.^{24,25} Il est également possible de recouvrir un polymère transparent (comme le PET) d’une couche mince d’oxyde conducteur transparent. Dans ce cas, l’oxyde conducteur utilisé est l’ITO, qui peut être produit à basse température. Cependant, ces substrats sont très fragiles mécaniquement ce qui affecte fortement les performances et la stabilité des dispositifs.

I.6.2 Dioxyde de titane dense

Une couche de dioxyde de titane dense doit être incorporée au préalable entre la couche active poreuse et le substrat conducteur transparent FTO. Cette couche intermédiaire permet d’éviter le contact direct entre l’électrolyte et le substrat conducteur transparent qui engendre des recombinaisons importantes à l’interface, éliminant ainsi les courts-circuits.

Cette couche dense ultrafine de TiO_2 est généralement obtenue par un traitement chimique avec une solution aqueuse de TiCl_4 .^{26,27}

I.6.3 Nature de l’électrode semi-conductrice poreuse

Le semi-conducteur employé doit avoir une large bande interdite de manière à ce qu’il n’absorbe pas la lumière solaire. Le semi-conducteur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme anatase. La Figure I.10 présente les niveaux des Bandes de Conduction (BC) et Bandes de valence (BV) de différents semi-conducteurs.²⁸ Le potentiel du couple redox (I_3^-/I^-) dans les concentrations classiques utilisées dans les DSCs ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ pour I^- et $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour I_3^-) ainsi que les niveaux d’énergie de la H.O.M.O. et de la L.U.M.O d’un colorant classique, le complexe de ruthénium N719, ont aussi été ajoutés pour comparaison.

D’un point de vue structural, le semi-conducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d’adsorber une très grande quantité de colorants. En effet, Grätzel et coll. ont montré que le taux de conversion des photons incidents en électrons en sortie d’une DSC (IPCE, « incident-photon-to-current conversion efficiency ») était multiplié par 700 lorsqu’on passait d’un monocristal d’anatase (faible surface spécifique) à une couche de nanoparticules de TiO_2 anatase de 20 nm de diamètre (haute surface spécifique), les systèmes étant sensibilisés par un complexe de ruthénium.²⁹ Ces résultats montrent l’importance de la morphologie de la couche de semi-conducteur. Partant de ce constat, un grand nombre d’études ont porté sur le développement de nouvelles architectures de couches d’oxydes à l’échelle nanométrique telles que des nanoparticules,^{30,31} des nanocolonnes,³² des structures mésoporeuses,^{33,31} des nanofils,^{34,35} des nanofleurs³⁶ ou des nanotubes.^{37,38} Des efficacités

prometteuses ont été obtenues avec ces systèmes mais sans dépasser celles obtenues avec des nanoparticules de 20 nm de diamètre.

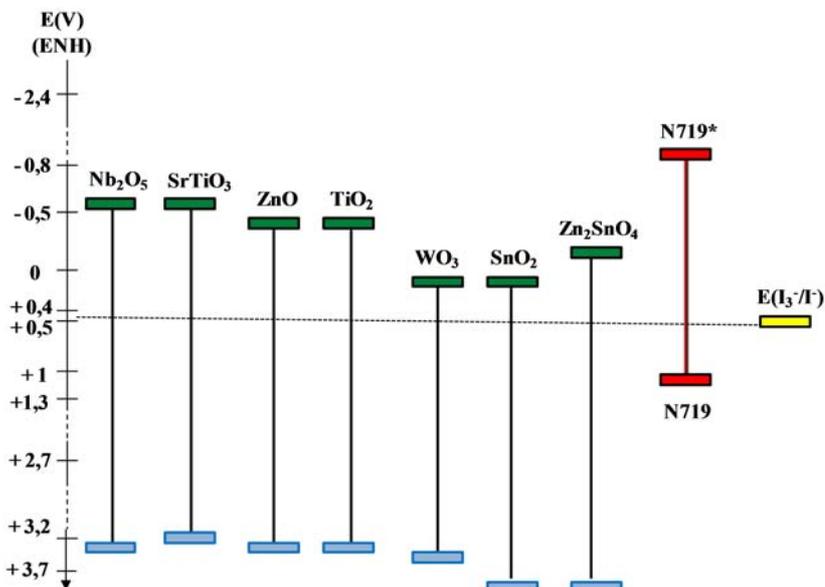


Figure I.10 : Position des bandes de valence (bleu) et de conduction (vert) de différents oxydes métalliques utilisés dans les DSCs. Position du potentiel du couple I₃⁻/I⁻ aux concentrations classiques d'utilisation dans les DSCs (jaune) et des niveaux énergétiques du colorant N719 (rouge).

Le film nanoporeux est constitué de nanoparticules d'oxyde semi-conducteur agrégées et reliées entre elles. Cette morphologie conduit à l'existence d'une surface spécifique importante, permettant l'adsorption d'une grande quantité de chromophore, et d'une porosité liée à l'espace interparticulaire, dans le domaine des mésopores (2 à 50 nm), régissant la diffusion du médiateur sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche, et ainsi, la régénération du colorant. De manière à conserver une bonne diffusion des porteurs de charge dans les couches, il est désormais bien établi qu'il existe un compromis entre l'épaisseur des couches, la taille des particules (ou surface spécifique développée) et la porosité développée par les films. Il est ainsi généralement admis que les limitations dues à la diffusion des porteurs de charge dans la couche nanoporeuse apparaissent pour des épaisseurs supérieures à 10 μm .³⁹ Par ailleurs, la porosité optimale est de l'ordre de 40 % à 60 %⁴⁰ avec des pores suffisamment grands pour permettre une bonne diffusion du médiateur. La taille des particules est à optimiser, des particules plus petites défavorisant le transport des électrons du fait de joints de grain plus nombreux, et des particules de plus grande taille, donc de surface spécifique plus faible, diminuant la quantité de colorant adsorbé donc le pouvoir absorbant de la couche poreuse.

I.6.4 Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl₄)

Le traitement au tétrachlorure de titane a été utilisé par l’équipe de Grätzel¹⁰ pour améliorer les performances du dioxyde de titane nanoporeux. Ce traitement permet de déposer une fine couche ultra-pure de TiO₂ (1 nm d’épaisseur) sur la couche nanoporeuse⁴¹ (qui pourrait contenir des impuretés ou des résidus de carbone en surface). D’autres équipes^{42,43} ont montré que le traitement des cellules photovoltaïques au TiCl₄ diminue les niveaux énergétiques (BC) du TiO₂ assurant ainsi une amélioration de la densité de courant et de l’efficacité de la cellule.

I.6.5 Colorants photosensibilisateurs pour cellules photovoltaïques hybrides

I.6.5.1 Généralités

La photo-excitation du colorant par l’absorption de la lumière est le processus qui initie le phénomène photoélectrique. Le colorant joue donc le rôle d’élément photo-actif dans la cellule solaire à colorant. En revanche, les propriétés électroniques et optiques de ce colorant doivent remplir plusieurs conditions pour qu’il puisse être utilisé dans ce type de cellules :

- Plus de 40% de l’énergie solaire est émise dans le visible. Le colorant idéal doit donc couvrir une large partie du spectre solaire entre 400 et 800 nm ainsi que dans le proche infrarouge (NIR). En outre, le coefficient d’extinction molaire ϵ du colorant doit être le plus élevé possible pour assurer une absorption maximale de la lumière solaire.
- Afin d’assurer le phénomène d’injection des électrons, l’état excité du colorant, correspondant au niveau énergétique de la L.U.M.O, doit être plus négatif que le bas de la Bande de Conduction (BC) du TiO₂. Généralement, le colorant est substitué par des groupements carboxylates ou phosphates,^{44,45} qui permettent l’adsorption du colorant à la surface de l’oxyde métallique par chimisorption. En diminuant la distance entre le colorant et le dioxyde de titane, le taux d’injection des électrons est plus important.
- Être suffisamment stable thermiquement et photochimiquement dans le temps.
- Posséder un potentiel d’oxydation suffisamment positif afin de favoriser une régénération rapide du colorant par le couple redox de l’électrolyte et éviter ainsi les pertes par recombinaison entre le colorant oxydé et l’électron injecté dans l’oxyde.

Sur la base de ces exigences, plusieurs types de colorants photosensibilisateurs ont été conçus, synthétisés et étudiés ces deux dernières décennies. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories.

I.6.5.2 Colorants avec un noyau métallique

Les complexes métallo-organiques de type bipyridyle du ruthénium sont des photosensibilisateurs adéquats parce que la durée de vie de leur état excité est suffisamment longue et que leur forme oxydée Ru(III) présente une grande stabilité chimique. De ce fait, les complexes bipyridyle du ruthénium ont été très étudiés comme photosensibilisateurs dans des réactions de photocatalyse homogène et les cellules photovoltaïques à colorant, cette famille possédant toutes les propriétés requises pour être utilisée dans les DSCs. Le Tableau I.1 présente quelques exemples de complexes bipyridyle du ruthénium utilisés comme colorant dans les DSCs ainsi que les rendements de conversion énergétique obtenus avec eux (leurs formules sont données en Annexe AI).

Historiquement, le premier sensibilisateur efficace en cellules solaires à colorant à avoir été décrit est le colorant N3, l’acide bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2’-bipyridine-4,4’-dicarboxylique. La réponse spectrale du N3 s’étend de 400 nm à plus de 700 nm.⁴⁶ Pour ce colorant, la transition électronique responsable de l’absorption dans le visible est une transition à transfert de charge métal-ligand (MLCT) ce qui signifie qu’à l’état excité la densité électronique sera élevée sur le ligand, c’est à dire proche de la surface (car le colorant s’adsorbe par les groupements acides carboxyliques portés par les ligands).⁴⁷ La L.U.M.O est localisée au-dessus de la BC du TiO₂ et la réduction du colorant oxydé doit se faire au niveau du ruthénium et des ligands thiocyanates, loin de la surface.⁴⁸ Par ailleurs, la déprotonation partielle du N3, conduisant au N719, induit une augmentation sensible de la tension de circuit-ouvert (720 mV pour le N3 et 846 mV pour le N719) et, ainsi, de l’efficacité de conversion énergétique. Cette différence est attribuée à la présence de quatre groupements électro-attracteurs de type COOH dans le N3 entraînant après chimisorption un décalage vers les potentiels plus positifs du bas de la bande de conduction de TiO₂.⁴⁹ Dans le cas du «black dye», l’absorption a été étendue jusqu’à 800 nm (IPCE supérieure à 40% à 800 nm) du fait d’un contrôle soigné du champ de ligand autour du ruthénium.^{10c} Par ailleurs, l’introduction de chaînes alkyles à la périphérie du colorant dans le cas du Z907 a permis d’augmenter la stabilité des performances des DSCs, jusqu’à 1000 h sous irradiation.^{50,51} Les chaînes hydrophobes du Z907 limitent les phénomènes de désorption du colorant en présence de traces d’eau et favorisent ainsi la durabilité des cellules.

Tableau I.1 : Noms donnés aux complexes bipyridyle des ruthéniums utilisés en cellules à colorant et les meilleurs rendements de photoconversion associés sous illumination AM1,5 à 100 mW.cm⁻².⁵²

| Colorant | λ_{\max} (nm) | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | η (%) |
|-----------|-----------------------|--|------------|
| N3 | 534 | 1,42 | 11,03 |
| N719 | 532 | 1,40 | 11,2 |
| Black Dye | 605 | 0,75 | 11,1 |
| Z907 | 526 | 1,22 | 9,5 |
| C106 | 550 | 1,87 | 11,7 |

Le meilleur rendement obtenu avec cette famille est de 11,7 % et date de 2010 pour le colorant C106.⁵³ Néanmoins, les rendements avec cette famille de colorant n’ont augmenté que de 0,9 % depuis 2005, malgré les efforts réalisés pour en synthétiser de nouveaux.⁵⁴ Elliott suggère que, pour dépasser ces rendements, il faut revoir intégralement les éléments constituant les DSCs, en particulier le colorant et le couple redox.⁵⁵

D’autres complexes métallo-organiques ont été testés tels que des complexes à base d’osmium (6,6 %),⁵⁶ de rhénium (1,4-1,6 %),^{57,58} d’iridium (2,2 %)⁵⁹ et de platine (2,6 %),⁶⁰ mais les efficacités de conversion énergétique atteintes se sont avérées plus faibles que celles obtenues avec les complexes bipyridyle du ruthénium. Par exemple, dans le cas de l’osmium, la diminution du rendement est attribuée au faible photo-courant généré du fait du ralentissement du transfert d’électrons de l’électrolyte iode/iodure au cation de l’osmium formé.⁶¹ Wu et coll. ont récemment montré que l’augmentation de la quantité de LiI dans l’électrolyte favorise l’injection des électrons dans TiO₂ et augmente l’efficacité de cette cellule jusqu’à 6,61 %.⁵⁶ Pour les complexes de rhénium, les efficacités médiocres sont liées au faible pouvoir absorbant du colorant (IPCE = 10-11 %). Concernant les complexes de platine, leur capacité de collecte de la lumière à des longueurs d’ondes supérieures à 650 nm est très faible, induisant ainsi de faibles rendements de conversion. Les porphyrines et les phthalocyanines sont des systèmes conduisant à des absorbances plus élevées dans le proche infrarouge et possédant de bonnes propriétés photochimiques ainsi qu’une excellente stabilité thermique faisant d’eux des candidats potentiels pour une application dans les DSCs. Yella et coll. ont ainsi réussi à réaliser avec ces chromophores une cellule avec un rendement de conversion atteignant 11 %.¹⁶

I.6.5.3 Colorants organiques

L’utilisation de colorants organiques représente une alternative à l’utilisation des complexes de ruthénium. Leurs principaux avantages sont les suivants : i) ils coûtent a priori moins chers que les complexes de ruthénium et leur prix est moins sensible aux variations du cours des matières premières ; ii) ils peuvent absorber la lumière de manière très intense (coefficient d’absorption molaire pouvant dépasser $10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) contrairement aux complexes de ruthénium dont les coefficients d’absorption molaire dépassent rarement $1,5.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, iii) ils présentent une grande diversité de structures ce qui rend leur caractéristiques optiques et électrochimiques plus modulables. D’une manière générale, leur structure résulte de l’assemblage covalent d’un groupement donneur d’électrons (ex. : diarylamino) et d’un groupement accepteur d’électrons (ex. : l’acide cyanoacrylique), ces deux groupements étant séparés par un espaceur conjugué (ex. : thiophényl) de longueur variable. On parle alors de structures D- π -A ou encore de molécules « push-pull ». Ce type de structure favorise le processus de séparation de charge via les bandes de transfert de charge entre le donneur et l’accepteur.

Dans le but d’augmenter le coefficient d’extinction molaire et d’élargir la gamme des chromophores disponibles, de nouveaux chromophores de type « push-pull » à système π délocalisé ont été décrits ces dernières années. Les molécules les plus prometteuses contenant des groupements polyéniques⁶² ou indoline,⁶³⁻⁶⁵ des dérivés du pérylène⁶⁶ ou de la squaraine,⁶⁷ ont conduit à des rendements atteignant 9 % en présence d’un électrolyte liquide (cf. formules Annexe AI).

Les indolines sont des colorants organiques parmi les plus prometteurs pour les DSCs.⁶⁸ Comparées aux complexes de ruthénium, les indolines ont des coefficients d’absorption molaire supérieurs, au-dessus de $4.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.⁶⁹ Les meilleurs résultats obtenus dans la littérature pour des DSCs sensibilisées par les colorants de type indoline ont été décrits pour les colorants D205 et D102 avec des rendements de conversion de 9,4 % et 9,8 % respectivement (Tableau I.2).^{63,64} Des essais de durabilité ont montré que le colorant D131, n’était pas dégradé au cours du temps (plusieurs mois) si l’électrolyte était formulé judicieusement.⁷⁰

Tableau I.2 : Exemples de colorants organiques avec la longueur d’onde d’absorption maximum et le coefficient d’absorption molaire associés.

| Colorant | λ_{\max} (nm) | $\epsilon \cdot 10^4$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | η (%) |
|----------|-----------------------|---|------------|
| D205 | 526 | 6,87 | 9,4 |
| | 532 | 5,30 | |
| D131 | 463 | 5,54 | 5,1 |
| D102 | 494 | 6,10 | 9,8 |
| D149 | 526 | 6,87 | 9,0 |
| TA-St-CA | 386 | 3,16 | 9,1 |
| C219 | 493 | 5,75 | 10,3 |

Plus récemment, des colorants organiques efficaces avec des voies de synthèse courtes ont été décrits,⁷¹⁻⁷³ des rendements de 9,1 % ayant été rapportés pour le TA-St-CA (à comparer à 10,1 % pour le N719) et 10,3 % pour le colorant C219.⁷⁴ Des approches par co-photosensibilisation à l’aide de cocktails de chromophores ont aussi été explorées avec des succès divers.⁷⁵⁻⁷⁷

I.6.5.4 Fonction permettant l’adsorption du colorant à la surface de l’oxyde

Dans la très grande majorité des cas, le groupement acide carboxylique est utilisé comme fonction d’ancrage du colorant sur la couche nanoporeuse d’oxyde semi-conducteur. Les acides carboxyliques peuvent former des liaisons de type ester avec la surface de l’oxyde métallique, favorisant ainsi un fort ancrage du colorant ainsi qu’une bonne communication électronique entre les deux matériaux (Figure I.11).

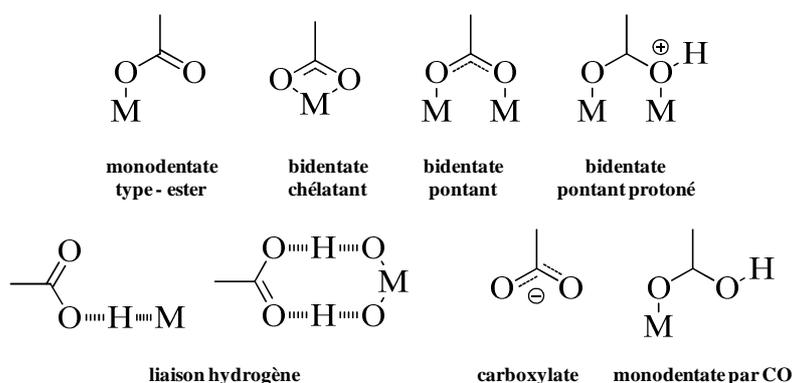


Figure I.11 : Représentation des différents modes d’accrochage d’un groupe -COOH sur un oxyde métallique tel que TiO₂.

De nouvelles fonctions d’ancrage ont été développées, telles que des groupements acide phosphonique, acétylacétonate ou catécholates^{78,79} de manière à augmenter la stabilité de la chimisorption et le taux d’injection, notamment en milieu neutre ou basique. A ce jour, la fonction acide carboxylique demeure la fonction d’ancrage sur TiO₂, la plus performante pour atteindre des efficacités de conversion énergétique élevées. Dans la bibliographie on trouve que l’interaction la plus forte favorable, du colorant avec le TiO₂ est obtenue dans le cas de coordination de type bidentate (chélatant ou pontant). La liaison de type monodentate est la liaison la moins stable et évolue vers le mode bidentate plus stable.⁸⁰ En revanche, la liaison de type monodentate-ester est plus favorable pour le transfert d’électron ce qui contribue à la l’augmentation du V_{co}.⁸¹ Dans le cas des complexes bipyridyle de ruthénium, les meilleures efficacités ont été obtenues lorsque les acides carboxyliques sont en position 4,4’. La substitution en 3,3’ nécessite une légère torsion du ligand ce qui peut expliquer la diminution des performances par altération de la conjugaison électronique entre le colorant et le TiO₂.⁸²

I.6.6 Nature du matériau donneur : électrolyte ou transporteur de trous

Les systèmes les plus efficaces mettent en jeu un médiateur redox liquide comme donneur d’électron pour régénérer le chromophore après absorption de la lumière et injection dans le semi-conducteur. Cet électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule puisqu’il assure la régénération du chromophore. Il doit remplir un certain nombre de conditions pour que les cellules soient stables. Le solvant utilisé doit être suffisamment polaire pour pouvoir dissoudre les sels du couple redox, ne doit pas être trop volatil et doit être stable chimiquement et photochimiquement. Le médiateur redox le plus utilisé est le couple I₃⁻/I⁻ en milieu organique (acétonitrile-valéronitrile) car il possède un potentiel d’oxydation adapté à la régénération des colorants utilisés pour les DSCs. De plus, sa faible viscosité permet une grande mobilité des ions en solution et donc des processus rapides de régénération. Ce système redox possède néanmoins un certain nombre d’inconvénients : i) il absorbe une fraction significative de la lumière sous 500 nm ; ii) il est corrosif à long terme pour certains constituants de la cellule ; iii) il peut réagir avec le colorant. Par conséquent, d’autres couples redox ont été testés, tels que les couples ferrocène/ferricinium,⁸³ Br₃⁻/Br⁻,^{84,85} Cobalt (II/III),⁸⁶⁻⁸⁸ ou encore des molécules organiques possédant des ponts disulfures.⁸⁹

Les résultats remarquables les plus récents ont été obtenus pour une cellule à base de colorants organiques en utilisant un électrolyte contenant un complexe de type Co^{II}/Co^{III} comme médiateur redox. Les travaux antérieurs réalisés avec cet électrolyte avaient abouti à des rendements de conversion faibles du fait de recombinaisons rapides des électrons

photogénérés. En effet, le couple classique (I^-/I_3^-) est un système élémentaire tandis que Co^{2+} et Co^{3+} sont entourés par des ligands qui peuvent être modifiés pour accroître le potentiel de circuit-ouvert de la cellule. L’introduction de ligands volumineux fonctionnant comme espaceurs isolants, permet de ralentir les processus de recombinaison entre l’électrolyte et l’oxyde de titane.⁹⁰

En 2010, Boschloo et coll.⁹¹ ont démontré une amélioration significative de l’efficacité de conversion pour une cellule à colorant organique utilisant l’électrolyte à complexe de cobalt avec des ligands à chaînes butoxyles. Grätzel et coll.⁷⁷ ont repris cette approche en utilisant un colorant D- π -A (YD2-o-C8) qui dispose d’un large spectre d’absorption (Annexe AI). De cette manière, ils ont observé un taux de recombinaison faible ce qui a permis d’atteindre une efficacité record de 12,3 % sous éclaircissement. Un désavantage de l’électrolyte Co^{2+}/Co^{3+} est lié à ses ligands volumineux qui réduisent considérablement la vitesse de diffusion de ces ions dans l’espace interélectrode, les vitesses de diffusion étant jusqu’à un ordre de grandeur plus faibles que pour les électrolytes classiques (I^-/I_3^-). Par conséquent, Grätzel et coll. ont montré qu’une efficacité de 13,1 %, pouvait être atteinte en réduisant l’intensité lumineuse, la diffusion des ions vers la contre-électrode étant plus rapide lorsque la densité de charge est plus faible. Du fait de ce processus, il a été nécessaire d’utiliser des films plus minces pour réduire la distance de diffusion du couple redox. Cependant, des études de stabilité à long terme n’ont pas été effectuées sur ce couple dans une DSC.

Le choix du solvant est aussi un paramètre important lors de la conception de l’électrolyte, l’acétonitrile étant classiquement utilisé comme solvant dans les DSCs. Généralement, des mélanges d’iodures comme les iodures alcalins (LiI, NaI, KI), l’iodure de tétraalkylammonium (R_4NI) et les iodures de dérivés d’imidazolium (0,1 à 0,5 M) en présence d’iode I_2 (0,05 à 0,1 M) dissout dans des solvants aprotiques polaires (acétonitrile, valéronitrile, propionitrile, méthoxyacétonitrile, carbonate de propylène, et leur mélange) sont employés.

L’utilisation d’un électrolyte liquide comme donneur d’électrons impose une limite à la durée de vie de la cellule à cause de l’évaporation avec le temps de son solvant organique. Plusieurs alternatives ont donc été développées telles que les polymères en phase gel, les liquides ioniques, les cristaux plastiques, les matériaux inorganiques solides ou encore les polymères organiques transporteurs de trous. Pour s’affranchir de l’étape délicate d’injection de l’électrolyte par effet capillaire dans la couche poreuse, le développement d’électrolytes solides serait une solution définitive au problème de l’étanchéité. Plusieurs travaux ont œuvré dans ce sens pour obtenir des cellules à l’état solide.⁹²⁻⁹⁴

Tout d’abord, Tennakone et coll. ont utilisé l’iodure de cuivre (CuI), matériau semi-conducteur de type-p (énergie de la bande interdite 3,1 eV), comme conducteur de trous pour fabriquer une cellule solaire à colorant à l’état solide.^{95,96} Un rendement de conversion très prometteur de 4,5 % a ainsi été obtenu sous illumination à 80 mW.cm⁻². En parallèle, Grätzel et coll. ont développé l’utilisation du 2,2’,7,7’-tétrakis (N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)9,9’-spirobifluorène (OMeTAD) comme transporteur de trou dans les DSCs (Figure AI.4). Les optimisations successives avec des colorants adaptés, tel que le Y123, ont conduit à un rendement record de 7,2 % sous illumination AM1,5G.⁹³

L’état quasi-solide, ou l’état de gel, est un état particulier de la matière, ni liquide ni solide, ou inversement à la fois liquide et solide. En général, un électrolyte quasi-solide est défini comme un système qui se compose d’un réseau de polymère (polymère hôte) gonflé par des électrolytes liquides, assurant ainsi une meilleure stabilité à long terme du dispositif. La gélification peut être obtenue en ajoutant un gélifiant sans modification de la composition de l’électrolyte tel que des dérivés du sorbitol avec un rendement de conversion stable entre 5,0 - 6,1 %.^{97,98} Par ailleurs, la simple gélification de l’électrolyte avec du polyéthylène glycol (PEG) a permis d’atteindre un rendement de 7,2 %.⁹⁹⁻¹⁰¹

Plus récemment, l’utilisation de polymères conducteurs de trous a été proposée pour remplacer l’électrolyte liquide, des rendements de conversion supérieurs à 5-6 % ont ainsi été décrits.¹⁰²

Néanmoins, toutes ces alternatives conduisent à des efficacités de conversion énergétique, i.e. 8 %, inférieures à celles obtenues avec des électrolytes liquides de type I₃⁻/Γ/solvant. Ceci peut être interprété par une mobilité réduite des porteurs de charges, une vitesse plus faible de transfert des électrons, et un moins bon contact à l’interface entre le colorant et le transporteur de trous. Le défi consiste donc à obtenir des efficacités comparables aux systèmes optimisés I₃⁻/Γ/solvant ou Co^{II}/Co^{III} en utilisant des transporteurs de trous plus adaptés à la stabilité à long terme des dispositifs.

I.6.7 Nature de la contre-électrode

La contre-électrode permettant de fermer le circuit dans une DSC doit être stable mécaniquement et électrochimiquement. Son rôle est de régénérer la forme réduite du couple redox à partir de la forme oxydée. Le platine est principalement utilisé comme contre-électrode car ce métal offre une surtension très faible (quasi nulle) à la réduction de I₃⁻ en Γ. Il limite ainsi la perte de tension aux bornes de la cellule. La contre-électrode est fabriquée en calcinant à 500 °C un complexe de platine (H₂PtCl₆) ou une pâte commerciale (Platisol,

(Solaronix)) sur du verre-FTO. Ces méthodes permettent de minimiser la quantité de platine utilisée car ce métal est onéreux.¹⁰³ Certaines équipes tentent de supprimer totalement le platine de la composition de la cellule. Les matériaux carbonés semblent être les candidats les plus prometteurs pour ce remplacement. En effet, bien que le graphite présente une faible activité catalytique vis-à-vis de la réduction de I_3^- , ses analogues de haute surface spécifique (noir de carbone, nanotubes de carbones,...) conduisent à des activités catalytiques pouvant excéder celle du platine.^{104,105}

D’autres alternatives au platine telles que le dioxyde de titane dopé au niobium¹⁰⁶ et les couches de sulfure de cobalt (CoS) réalisées par Wang et coll.¹⁰⁷ ont été étudiées en DSC. Cette dernière approche présente l’avantage de produire des contre-électrodes transparentes ayant une activité catalytique supérieure à celle du platine.

Nous allons maintenant exposer les différents processus électroniques et leurs cinétiques respectives régissant le fonctionnement de la cellule solaire à colorant, ce qui permettra d’introduire les différentes sources de diminution des efficacités de conversion énergétique.

1.7 Cinétiques des processus électroniques mis en jeu dans les DSCs

Les différentes cinétiques des réactions mises en jeu dans une DSC sont décrites sur la Figure I.12 dans le cas d’une cellule solaire à colorant modèle $TiO_2/N719/I^-I_3^-$. A l’état excité, le colorant injecte l’électron dans le semi-conducteur avec des temps caractéristiques variant de 10^{-13} à 10^{-9} s. Ce temps d’injection dépend fortement du couple colorant/oxyde. Pour les injections les plus rapides (10^{-13} s), le colorant s’oxyde avant thermalisation de l’état excité, c’est-à-dire à partir d’un état vibrationnel excité. Le colorant doit aussi injecter avant la perte par fluorescence de l’énergie lumineuse absorbée, qui a lieu en environ 10^{-8} s (temps dépendant du colorant). La régénération du colorant oxydé se fait par I^- en $0,5 \cdot 10^{-6}$ s (par un médiateur redox), ce qui est plus rapide que la recapture de l’électron par le colorant (10^{-4} s environ).¹⁰⁸ Les électrons dans le semi-conducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semi-conducteur sont trop faibles (des particules d’environ 15 nm) pour qu’un champ électrique puisse exister.²⁸ Un champ électrique ne peut pas non plus se propager dans l’électrolyte à cause de la grande concentration en espèces chargées qui écrantent les charges pouvant générer ce champ. Ainsi le transport des électrons dans le semi-conducteur se fait par

diffusion sous l’effet du gradient de densité électronique, le temps de diffusion caractéristique étant de l’ordre de la milliseconde.

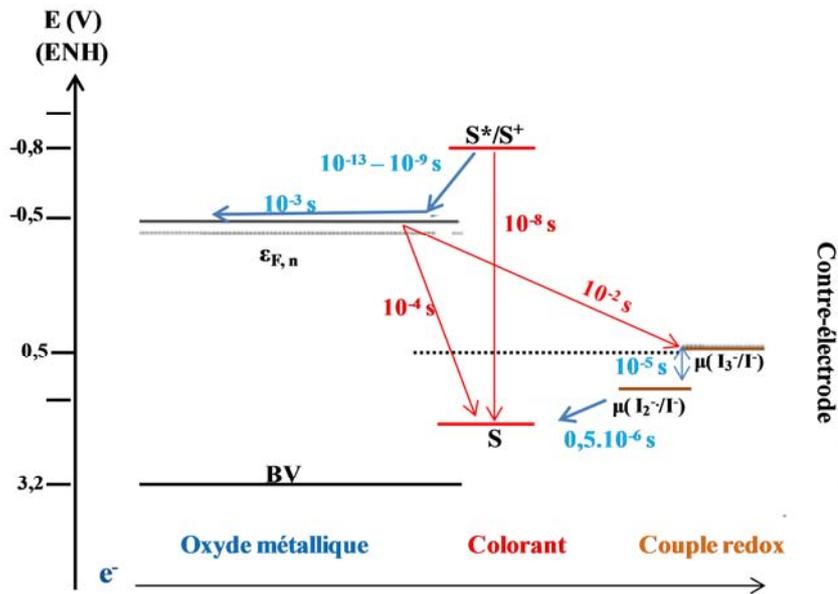


Figure I.12 : Cinétiques des processus électroniques dans les DSCs.

Deux des principaux mécanismes défavorables au fonctionnement de la cellule sont le piégeage des électrons injectés dans le semi-conducteur par le colorant oxydé (la recapture) ou par l’oxydant du couple redox (la recombinaison). La régénération du colorant oxydé par la forme réduite de l’électrolyte étant, en général, plus rapide que la recapture, la perte de rendement de la cellule par ce mécanisme est marginale. En revanche, la recombinaison peut être un véritable facteur de chute de rendement. Différents moyens peuvent être employés pour la limiter, à commencer par travailler avec une concentration en I_3^- très faible (10 fois plus faible que celle en iodure). Il est aussi possible de bloquer l’accès d’ I_3^- à la surface en co-adsorbant des molécules sur la surface avec le colorant. Il peut s’agir soit de molécules, telles que les dérivés de l’acide cholique, adsorbées en même temps que le colorant,¹⁰⁹ soit des molécules ajoutées à l’électrolyte qui vont s’insérer dans les sites de surface laissés vacants par le colorant dont la *tert*-butylpyridine est un exemple.^{110,111}

I.8 Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant

Depuis leur découverte il y a une vingtaine d’années, les cellules solaires à colorant ont connu de nombreuses améliorations, fruits des travaux de nombreux laboratoires dans le monde, notamment dans le domaine de l’amélioration des performances et de la stabilité des composants.

En effet, deux problèmes ont longtemps empêché les applications industrielles de voir le jour. D’une part la stabilité des performances, de laquelle découle la durée de vie de la cellule, a longtemps été faible en raison de la dégradation du colorant, mais la mise au point de nouveaux complexes de ruthénium comme photosensibilisateurs a considérablement amélioré ce point. D’autre part, la nature liquide de l’électrolyte constitue également un point faible, puisqu’elle impose une encapsulation solide et fiable durant toute la durée de vie de la cellule, afin d’éviter toute évaporation et libération de liquide. Ce problème est une cause supplémentaire de la faible durée de vie de l’ensemble. L’introduction d’électrolytes quasi-solides, sous forme de gel, permet de résoudre ce défaut tout en apportant de nouvelles améliorations comme la flexibilité des cellules et la possibilité d’utiliser de nouveaux procédés de fabrication, encore plus simples et moins coûteux. Par conséquent, des applications commerciales variées sont aujourd’hui plus que jamais envisageables dans un avenir proche, et de nombreux prototypes existent déjà.

A ce stade il est intéressant de récapituler les points forts et les points faibles de ces cellules, et de les comparer avec les technologies photovoltaïques déjà existantes sur le marché. Les principaux points forts sont : i) leur faible coût ; ii) un procédé de fabrication peu énergivore (dette énergétique de deux à quatre mois contre deux à quatre ans pour les cellules au silicium) ; iii) une stabilité des performances à haute température et au cours du temps ; iv) un fonctionnement possible en lumière diffuse ou avec un faible éclairage ; v) la possibilité de réaliser des panneaux souples et légers ; vi) le caractère esthétique lié à la transparence et à la couleur modulable des cellules. Certains points faibles existent cependant : i) un rendement maximal limité (12 % en laboratoire, contre 25 % pour une cellule silicium monocristallin classique) ; ii) l’absence de retour d’expérience à l’échelle industrielle.

La société Dyesol a montré que lorsqu’on augmentait la température de 20 °C à 50 °C une DSC voyait son rendement diminuer de 5 %, alors que dans les mêmes conditions une cellule au silicium cristallin voyait son rendement diminuer de 19,5 %. De même, les DSCs conservent un rendement proche du maximum lorsque la luminosité devient diffuse contrairement aux cellules au silicium qui voient leurs rendements chuter rapidement lorsque la proportion de lumière directe est réduite. Les DSCs sont aussi plus tolérantes vis-à-vis d’un ombrage partiel des panneaux ou d’un mauvais angle d’inclinaison par rapport au soleil.

D’autre part, les cellules à colorants sont aisément intégrables dans le bâtiment du fait de la grande variété de colorants utilisables et de la possibilité d’ajuster la transparence du semi-conducteur (lorsqu’il s’agit de TiO₂ mésoporeux). Par conséquent, certains industriels

ont commencé à développer des produits utilisant des cellules solaires à colorant et quelques exemples sont décrits ci-dessous.

➤ **Cellules à colorant pour le bâtiment et la production d’électricité**

La Figure I.13 (A) présente un « aquarium » avec de faux papillons qui battent des ailes grâce à l’électricité générée par les fausses feuilles en DSCs. Des DSCs semi-transparentes peuvent être utilisées sur des bâtiments comme le montre la photo de la Figure I.13 (B) (fenêtres en DSCs mise au point par la société DyeSol).



Figure I.13 : (A) élément de décor¹¹² et (B) vitre semi-réfléchissante en DSCs.¹¹³

Des lampions dont les façades en DSCs permettent de recharger une batterie le jour et faisant fonctionner une lampe la nuit ont été développés par Sony (Figure I.14). Les représentations de plantes rappellent la photosynthèse imitée par les cellules solaires à colorant. Ceci démontre la grande diversité de « design » accessible avec cette technologie.



Figure I.14 : Lampions décoratifs entourés de cellules solaires à colorants.¹¹⁴

➤ **Cellules à colorant pour l’automobile**

Un partenariat entre la société Solarprint et le centre de recherche du constructeur automobile Fiat étudie actuellement un projet pour apposer des cellules photovoltaïques sur différents éléments de la carrosserie d’une automobile. D’autre part le premier véhicule tirant exclusivement son énergie de cellules à colorant a récemment participé à une compétition dédiée aux véhicules solaires, avec des résultats honorables. (Figure I.15).



Figure I.15 : Voiture solaire à l’étude par Fiat et Solarprint.¹¹⁵

➤ **Cellules à colorant pour les applications mobiles**

De par leurs caractéristiques, les cellules à colorant sont de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles (chargeurs portatifs pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les baladeurs audio). D’une part, leur faible poids et leur flexibilité mécanique permettent un transport aisé, d’autre part leur rendement correct en lumière diffuse permet une utilisation en intérieur ou en cas de faible ensoleillement. De plus, l’adaptabilité de ce type de cellules permet de les intégrer sur n’importe quel objet, comme un sac à dos ou une tente de camping (Figure I.16(A)), ou bien directement sur l’appareil portatif. Par ailleurs, ces cellules ouvrent à une multitude de possibilités en matière d’esthétique originale pour les appareils électroniques portatifs. Ceci est parfaitement illustré par un prototype de lunettes de soleil (Figure I.16(B)), dont les verres intègrent des cellules à colorant, qui peuvent aussi avoir fonction de chargeur d’appareil mobile.

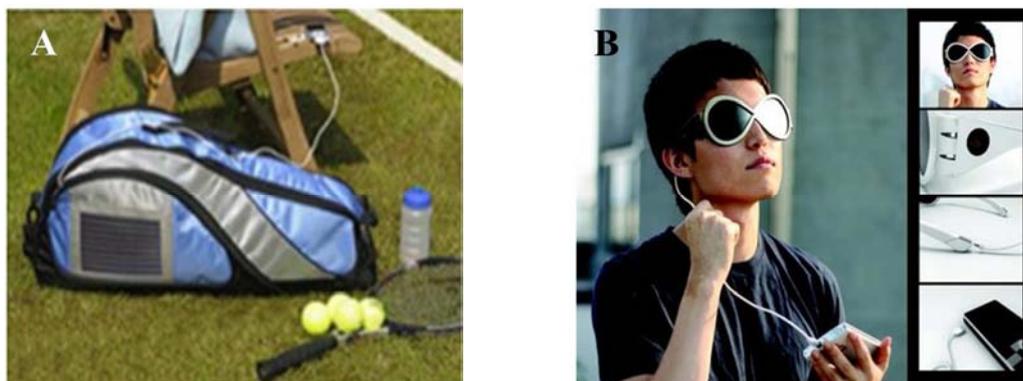


Figure I.16 : A) Cellules solaire à colorant intégrées sur un sac à dos¹¹⁶ et B) chargeur d’appareil mobile, incorporées dans des lunettes.¹¹⁷

➤ **Clavier solaire pour Mac et housse de protection pour iPad avec clavier intégré.**

La société G24 Innovations Limited (G24i), en collaboration avec Logitech ont créé un clavier sans fil autoalimenté par des DSCs (Figure I.17(A)) et la première housse pour tablette numérique (iPad et Pad2) à clavier photovoltaïque intégré (Figure I.17 (B)). Cela représente la première application à grande échelle de la technologie des DSCs dans le domaine de l’électronique grand public.



Figure I.17 : A) Cellules solaire à colorant intégrées sur un clavier sans fil et B) housse de protection.¹¹⁸

I.9 Optimisation des cellules à colorant et plan de thèse

Comme mentionné ci-dessus, depuis les travaux précurseurs publiés en 1991 par B. O’Regan et M. Grätzel dans Nature, de très nombreux travaux ont été réalisés par un grand nombre d’équipes de part le monde dont les finalités furent de comprendre les mécanismes de fonctionnement des DSCs. L’objectif technologique de ces travaux était d’augmenter les rendements de photoconversion de cette nouvelle famille de cellules solaires ainsi que d’accroître leurs durées de vie.

Les principaux axes d’études développés actuellement dans le domaine des cellules à colorant sont les suivants :

- Synthèse de nouveaux types de nanoparticules d’oxyde semi-conducteur et développement de nouvelles voies d’élaboration des couches d’oxydes semi-conducteurs (ZnO, SnO₂, Zn₂SnO₄, WO₃).
- Amélioration des colorants à base de ruthénium afin d’augmenter leur réponse spectrale et leurs stabilités chimique et photochimique (en les rendant plus hydrophobes).
- Concevoir de nouveaux colorants totalement organiques capables de rivaliser en termes de performance et de stabilité avec les complexes polypyridyle du ruthénium de manière à réduire, encore et toujours, les coûts de production.
- Développer des électrolytes ou transporteurs de trous plus performants.

L’objectif de ce travail de thèse concerne principalement le premier point c'est-à-dire la recherche de nouvelles électrodes poreuses mettant en jeu des oxydes semi-conducteurs différents du dioxyde de titane ou de l’oxyde de zinc, systèmes abondamment étudiés jusqu’à présents. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire les principales caractéristiques et propriétés de différents oxydes métalliques pouvant être utilisés comme matériau d’anode dans les DSCs.

I.10 Références bibliographiques

- ¹ D. Chaplin, C. Fuller, G. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
- ² G. Conibeer, *Materials Today* **2007**, 10, 42.
- ³ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2012**, 20, 12.
- ⁴ a) M. A. Green, A. W. Blakers, C. R. Osterwald, *J. Appl. Phys.* **1985**, 58, 676. b) D. J. Friedman, S. R. Kurtz, K. A. Bertness, A. E. Kibbler, C. Kramer, J. M. Olson, D. L. King, B. R. Hansen, J. K. Snyder, *Prog. Photovolt.* **1995**, 3, 47.
- ⁵ <http://www.sj-solar.com>
- ⁶ M. Pagliaro, R. Ciriminna, G. Palmisano, *ChemSusChem*. **2008**, 1, 880.
- ⁷ a) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1288; b) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 45; c) K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 163511; d) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. O. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, 317, 222.
- ⁸ a) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841; b) J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757; c) M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 023504; d) <http://www.heliatek.com/en/page/index.php>.
- ⁹ a) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, 295, 2425; b) B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Nano Lett.* **2003**, 3, 961.
- ¹⁰ a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737; b) Md. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382; c) Md. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613.
- ¹¹ a) J. K. Koh, J. Kim, B. Kim, J. H. Kim, E. Kim, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1641; b) S. H. Im, C. S. Lim, J.A. Chang, Y. H. Lee, N. Maiti, H. J. Kim, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4789.
- ¹² J. Bouclé, J. Ackermann, *Polym. Int.* **2012**, 61, 355.
- ¹³ Solarmer, Site Internet **2010**.
- ¹⁴ S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, G. Rumbles, *Nano Lett.* **2010**, 10, 239.
- ¹⁵ N. Cai, S. J. Moon, L. Cevey-Ha, T. Moehl, R. Humphry-Baker, P. Wang, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2011**, 110, 1452.
- ¹⁶ A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, 434, 629.
- ¹⁷ H. Tributsch, *J. Photochem. Photobiol.* **1972**, 16, 261.
- ¹⁸ J. N. Clifford, E. Palomares, Md. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6561.
- ¹⁹ D. J. Fitzmaurice, H. Frei, *Langmuir* **1991**, 7, 1129.
- ²⁰ T. Privalov, G. Boschloo, A. Hagfeldt, P. H. Svensson, L. A. Kloo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 783.
- ²¹ Z. S. Wang, C. H. Huang, Y. Y. Huang, Y. J. Hou, P. H. Xie, B. W. Zhang, H. M. Cheng, *Chem. Mater.* **2001**, 2, 678.
- ²² T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, *Thin Solid Films* **2003**, 445, 241.
- ²³ G. E. Tulloch, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **2004**, 1-3, 209.

- ²⁴ K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, S. Yoshikawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1176.
- ²⁵ D. Gutierrez-Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, M. Angeles, H. Fenollosa, X. Domènech, J. A. Ayllónet, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **2005**, *175*, 165.
- ²⁶ S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. S. Mende, S. M. Zakeerudin, A. Kay, Md. K. Nazeerudin, M. Graetzel, *Chem. Comm.* **2005**, 4351.
- ²⁷ J. K. Kim, K. Shin, K. S. Lee, J. H. Park, *J. Electrochem. Sci.* **2010**, *1*, 81.
- ²⁸ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- ²⁹ M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338.
- ³⁰ S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613.
- ³¹ V. M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2010**, *2*, 3677.
- ³² R. Zhang, S. Kumar, S. Zou, L. L. Kerr, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 381.
- ³³ T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 17.
- ³⁴ T. Pauporté, G. Bataille, L. Joulaud, F. J. Vermersch, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 194.
- ³⁵ N. O. V. Plank, I. Howard, A. Rao, M. W. B. Wilson, C. Ducati, R. S. Mane, J. S. Bendall, R. R. M. Louca, N. C. Greenham, H. Miura, R. H. Friend, H. J. Snaith, M. E. Welland, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18515.
- ³⁶ K. Prabakar, M. Son, W. Y. Kim, H. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 12.
- ³⁷ A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, M. J. Pellin, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2183.
- ³⁸ Z. Liu, C. Liu, J. Ya, E. Lei, *Renew. Energ.* **2011**, *36*, 1177.
- ³⁹ V. Baglio, M. Girolamo, V. Antonucci, A. S. Arico, *J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 3375.
- ⁴⁰ M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, Y. C. Dennis, K. Sumathy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *9*, 1331.
- ⁴¹ P. M. Sommeling, B. C. O’Regan , R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. T. Bakker, J. M. Kroon, J. A. M. Van Roosmalen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19191.
- ⁴² B. C. O’Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, N. J. T. Bakker, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001.
- ⁴³ P. R. F. Barnes, A. Y. Anderson, S. E. Koops, J. R. Durran , B. C. O’Regan, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 1126.
- ⁴⁴ J. Kruger, *Interface engineering in solid dye sensitized solar cells*, Lausanne, EPFL, **2003**
- ⁴⁵ P. Péchy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeerudin, O. Kohle, S. Md. Nazeerudin, R. H. Baker, M. Graetzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 65.
- ⁴⁶ M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
- ⁴⁷ M. Rekhis, F. Labat, O. Ouamerali, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13106.
- ⁴⁸ F. Labat, I. Ciofini, H. P. Hratchian, M. J. Frisch, K. Raghavachari, C. Adamo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *115*, 4297.
- ⁴⁹ N. Sekar, V. Y. Gehlot, *Resonance* **2010**, 819.
- ⁵⁰ A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 343.
- ⁵¹ H. L. Wong, C. S. Mak, W. K. Chan, A. B. Djurisic, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 081107.

- ⁵² A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
- ⁵³ Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6032.
- ⁵⁴ Md. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
- ⁵⁵ C. M. Elliott, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 188.
- ⁵⁶ K. L. Wu, S. T. Ho, C. C. Chou, Y. C. Chang, H. A. Pan, Y. Chi, P. T. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5642.
- ⁵⁷ N. Sekar, V. Y. Gelot, *Resonance*, **2010**, 819.
- ⁵⁸ H. L. Wong, S. Chris, K. Mak, W. Chan, A. Djuricic, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 081107.
- ⁵⁹ Y. Shinpuku, F. Inui, M. Nakai, Y. Nakabayashi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *222*, 203.
- ⁶⁰ E. A. M. Geary, N. Hirata, J. Clifford, J. R. Durrant, S. Parsons, A. Dawson, L. J. Yellowlees, N. Robertson, *Dalton Trans.* **2003**, 3757.
- ⁶¹ M. Alebbi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7577.
- ⁶² K. D Seo, I. T. Choi, Y. G. Park, S. Kang, J. Y. Lee, H. K. Kim, *Dye Pigm.* **2012**, *94*, 469.
- ⁶³ S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Comm.*, **2008**, 5194.
- ⁶⁴ X. Li, D. Zhang, Z. Sun, Y. Chen, S. Huang, *Microelectron. J.* **2009**, *40*, 108.
- ⁶⁵ S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, Md. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.
- ⁶⁶ C. Li, J. H. Yum, S. J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schneboom, K. Mullen, M. Graetzel, Md. K. Nazeerudin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615.
- ⁶⁷ Y. Shi, R. B. Hill, J. H. Yum, A. Dualeh, S. Barlow, M. Graetzel, S. R. Marder, Md. K. Nazeerudin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 6749.
- ⁶⁸ D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1923.
- ⁶⁹ T. Dentani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura, M. Matsui, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 93.
- ⁷⁰ H. Tanaka, A. Takeichi, K. Higuchi, T. Motohiro, M. Takata, N. Hirota, J. Nakajima, T. Toyoda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1143
- ⁷¹ R. Sirohi, D. H. Kim, S. C. Yu, S. H. Lee, *Dye Pigm.* **2012**, *92*, 1132.
- ⁷² M. Liang, W. Xu, F. Cai, P. Chen, B. Peng, J. Chen, Z. Li, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *11*, 4465.
- ⁷³ S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N. G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, *46*, 4887.
- ⁷⁴ W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915.
- ⁷⁵ J. J. Cid, J. H. Yum, S. R. Jang, Md. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *44*, 8358.
- ⁷⁶ J. H. Yum, S. R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, S. Kim, J. Ko, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.* **2007**, *44*, 4680.
- ⁷⁷ A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, Y. Chenyi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeerudin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Science*. **2011**, *334*, 629.

- ⁷⁸ P. Péchy, F. P. Rotzinger, Md. K. Nazeeruddin, R. H. Baker, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1995**, *1*, 65.
- ⁷⁹ C. R. Rice, M. D. Ward, Md. K. Nazeeruddin, M. K. Grätzel, *New J. Chem.*, **2000**, *9*, 651.
- ⁸⁰ M. Haukka, P. Hirva, *Surface Sci.* **2002**, *511*, 373.
- ⁸¹ K. Murakovski, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto, S. Murasawa, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 27.
- ⁸² E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283.
- ⁸³ T. Daeneke, T. H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 211.
- ⁸⁴ C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Z. Wu, L. Sun, *J. Chem. Eur.* **2010**, *16*, 13127.
- ⁸⁵ C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5542.
- ⁸⁶ S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714.
- ⁸⁷ E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. L. Pleux, L. Hammarstr, F. Odobel, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *19*, 9772.
- ⁸⁸ J. H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J. E. Moser, C. Yi, Md. K. Nazeerudin, M. Graetzel, *Nature Commun.* 2012, DOI : 10.1038/ncomms1655.
- ⁸⁹ M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. Md. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nature. Chem.* **2010**, *2*, 385.
- ⁹⁰ S. Sapp, C. Elliott, C. Contado, S. Caromori, C. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215.
- ⁹¹ S. Feldt, A. E. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714.
- ⁹² H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Graetzel, *NanoLett.* **2007**, *7*, 3372.
- ⁹³ J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N. Le Ha, C. Yi, Md. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042.
- ⁹⁴ S. Mende, L. Kroeze, E. Durran, Md. K. Nazeerudin, M. Graetzel, *NanoLett.* **2005**, *5*, 1315.
- ⁹⁵ K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, K. Wijayantha, V. Perera, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 1492
- ⁹⁶ K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, G. Kumara, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, *32*, 374.
- ⁹⁷ W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2002**, 374.
- ⁹⁸ N. Meyer, P. Wang, H. W. Schmidt, S. Md. Zakeeruddin, M. Grätzel. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1905.
- ⁹⁹ J. H. Wu, S. C. Hao, Z. Lan, J. M. Lin, M. L. Huang, Y. F. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2645.
- ¹⁰⁰ J. K. Koh, J. Kim, B. Kim, J. Kim, E. Kim, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1641.
- ¹⁰¹ J. Kim, J. K. Koh, B. Kim, S. H. Ahn, H. Ahn, D. Y. Ryu, J. H. Kim, E. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4633.
- ¹⁰² J. A. Chang, J. H. Rhee, S. H. Im, Y. H. Lee, H. J. Kim, S. I. Seok, Md. K. Nazeerudin, M. Graetzel, *NanoLett.* **2010**, *10*, 2609.
- ¹⁰³ T. N. Murakami, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 572.

- ¹⁰⁴ J. D. Roy-Mayhew, D. J. Bozym, C. Punckt, I. A. Aksay, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6203.
- ¹⁰⁵ B. X. Lei, W. J. Fang, Y. F. Hou, J. Y. Liao, D. B. Kuang, C. Y. Su, *J. Photochem. Photobiol. A* **2010**, *216*, 8.
- ¹⁰⁶ P. Hasin, M. A. Alpuche-Aviles, Y. Li, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7456.
- ¹⁰⁷ M. Wang, A. M. Anghel, N. C. Ha, N. Pootrakulchote, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* 15976.
- ¹⁰⁸ G. Boschloo, A. Hagfeld, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819.
- ¹⁰⁹ X. Jiang, T. Marinado, E. Gabrielsson, D. P. Hagberg, L. Sun, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2799.
- ¹¹⁰ S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1343.
- ¹¹¹ K. Hara, Y. Danoh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* **2004**, *20*, 4205.
- ¹¹² M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
- ¹¹³ *Dye Sensitized Solar Cells* (Ed.: K. Kalyanasundaram), EPFL, Lausanne, **2010**.
- ¹¹⁴ Sony, (n.d.) www.sony.net/Fun/design/activity/sustainable/DSCs.
- ¹¹⁵ www.solarprint.ie.
- ¹¹⁶ www.dyesol.com.
- ¹¹⁷ <http://aartlife.com/design/infinite-energy-sig>.
- ¹¹⁸ <http://www.newelectronics.co.uk>.

Chapitre II :

Contexte bibliographique

Ce chapitre bibliographique est consacré aux différents matériaux étudiés lors de ce travail et rassemble la description de leurs propriétés structurales, optiques et électroniques, la revue des principales techniques d'obtention de ces matériaux sous forme nanométrique ainsi que quelques domaines d'application qui sont en lien direct avec leurs propriétés et leurs morphologies particulières. Il est découpé en quatre parties relatives au dioxyde de titane (TiO_2) et aux trois principaux matériaux abordés au cours de ce travail, c'est-à-dire le dioxyde d'étain (SnO_2), le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) et finalement le trioxyde de tungstène (WO_3).

Sommaire Chapitre II :

| | |
|---|----|
| II.1 Le dioxyde de titane. Généralités | 47 |
| II.1.1 Propriétés structurales (cristallographiques) | 47 |
| II.1.2 Propriétés électroniques et optiques | 48 |
| II.1.3 Applications du dioxyde de titane | 49 |
| II.1.3.1 Applications générales | 49 |
| II.1.3.2 Limites du TiO ₂ et modifications : Application Photovoltaïque..... | 52 |
| II.1.3.2.1 Influence d'un post-traitement sur les performances photovoltaïques de TiO ₂ | 54 |
| II.1.3.2.2 Effet du dopage sur les performances photovoltaïques du TiO ₂ .. | 55 |
| II.1.3.2.3 Effet de l'utilisation d'oxydes mixtes et d'oxydes à configuration cœur-écorce sur les performances photovoltaïques des systèmes à base de TiO ₂ | 55 |
| II.2 Le dioxyde d'étain (SnO₂). Généralités | 57 |
| II.2.1 Propriétés structurales (cristallographiques) | 57 |
| II.2.2 Propriétés électroniques et optiques | 58 |
| II.2.3 Applications du dioxyde d'étain | 58 |
| II.2.3.1 Applications générales | 58 |
| II.2.3.2 Applications photovoltaïques..... | 61 |
| II.2.3.2.1 Synthèse de nanoobjets de SnO ₂ de différentes morphologies | 62 |
| II.2.3.2.2 Préparation de photoanodes à base de SnO ₂ pur et leurs performances photovoltaïques dans les DSCs | 63 |
| II.2.3.2.3 Préparation de photoanodes à base SnO ₂ modifié et leurs performances photovoltaïques dans les DSCs | 67 |
| II.2.3.2.4 Effet d'oxydes mixte, et d'oxyde à configuration cœur (SnO ₂)-écorce (MO _x) sur les performances photovoltaïques de SnO ₂ | 69 |
| II.3 Stannate de zinc (Zn₂SnO₄) - ZTO (zinc tin oxide). Généralités | 71 |
| II.3.1 Propriétés structurales (cristallographiques) | 71 |
| II.3.2 Méthodes de synthèse | 72 |
| II.3.3 Applications du stannate de zinc | 76 |
| II.3.3.1 Principales applications | 76 |
| II.3.3.2 Applications photovoltaïques..... | 77 |
| II.4 Trioxyde de tungstène (WO₃). Généralités | 79 |
| II.4.1 Propriétés structurales (cristallographiques) | 79 |
| II.4.2 Propriétés électroniques et optiques..... | 81 |
| II.4.3 Méthodes de synthèse de l'oxyde de tungstène | 81 |
| II.4.4 Applications du trioxyde de tungstène | 82 |
| II.4.4.1 Capteurs de gaz | 82 |
| II.4.4.2 Matériaux électrochromes..... | 82 |
| II.4.4.2.1 Films nanocristallins de WO ₃ pour les applications électrochromes | 83 |
| II.4.4.2.2 Structure cristallines mésoporeuses de WO ₃ pour les applications électrochromes | 84 |
| II.4.4.2.3 Préparation de couches minces de WO ₃ | 85 |
| II.4.4.3 Applications photovoltaïques..... | 86 |
| II.5 Conclusions | 87 |
| II.6 Références bibliographiques | 89 |

II.1 Le dioxyde de titane. Généralités

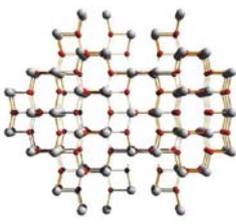
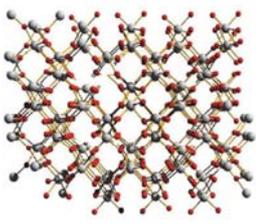
L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé, sa faible toxicité l'ayant conduit à remplacer le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95 % de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5 % pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est abondamment produit dans le monde (Canada, Norvège, Australie, Afrique du Sud...), le volume de vente annuel étant supérieur à 3,5 millions de tonnes et la consommation mondiale augmentant d'environ 2 % par an. Du fait de ses propriétés physiques et chimiques remarquables, les domaines d'application de cet oxyde sont très variés : peinture, plastique, cosmétique etc.

II.1.1 Propriétés structurales (cristallographiques)

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (Tableau II.1) : i) la brookite, forme orthorhombique difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante ; ii) l'anatase, forme tétragonale métastable ; iii) le rutile, forme tétragonale thermodynamiquement stable. La transformation anatase-rutile a lieu à une température supérieure à 623K^1 selon un processus de nucléation-croissance qui suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ 377 kJ.mol^{-1} , cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit.²

Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable et inerte chimiquement du fait de très fortes liaisons entre les cations Ti^{4+} , tétravalents, et les anions O^{2-} , divalents. Ainsi, il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et de l'acide fluorhydrique.

Tableau II.1 : Comparaison des propriétés structurales et physico-chimiques des principales variétés allotropiques de TiO₂.³ Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères, les ions Ti.

| Phase | Rutile | Anatase | Brookite |
|---|---|--|---|
| Structure des différentes phases cristallines |  |  |  |
| Système | Quadratique | Quadratique | Orthorhombique |
| Nombre de TiO ₂ par maille | 2 | 4 | 8 |
| Paramètres de maille (Å) | a = 4,594 c = 2,958 | a = 3,785 c = 9,514 | a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145 |
| Rayons atomique (Å) | r(Ti ⁴⁺) = 0,605 r(O ²⁻) = 1,36 | r(Ti ⁴⁺) = 0,605 r(O ²⁻) = 1,36 | r(Ti ⁴⁺) = 0,605 r(O ²⁻) = 1,36 |
| Masse volumique (g.cm ⁻³) | 4,24 | 3,89 | 4,12 |
| Dureté (Mohs) | 6 – 6,5 | 5,5 – 6,0 | 5,5 – 6,0 |
| Indice de réfraction | 2,61-2,90 | 2,56 - 2,48 | 2,58 - 2,70 |
| Energie du gap /eV | 3,05 | 3,20 | 3,14 |

II.1.2 Propriétés électroniques et optiques

Parmi les trois principales phases cristallines de TiO₂, le rutile possède l'indice de réfraction le plus élevé (Tableau II.1), ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie. En outre, TiO₂ en poudre possède un coefficient de diffusion élevé de la lumière visible, 96 % de la lumière étant réfléchi (Figure II.1), ce qui conduit à une couleur blanche intense pour les peintures et les colorants alimentaires ou pharmaceutiques.^{4,5,6}

D'autre part, le TiO₂ est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). La transition directe de plus basse énergie étant interdite par raison de symétrie, les gaps du rutile, de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,05 eV (411 nm), 3,2 eV (384 nm) et 3,14 eV (400 nm) respectivement.^{7,8} Ces valeurs de gap donnent donc lieu à des transitions dans le domaine du proche ultraviolet (Figure II.1).

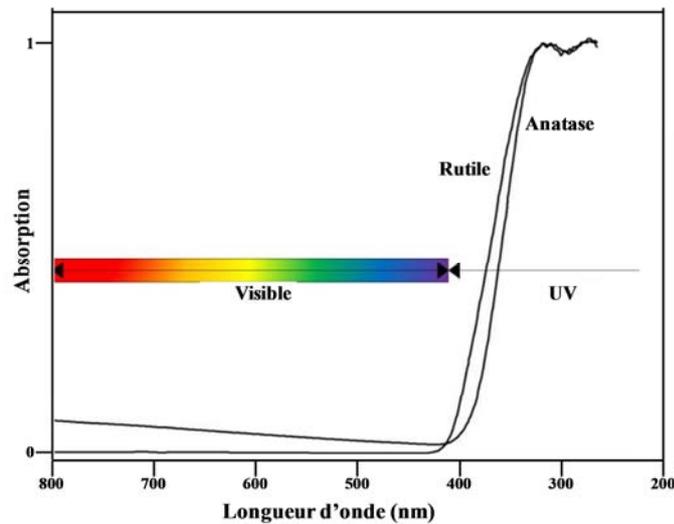


Figure II.1 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine de l'UV-visible.

II.1.3 Applications du dioxyde de titane

II.1.3.1 Applications générales

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et en nanotechnologies ces deux dernières décennies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergées avec la décroissance progressive de la taille des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans le cas de TiO₂, c'est l'augmentation de la surface spécifique et du ratio surface sur volume qui est recherché quand le matériau atteint l'échelle nanométrique. Cette grande surface spécifique est bénéfique pour un grand nombre de dispositifs employant le TiO₂, étant donné que les interactions entre le TiO₂ et sa matrice ou son environnement ont lieu aux interfaces.

Il existe de nombreuses voies de synthèse qui aboutissent à des nanoparticules de différentes morphologies (taille et forme des particules élémentaires, état d'agglomération...). Les trois principales variétés allotropiques de TiO₂ (rutile, anatase et brookite) peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, de nanotubes, de nanobâtonnets, de fils nanométriques, de films minces ou de structures nanoporeuses.⁹⁻¹¹ Ces structures ont été rendues accessibles par le développement d'outils de synthèse spécifiques et sont employées pour de nombreuses applications.

Les applications de TiO₂ peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, d'hydrophilie et électrique.¹² La large gamme d'applications existantes ou potentielles du TiO₂ nanométrique englobe tout un ensemble de procédés faisant intervenir : i) l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire dans le cas des pigments pour peinture, des dentifrices et de la protection solaire ; ii) les phénomènes

photo-induits pour la photocatalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou la conversion photovoltaïque.

➤ **Protection solaire** : La stabilité chimique et les propriétés optiques (absorption dans l'ultraviolet) du TiO₂ nanométrique lui permettent d'être adapté et très efficace dans le domaine de la protection solaire.^{13,14} Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique et la concentration du TiO₂ auraient un impact sur la santé humaine,¹⁵ même si à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO₂ pour l'environnement ou pour les êtres humains.¹⁶

➤ **Les phénomènes super-hydrophiles** : Une seconde propriété de TiO₂ est la « super-hydrophilie » lorsqu'il est utilisé sous forme de film mince. Ainsi la surface des films minces de TiO₂ devient hautement hydrophile lorsqu'elle est soumise à une irradiation UV. Afin d'expliquer les changements induits à la surface de TiO₂ par l'irradiation UV à l'origine de la « super-hydrophilie », deux modèles principaux ont été proposés : i) l'hydratation de la surface de TiO₂ par adsorption d'eau sur les lacunes d'oxygènes photogénérées ;¹⁷⁻¹⁹ ii) la dégradation photocatalytique d'une fine couche d'hydrocarbures adsorbés à la surface du TiO₂.²⁰⁻²² A ce jour, l'origine de cette « super-hydrophilie » est toujours sujette à débat.

➤ **Détecteur de gaz** : Comme dans la plupart des oxydes semi-conducteurs, les propriétés électriques de TiO₂ varient suite à l'adsorption de composés organique et inorganique divers. Ainsi, cette propriété a été mise à profit pour détecter différents gaz réducteurs tels que le monoxyde de carbone (CO) et le dihydrogène (H₂), mais aussi la vapeur d'eau.²³

➤ **Photochimie et électrochimie** : Une autre application concerne les dispositifs photochromes²⁴ et électrochromes.²⁵ Dans le dernier cas, une électrode de TiO₂ est sensibilisée avec une molécule électrochromophore (c'est-à-dire que sa couleur change avec son état d'oxydation) dont le potentiel redox est plus négatif que le seuil de la BC de TiO₂, pour que le transfert de charge entre le TiO₂ et le chromophore soit réversible. Lorsque l'électrochromophore est soumis à différentes tensions, son état d'oxydation change, ainsi que sa couleur. Le TiO₂ joue alors le rôle de conducteur.

➤ **Photoactivité** : Une autre application importante de TiO₂ découlant de ses propriétés optiques et chimiques est la photocatalyse telle que la dégradation photochimiquement induite

de polluants ou la décomposition photocatalytique de l'eau²⁶ conduisant à la formation d'hydrogène et d'oxygène. En effet, le potentiel redox de l'hydrogène (couple H^+/H_2) est juste en dessous du bas de la BC de TiO_2 et le potentiel de l'oxygène (couple O_2/H_2O) est juste au dessus du haut de la BV de TiO_2 . Après irradiation UV, les molécules d'eau sont donc réduites par les électrons pour former H_2 et oxydées par les trous pour former O_2 ce qui mène au final à la décomposition de l'eau.²⁷

Le TiO_2 est considéré comme le photocatalyseur le plus efficace et le moins polluant pour l'environnement. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO_2). Ce processus est schématisé de manière succincte dans la Figure II.2.

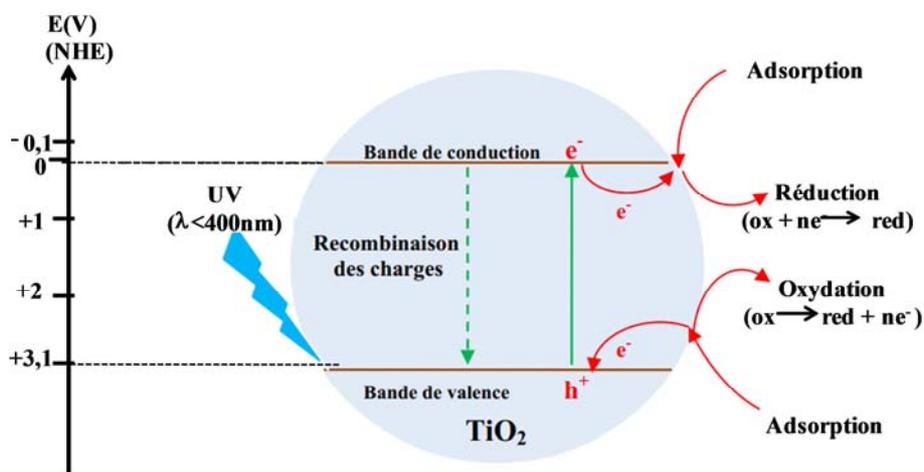
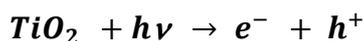


Figure II.2 : Schéma du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 .²⁸

L'absorption par un matériau semi-conducteur d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite induit la promotion d'un électron de valence vers la bande de conduction et la formation simultanée d'un trou positif dans la bande de valence. La formation de paires électron/trou (e^- / h^+) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique où ces paires réagissent avec les molécules adsorbées en surface des particules de TiO_2 . Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces paires sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons).

- Piégeage en surface ou en profondeur dans le semi-conducteur.
- Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles ou super-hydroxyles.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique.^{28,29} Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm)³⁰ et la position de la bande de valence permettent la formation de trous et une oxydation facile des espèces adsorbées.³¹ L'anatase a été identifiée comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée : i) à un niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile,³² ii) à la taille des grains de l'anatase est petite par rapport au rutile, ce qui conduit à une surface spécifique grande.³³ Cependant, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase.³⁴

II.1.3.2 Limites du TiO₂ et modifications : Application Photovoltaïque

Le dioxyde de titane est un matériau transparent dans le domaine du visible avec une bande interdite conduisant à l'absorption de photons dans le domaine des UV. Cependant, les photons dans la région des UV ne représentent qu'une faible fraction (~ 6 %) du spectre d'émission total, tandis que le visible représente à lui seul ~ 48 % de l'énergie totale reçue.³⁵

Un des objectifs majeurs pour l'amélioration des performances des dispositifs à base de TiO₂ est de décaler son seuil d'absorption dans la région du visible. Dans ce but plusieurs moyens ont été envisagés dans la bibliographie. Tout d'abord, le dopage avec des métaux³⁶ ou des hétéroéléments³⁷ permet de diminuer la largeur de sa bande interdite en insérant de nouveaux états dans la bande interdite. Une seconde approche consiste à modifier la surface du TiO₂ avec d'autres semi-conducteurs³⁸ de manière à favoriser les transferts de charges entre le TiO₂ et le dispositif global. Une troisième possibilité est basée sur l'utilisation de formes réduites du titane connues pour leur absorption dans la région du visible.³⁹ Enfin, une dernière voie consiste à chimisorber des colorants organiques à la surface de TiO₂ de manière à exalter l'absorption optique du matériau hybride résultant dans la région du visible.⁴⁰

Comme cela a été déjà largement détaillé dans le premier chapitre, c'est cette dernière possibilité qui a été exploitée dans les cellules solaires à colorant pour la production d'électricité photovoltaïque.^{41,42}

La structure cristallographique anatase a été la première structure cristalline à être utilisée dans la réalisation des cellules hybrides à colorant,⁴³ car les nanocristaux d'anatase sont de taille réduite et développent une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant.⁴⁴ Des études similaires réalisées avec des électrodes de TiO₂ à structure rutile montrent une diminution de 30 % du courant de court-circuit J_{cc} par rapport à une photoanode mettant en jeu des films d'anatase tandis que le potentiel de circuit-ouvert reste quasiment identique.⁴⁵ Les phases anatase et rutile possèdent leurs avantages et inconvénients propres pour l'application photovoltaïque. Ainsi, la forme rutile est plus stable chimiquement et moins chère à produire que l'anatase, et son indice de réfraction plus élevé permet une diffusion plus importante de la lumière améliorant l'absorption globale du système. En revanche, l'anatase présente des propriétés de transport des électrons bien supérieures.^{46,47} Il a aussi été montré qu'un mélange commercial d'anatase (70 %) et rutile (30 %) donne de meilleures performances que l'anatase pure dans les mêmes conditions (Tableau II.2), la forme rutile augmentant le pouvoir diffusant de la couche.⁴⁸ Une cellule dont l'électrode nanoporeuse est constituée de brookite (75 %) et d'anatase (25 %) donne des performances comparables aux électrodes d'anatase pure dans des conditions similaires, révélant que la présence de brookite dans l'oxyde utilisé n'est pas préjudiciable.⁴⁹

Tableau II.2 : Efficacité de différentes phases de TiO₂ dans des cellules solaires à colorant.

| Phase TiO ₂ | V _{co} (V) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | η (%) | Ref. |
|------------------------|---------------------|--|-------|------|
| Anatase | 0,73 | 14,0 | 7,1 | 45 |
| Rutile | 0,73 | 10,6 | 5,6 | 45 |
| Anatase/Rutile | 0,65 | 19,4 | 6,8 | 48 |
| Anatase | 0,58 | 18,4 | 5,3 | 48 |
| Brookite/Anatase | 0,68 | 8,9 | 4,1 | 49 |
| Brookite | 0,72 | 11,0 | 6,0 | 50 |
| Anatase | 0,67 | 16,8 | 7,9 | 51 |

La phase brookite a été beaucoup moins étudiée comme matériau de photoanode dans les DSCs en raison de son procédé de synthèse complexe et difficile, et de la difficulté de l'isoler comme une phase pure (elle est souvent détectée dans l'anatase et ou la rutile). Magne et coll.⁵⁰ ont synthétisé la forme brookite pure puis élaboré des photoanodes poreuses de TiO₂ brookite pure ayant conduit à une efficacité de 6 % à comparer à 8 % pour l'anatase dans les mêmes conditions (Tableau II.2). L'anatase semble donc être plus efficace que la brookite.

Récemment, des progrès concernant le TiO₂ anatase ont été réalisés,⁵² notamment sur le plan de sa synthèse, de ses propriétés ainsi que de ses applications. Du point de vue de la morphologie, l'oxyde de titane peut être classé en deux familles : le TiO₂ nanoporeux et le TiO₂ nanostructuré (nanobatonnets, nanofils et nanotubes). La synthèse de TiO₂ est généralement réalisée par voie sol-gel en hydrolysant un précurseur de TiO₂ (TiCl₄, sulfate de titanyle, tétraisopropoxyde de titane), en présence ou non de divers additifs, suivie par la croissance et la cristallisation des nanoparticules par la méthode à pression autogène,⁵³ un traitement thermique⁵⁴ ou micro-ondes.^{55,56} Ces traitements apportent assez d'énergie pour cristalliser les particules dont la taille croît par murissement d'Oswald, processus au cours duquel les petites particules fusionnent pour donner des particules plus grosses, diminuant ainsi l'énergie de surface globale du système.⁵⁶

Les particules produites sont ensuite formulées sous forme d'une pâte contenant différents additifs polymères ou molécules (éthyle cellulose, terpinol, PEG...) puis déposées sur des substrats de verre conducteur par différentes techniques (induction centrifuge ou «spin-coating», trempage retrait ou «dip-coating», sérigraphie ou «screen-printing»).

II.1.3.2.1 Influence d'un post-traitement sur les performances photovoltaïques de TiO₂.

Hao et coll.⁵⁷ ont étudié l'effet du traitement des films poreux, par différents acides minéraux tels que HCl, HNO₃, H₂SO₄, et H₃PO₄ (pH = 1). Les meilleures performances ont été obtenues avec le traitement utilisant une solution de HCl. Les performances des cellules dépendent de : i) la concentration en acide chlorhydrique ii) la formation de défauts à la surface des nanoparticules de TiO₂ qui favoriseraient le piégeage des électrons photogénérés et empêchant leur diffusion dans la couche de TiO₂, et aussi leur collecte par le circuit extérieur diminue ; iii) la taille des particules de TiO₂ devient plus importante et la surface spécifique diminue lorsque la concentration en acide chlorhydrique augmente, ce qui affecte le pouvoir absorbant de la photoanode poreuse et donc conduit à une valeur de J_{cc} plus faible.

D'autres auteurs⁵⁸ ont proposé de traiter les films de TiO₂ poreux aux UV, ou avec HCl ou avec un traitement mixte UV puis HCl. Les tests en cellules des photoanodes poreuses de TiO₂ obtenues ont révélé que le rendement de conversion énergétique est amélioré de 6,29 % pour un film non traité, à 6,71 % pour un film traité avec HCl et à 7,39 % pour un film traité avec UV et HCl.

II.1.3.2.2 Effet du dopage sur les performances photovoltaïques du TiO₂

Différents ions métalliques Nb, Nd, W, Al, Bi, Ta ont été utilisés pour doper les couches de TiO₂. Selon le pourcentage en cations introduits, plusieurs propriétés de ces films sont modifiées : la photoréactivité et le taux de recombinaison des charges, la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts en surface. La structure électronique des matériaux dopés s'en trouve donc modifiée via la densité d'états. Certaines performances photovoltaïques des films de TiO₂ dopé utilisé comme matériau d'anode dans les DSCs sont résumées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Meilleures performances sous illumination AM1.5 de différentes cellules à base de TiO₂ dopé avec différents éléments métalliques.

| Dopant | Méthode de synthèse | V _{co} (V) | | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | | η (%) | Ref. |
|--------|---------------------|---------------------|------------|--|------------|-----------|------|
| | | dopé | (non dopé) | dopé | (non dopé) | | |
| Nb | Pression autogène | 0,70 | (0,79) | 17,7 | (11,8) | 7,8 (6,6) | 59 |
| Nd | Solvothermale | 0,70 | (0,71) | 13,1 | (10,7) | 4,4 (3,3) | 60 |
| Bi | Sol-gel | 0,59 | (0,57) | 7,7 | (5,5) | 2,1 (1,2) | 61 |
| Ta | Pression autogène | 0,87 | (0,75) | 7,5 | (8,1) | 4,1 (4,1) | 62 |

D'une manière générale l'introduction des dopants conduit à une amélioration des paramètres photovoltaïques. D'après les travaux de Lu et coll.⁵⁹ le dopage au Nb (2,5-7,5 mol%) semble plus efficace avec une augmentation de la quantité de colorant chimisorbé ($5,7 \cdot 10^{-8}$ mol.cm⁻² pour 7,5 mol % de Nb à comparer à $5,1 \cdot 10^{-8}$ mol.cm⁻² pour le TiO₂ non dopé) et un déplacement de la bande de conduction de TiO₂ vers les énergies plus négatives ce qui favorise l'injection des électrons.

II.1.3.2.3 Effet de l'utilisation d'oxydes mixtes et d'oxydes à configuration cœur-écorce sur les performances photovoltaïques des systèmes à base de TiO₂

Les nanostructures cœur-écorce sont constituées généralement d'un noyau de nanomatériaux comme des nanoparticules, des nanotubes ou des nanofils (cœur) recouvert en surface d'une couche mince d'un autre matériau (écorce). Lorsque l'oxyde d'écorce est plus électropositif ou plus basique que l'oxyde de cœur, ce dernier sera déprotoné et donc aura une densité électronique moindre limitant ainsi les recombinaisons. De la même manière, un dipôle de surface apparaîtra créant une augmentation de la BC de l'oxyde de cœur. Ce

phénomène induit une augmentation de tous les paramètres photovoltaïques (J_{cc} , FF, et V_{co}) et donc de l'efficacité de conversion photovoltaïque. Des combinaisons variées entre TiO_2 et des oxydes et hydroxydes à large bande interdite tels que MgO , Nb_2O_5 , ZnO , $SrTiO_3$, $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ etc. ont été étudiées en vue d'améliorer les performances des cellules solaires à colorant. Les résultats pour ce type de cellules sont reportés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Meilleures performances sous illumination AM1.5 de différentes photoanode poreuse de structure cœur (TiO_2)-écorce(MO_x).

| Oxyde écorce | Méthode de synthèse | V_{co} (V) modifié (non modifié) | J_{cc} ($mA.cm^{-2}$) modifié (non modifié) | FF (%) modifié (non modifié) | η (%) modifié (non modifié) | Ref. |
|--------------|-----------------------|------------------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|------|
| MgO | Réaction topotactique | 0,72 (0,64) | 11,7 (10,2) | 54 (47) | 4,5 (3,1) | 63 |
| Nb_2O_5 | Pression autogène | 0,73 (0,66) | 11,4 (10,2) | 51 (57) | 4,9 (3,6) | 64 |
| $SrTiO_3$ | Pression autogène | 0,71 (0,65) | 10,2 (10,5) | 58 (54) | 4,4 (3,8) | 65 |
| $CaCO_3$ | Décomposition | 0,67 (0,65) | 21,9 (19,4) | 66 (61) | 9,7 (7,8) | 66 |
| $Mg(OH)_2$ | Electrochimique | 0,76 (0,69) | 6,6 (6,4) | 74 (74) | 3,7 (3,3) | 67 |
| ZnO | Sol-Gel | 0,71 (0,66) | 25,2 (18,2) | 52 (52) | 7,7 (8,9) | 68 |

Comme pour le dopage, les systèmes oxyde cœur-écorce conduisent généralement à une amélioration sensible des performances photovoltaïques. Ces meilleures performances sont expliquées essentiellement par la diminution des processus de recombinaison, ce qui favorise la collecte des électrons photogénérés.

Chen et coll.⁶⁴ ont montré que dans le cas de nanoparticules cœur (TiO_2)-écorce (Nb_2O_5), le niveau du bas de la bande de conduction de Nb_2O_5 est 100 mV plus négative que celui du matériau de cœur TiO_2 . Le transfert des électrons est alors favorisé vers le circuit extérieur empêchant les recombinaisons. Ces effets induisent une augmentation de J_{cc} , du V_{co} et donc du rendement d'environ 30 % par rapport à la photoanode à base de TiO_2 pur.

Par ailleurs, l'introduction d'une surcouche de $CaCO_3$ (à partir de $Ca(OH)_2$) sur TiO_2 induit une augmentation du point isoélectrique de TiO_2 et de la surface spécifique de la photoanode favorisant ainsi la chimisorption du colorant. Une augmentation de la tension était également observée du fait du même phénomène que celui décrit dans le cas de Nb_2O_5 . Le rendement de conversion énergétique est alors d'environ 20 % plus élevé que pour la cellule sans surcouche et atteint 9,7 %.⁶⁶

Cependant, il est important de souligner qu'aucune configuration de ce type n'a jamais dépassé le record de 12 % pour le TiO_2 seul, même si des améliorations sont constatées pour

certaines cellules à base de dioxyde de titane dopé avec des métaux et pour des systèmes oxydes cœur-écorce.

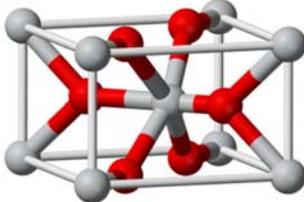
II.2 Le dioxyde d'étain (SnO_2). Généralités

Le dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » est également un oxyde semi-conducteur aux propriétés physiques remarquables pouvant être utilisé comme matériau d'anode dans les DSCs. Il existe à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. Connue et exploitée depuis les temps les plus anciens (- 3000 av. JC), la cassitérite est un oxyde de couleur variable allant du jaunâtre au noir. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832.

II.2.1 Propriétés structurales (cristallographiques)

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante⁶⁹ appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile (similaire à la structure cristallographique du TiO_2 rutile). Chaque ion étain Sn^{4+} est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-} , chaque O^{2-} étant entouré par trois Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle.

Tableau II.5 : Propriétés physiques de SnO_2 ; Ions O^{2-} : sphères rouges ; ions Sn^{4+} : sphères grises.

| Phase | Cassitérite |
|--|--|
| Structure de phase cristalline |  |
| Système | Quadratique |
| Nombre de SnO_2 par maille | 2 |
| Paramètres de maille (Å) | a = 4,737 c = 3,186 |
| Rayons atomique (Å) | r (Sn^{4+}) = 0,71 r (O^{2-}) = 1,14 |
| Masse volumique (g.cm^{-3}) | 6,92 |
| Dureté (Mohs) | 7,8 |
| Indice de réfraction | 2,01 |
| Energie du gap /eV | 3,6 |

II.2.2 Propriétés électroniques et optiques

Dans sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau. Ces ruptures sont généralement attribuées d'une part à des lacunes d'oxygène considérées comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, ce qui le rend sous stœchiométrique en oxygène, et, d'autre part, à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions Sn(II) afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique peut alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Néanmoins, les données expérimentales suggèrent que l'origine de la non-stœchiométrie dans SnO₂ est plutôt liée aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels.⁷⁰

Les ions Sn⁴⁺ possèdent 10 électrons dans leur couche externe $4d^{10}$ et les couches internes sont toutes remplies. Par conséquent, la bande de conduction de SnO₂ est constituée des orbitales vacantes 5s des ions Sn⁴⁺ et présente une faible densité d'état, la masse effective des électrons étant de 0,3 m_e.⁷¹ La densité d'état dans le dioxyde d'étain est donc 190 fois plus faible que dans le dioxyde de titane. En revanche, le dioxyde d'étain possède une conductivité et une mobilité électroniques plus élevées que le dioxyde de titane.

II.2.3 Applications du dioxyde d'étain

II.2.3.1 Applications générales

L'utilisation de SnO₂ est très développée dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de sa faible solubilité dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour des pigments (tel que SnO₂/V₂O₅ (jaune), SnO₂/Sb₂O₅ (bleu-gris), SnO₂/Cr₂O₃ (rose)).

Par ailleurs, ces dernières décennies les couches minces de SnO₂ connaissent, un intérêt industriel croissant du fait de leurs propriétés chimiques et physiques remarquables, telles que leur semi-conductivité de type n, leur transparence optique élevée dans le domaine du visible, leur propriété de réflectivité dans l'infrarouge (permettant d'obtenir des barrières thermiques transparentes⁷²) et leurs excellentes stabilités chimique et photochimique. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques de ces couches minces sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration. Par exemple, les propriétés texturales et cristallines de ces couches régissant leurs propriétés optiques et électriques, le choix de la méthode de préparation permettra de favoriser l'obtention des phases amorphes ou cristallines selon la

propriété désirée. Les principales méthodes d'élaboration des couches minces de SnO₂ sont : la voie sol-gel couplée aux méthodes de dépôt de type dip-coating ou spin-coating,⁷³ la pyrolyse spray,⁷² la pulvérisation,⁷⁴ la déposition en phase vapeur,⁷⁵ et l'oxydation thermique.⁷⁶

Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques de SnO₂ par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage). Ainsi, il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain en ayant recours au dopage, tel que le dopage à l'antimoine (Sb) ou au fluor (F). Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composant l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir causer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain (par l'antimoine par exemple) soit par substitution de l'oxygène (par du fluor par exemple).

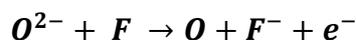
L'introduction des dopants induit une augmentation du nombre de porteurs de charge au sein de la matrice et exalte ainsi la conductivité électronique de SnO₂, comme cela est illustré dans le cas des réactions suivantes :

1. Substitution de l'étain :



Le dopage des couches de SnO₂ par l'antimoine engendre une diminution de la résistivité, par augmentation de la densité et de la mobilité des porteurs de charges, puis une stabilisation de celle-ci à des valeurs proches de 5.10⁻⁴ Ω.cm (contre 3.10⁻³ Ω.cm dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé). Le principal inconvénient de ce type de dopage provient principalement de la toxicité de l'antimoine.

2. Substitution de l'oxygène :



Le dopage au fluor est le plus efficace en diminuant la résistivité de SnO₂ jusqu'à 2~6.10⁻⁴ Ω.cm sans affecter sa transmission dans la gamme du visible.^{77,78}

➤ **Traitement électrochimique de l'eau :** L'oxyde d'étain peut être utilisé comme matériau d'anode dans les processus électrochimiques de traitement des eaux, qui consistent à oxyder les composés organiques polluants, comme le phénol par exemple.⁷⁹ L'avantage de l'utilisation d'une électrode d'oxyde d'étain (à la place des électrodes en platine ou en titane généralement employées) est notamment la formation en beaucoup plus faible

quantité des intermédiaires d'oxydation du phénol, qui sont à leur tour plus rapidement détruits.

➤ **Pile au lithium** : Du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique, le lithium est depuis longtemps utilisé pour la fabrication des batteries. Dans ce cas, le composé au lithium constitue la cathode, tandis que l'anode est composée de graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier et de diminuer l'encombrement lié au carbone, tout en augmentant les capacités énergétiques des piles (la capacité initiale du graphite, i.e. 372 mA.h.g^{-1} , est environ dix fois plus faible que celle du lithium, i.e. 3860 mA.h.g^{-1}), les recherches se sont orientées vers l'association du lithium avec différents oxydes métalliques. Le dioxyde d'étain est un de ceux qui a conduit aux plus grandes capacités spécifiques.⁸⁰ Néanmoins, une perte irréversible de capacité combinée à une expansion de volume a été rapportée lors du premier cycle en raison de la formation d'un alliage Li-Sn.^{81,82} Par la suite, de nombreuses études ont été consacrées à l'amélioration des performances et à la stabilité des matériaux d'anode à base de SnO_2 . Une des stratégies retenues pour obtenir une bonne conductivité et un processus réversible, est le dopage des composites SnO_2 -graphite avec du Cl, Sb, Mo, ou encore du F.^{83,84}

Par ailleurs, l'intérêt d'employer des nanomatériaux a également été souligné afin d'atteindre des capacités élevées.⁸⁵ Ha et coll.⁸⁶ ont ainsi synthétisé des nanoparticules (NPs) de SnO_2 dopées au fluor par voie sol-gel suivi d'un recuit thermique, de taille comprise entre 5 et 20 nm et de surface spécifique variant de 123 à $37 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les électrodes de type SnO_2 -graphite fabriquées avec ces NPs ont conduit à une capacité réversible près de deux fois supérieure à celle d'une électrode élaborée avec des particules commerciales de SnO_2 .

➤ **Les capteurs chimiques** : Le dioxyde d'étain est utilisé dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente, en effet, des variations tout à fait remarquables de sa conductivité électronique en fonction de la nature des espèces chimiques adsorbées à sa surface.⁸⁷ Pour avoir de bonnes propriétés dans la détection efficace et sélective de gaz, le dioxyde d'étain doit posséder des lacunes d'oxygène pouvant s'ioniser et produire des électrons libres. Il doit donc être sous stoechiométrique en oxygène (SnO_{2-x}), ses propriétés de conduction provenant de l'existence de ces défauts qui agissent comme donneurs ou accepteurs de charge (lacunes d'oxygène, impuretés, ...).

La réponse d'un capteur à base de SnO₂, est régie par plusieurs facteurs : la taille des particules, la taille et la morphologie des pores et la densité des joints de grains. Les travaux de Yamazoe et coll.⁸⁸ ont notamment mis en évidence l'influence de la taille des grains sur les propriétés de détection des gaz de SnO₂, ces travaux attribuant l'augmentation de la sensibilité à une augmentation de la surface d'adsorption accessible aux gaz lorsque la taille de grain diminue. Ainsi une augmentation de la résistance, lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm, et une sensibilité particulièrement importante, en présence d'hydrogène ou de monoxyde de carbone, pour des tailles de grain de l'ordre de 5-6 nm ont été rapportées.⁸⁹

De même, Ansari et coll.⁹⁰ ont montré, qu'en diminuant la taille des NPs de SnO₂ de 50 à 20 nm, la sensibilité à l'hydrogène était multipliée par 25, permettant ainsi une détection efficace pour une concentration en gaz de 300 ppm. Par ailleurs, lors d'une étude portant sur des tailles de NPs de SnO₂ variant de 5 à 200 nm, Lu et coll.⁹¹ ont également rapporté que la sensibilité était considérablement améliorée lorsque la taille des particules était inférieure à 20 nm.

Un autre facteur, qui apparaît déterminant sur l'aptitude de SnO₂ à détecter des gaz, est la présence de dopants métalliques modifiant de façon remarquable la réponse du matériau. L'addition de métaux, tels que le platine, le palladium et le ruthénium, permet ainsi d'améliorer les seuils de détection et la sélectivité de SnO₂.⁹² Ces ajouts permettent de catalyser préférentiellement les réactions vis-à-vis de certains gaz, autrement dit d'améliorer la sélectivité du capteur. Ils agissent, thermodynamiquement et cinétiquement, à l'interface entre la couche sensible et le gaz. Par exemple, le platine accentue la sensibilité du SnO₂ au CO, le palladium améliore plutôt la sensibilité au propane et aux gaz chlorés, tandis que le ruthénium privilégie la détection des hydrocarbures.^{93,94}

II.2.3.2 Applications photovoltaïques

➤ *Matériaux passifs*

Le verre FTO présente une bonne stabilité thermique, avec une résistance carrée quasi-constante jusqu'à 540 °C. Du fait de cette forte stabilité, les électrodes transparentes de FTO sont préférées à l'ITO pour des applications en cellules solaires à colorant (DSCs), la fabrication des anodes poreuses d'oxyde semi-conducteur nécessitant un recuit au-delà de 300 °C. Par ailleurs, l'oxyde d'étain peut être utilisé comme couche *antireflet/anticouleur* dans les DSCs.

➤ **Matériaux actifs**

Jusqu'à présent, le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication de DSCs en raison de sa haute stabilité chimique, de sa forte densité d'état dans sa bande de conduction et d'une position adéquate de la bande de valence, ce qui assure un couplage électronique fort avec une grande variété de colorants. Toutefois, la mobilité des électrons plutôt faible dans les photoanodes nanocristallines de TiO_2 ($\approx 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a conduit à des limitations cruciales en termes d'amélioration du rendement et de stabilité à long terme des dispositifs.⁹⁵ Pour remédier à ces problèmes de stabilité, le dioxyde d'étain constitue un matériau de photoanode prometteur pour les DSCs. Le SnO_2 possède un large gap (3,6 eV à 300 K), induisant une plus grande stabilité chimique et photochimique, et un niveau d'énergie de sa bande de conduction plus positif, pouvant favoriser la force motrice du processus d'injection. Du fait d'une conductivité et d'une mobilité des électrons (jusqu'à $125 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) plus élevées que dans le TiO_2 , la collecte des électrons est plus rapide et présente une meilleure stabilité à long terme.⁹⁶ Malgré ces avantages, la tension de circuit-ouvert (V_{co}) obtenue pour les cellules à base de SnO_2 reste limitée à moins de 400 mV ce qui engendre de faibles efficacités. Pour améliorer l'efficacité des cellules et augmenter la valeur de V_{co} , différentes approches ont été discutées dans la bibliographie, telles que i) la synthèse de nanoobjets de différentes tailles et morphologies avec des surfaces spécifiques élevées, ii) diverses méthodes de post-traitement de la couche poreuse de SnO_2 , iii) l'introduction d'une couche d'un autre oxyde à la surface de SnO_2 , iv) la sensibilisation de SnO_2 avec des colorants organiques.

II.2.3.2.1 Synthèse de nanoobjets de SnO_2 de différentes morphologies

Le SnO_2 est un matériau facile à obtenir à basse température en laboratoire avec une cristallinité élevée via des méthodes de chimie douce. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été dédiés à la croissance de nanostructures de SnO_2 , en particulier pour des applications photovoltaïques, exploitant une très grande variété de techniques d'élaboration. Les plus courantes sont la méthode sol-gel et la méthode à pression autogène.

➤ **La méthode sol gel :**

La voie sol-gel présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément la

morphologie des objets synthétisés. Ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polycondensation de précurseurs moléculaires en solution.

Deux familles de précurseurs d'étain sont généralement mis en jeu dans le procédé sol-gel: les sels métalliques (chlorures, nitrates) et les alcoxydes de métaux $M(OR)_n$.⁹⁷ Le procédé de synthèse se décompose en deux étapes principales, l'hydrolyse et la condensation. Pour obtenir des matériaux de haute surface spécifique, le contrôle de l'étape d'hydrolyse est primordial. En effet, si cette étape est trop rapide, elle ne conduit pas à un sol ou à un gel mais à des précipités denses de faibles surfaces spécifiques et difficiles à mettre sous forme de films minces.

➤ **La méthode à pression autogène :**

Les particules obtenues par la voie sol-gel peuvent subir un traitement à pression autogène ultérieure de manière à modifier leur taille, leur morphologie ou leur structure cristalline. La synthèse à pression autogène met en jeu différents mécanismes : i) Un phénomène de dissolution-cristallisation qui assure le transport de matière via la solution. Dans le cas où le précipité initial n'est pas la phase thermodynamiquement stable, un nouveau régime de nucléation (le plus souvent hétérogène) et de croissance se met en place et conduit à une nouvelle phase ; ii) Un réarrangement à l'état solide qui entraîne la réorganisation locale de la structure initiale comme la cristallisation d'une phase amorphe ou la déshydratation d'un hydroxyde ; iii) Une agrégation de particules primaires qui peut contribuer à abaisser l'énergie interfaciale et à accroître fortement la taille des particules finales.

II.2.3.2.2 Préparation de photoanodes à base de SnO_2 pur et leurs performances photovoltaïques dans les DSCs

La majorité des publications rapporte la synthèse de nanoparticules (NPs) cristallines sphériques de SnO_2 à partir d'une solution colloïdale commerciale Alfa/Aesar. Des travaux ont montré qu'il était possible de préparer des NPs cristallines de SnO_2 en utilisant directement la solution colloïdale suivie d'une calcination à 500 °C, du film déposé sur verre FTO.⁹⁸ Cette méthode de synthèse de SnO_2 possède néanmoins un inconvénient qui est lié aux faibles tailles des NPs de SnO_2 (environ 5 nm) ce qui conduit à des efficacités limitées pour les DSCs à base de SnO_2 , quelques exemples sont représentés dans le Tableau II.6.⁹⁹⁻¹⁰⁷ Pour résoudre ce problème de nombreuses équipes utilisent la croissance à pression autogène de particules de SnO_2 en utilisant la solution colloïdale Alfa/Aesar comme précurseur. Chappel et coll.⁹⁹ ont ainsi testé deux solutions colloïdales de particules de SnO_2 : la solution

colloïdale Alfa/Aesar brute et une seconde élaborée à partir de particules Alfa/Aesar ayant subi une croissance à pression autogène jusqu'à une taille de 18 nm. Les films les plus performants ont été obtenus par la méthode d'enduction centrifuge (spin-coating), en déposant plusieurs couches minces successives (jusqu'à 4 μm), la solution colloïdale commerciale n'ayant conduit qu'à une épaisseur maximale de 1 μm . Les valeurs du photocourant (J_{cc}) généré par ces cellules sont, de ce fait, environ 2,4 fois inférieures à celles obtenues dans le cas où les films font 4 μm d'épaisseur (particules 18 nm) (Tableau II.6). Le facteur de forme pour les deux types de cellules étant semblables, l'augmentation de l'efficacité de conversion énergétique d'un facteur 2 pour la cellule à base de NPs de SnO_2 de 18 nm est liée à la valeur plus élevée de J_{cc} . Ces résultats ont été attribués à une migration facilitée de l'électrolyte dans les pores de NPs et à une vitesse de diffusion des porteurs de charge plus élevée dans la couche poreuse de SnO_2 .

Tableau II.6 : Performances photovoltaïques des cellules à base de SnO_2 pur sous illumination AM1.5 à 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

| Précurseur | Taille NPs (nm) | S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | Colorant | V_{co} (V) | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF (%) | η (%) | Ref. |
|-----------------|--|---|----------|---------------------|--|--------|------------|----------------|
| Alfa Aesar | 5,7 | 170 | N719 | 0,30 | 1,5 | 32 | 0,1 | ⁹⁹ |
| | 18,0 | 60 | N719 | 0,25 | 3,6 | 30 | 0,3 | ⁹⁹ |
| | 4,0 | 160 | N719 | 0,26 | 6,4 | 31 | 0,5 | ¹⁰⁵ |
| | 4,0 | 160 | D149 | 0,53 | 10,4 | 56 | 3,1 | ¹⁰⁵ |
| | 15,0 | - | N719 | 0,35 | 11,9 | 41 | 1,7 | ¹⁰⁶ |
| | 8,0 | 61 | N3 | 0,45 | 10,5 | 48 | 2,3 | ¹⁰⁷ |
| | 18,0 | 60 | N3 | 0,29 | 16,3 | 32 | 2,3 | ¹⁰⁰ |
| | 18,0 | 60 | N719 | 0,47 | 1,7 | 40 | 0,5 | ¹⁰¹ |
| | 10-30 | 37 | N719 | 0,32 | 14,9 | 42 | 2,3 | ¹⁰² |
| | $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 300 | 36 | N719 | 0,52 | 3,6 | 56 | 1,0 |
| 15 | | 44 | N719 | 0,33 | 4,2 | 31 | 0,4 | ¹⁰³ |
| SnCl_2 | 80 | 40 | N3 | 0,70 | 7,3 | 60 | 3,0 | ¹⁰⁴ |

Le dépôt de SnO_2 par spray a été développé par Ariyasinghe et coll.¹⁰⁵ en utilisant une simple dispersion du colloïde commercial Alfa/Aesar dans un mélange éthanol/acide acétique. L'efficacité de telles cellules sensibilisées avec le colorant N719 est de 0,5 %. Dans les mêmes conditions, les auteurs montrent que le rendement de conversion énergétique atteint 3,1 %, en utilisant un colorant de la famille des indolines, le D149. Bandara et coll.¹⁰⁶ ont

également préparé des films de SnO₂ par le même procédé, l'efficacité de la cellule obtenue étant de 1,70 %.

Plus récemment, le groupe C2M de l'ISM a développé un nouveau mode de séchage de films poreux d'oxyde semi-conducteur sous irradiation UV en utilisant des nanoparticules de SnO₂ préparées par traitement à pression autogène du colloïde Alfa/Aesar.¹⁰⁷ Cette étude, dont le but était l'élaboration de DSCs sur substrats flexibles, a montré que le séchage de films poreux sous UV convenait pour cette application. Après sensibilisation de films de 3,6 µm d'épaisseur avec le colorant commercial N3, un rendement de conversion énergétique de 2,3 % sous éclairage AM1.5G 100 mW.cm⁻² a été obtenu. Cette méthode favorise l'hydroxylation de la surface de SnO₂ facilitant ainsi la chimisorption du colorant.

La méthode de précipitation en milieu homogène consistant à hydrolyser du chlorure stanneux (SnCl₂) ou du chlorure stannique (SnCl₄) en milieu acide HNO₃¹⁰⁸ ou basique (NH₃, N₂H₄,¹⁰⁸ NaOH,¹⁰⁹ diéthanolamine (DEA)¹¹⁰) a également été utilisée pour élaborer des films mésoporeux de SnO ou de SnO₂ (Tableau II.7). Après traitement thermique à l'air à une température suffisamment importante pour permettre la cristallisation des particules, cette voie de synthèse a fourni du SnO₂ de surface spécifique (24-100 m².g⁻¹) et de taille de particules variable (3-60 nm).

Tableau II.7 : Surface spécifique et taille des particules de poudres de SnO₂ obtenues par voie à pression autogène. DEG : Diéthyléneglycol.

| Précurseur | Surfactants | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | Taille des NPs (nm) |
|-------------------------------|-------------|---|---------------------|
| HNO ₃ | | 24 | 2,7-9,7 |
| NH ₃ | | 32 | |
| N ₂ H ₄ | | 101 | 2,7-4,1 |
| NaOH | | 83 | 8,5 |
| DEA | DEG | 26-34 | 30 |

Cette voie de précipitation en milieu homogène a été ensuite exploitée pour synthétiser architectures à base de SnO₂ plus sophistiquées pour augmenter les performances des DSCs basées sur cet oxyde. Ainsi, exploitant les travaux de Yang et coll.¹¹¹ sur la synthèse de nanosphères à partir de sucrose et de SnCl₄.5H₂O en milieu aqueux, Liu et coll.¹⁰³ ont combiné les voies sol-gel et à pression autogène pour obtenir des NPs de SnO₂ sous forme de coraux possédant de nombreuses tentacules (diamètre 300 nm) pour des applications en DSCs (Figure II.3).

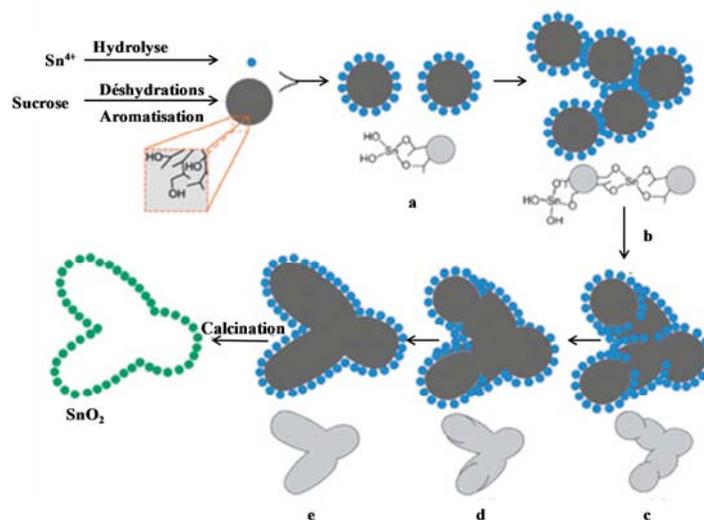


Figure II.3 : Représentation des étapes de la formation de corail poreux de SnO₂.¹⁰³

Ainsi, une cellule à architecture corail de SnO₂ a permis d'atteindre un rendement de 1,0 %, contre 0,4 % pour une cellule avec des NPs sphériques (Tableau II.8). L'amélioration des performances a été attribuée par les auteurs à une macrostructure et une mésostructure plus favorables à la pénétration, l'adsorption interne et externe du colorant et à la diffusion de la lumière dans la structure (Figure II.4). Cependant, l'efficacité globale de ces cellules reste limitée du fait de la surface BET modeste de l'architecture corail de SnO₂, de l'ordre 36 m².g⁻¹ à comparer à 45 m².g⁻¹ pour les NPs sphériques. Par ailleurs, ces particules sous forme de corail ont démontré une bonne stabilité sous irradiation, en présence d'électrolytes organiques et aqueux, et ont conduit à des performances photovoltaïques reproductibles.

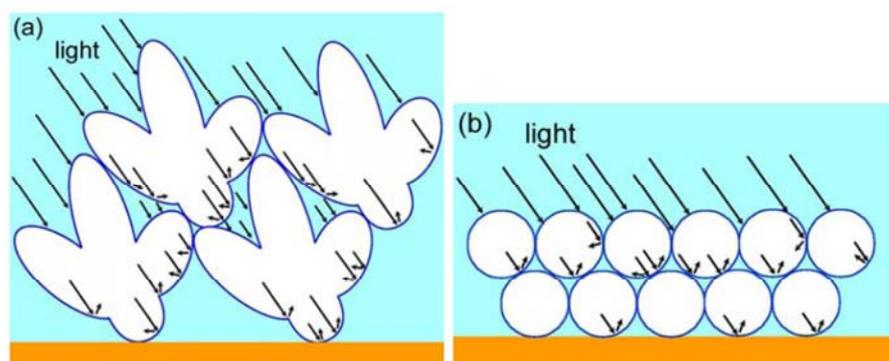


Figure II.4 : Illustration schématique de l'absorption de la lumière dans les cellules solaires basées sur structure de SnO₂ a) corail et b) sphérique.¹⁰³

Un autre exemple d'architecture particulière sont les nanofleurs de SnO₂ développées par Kumar et coll.¹⁰⁴ par la méthode d'électrofilage à partir de SnCl₂ anhydre, en présence de diméthylformamide et d'acétate de polyvinyle. Cette technique permet d'obtenir des fibres

continues de matériaux polymères nanostructurés, avec des diamètres allant du nanomètre au micromètre et présentant de grandes surfaces spécifiques. Les performances de ces structures en DSC atteignent 3,0 %, ce qui représente une des valeurs les plus élevées pour des DSCs à base de SnO₂ pur. L'origine de ces performances réside dans une tension de circuit-ouvert record pour le SnO₂ de 0,70 V attribuée à la morphologie particulière des nanofleurs de SnO₂.

II.2.3.2.3 Préparation de photoanodes à base SnO₂ modifié et leurs performances photovoltaïques dans les DSCs

Une autre stratégie pour augmenter l'efficacité des DSCs à base de SnO₂ consiste à traiter chimiquement les photoanodes poreuses de SnO₂ dans les mêmes conditions que celles à base de TiO₂,¹¹² par exemple avec une solution aqueuse de TiCl₄ à 0,4 mM ou avec un autre sel métallique. Cette approche a permis d'améliorer de façon significative tous les paramètres photovoltaïques comme cela est indiqué dans le Tableau II.8 résumant les exemples les plus marquants.

Tableau II.8 : Les performances photovoltaïques des cellules à base de SnO₂ modifié en surface par d'autres oxydes sous illumination AM1.5 à 100 mW.cm⁻².

| Photoanode | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | V _{co} (V) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) | Ref. |
|--|--|------------------------|---|-----------|-----------|----------------|
| SnO ₂ /TiO ₂ (SnO ₂) | 9 (4,5) | 0,69 (0,52) | 8,6 (5,7) | 49 (50) | 4,1 (2,1) | ¹¹³ |
| meso-SnO ₂ /TiO ₂ (meso-SnO ₂) | 73 (105) | 0,71 (0,42) | 10,4 (2,6) | 51 (37) | 3,8 (1,1) | ¹¹⁵ |
| meso-SnO ₂ /Al ₂ O ₃ (meso-SnO ₂) | (105) | 0,71 (0,42) | 10,1 (2,6) | 51 (37) | 3,6 (1,1) | ¹¹⁵ |
| nano-SnO ₂ /TiO ₂ (nano-SnO ₂) | 27 (25) | 0,70 (0,41) | 6,6 (4,2) | 58 (53) | 2,7 (0,9) | ¹¹⁵ |
| TiO ₂ /SnO ₂ (SnO ₂) | 33 (23) | 0,66 (0,39) | 14,6 (7,4) | 58 (47) | 5,6 (1,4) | ¹¹⁵ |
| octaèdre SnO ₂ (NPs SnO ₂)/TiO ₂ | 26 (34) | 0,76 (0,60) | 14,4 (11,0) | 58 (48) | 6,4 (3,2) | ¹¹⁰ |

Le premier exemple significatif a été rapporté par Gubbala.¹¹³ Tout d'abord des nanocolonnes de SnO₂ ont été préparées par la méthode de transport de vapeur en présence d'étain, à température et pression élevées. Pour un film constitué de nanocolonnes de SnO₂ (diamètre des NPs de 20-40 nm dans les nanocolonnes), d'une épaisseur de 25 à 30 μm, un rendement de 2,1 % a été obtenu, valeur comparable à celle mesurée pour des NPs sphériques (2,0 %). Cependant, une augmentation significative de la tension de circuit-ouvert (V_{co}) (≈ 0,20 V) a été notée dans le cas des nanocolonnes qui a été attribuée à un transport plus rapide des électrons à travers la structure linéaire des nanocolonnes de SnO₂. Les performances de ces électrodes ont été encore améliorées jusqu'à 4,1 % par l'introduction d'une couche fine de TiO₂ à l'aide d'un traitement avec une solution de TiCl₄.

Le même type d'approche a été mis en œuvre dans le cas de SnO_2 mésoporeux obtenu par hydrolyse sous vide de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en présence de silice comme template puis calcination sous air pour convertir le chlorure d'étain en oxyde dans les pores de la silice. Après dépôt et élimination de la silice par traitement HF, les films de SnO_2 obtenus présentent une structure mesoporeuse cubique 3D bicontinue de grande surface spécifique. Le rendement de conversion pour ce type de nanostructure SnO_2 pur est de 1,1 % (proche de celui mesuré pour des NPs sphériques 0,9 %).¹¹⁴ Après modification de la surface de ces couches de nanoparticules de SnO_2 avec du TiO_2 ou de l' Al_2O_3 , les performances augmentent sensiblement et atteignent 3,8 % ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$) et 3,6 % ($\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Le dépôt a été effectué à partir d'une solution de TiCl_4 (0,2 mM) suivi d'un traitement thermique, et par dépôt atomique en utilisant du triméthylaluminium afin de former une couche mince (1 nm) d' Al_2O_3 sur la mésostructure de SnO_2 .

Mais les résultats les plus remarquables ont été rapportés par Cao et coll.¹¹⁵ d'une part, et Wang et coll.,¹¹⁰ d'autre part. Tout d'abord, le traitement de microsphères creuses de SnO_2 par TiCl_4 a permis d'augmenter le rendement de conversion énergétique de 1,4 à 5,6 %. Plus récemment, Wang et coll. ont décrit des nanostructures hiérarchiques octaédriques obtenues par hydrolyse de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un milieu eau/diéthylèneglycol, en présence de diéthanolamine comme surfactant (Figure II.5).

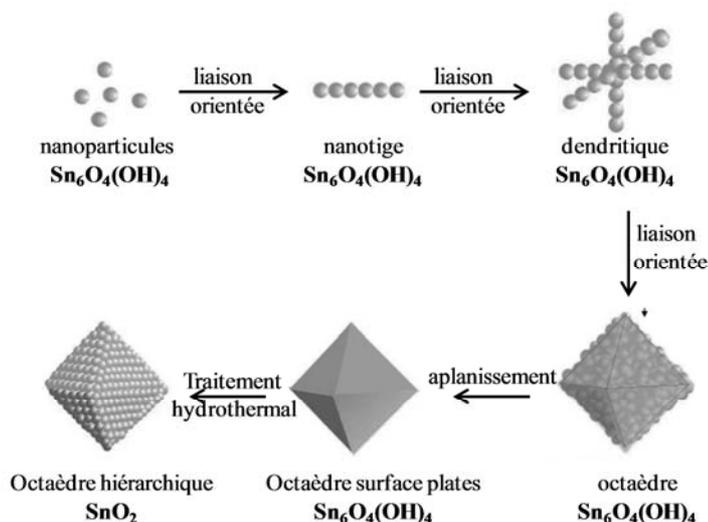


Figure II.5 : Évolution et transformation de la morphologie de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ pendant la sonication et le traitement à pression autogène.¹¹⁰

Après traitement TiCl_4 puis sensibilisation, ces films conduisent à des efficacités de conversion énergétique des DSCs de 6,4 % à comparer à 3,2 % en absence de traitement. Ces efficacités élevées ont été attribuées à la couche de TiO_2 introduite via le post-traitement

chimique mais aussi à une diffusion plus efficace de la lumière dans le film poreux constitué de ces octaèdres, le rendement augmentant de 23 % par rapport aux films formés de NPs de SnO₂ classiques traitées avec TiCl₄ (5,2 %).

II.2.3.2.4 Effet d'oxydes mixte, et d'oxyde à configuration cœur (SnO₂)-écorce (MO_x) sur les performances photovoltaïques de SnO₂

Comme cela a déjà été examiné dans le cas du TiO₂, des oxydes mixtes SnO₂&MO_x, de configuration cœur-écorce (core-shell), ont également été développés tels que SnO₂&ZnO, SnO₂&MgO, SnO₂&TiO₂, SnO₂&Al₂O₃, SnO₂&CaCO₃ etc... de manière à améliorer les performances et la stabilité des photoanodes à base de SnO₂.

Le recouvrement du cœur de SnO₂ par d'autres oxydes est réalisé par dissolution de sels de magnésium, d'aluminium, de titane ou de zinc dans l'acide acétique, puis en ajoutant la solution obtenue à une solution colloïdale de particules de SnO₂. Les résultats sont très encourageants dans le cas du SnO₂ avec une augmentation notable de tous les paramètres photovoltaïques (V_{co}, J_{cc}, FF), et une amélioration significative du rendement de conversion énergétique η (Tableau II.9).

Tableau II.9 : Performances sous illumination AM1.5 de différentes cellules à structure cœur-écorce à base de SnO₂ sous illumination AM1.5 à 100 mW.cm⁻².

| Oxyde écorce | Méthode de synthèse | V _{co} (V) modifié (non modifié) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) modifié (non modifié) | FF (%) modifié (non modifié) | η (%) modifié (non modifié) | Ref |
|--------------------------------|---------------------|---|--|------------------------------|----------------------------------|-----|
| MgO | Sol-Gel | 0,60 (0,48) | 12,6 (6,4) | 51(40) | 7,2 (1,7) | 116 |
| Y ₂ O ₃ | Sol-Gel | 0,53 (0,48) | 13,6 (6,4) | 49 (40) | 3,7 (1,2) | 117 |
| Al ₂ O ₃ | Sol-Gel | 0,61 (0,33) | 9,7 (9,0) | 61 (40) | 3,6 (1,2) | 117 |
| CaCO ₃ | Calcination | 0,68 (0,35) | 11,4 (11,9) | 69(41) | 5,4 (1,7) | 118 |
| TiO ₂ | Sol-gel | 0,66 (0,48) | 10,9 (6,4) | 54 (40) | 3,9 (1,2) | 117 |
| ZnO | Sol-Gel | 0,66 (0,33) | 16,9 (12,5) | 65 (31) | 7,3(1,3) | 119 |

Les particules de SnO₂ recouvert d'oxyde de zinc (ZnO) constituent le système le plus étudié dans la littérature.^{117,119,120,121} Les rendements de conversion varient de 3 à 7 % pour des couches nanoporeuses de SnO₂&ZnO sensibilisées par des complexes de coordination du ruthénium.¹¹⁹ Cette amélioration a été reliée à la plus haute énergie de la bande de conduction de ZnO, la couche de ZnO qui couvre le SnO₂ formant une barrière énergétique empêchant les électrons injectés de se recombiner avec le médiateur oxydé.

Kay et coll. ont adsorbé des cations Ti^{4+} à la surface de nanoparticules de SnO_2 en mettant en contact ces dernières avec une solution de $TiCl_4$ dans l'acide acétique. Le frittage à haute température permet de transformer ces cations en oxyde, ce qui conduit à un rendement de 3,9 % pour $SnO_2&TiO_2$ contre 1,2 % pour SnO_2 seul.¹¹⁸ Chappel et coll.¹²² ont utilisé un précurseur de TiO_2 pour imprégner un film de SnO_2 préalablement traité à haute température. Le rendement passe de 0,5 % pour SnO_2 seul à 1,1 % pour le système cœur-écorce.

Une autre possibilité pour limiter les phénomènes de recombinaison dans les DSCs est l'utilisation d'une couche protectrice d'un isolant tel que $CaCO_3$. Des performances supérieures à celles de couches de SnO_2 pur ont ainsi été rapportées.¹¹⁸

Cette approche a été récemment généralisée à des systèmes photovoltaïques hybrides « tout solide ». Ainsi, Snaith et coll.¹²³ ont réalisé des cellules à base d'oxydes de type cœur-écorce tels que $SnO_2&MgO$, $SnO_2&TiO_2$, et $SnO_2&TiO_2&MgO$, le OMeTAD étant utilisé comme matériau transporteur de trous (Tableau II.10).

Tableau II.10 : Performances de différentes cellules solides mettant en jeu des structures cœur-écorce à base de SnO_2 sous illumination AM1.5 à 100 mW.cm^{-2} .

| Oxyde écorce | V_{co} (V) | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | FF (%) | η (%) | Ref. |
|-------------------|--------------|----------------------------------|--------|------------|----------------|
| SnO_2 | 0,30 | 0,79 | 23 | 0,005 | ¹²³ |
| $SnO_2&MgO$ | 0,43 | 9,50 | 42 | 1,8 | ¹²³ |
| $SnO_2&TiO_2$ | 0,52 | 2,45 | 49 | 0,6 | ¹²³ |
| SnO_2-TiO_2-MgO | 0,71 | 6,60 | 59 | 2,8 | ¹²³ |

Bien que les efficacités soient relativement faibles, une nette augmentation des performances pour les cellules à base de SnO_2 modifié est observée dans tous les cas, notamment pour une enveloppe mixte $MgO&TiO_2$. Cette dernière conduit au potentiel de circuit-ouvert (V_{co}) et au facteur de forme (FF) les plus élevés, un rendement prometteur de 2,8 % étant atteint dans ce cas.

II.3 Stannate de zinc (Zn_2SnO_4) - ZTO (zinc tin oxide). Généralités

II.3.1 Propriétés structurales (cristallographiques)

La structure cristalline la plus stable de Zn_2SnO_4 à pression atmosphérique est de type spinelle. Dans la structure spinelle classique, les atomes d'étain occupent les sites tétraédriques et ceux de zinc les sites octaédriques (Figure II.6). La formule pour ce type d'occupation des atomes est $(Sn)[Zn_2]O_4$ où () représente les sites tétraédriques et [] représente les sites octaédriques. Parfois les atomes d'étain prennent la place des atomes de zinc, ce qui conduit à une autre structure dite spinelle inverse notée $(Sn)[SnZn]O_4$. Dans les structures spinelles, la cellule unité est composée de 64 sites tétraédriques et de 32 sites octaédriques, dans laquelle huit sites tétraédriques sont occupés par des atomes de Sn et 16 sites octaédriques vides sont occupés de manière aléatoire par un nombre égal d'atomes de Zn et de Sn. Cette structure présente une alternance de tétraèdres et d'octaèdres de ZnO_4 , ZnO_6 ou SnO_6 comme l'indique la Figure II.6.

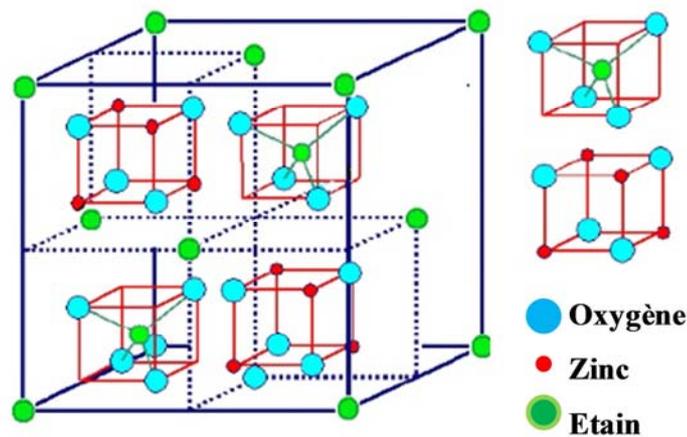
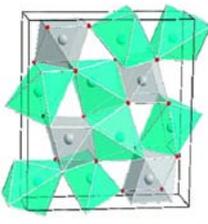
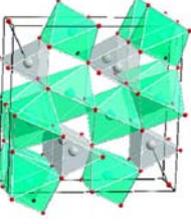
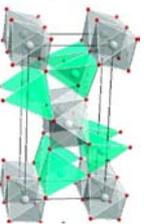


Figure II.6 : Structure cristalline Zn_2SnO_4 .¹²⁴

Suivant les types de défaut associés à la composition de Zn_2SnO_4 dans les mélanges d'oxydes ($2ZnO$ et SnO_2) et le type de déformation, la structure de Zn_2SnO_4 peut être de type spinelle-inverse, Ferrite, Titanite ou Sr_2PbO_4 .¹²⁵ Il en résulte donc différentes formes cristallographiques dont les paramètres structuraux sont donnés dans le Tableau II.11.

Tableau II.11 : Comparaison des propriétés physiques des différentes phases de Zn_2SnO_4 . Les sphères grises correspondent aux atomes de Sn, bleues à ceux de Zn et rouges à ceux d'O.

| Phase | Normal spinelle | Inverse spinelle | Ferrite $CaFe_2O_4$ | Titanite $CaTi_2O_4$ | Sr_2PbO_4 |
|---|-----------------|---|--|---|---|
| Structure des différentes phases cristallines | - |  |  |  |  |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8,63 | a = 6,18 c = 8,75 | a = 9,94 b = 2,94 c = 10,32 | a = 2,92 b = 10,08 c = 9,94 | a = 6,75 b = 10,86 c = 3,02 |
| Energie du gap /eV | 3,60 | 3,50 | 2,64 | 2,48 | - |

II.3.2 Méthodes de synthèse

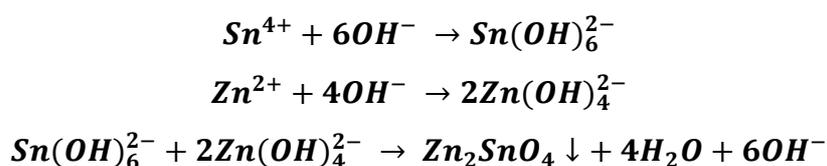
La préparation de phase pure de Zn_2SnO_4 est relativement difficile. D'une façon générale, cinq méthodes principales de synthèse de Zn_2SnO_4 ont été décrites dans la littérature permettant d'accéder à diverses nanostructures incluant des nanoparticules, des bâtonnets, des nanotubes et des tétrapodes : i) l'évaporation thermique ; ii) le mélange mécanique suivi d'une calcination à haute température ; iii) les voies sol-gel ; iv) les méthodes à pression autogène.

Ainsi, des nanotubes de Zn_2SnO_4 cristallisés ont été préparés par un procédé physique de type évaporation/condensation/oxydation.¹²⁶ Un mélange de poudres de ZnO et de SnO_2 est porté à 800 °C en présence d'un catalyseur (Au) ce qui conduit à du Zn_2SnO_4 sous diverses formes : nanoparticules, nanotubes et nanobâtonnets. La croissance de ces objets est contrôlée par un mécanisme de type Vapeur-Liquide-Solide (VLS) avec confinement de la croissance cristalline dans le volume d'une gouttelette. L'évaporation thermique en présence de catalyseur pour la synthèse de nanostructures Zn_2SnO_4 a été rapportée par de nombreux auteurs, l'or étant le catalyseur le plus utilisé. Des mélanges de poudre de zinc (Zn), d'étain (Sn) et d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc (ZnO),¹²⁶ l'oxyde d'étain (IV) (SnO_2)¹²⁷ et l'oxyde d'étain (II) (SnO)¹²⁸ ont également été employés comme précurseurs pour la synthèse de nanostructures de Zn_2SnO_4 à haute température (1000 °C). Cependant, ces voies nécessitent une température élevée et conduisent à la présence de ZnO dans le produit final.¹²⁹

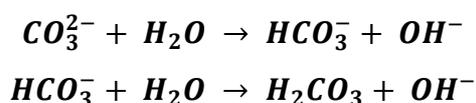
D'autre part, Fu et coll.¹³⁰ ont utilisé un procédé sol-gel à partir de $ZnCl_2$ et $SnCl_4$ en présence d'hydroxyde d'ammonium pour former un gel qui a fourni une poudre de Zn_2SnO_4 après calcination à 600 °C. Il faut également mentionner la fabrication de nanoparticules de Zn_2SnO_4 déposées sur des substrats de verre borosilicate et aluminosilicate par Kurz et

coll.¹³¹, les solutions de dépôt étant préparées en dissolvant des chlorures ou des alcoolates métalliques dans l'éthanol avec un rapport molaire zinc:étain de 2:1.

Enfin, la méthode à pression autogène s'est avérée être un moyen simple et efficace pour réaliser la synthèse des nanostructures de Zn_2SnO_4 pures cristallisées et de différentes tailles qui sont difficiles à obtenir à haute température avec les autres méthodes de synthèse. Le chlorure de zinc (nitrate, sulfate ou acétate de zinc) et le tétrachlorure d'étain pentahydraté sont les précurseurs les plus utilisés pour la synthèse de nanocristaux de Zn_2SnO_4 par la méthode à pression autogène. L'obtention de Zn_2SnO_4 pur dépend de la nature de la base utilisée et de la concentration en ions OH^- . En général, une base forte telle que NaOH est employée mais cette méthode présente certains inconvénients car elle requière une synthèse à température supérieure à 200 °C et induit la formation d'impuretés telles que ZnO et SnO_2 , qui se retrouveront dans le produit final.¹³² Le produit intermédiaire $ZnSn(OH)_6$ est formé grâce à l'interaction entre les cations Sn^{4+} et Zn^{2+} , et les ions OH^- , puis il est transformé en Zn_2SnO_4 lorsque la concentration en ions OH^- est optimale. La concentration en hydroxyde de sodium doit être soigneusement contrôlée, les faibles concentrations favorisant la formation de SnO_2 et les fortes concentrations favorisant la formation de ZnO. Pour remédier au problème lié à la concentration en ions OH^- en solution et éviter la formation des impuretés, certains auteurs ont remplacé l'hydroxyde de sodium par le carbonate de sodium, Na_2CO_3 .¹³³ Les conditions optimales pour obtenir des nanoparticules de Zn_2SnO_4 pures sont l'emploi d'un rapport molaire Zn:Sn: Na_2CO_3 de 2:1:6, et une température de 120-230 °C pendant 30 h. Le rôle de Na_2CO_3 est exactement le même que NaOH, les réactions au cours du processus à pression autogène pouvant être résumé comme suit :



Le rôle de Na_2CO_3 est de générer en continu des ions OH^- et de stabiliser ainsi la valeur du pH de la solution selon les réactions suivantes :



Dans ce cas, la concentration instantanée en ions hydroxydes reste modérée ce qui limite le risque de formation de ZnO. Les sous-produits H_2CO_3 et NaCl sont solubles dans l'eau, et peuvent être aisément supprimés par lavages à l'éthanol et à l'eau. La taille des particules obtenues par cette méthode est d'environ 30-40 nm.

D'autres auteurs¹³⁴ ont suggéré que le paramètre important gouvernant la synthèse de Zn_2SnO_4 est la charge de surface de cet oxyde, reliée à son point isoélectrique, qui correspond à la valeur du pH à laquelle l'oxyde métallique n'a aucune charge électrique. Ces auteurs ont synthétisé des particules de Zn_2SnO_4 en utilisant comme base KOH (Zn:Sn:base = 2:1:8), Na_2CO_3 (Zn:Sn:base = 2:1:6) ou la *tert*-butylamine ($(CH_3)_3CNH_2$) (Zn:Sn:base = 2:1:8), et une température de 180 - 200 °C pendant 24 h. Les caractéristiques des particules ainsi obtenues sont rassemblées dans le Tableau II.12.

Tableau II.12 : Caractéristiques des nanoparticules de Zn_2SnO_4 préparées dans différentes conditions.

| Base | Point isoélectrique | Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$) | Taille de particules par BET (nm) | Taille des particules par DRX (nm) |
|-----------------|---------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|
| Na_2CO_3 | 5,7 | 36,8 | 25,3 | 26,7 |
| KOH | 7,4 | 37,2 | 25,1 | 25,6 |
| $(CH_3)_3CNH_2$ | 8,1 | 35,0 | 26,6 | 26,1 |

Avec les différentes bases utilisées, les auteurs obtiennent des particules de taille monodisperse et de valeur de surface spécifique BET similaire, mais avec des charges de surface positives différentes. Ces valeurs de charge permettent de moduler la quantité de colorant chimisorbé en vue de la réalisation de DSC avec cet oxyde (Figure II.7).

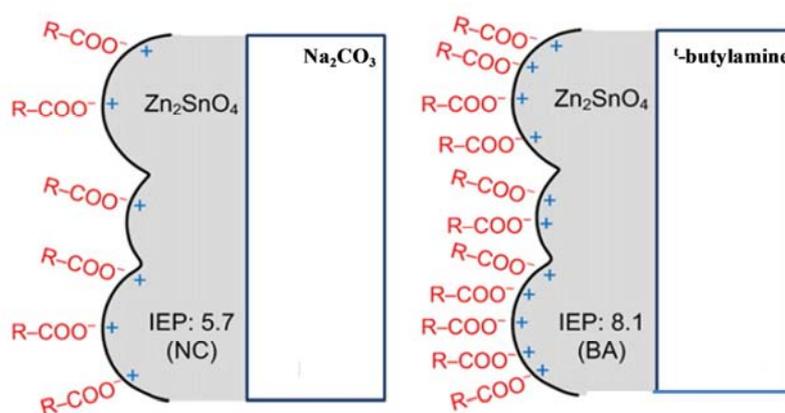
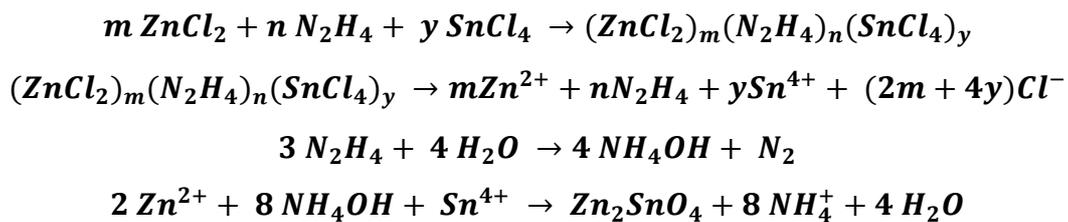


Figure II.7 : Schéma de principe d'absorption du colorant N719 sur la surface de Zn_2SnO_4 en utilisant différentes bases¹³⁴

Dans le cas de la synthèse de nanoparticules de Zn_2SnO_4 en présence de *tert*-butylamine c'est la plus grande valeur de point isoélectrique de la surface des particules (8,1) qui permet de chimisorber la plus grande quantité de colorant.

Dans une autre étude,¹³⁵ la synthèse de Zn_2SnO_4 en présence de différentes amines (éthylamine, *n*-butylamine, *n*-hexylamine, *n*-octylamine) a été réalisée. Puisque leurs valeurs de pK_b sont presque identiques ($pK_b \approx 3,4$), l'effet de leur concentration sur la structure du Zn_2SnO_4 devrait être similaire. En augmentant la longueur de chaîne carbonée des amines, les auteurs ont observé une diminution de la taille des cristallites de Zn_2SnO_4 d'après l'élargissement des raies sur les diagrammes de DRX des poudres. Il semble que la cristallinité et la taille des particules soient inhibées en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des amines comme cela a déjà été montré dans le cas de la synthèse à pression autogène de nanoparticules de TiO_2 .¹³⁶

Outre le contrôle de la taille des nanoparticules de Zn_2SnO_4 pour différentes applications, plusieurs études relatent le contrôle de la morphologie des nanostructures de Zn_2SnO_4 synthétisées par voie à pression autogène. Yao et coll.¹³⁷ ont synthétisé en autoclave (250 °C) des nanotubes de Zn_2SnO_4 selon un processus simple utilisant $ZnCl_2$ et $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ et l'hydrazine monohydratée ($N_2H_4 \cdot H_2O$) comme minéralisateur alcalin dans un rapport molaire de 2:1:8. L'hydrazine monohydratée agit comme ligand pour les ions Sn^{4+} (coordination 6) et Zn^{2+} (coordination 4). Cela conduit à la formation d'un cluster de formule $(ZnCl_2)_m(N_2H_4)_n(SnCl_4)_y$. La croissance à pression autogène de Zn_2SnO_4 a ensuite lieu selon les réactions suivantes :



Par ailleurs, Li et coll.¹³⁸ ont décrit l'obtention par une voie à pression autogène de Zn_2SnO_4 sous forme d'octaèdres de Zn_2SnO_4 assemblés entre eux sous forme de nanoplaques de 300 nm de longueur et 50 nm d'épaisseur. Les précurseurs utilisés sont $SnCl_4$ et $Zn(SO_4)$ en présence de bromure d'hexadécyltriméthylammonium. La synthèse a été réalisée à 200 °C en milieu basique (NaOH), la forme octaédrique des nanoparticules formées étant liée à la nature du surfactant utilisé. En effet, en absence de surfactant, aucune morphologie particulière n'est obtenue. Plus récemment¹³⁹ un autre groupe rapporte la formation de

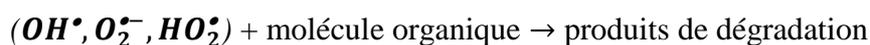
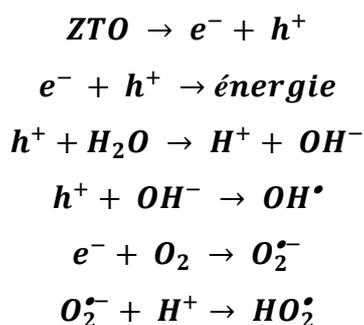
feuilletés de Zn_2SnO_4 constituées d'octaèdres plus uniformes en remplaçant le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium par un autre surfactant, le L-tryptophane.

II.3.3 Applications du stannate de zinc

II.3.3.1 Principales applications

Le stannate de zinc sous sa forme spinelle classique a une bande interdite de 3,60 eV. Le Zn_2SnO_4 est un oxyde semi-conducteur de type n connu pour son activité photocatalytique, la détection sélective de gaz et comme matériau d'anode pour les batteries Li-ions et les cellules solaires à colorant.

➤ **Photocatalyse :** Le mécanisme général de la photocatalyse met principalement en jeu des processus électroniques qui se produisent à la surface du Zn_2SnO_4 . L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite de Zn_2SnO_4 a pour effet d'induire le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La formation de cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Si ces paires électron/trou migrent à la surface des nanocristallites de Zn_2SnO_4 avant recombinaison, elles génèrent en présence d'eau des radicaux réactifs comme OH^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , qui participent à l'oxydation de molécules organiques, le mécanisme général pouvant être résumé de la façon suivante:



L'utilisation de Zn_2SnO_4 comme photocatalyseur pour décomposer différents colorants organiques a été rapportée dans la bibliographie. Ainsi, Lou et coll.¹⁴⁰ ont étudié la dégradation de trois types de colorants hydrosolubles sous irradiation à 365 nm: K-NR (bleu), B-RN (bleu turquoise) et B-GFF (noir) en présence de nanoparticules de Zn_2SnO_4 . Pour une quantité de poudre de 40 mg.L⁻¹ de solution de colorant, la décomposition est presque de

100 % pour le colorant K-NR en environ 1 h, alors que pour les colorants B-RN et B-GFF le temps est environ de 2 h. La décomposition du colorant azoïque méthyle orange (MO) sur Zn_2SnO_4 a été également réalisée avec succès par Fu et coll.¹⁴¹ Par ailleurs, des nanoparticules de Zn_2SnO_4 ont permis de dégrader le bleu de méthylène avec une cinétique plus rapide que celle mesurée dans les mêmes conditions avec le standard commercial, la poudre de TiO_2 P25 (Degussa).¹⁴² Enfin, l'activité photocatalytique de Zn_2SnO_4 a été évaluée par la dégradation du colorant azoïque Direct Black 38 dans une solution aqueuse. Le taux de dégradation était comparable à celui mesuré dans les mêmes conditions avec des nanoparticules P25, le matériau de référence en photocatalyse.¹⁴³ Tous ces exemples démontrent clairement l'efficacité photocatalytique de Zn_2SnO_4 .

➤ **Capteur de gaz :** Comme mentionné précédemment, le dioxyde d'étain est le principal matériau actif pour la détection de différents gaz toxiques, de produits inflammables ou de gaz liquéfiés,¹⁴⁴ l'introduction de dopants (Ag, Pt, Pd) permettant d'augmenter la sélectivité.¹⁴⁵ Une autre possibilité est d'ajouter du Zn_2SnO_4 à cet oxyde semi-conducteur. Par exemple, Moon et coll.¹⁴⁶ ont rapporté la détection sélective de CO dans un mélange CO/H₂ en utilisant le nanocomposite SnO₂-Zn₂SnO₄. L'addition de 1 % de Zn_2SnO_4 dans du SnO₂ dopé avec de l'oxyde de cuivre (CuO) a amélioré la sensibilité au CO à basse température (270 °C) et à H₂ à plus haute température (340 °C).

II.3.3.2 Applications photovoltaïques

Le stannate de zinc étant un semi-conducteur large bande avec une conductivité élevée (mobilité des électrons de 10 - 15 cm².V⁻¹.s⁻¹) et une faible absorption dans le visible, il possède toutes les qualités requises pour être utilisé comme matériau de photoanode dans les DSCs. Les principales performances des DSCs à base de différents types de nanoparticules de Zn_2SnO_4 sont rassemblées dans le Tableau II.13.

Tableau II.13 : Rendement de photoconversion pour des cellules à base de Zn_2SnO_4 sous illumination AM1.5 à 100 mW.cm^{-2} .

| Type NPs de Zn_2SnO_4 | Colorant | V_{co} (V) | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | FF (%) | η (%) | Ref. |
|------------------------------|-----------|--------------|----------------------------------|--------|------------|----------------|
| NPs | N719 | 0,63 | 9,1 | 65 | 3,7 | ¹⁴⁷ |
| | N719 | 0,68 | 5,5 | 67 | 2,5 | ¹⁴⁸ |
| | D102 | 0,68 | 3,9 | 68 | 1,8 | ¹⁴⁸ |
| | D131 | 0,62 | 6,9 | 71 | 3,1 | ¹⁴⁸ |
| | D131+N719 | 0,64 | 8,2 | 68 | 3,6 | ¹⁴⁸ |
| NPs_ultrafine | N719 | 0,68 | 9,2 | 75 | 4,7 | ¹⁴⁹ |
| Octaèdre | N719 | 0,59 | 2,8 | 65 | 1,1 | ¹⁴⁹ |
| Nanofeuillet/micro- octaèdre | N719 | 0,58 | 7,2 | 73 | 3,1 | ¹³⁹ |
| NPs/ micro- octaèdre | N719 | 0,52 | 4,4 | 69 | 1,7 | ¹³⁹ |
| Atactique NPs | N719 | 0,51 | 2,9 | 69 | 1,0 | ¹³⁹ |
| Nanofil | N719 | 0,74 | 7,1 | 53 | 2,8 | ¹⁵⁰ |

D'une manière générale, les rendements de photoconversion ont peu évolué depuis 2007 où une efficacité d'environ 3,7 % avait été rapportée par Tan et coll.¹⁴⁷ Il apparaît que le meilleur rendement (4,7 %) a été obtenue pour des cellules à base de nanoparticules de Zn_2SnO_4 de très petites tailles (cristallites de 8 nm),¹⁴⁹ ce rendement maximum étant plus élevé que celui décrit pour SnO_2 pur (3 - 3,2 %).¹⁰⁴ Des études plus poussées sur ces systèmes ont été menées par Villarreal et coll.¹⁵¹ L'efficacité des cellules utilisant des nanoparticules de Zn_2SnO_4 a été comparée à celles à base de TiO_2 , en utilisant le colorant N719 et un électrolyte contenant LiI (0,7 M), I_2 (0,05 M) dans le 3-méthoxypropionitrile. Dans des conditions similaires, les cellules à base de Zn_2SnO_4 ont montré une plus grande tension de circuit-ouvert, mais une efficacité globale plus faible. L'étude du temps de transport et de la durée de vie des électrons photoinjectés dans la couche poreuse de Zn_2SnO_4 a révélé que la longueur de diffusion des électrons est similaire pour les deux oxydes, ce qui valide l'utilisation de Zn_2SnO_4 comme collecteur des électrons dans les DSCs. Les plus faibles rendements observés avec Zn_2SnO_4 seraient liés à une trop grande proximité de la L.U.M.O du N719 avec le bas de la bande de conduction de Zn_2SnO_4 ce qui diminuerait les vitesses d'injection des électrons dans la bande de conduction de Zn_2SnO_4 . Une amélioration des rendements nécessite donc l'utilisation d'un colorant avec une énergie de la L.U.M.O supérieure à celle de N719.

Des colorants organiques de la famille des indolines tels que le D131 et le D102 ont donc été testés et les performances obtenues comparées à celles des cellules mettant en jeu le N719.¹⁴⁸ Le colorant D131 a conduit à une efficacité de 3,1 %, plus élevée que celle du D102,

i.e. 1,8 %. Cela serait dû au fait que le colorant D131 présente un potentiel d'oxydation plus positif, ce qui favorise la régénération du colorant et évite la recombinaison des charges entre la molécule de colorant oxydé et les électrons injectés dans Zn_2SnO_4 . D'autre part, l'efficacité de la cellule sensibilisée par D131 est plus grande que celle mesurée avec le N719 comme sensibilisateur, ce phénomène pouvant être lié au coefficient d'extinction molaire plus élevé du D131 ce qui favoriserait la collecte de l'énergie solaire. En outre, l'efficacité a été améliorée de manière significative avec un mélange de D131 et N719, le rendement a alors atteint une valeur de 3,6 %.

A ce jour, peu d'études concernent donc Zn_2SnO_4 comme matériau d'anode dans les cellules hybrides à colorant malgré les résultats encourageants rappelés ci-dessus. Des efforts de développement de nouvelles structures de Zn_2SnO_4 et de nouveaux colorants plus adaptés au Zn_2SnO_4 pourraient permettre d'augmenter les rendements de conversion énergétique des cellules à colorant à base de Zn_2SnO_4 .

II.4 Trioxyde de tungstène (WO_3). Généralités

Le trioxyde de tungstène existe à l'état naturel sous forme de wolframite. Il s'agit du minéral le plus commun d'une série d'oxydes de tungstène représentés par la ferbélite ($FeWO_4$) et la hübnérite ($MnWO_4$).

II.4.1 Propriétés structurales (cristallographiques)

La structure cristalline de l'oxyde de tungstène est du même type que celle de l'oxyde de rhénium (ReO_3), dans laquelle les atomes métalliques de tungstène sont localisés aux sommets d'un cube alors que les atomes d'oxygène sont situés au milieu des arêtes du cube. Chaque atome métallique est entouré de six atomes d'oxygène (Figure II.8).

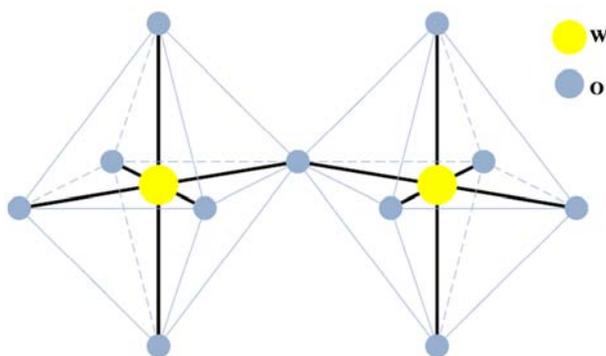


Figure II.8 : Représentation de la structure WO_3 .

La structure peut alors être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres (WO_6), reliés entre eux par les atomes d'oxygène constituant leurs sommets (Figure II.9). Cette structure est légèrement distordue car les atomes de tungstène sont décalés par rapport au centre des octaèdres, cette distorsion n'étant pas locale mais tridimensionnelle. Le déplacement des atomes dans la structure est dépendant de la température ce qui conduit à des changements de symétrie de WO_3 . Ainsi, en fonction du type de déformation, la structure de l'oxyde de tungstène peut être tétragonale, orthorhombique, monoclinique ou triclinique, avec à chaque fois des paramètres de maille proches puisque les octaèdres déformés conservent des dimensions similaires (environ de 3,75 Å).¹⁵² Les différentes structures cristallographiques de WO_3 sont stables dans des domaines de température bien définis (Tableau II.14) et se transforment de façon réversible les unes en les autres.

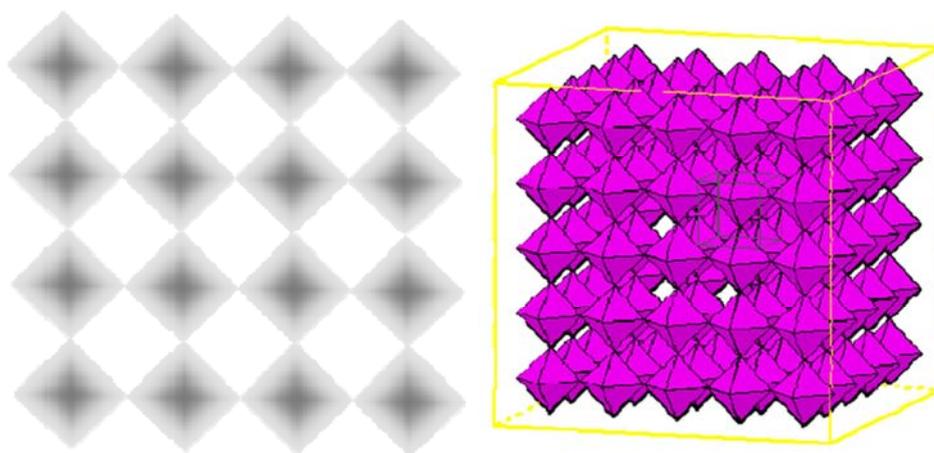
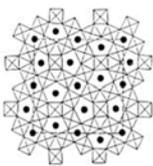
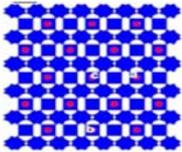
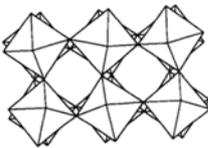
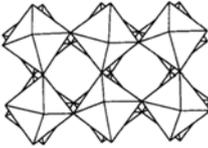


Figure II.9 : Réseau WO_3 stœchiométrique a) 2D b) 3D.

Tableau II.14 : Comparaison des propriétés structurales et physico-chimiques des différentes phases du trioxyde de tungstène (WO_3).

| Phase | Tétragonale | Orthorhombique | Monoclinique | Triclinique |
|---|---|---|--|---|
| | 153 | 153,154 | 155 | 153,155 |
| Structure des différentes phases cristallines |  |  |  |  |
| Paramètres de maille (Å) | a = 5,25 b = 5,25 c = 3,92 | a = 7,34 b = 7,54 c = 7,75 | a = 7,30 b = 7,54 c = 7,68 | a = 7,31 b = 7,52 c = 7,69 |
| Domaine de stabilité (°) | >720 | 320-720 | 17-320 | < 17 |

A température ambiante WO_3 présente une structure triclinique ou monoclinique, mais peut être sujet à des transitions de phase (orthorhombique, tétragonale) par traitement thermique du matériau (Tableau II.14). D'autres phases, hexagonale et cubique, ont aussi été rapportées dans la bibliographie.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ Le WO_3 hexagonal est ainsi obtenu usuellement par déshydratation du trioxyde de tungstène hydraté ($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).¹⁵³ La formation de WO_3 cubique a été observée à haute température pendant la déshydratation du tungstophosphate d'aluminium ($\text{AlPW}_{12}\text{O}_{20}$)¹⁵⁸ ou de la tungstite ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).¹⁵³ Il est également connu que l'oxyde de tungstène forme un ensemble d'oxydes sous-stœchiométriques de la forme $\text{W}_n\text{O}_{3n-x}$ avec $x = 1, 2$ ou 3 .

II.4.2 Propriétés électroniques et optiques

Il est généralement admis que l'état d'oxydation du tungstène dans WO_3 est + VI et que sa configuration électronique est $5d^0$. Il n'a donc pas d'électron de type d. Le WO_3 est un semi-conducteur avec une bande interdite large. Sans tenir compte de la structure cristallographique, le trioxyde de tungstène parfaitement stœchiométrique est, à température ambiante, un isolant avec un gap d'environ 2,6 eV.¹⁵⁹ Cependant, ses propriétés électriques sont fortement influencées par les défauts existant dans le volume et à la surface des cristaux. Ces défauts sont directement liés aux lacunes d'oxygène associées à des composés sous-stœchiométriques.¹⁶⁰ D'un point de vue électronique, une lacune d'oxygène entraîne l'augmentation de la densité électronique sur les cations de tungstène conduisant à la formation d'états donneurs d'électrons.

II.4.3 Méthodes de synthèse de l'oxyde de tungstène

Les méthodes de synthèse du WO_3 sont diverses et variées et permettent d'atteindre une grande variété de tailles et de morphologies de particules. Ainsi, de nombreuses études ont porté sur le développement de nano-objets : nanoparticules,¹⁶¹ nanocolonnes,^{162,163} structures nanoporeuses,¹⁶⁴ nanofils,¹⁶⁵ nanobâtonnets ...¹⁶⁶ Cependant, pour les applications comme le photochromisme, l'électrochromisme et plus récemment la conversion photovoltaïque, la fabrication de couches minces et/ou poreuses est indispensable et les caractéristiques morphologiques du matériau sont essentielles, la méthode de synthèse utilisée régissant en grande partie ces caractéristiques.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Par ailleurs, certaines propriétés de WO_3 ne sont pas uniquement gouvernées par la structure mais aussi par les défauts présents dans le matériau.¹⁷⁰

II.4.4 Applications du trioxyde de tungstène

L'existence de multiples variétés de morphologie, de structure et de composition des oxydes de tungstène confère à cet oxyde un ensemble de propriétés que nous allons évoquer dans la fin de ce chapitre.

II.4.4.1 Capteurs de gaz

Comme tous les oxydes semi-conducteurs, les oxydes de tungstène, présentent, lorsqu'ils sont utilisés comme capteurs, des variations de résistance électrique suivant l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés.

Un capteur à base d'oxyde de tungstène a été décrit pour la première fois par Shaver, qui a observé que la résistance de WO_3 change en présence d'hydrogène.¹⁷¹ Au fil du temps, WO_3 s'est avéré être un matériau employé pour la détection de NO_2 ,¹⁷² mais également pour la détection d'autres gaz, tels que H_2S ,¹⁷³ SO_2 ,¹⁷⁴ O_2 ,¹⁷⁵ etc... Diverses méthodes ont été utilisées pour améliorer la sensibilité de WO_3 aux gaz, par exemple la modification de la morphologie et de la microstructure (taille de grain, épaisseur de la couche mince, phase), en employant différentes techniques de dépôt, ou différents matériaux pour le dopage.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸

II.4.4.2 Matériaux électrochromes

L'électrochromisme peut être défini comme le changement de couleur d'un matériau sous l'effet d'un potentiel électrique extérieur. La vitesse de changement de couleur, la stabilité et l'efficacité de coloration (C) sont les critères les plus importants pour les matériaux électrochromes. L'efficacité de coloration est l'un des paramètres qui définit le choix des matériaux électrochromes. Elle est définie comme le produit de la variation de la densité optique (DO) par une unité de charge insérée (Q):

$$C = \frac{\Delta(DO)}{\Delta(Q)}$$

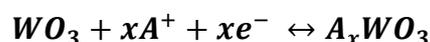
Pour une faible quantité de charges insérées et extraites du matériau, C est élevée et ainsi une large gamme de couleurs est obtenue. D'une manière générale, un dispositif avec une grande quantité d'oxyde sera plus coloré et sa couleur sera plus durable. Actuellement, l'oxyde de tungstène est le matériau électrochrome le plus largement commercialisé.

Le trioxyde de tungstène (WO_3) possède une couleur qui varie du jaune au vert du fait de la réduction de quelques atomes de tungstène. C'est K. Deb, qui a découvert les propriétés de coloration du WO_3 en couches minces, obtenues par irradiation UV (photochromisme) ou

par application d'un champ électrique (électrochromisme). Cette découverte dans les années 70 de l'électrochromisme au sein des couches minces de WO_3 , a suscité un grand intérêt pour l'étude de ce matériau sous forme de couches minces (cristallines ou amorphes) plus ou moins désordonnées,¹⁷⁹ puis a conduit à l'essor des dispositifs électrochromes à base de WO_3 .

Les phénomènes mis en jeu peuvent être résumés de la manière suivante. Après dépôt, les films d'oxyde de tungstène sont quasiment transparents. Lors de leur réduction, induite par exemple électrochimiquement, des électrons sont injectés dans le réseau oxyde conduisant à l'insertion d'ions tels que H^+ et Li^+ présents dans l'électrolyte, et provoquant un changement de couleur, des films de WO_3 , i.e. incolore à bleu foncé.

La réaction d'oxydo-réduction expliquant le mécanisme de coloration/décoloration, des films de WO_3 peut être décrite par l'équation suivante :



où $\text{A}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+$

Pour les matériaux désordonnés de WO_3 , le mécanisme de coloration n'est pas encore entièrement compris, mais est lié au caractère réversible du processus d'oxydo-réduction entre les différents états d'oxydation du tungstène, c'est-à-dire l'échange d'électrons entre les ions de W^{4+} , W^{5+} , et W^{6+} .¹⁸⁰ Pour les matériaux cristallins de WO_3 , le mécanisme est différent et la coloration des films est due aux effets des électrons libres.

II.4.4.2.1 Films nanocristallins de WO_3 pour les applications électrochromes

La plupart des études sur les films amorphes de WO_3 ont démontré les propriétés électrochromes de cet oxyde.¹⁸¹⁻¹⁸³ Comparée à sa phase amorphe, la phase cristalline de WO_3 est beaucoup plus stable du fait de sa structure plus dense et de sa dissolution plus lente dans les électrolytes. Toutefois, le WO_3 cristallin conduit généralement à des réponses lentes en électrochromisme.

Dillon et coll.¹⁸⁴ ont synthétisé du WO_3 cristallin sous forme de nanotubes (diamètre 10-20 nm et longueur de 40-60 nm) et de nano-sphères (diamètre entre 10-20 nm) par dépôt thermique en phase vapeur. Le film constitué de nanoparticules de WO_3 cristallin déposé par électrophorèse, possède une plus grande interaction avec les ions H^+ , ce qui a été attribué à une surface active plus grande et une densité des films plus faible. Comparés aux films amorphes de WO_3 , les films cristallins de nanoparticules de WO_3 ont une meilleure cyclabilité (performances électrochromes stables pendant 3000 cycles) dans une solution de H_2SO_4 , avec une capacité de coloration de $32 \text{ mC.cm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$.

Wang et coll.¹⁸⁵ ont synthétisé par voie à pression autogène des nanotubes de WO₃ cristallins et uniformes en présence de NaCl, sel limitant l'agrégation des nano-objets. Les films préparés par la méthode de drop-casting montrent une coloration différente (vert, bleu-vert et bleu) à des tensions différentes et une grande stabilité dans les électrolytes LiClO₄ et H₂SO₄. L'arrangement des nanotubes dans le film permet qu'une quantité suffisante d'ions de Li⁺ de pénétra dans la couche de WO₃ pour donner une coloration élevée (133 mC.cm⁻².mg⁻¹). La structure cristalline des nanotubes améliore grandement la stabilité du film électrochrome. La surface spécifique élevée des nanotubes et l'espace entre les nanotubes augmentent la surface spécifique du film et accélèrent les réactions d'intercalation - désintercalation des ions de Li⁺, conduisant à une coloration rapide en bleu. De plus, les mêmes auteurs¹⁸⁶ ont observé une réponse, pour les films constitués de nanotubes de WO₃ en présence d'électrolyte H₂SO₄ où la densité de charge est plus élevée, et une efficacité de coloration plus rapide.

Récemment, Jiao et coll.¹⁸⁷ ont préparé des nanostructures cristallines sous forme de plaques de WO₃ sur verre transparent conducteur (FTO) par croissance de nanoobjets via un traitement à pression autogène. Cette méthode a permis de fixer les nanostructures sur des substrats conducteurs. Le film, constitué de nanostructures cristallines, change de couleur de façon réversible par application d'un potentiel variable et présente, une bonne stabilité (3000 cycles), et un haut contraste optique en électrochromisme.

D'après toutes ces études, la cristallinité des nanostructures améliore la stabilité lors du cyclage en électrochromisme, sans affecter la réponse en coloration (due à la taille des nanostructures). Ceci confirme que les structures nanocristallines de WO₃ possèdent d'excellentes performances en électrochromisme.

II.4.4.2.2 Structure cristallines mésoporeuses de WO₃ pour les applications électrochromes

Les matériaux mésoporeux ont des parois relativement fines et des surfaces spécifiques élevées, ce qui rend leurs propriétés intéressantes pour les applications électrochromes. Baek et coll.¹⁸⁸ ont réussi à synthétiser des films d'oxyde de tungstène mésoporeux ayant une structure lamellaire par électrodéposition en utilisant un agent «gabarit». Le film de WO₃ mésoporeux ainsi obtenu présente une densité de courant élevée en présence d'électrolyte protonique et une coloration rapide par rapport à des structures non poreuses.

Brezesinski et coll.¹⁸⁹ ont synthétisé des films minces de WO₃ mésoporeux par auto-assemblage induit par évaporation en utilisant comme gabarit un copolymère bloc. La nature

tridimensionnelle de la mésoporosité obtenue améliore de manière significative les temps de réponse en électrochromisme et conduit à une insertion/extraction des ions réversible et à un cyclage stable. Par ailleurs, un recuit à différentes températures (400, 500, et 550 °C) à l'atmosphère ambiante de films amorphes mésoporeux de WO₃ conduit à des films cristallins mésoporeux qui présentent d'excellentes performances électrochromes.¹⁹⁰

En résumé, les films de WO₃ mésoporeux ont une réponse électrochromique plus rapide en raison de leur grande surface spécifique, mais leur stabilité au cyclage dépend fortement de la cristallinité de la structure mésoporeuse.

II.4.4.2.3 Préparation de couches minces de WO₃

Diverses techniques ont été utilisées pour fabriquer des films minces d'oxydes de tungstène : évaporation,¹⁹¹⁻¹⁹⁴ pulvérisation,¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ techniques électrochimique et chimique...¹⁹⁸⁻²⁰³

Chaque méthode de dépôt présente des avantages et des inconvénients, mais toutes sont capables de produire le matériau souhaité qui peut être utilisé dans les dispositifs électrochromes. Le dépôt chimique en phase vapeur est largement utilisé pour produire des films car il peut être facilement déposé sur du verre flotté, à pression atmosphérique, et cette méthode est peu coûteuse. Celle-ci fonctionne bien à température élevée (660 °C). Cependant, elle n'est pas adaptée pour réaliser des dépôts à basse température, ce qui limite le choix du substrat. Ainsi, la découverte de précurseurs qui se décomposent à basse température pour former WO₃ et le contrôle de la composition du film obtenu à froid se révèlent être difficiles. De plus, des sous-produits toxiques ou corrosifs tel que le chlorure d'hydrogène peuvent être formés par cette voie.²⁰⁴

Le dépôt par pulvérisation est une technique plus efficace qui permet d'obtenir des films minces à basse température et de réaliser des dépôts sur différents types de substrat. Il n'existe aucun problème pour la sélection de précurseurs car aucune réaction chimique n'a lieu. Un des inconvénients majeurs est la réalisation du dépôt sous ultra vide ce qui nécessite beaucoup de temps.²⁰⁵

Enfin, par la voie sol-gel il est difficile de contrôler l'épaisseur des films et de déposer les films sur de grandes surfaces. Cela peut conduire à des niveaux élevés de connexion entre particules, ce qui rend le processus moins efficace. En outre, il est difficile de fabriquer des films multicouches en utilisant la méthode sol-gel.²⁰⁵

II.4.4.3 Applications photovoltaïques

Compte tenu de ses propriétés électroniques et optiques, le trioxyde de tungstène poreux pourrait avantageusement remplacer TiO_2 dans les photoanodes nanoporeuses utilisées dans les cellules à colorant, l'un de ses principaux avantages étant d'être extrêmement stable en milieu acide. Récemment, quelques groupes ont publié des méthodes de synthèse de nanoparticules de WO_3 pour les utiliser comme matériaux de photoanode dans les cellules solaires à colorant. Les performances photovoltaïques des dispositifs correspondants sont rassemblées dans le Tableau II.15

Tableau II.15 : Rendement de photoconversion pour des cellules à base de WO_3 .

| Oxyde | Colorant | V_{co} (V) | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | FF (%) | η (%) | Ref. |
|-------------------------------------|----------|--------------|----------------------------------|--------|------------|----------------|
| WO_3 -NPs | N719 | 0,39 | 4,6 | 38 | 0,8 | ²⁰⁶ |
| WO_3 -NPs_ TiCl_4 | N719 | 0,49 | 6,7 | 40 | 1,5 | ²⁰⁶ |
| WO_3 -NPs | MK 2 | 0,34 | 4,0 | 21 | 0,3 | ²⁰⁷ |
| WO_3 -NTb | MK 2 | 0,29 | 5,9 | 29 | 0,5 | ²⁰⁷ |

Dans tous les cas, les rendements sont faibles, voire très faibles. Tout d'abord, Zheng et coll. ont utilisé des nanoparticules commerciales de 20 à 200 nm pour élaborer des photoanodes poreuses de WO_3 .²⁰⁶ La surface spécifique de ces poudres commerciales n'excédant pas $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, l'efficacité de conversion énergétique décrite est faible, i.e. 0,8 %. Cependant, après traitement de la photoanode avec TiCl_4 , les auteurs montrent que l'efficacité des cellules double pour atteindre 1,5 %. L'origine de cette amélioration réside dans la séparation plus rapide des charges à l'interface oxyde semi-conducteur/colorant et la diminution des phénomènes de recombinaison. Plus récemment, Hara et coll.²⁰⁷ ont comparé l'utilisation de nanoparticules et de nanotubes, obtenus à partir de WCl_6 et d'urée par voie à pression autogène, pour élaborer des photoanodes de WO_3 . La surface BET plus importante des nanotubes, i.e. $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a conduit à une efficacité de 0,5 %, avec un colorant organique à base de carbazole (MK2), à comparer à 0,3 % mesuré pour les nanoparticules dans les mêmes conditions.

Enfin, il faut noter que WO_3 commence à être employé dans les cellules hybrides organique-inorganique solides. Ainsi, le WO_3 monoclinique a été utilisé dans les cellules solides hybrides à base de polythiophène utilisé comme transporteur de trou et absorbeur de photons²⁰⁸. La stratégie employée consiste à élaborer sur des substrats de verre conducteur une couche de WO_3 monoclinique fine et uniforme par la méthode sol-gel. Les auteurs

montrent que leur approche est efficace pour lier le polythiophène sur la surface de WO_3 de façon homogène ce qui conduit à une réponse IPCE de 8 %.

II.5 Conclusion

Dans cette partie bibliographique nous avons exposé les caractéristiques générales de différents oxydes semiconducteurs tels que TiO_2 , SnO_2 , Zn_2SnO_4 et WO_3 ainsi que leurs applications dans différents domaines avec une attention particulière pour les applications photovoltaïques et électrochromes (dans le cas de WO_3). Le dioxyde de titane est le matériau d'anode de référence dans les dispositifs photovoltaïques à colorant ayant conduit à un rendement de conversion énergétique record de 12,3 %. Cependant, du fait de ses remarquables propriétés photocatalytiques sous irradiation UV, l'emploi de TiO_2 conduit à des limitations en terme de stabilité des performances. Dans ce contexte, le dioxyde d'étain a été utilisé pour remplacer TiO_2 comme matériau de photoanode dans les DSCs. Le rendement de la conversion énergétique maximal décrit à ce jour est d'environ 3,0 % pour des architectures de SnO_2 complexes (nanofleurs, structures à porosité hiérarchique). L'obtention de ces nanostructures étant longue et complexe, il serait intéressant d'atteindre ces efficacités en effectuant une combinaison judicieuse de nanoparticules de SnO_2 afin d'obtenir des photoanodes de différentes configurations comme pour le TiO_2 .

Le stannate de zinc Zn_2SnO_4 est aussi un semi-conducteur à large bande interdite (3,6 eV) et présente aussi des propriétés physiques intéressantes permettant des applications dans différents domaines tels que la photocatalyse, la détection de gaz et la conversion photovoltaïque. Bien que beaucoup moins étudié que les deux oxydes précédemment cités, un rendement de conversion de 4,7 % a été rapporté en DSC pour cet oxyde sensibilisé avec le colorant commercial N719. Une voie possible d'amélioration réside dans l'utilisation de colorants organiques, un résultat très prometteur, i.e. 3,1 %, ayant été rapporté pour une cellule à base de Zn_2SnO_4 sensibilisée avec un colorant de la famille des indolines (D131).

Enfin, le trioxyde de tungstène WO_3 est le matériau électrochrome le mieux connu et le plus étudié en vue de la commercialisation de dispositifs. Un des principaux enjeux restant à adresser est le dépôt de cet oxyde sur substrat souple de manière à fabriquer des dispositifs de grandes dimensions. Le substrat flexible le plus utilisé est à base de polymère PET (polyéthylène téréphtalate) sur lequel une couche conductrice d'ITO est déposée. Cependant, ces substrats sont très fragiles et coûteux ce qui a conduit les chercheurs à développer de nouvelles approches, notamment sur substrat papier (recouvert de nickel ou d'argent). D'autre

part, le WO_3 a été très peu étudié comme matériau de photoanode dans les DSCs, les rendements de conversion atteints étant très faibles (0,8 %).

II.6 Références bibliographiques

- ¹ H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3481.
- ² A. Chrétien, W. Freundlich, *Nouveau Traité de Chimie Minérale IX, Masson et Cie*, **1963**, *9*.
- ³ A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya and Bkc, Inc, Japon, **1999**.
- ⁴ L. G. Phillips, D. M. Barbano, *J. Dairy Sci.* **1997**, *80*, 2726.
- ⁵ S. Pugh, *Dyes Pigm.* **2002**, *55*, 109.
- ⁶ S. Yuan, W. Chen, S. Hu, *Mater. Sci. Eng. C* **2005**, *25*, 479.
- ⁷ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2042.
- ⁸ G. L. Chiarello, D. Paola, E. Selli, “from: 6th European Meeting on Sol. Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications” Society, no. III, **2011**.
- ⁹ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **1998**, *14*, 3160.
- ¹⁰ X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- ¹¹ J. P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, E. Tronc, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *46*, 299.
- ¹² X. Chen, S. S. Mao, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 906.
- ¹³ J. Schulz, H. Hohenberg, F. Pflucker, E. Gartner, T. Will, S. Pfeiffer, R. Wepf, V. Wendel, H. G. Barlag, K. P. Wittern, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, *54*, 157.
- ¹⁴ N. Serpone, D. Dondi, A. Albini, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 794.
- ¹⁵ A. Simon-Deckers, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l’Environnement, **2008**.
- ¹⁶ IARC, *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, **2010**, *93*, 193.
- ¹⁷ R. D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1984.
- ¹⁸ N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem, B* **2001**, *105*, 3023.
- ¹⁹ N. Sakau, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem, B* **2003**, *107*, 1028.
- ²⁰ Y. F. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto, *Langmuir* **2004**, *20*, 3188.
- ²¹ M. Nakamura, K. Makino, L. Sirghi, T. Aoki, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *169*, 699.
- ²² A. Mills, M. Crow, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6009.
- ²³ O. Varghese, *Sens. Actuat. B Chem.* **2003**, *93*, 338.
- ²⁴ K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3851.
- ²⁵ C. M. Wang, S. Y. Lin, Y. C. Chen, *J. Phys. Chem. Sol.* **2008**, *69*, 451.
- ²⁶ A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- ²⁷ G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. Grimes, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 191.
- ²⁸ J. M. Herrmann, *Catal. Today*, **1999**, *53*, 115.
- ²⁹ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- ³⁰ K. Rajeshwar, *J.App. Electrochem.* **1995**, *25*, 1067.
- ³¹ M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, *23*, 89.
- ³² R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 178.
- ³³ T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, A. Miyashita, *J. Crystal Growth* **2002**, *574*, 237.
- ³⁴ Y. Liu, H.G. Wang, Z.B. Wu, *J. Environ. Sci.* **2007**, *19*, 1505.
- ³⁵ R. Levinson, P. Berdahl, H. Akbari, *Sol. Energy. Mat. Sol. Cells* **2005**, *89*, 319.
- ³⁶ W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669.
- ³⁷ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Sci.* (New York, N.Y.), **2001**, *293*, 269.
- ³⁸ Q. Shen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *164*, 75.

- ³⁹ Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, Z. Zhang, *J. Cryst. Growth* **2005**, 282, 402.
- ⁴⁰ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- ⁴¹ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
- ⁴² U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, M. Grätzel, *Nature* **1998**, 395, 583.
- ⁴³ C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Graetzel, *J. Am. Chem.* **1997**, 80, 3157.
- ⁴⁴ X. Tang, J. Qian, Z. Wang, H. Wang, Q. Feng, G. Liua, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 330, 386.
- ⁴⁵ N. G. Park, J. Van de Lagemaan, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8989.
- ⁴⁶ H. Y. Bryun, R. Vittal, D. Y. Kim. *Langmuir* **2004**, 20, 6853.
- ⁴⁷ K. J. Jiang, T. Kitamura, H. Yin. *Chem. Lett.* **2002**, 31, 872.
- ⁴⁸ H. Han, L. Zan, J. Zhong, X. Zhao, *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 4921.
- ⁴⁹ K. J. Jiang, T. Kitamura, H. Yin, S. Ito, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2002**, 31, 872.
- ⁵⁰ C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, T. Pauporté, *ChemPhysChem.* **2011**, 12, 2461.
- ⁵¹ E. Lancelle-Beltran, P. Prene, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Marcel, C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 903.
- ⁵² X. B. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891.
- ⁵³ C. Y. Huang, Y. C. Hsu, J. G. Chen, *Sol. Energy. Mat. Sol. Cells* **2006**, 90, 2391.
- ⁵⁴ W. Que, A. Uddin, X. Hu, *J. Power Source* **2006**, 159, 353.
- ⁵⁵ J. N. Hart, R. Cervini, Y. B. Cheng. *Sol. Energy. Mat. Sol. Cells* **2004**, 84, 135.
- ⁵⁶ G. J. Wilson, A. S. Matijasevski, D. R. G. Mitchell, *Langmuir* **2006**, 22, 2016.
- ⁵⁷ S. Hao, J. Wu, L. Fan, Y. Huang, J. Lin, Y. Wei, *Sol. Energy* **2004**, 76, 745.
- ⁵⁸ M. K. Lee, H. Yen, C. C. Hsiao, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, K 136.
- ⁵⁹ X. Lü, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Huang, F. Xu, S. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 509.
- ⁶⁰ Q. Yao, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 737 .
- ⁶¹ M. N. Anamt, S. Radiman, N. M. Huang,. M. A.Yarmo, N. P. Ariyanto, H. N. Lim, M. R. Muhamad, *Ceram. Int.* **2010**, 36, 2215.
- ⁶² X. Feng, K. Shankar, M. Paulose, C. A. Grimes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8095.
- ⁶³ H. S. Jung, J. K. Lee, M. Nastasi, S. W. Lee, J. Y. Kim, J. S. Park, K. S Hong. K. Shin, *Langmuir* **2005**, 21, 10332.
- ⁶⁴ S. G. Chen, S. Chapell, Y. Diamant, A. Zaban, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 12.
- ⁶⁵ Y. Diamant, S. G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1977.
- ⁶⁶ S. Lee, J. Y. Kim, S. H. Youn, M. Park, K. S. Hong, H. S. Jung, J. K. Lee, H. Shin, *Langmuir* **2007**, 23, 11907.
- ⁶⁷ J. H. Yum, S. Nakade, D. Y. Kim, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3215.
- ⁶⁸ Z. S. Wang, C. H. Huang, Y. Y. Huang, Y. J. Hou, P. H. Xie, B. W. Zhang, H. M. Cheng, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 678.
- ⁶⁹ S. R. Shief, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 014105.
- ⁷⁰ K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 439.
- ⁷¹ J. B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H. N. Ghosh, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4545.
- ⁷² E. Dien, J. M. Laurent, A. Smith, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 787.
- ⁷³ C. Terrier, J. P. Chatelon, J. P. Rojer, *Thin Solid Films*, **1997**, 295, 95.
- ⁷⁴ J. S. Chen, W. T. Lo, J. L. Huang, *J. Ceramic Society of Japan*, **2002**, 110, 18.
- ⁷⁵ T. H. Fanga, W. J. Chang, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, **1998**, 23, 355.

- ⁷⁶ G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nellie and A. Camanzi, *Semicond. Sci. Technol.* **1990**, 5, 1231.
- ⁷⁷ D. R. Acosta, E. P. Zironi, E. Montoya, W. Estrada, *Thin Solid Films* **1996**, 288, 1.
- ⁷⁸ C. H. Han, S. D. Han, I. Singh, T. Toupance, *Sens. Actuat. B: Chem.* **2005**, 109, 264.
- ⁷⁹ R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 14.
- ⁸⁰ J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, W. Xu, L. Q. Zhang, S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Liu, A. Subramanian, H. Y. Fan, L. Qi, A. Kushima, J. Li, *Science* **2010**, 1515.
- ⁸¹ I. A Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2045.
- ⁸² R. A. Huggins, *Ionics* **1997**, 3, 245.
- ⁸³ C. W. Kwon, G. Campet, J. Portier, A. Poquet, L. Fournes, C. Labrugere, B. Jousseume, T. Toupance, J. H. Choy, M. A. Subramanian, *J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 211.
- ⁸⁴ J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine, W. Behl, *J. Power Sources* **2001**, 96, 277.
- ⁸⁵ D. Aurbach, A. Nimberger, B. Markovsky, E. Levi, E. Sominski, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4155.
- ⁸⁶ H. W. Ha, K. Kim, M. de Borniol, T. Toupance, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 689.
- ⁸⁷ T. A. Miller, S. D. Bakrania, C. Perez, M. S. Wooldridge, *Funct. Nanomat.* **2006**, 1.
- ⁸⁸ C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1991**, 3, 147.
- ⁸⁹ N. Yamazoe, N. Niura, *Chem. Sens. Technol.* **1992**, 4, 19.
- ⁹⁰ S. G Ansari, P. Boroojerdian, S. R. Sainkar, R. N. Karekar, R. C. Aiyer, S. K. Kulkarni, *Thin Solid Film* **1997**, 295, 271.
- ⁹¹ F. Lu, Y. Liu, M. Dong, X. Wang, *Sens. Actuators B* **1991**, 3, 147.
- ⁹² N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, *Sens. Actuators* **1983**, 4, 283.
- ⁹³ N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1991**, 5, 7.
- ⁹⁴ B. K. Min SDC, *Sens. Actuators B* **2005**, 10, 119.
- ⁹⁵ E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan, M. Bonn, *Nano Lett.* **2006**, 6, 755.
- ⁹⁶ M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 659.
- ⁹⁷ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Sciences : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press. New York, **1990**.
- ⁹⁸ N. G. Park, M. G. Kang, K. S. Ryu, K. M. Kim, S. H. Chang, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, 161, 105.
- ⁹⁹ S. Chappel, A. Zaban, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **2002**, 71, 141.
- ¹⁰⁰ J. B. Xia, F. Y. Li, S. M. Yang, C. H. Huang, *Chin. Chem. Lett.* **2004**, 5, 619.
- ¹⁰¹ A. N. M. Green, E. Palomares, S. A. Haque, J. M. Kroon, J. R. Durant, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12525.
- ¹⁰² Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1439.
- ¹⁰³ J. Liu., T. Luo, M. T. Sitaramanjaneya, F. Meng, B. Sung, M. Li, J. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 472.
- ¹⁰⁴ E. N. Kumar, R. Jose, P. S. Archana, C. Vijila, M. M. Yusoff, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5401.
- ¹⁰⁵ Y. P. Ariyasinghe, T. R. Wijayarathna, I. G. Kumara, I. P. Jayarathna, C. A. Thotawatthage, W. S. Gunathilake, G. K. Senadeera, V. P. Perera, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, 217, 249.
- ¹⁰⁶ K. A. Perera, S. G. Anuradha, G. R. Kumara, M. L. Paranawitharana, R. M. Rajapakse, H. M. Bandara, *Electrochem.* **2011**, 56, 4135.
- ¹⁰⁷ Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugere, L. Hirsch, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 1485.

- ¹⁰⁸ N. Sergent, P. Gélin, L. Périer-Camby, H. Pralraud, G. Thomas, *Sens. Actuators B: Chem.* **2002**, *84*, 176.
- ¹⁰⁹ F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin, *Solid. State Sci.* **2000**, *2*, 767.
- ¹¹⁰ Y. F. Wang, J. W. Li, Y. F Hou, X. Y. Yu, C. Y. Su, D. B. Kuang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8620.
- ¹¹¹ H. X. Yang, F. J. Qian, X. Z. Chen, P. X. Ai, L. Yu Cao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14067.
- ¹¹² B. C. O'Regan, J. R. Durran, P. M. Sommeling, N. J. Bakker, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001.
- ¹¹³ S. Gubbala, V. Chakrapani, V. Kumar, M.K. Sunkara, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2411.
- ¹¹⁴ E. Ramasamy, J. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22032.
- ¹¹⁵ J. Qian, P. Liu, Y. Xiao, Y. Jiang, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3663.
- ¹¹⁶ M. K. I. Senevirathna, P. P. Pitigala, E. V. A. Premalal, K. Tennalane, G. A. Kumara, A. Konno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 544.
- ¹¹⁷ A. Kay, M. Graetzel, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930.
- ¹¹⁸ N. Okada, . Karuppuchmy, M. Kurihara, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 16.
- ¹¹⁹ G. R. Kumara, T. Tennakone, I. R. Kottegodra, P. K. Badarnayake, A. Konno, M. Okuya, S. Kaneko, K. Murakami, *Sci. Technol.* **2003**, *18*, 312.
- ¹²⁰ S. Ito, S. Ito, Y. Makari, T. Kitamura, Y Wada, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 385.
- ¹²¹ J. H. Lee, N. G. Park, Y. J. Shin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 179.
- ¹²² S. Chappel, S. G. Chen, A. Zaban, *Langmuir* **2002**, *18*, 3336.
- ¹²³ H. J. Snaith, C. Ducati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1259.
- ¹²⁴ M. R. Ramalingam, *Theses and Dissertations*, **2004**, 1209.
- ¹²⁵ L. Gracia, A. Beltran, J. Andres, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7740.
- ¹²⁶ J. J. Wang, X. Han, J. Fang, Q. Yu, Y. Liao, B. Xu, Q. Wang, J. Hou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8249.
- ¹²⁷ J. X. Wang, S.S. Xie, H.J. Yuan, X.Q. Yan, D.F. Liu, Y. Gao, Z.P. Zhou, L. Song, *Solid State Commun.* **2004**, *131*, 435.
- ¹²⁸ J. X. Wang, S. S. Xie, Y. Gao, X. Q. Yan, D. F. Liu, H. J. Yuan, Z. P. Zhou, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, *J. Cryst. Growth.* **2004**, *267*, 177.
- ¹²⁹ L. Wang, X. Liao, W. Yang, *Nanotechnol.* **2005**, *16*, 2928.
- ¹³⁰ G. Fu, H. Chen, Z. Chen, J. Zhang, H. Kohler, *Sens. Actuators B: Chem.* **2002**, *81*, 308.
- ¹³¹ A. Kurtz, K. Brakecha, J. Puetz, M. Aegerter, *Thin Solid Films* **2006**, *502*, 212.
- ¹³² X. Lou, X. Jia, J. Xu, S. Liu, Q. Gao, *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *432*, 221.
- ¹³³ A. Annamalai, D. Carvalho, K. C. Wilson, M. J. Lee, *Mater. Caract.* **2010**, *61*, 873.
- ¹³⁴ A. Annamalai, Y. D. Eo, C. Im, M. J. Lee, *Mater. Caract.* **2011**, *62*, 1007.
- ¹³⁵ X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin, X. Fu, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 517.
- ¹³⁶ Y. B. Ryu, M. S. Lee, E. D. Jeong, H. G. Kim, W. Y. Jung, S. H. Baek, G. D. Lee, S. S. Park, S. S. Hong, *Catal. Today* **2007**, *124*, 88.
- ¹³⁷ H. Zhu, D. Yang, G. Yu, H. Zhang, D. Jin, K. Yao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7631.
- ¹³⁸ X. Ji, X. Huang, J. Liu, J. Jiang, X. Li, R. Ding, Y. Hu, F. Wu, Q. Li, *J. All. Comp.* **2010**, *503*, L21.
- ¹³⁹ Z. Li, Y. Zhou, J. Zhang, W. Tu, Q. Liu, T. Yu, Z. Zou, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1476.

- ¹⁴⁰ X. Lou, X. Jia, J. Xu, S. Liu, Q. Gao, *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, 432, 221.
- ¹⁴¹ X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 517.
- ¹⁴² J. Zeng, M. Xin, K. Li, H. Wang, H. Yan, W. Zhang *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4159.
- ¹⁴³ E. L. Foletto, S. L. Jahn, F. Muniz, R. Moreira *J. Appl. Electrochem.* **2009**, 40, 59.
- ¹⁴⁴ M. W. Ahn, K. S. Park, J. H. Heo, D. W. Kim, K. J. Choi, J. G. Park, *Sens. Actuators B: Chem.* **2009**, 138, 168.
- ¹⁴⁵ M. Zhang, C. Hu, H. Liu, Y. Xiong, Z. Zhang, *Sens. Actuators B: Chem.* **2009**, 136, 128.
- ¹⁴⁶ W. J. Moon, J. H. Yu, G. M. Cho, *Sens. Actuators B: Chem.* **2001**, 80, 21.
- ¹⁴⁷ B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4162.
- ¹⁴⁸ L. Huang, L. Jiang, M. Wei, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 319.
- ¹⁴⁹ D. W. Kim, S. S. Shin, I. S. Cho, S. Lee, D. H. Kim, C. W. Lee, H. S. Jung, K. S. Hong, *Nanoscale* **2012**, 4, 557.
- ¹⁵⁰ J. Chen, L. Lu, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 20, 10841.
- ¹⁵¹ T. L. Villarreal, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5549.
- ¹⁵² P. M. Woodward, A.W. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1305.
- ¹⁵³ E. Salje, *Acta Crystallographica B* **1977**, 33, 574.
- ¹⁵⁴ F. A Schröder, *Acta Crystallographica A* **1976**, 32, 342.
- ¹⁵⁵ P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1305.
- ¹⁵⁶ B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 429.
- ¹⁵⁷ C. Balazsi., M. Farkas-Jahnke, I. Kotsis, *Solid State Ionics* **2001**, 141-142, 411.
- ¹⁵⁸ A. Siedle, T. E. Wood, M. L. Brostrom *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1665.
- ¹⁵⁹ R. A. Dixon, J. J. Williams, D. Morris, J. Rebane, F. H. Jones, R. G. Egdell, S. Downes, *Surf. Sci.* **1998**, 399, 199.
- ¹⁶⁰ A. M. Stoneham, *Theory of Ceramic Surfaces* **1988**; 1.
- ¹⁶¹ M. Breedon, P. Spizzirri, M. Taylor, J. du Plessis, D. McCulloch, J. M. Zhu, L. S. Yu, Z. Hu, C. Rix, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 430.
- ¹⁶² K. Kalantar-Zadeh, A. Z. Sadek, H. D. Zheng, V. Bansal, S. K. Bhargava, W. Wlodarski, J. M. Zhu, L. S. Yu, Z. Hu, *Sens. Actuators B: Chem.* **2009**, 142, 230.
- ¹⁶³ K. Kalantar-Zadeh, A. Vijayaraghavan, M. H. Ham, H. Zheng, M. Breedon, Strano, S. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5660.
- ¹⁶⁴ H. D. Zheng, A. Z. Sadek, K. Latham, K. Kalantar-Zadeh, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 768.
- ¹⁶⁵ Z. W. Liu, Y. Bando, C. C. Tang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 179.
- ¹⁶⁶ M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, *Europ. Phys. J. D* **2005**, 34, 291.
- ¹⁶⁷ F. D. Fonzo, A. Bailini, V. Russo, A. Baserga, D. Cattaneo, M. G. Beghi, P. M. Ossi, C. S. Casari, A. Li Bassi, C. E. Bottani, *Catalysis Today* **2006**, 116, 69.
- ¹⁶⁸ Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurashima, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 214.
- ¹⁶⁹ F. Di Fonzo, A. Bailini, V. Russo, A. Baserga, D. Cattaneo, M. G. Beghi, P.M. Ossi, C.S. Casari, A. Li Bassi, C. E. Bottani, *Catalysis Today* **2006**, 116, 69.
- ¹⁷⁰ H. Zhang, M. Feng, F. Lei, L. Liu, H. Chen, H. Gao, J. Li, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 389, 33
- ¹⁷¹ P. J. Shaver., *Appl. Phys. Lett.* **1967**, 11, 255.
- ¹⁷² M. Blo, M. C. Carotta, S. Galliera, *Sens. Actuators B: Chem.* **2004**, 103, 213.
- ¹⁷³ J. L. Solis, S. Saukko, B. Kish, *Sens. Actuators B: Chem.* **2001**, 77, 316.
- ¹⁷⁴ Y. Shimizu, N. Matsunaga, T. Hyodo, *Sens. Actuators B: Chem.* **2001**, 77, 35.
- ¹⁷⁵ H. Nakagawa, N. Yamamoto, S. Okazari, *Sens. Actuators B: Chem.* **2003**, 93, 468.

- ¹⁷⁶ Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2207.
- ¹⁷⁷ A. Ponzoni, E. Comini, M. Ferroni, G. Sberveglieri, *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 81.
- ¹⁷⁸ V. Khatko, R. Ionescu, E. Liobet, X. Vilanova, J. Brezmsz, J. Hubalek, K. Malysz, X. Correig, *Sensors* **2004**, *1*, 188.
- ¹⁷⁹ S. K. DEB, *Philos. Mag.* **1973**, *27*, 801.
- ¹⁸⁰ G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 127.
- ¹⁸¹ M. Deepa, A. G. Joshi, A. K. Srivastava, S. M. Shivaprasad, S. A. Agnihotry, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C365.
- ¹⁸² M. Deepa, T. K. Saxena, D. P. Singh, K. N. Sood, S. A. Agnihotry, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1974.
- ¹⁸³ A. Subrahmanyam, A. Karuppasamy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 266.
- ¹⁸⁴ S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, A. C. Dillon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 763.
- ¹⁸⁵ J. M. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14306.
- ¹⁸⁶ J. M. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9655.
- ¹⁸⁷ Z. H. Jiao, X. W. Sun, J. M. Wang, L. Ke, H.V. Demir, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 285501.
- ¹⁸⁸ S. H. Baeck, K. S. Choi, T. E. Jaramillo, G. D. Stucky, E. W. McFarland, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1269.
- ¹⁸⁹ T. Brezesinski, D. Fattakhova-Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti, B. M. Smarsly, *Small* **2006**, *10*, 1203.
- ¹⁹⁰ S. Sallard, T. Brezesinski, B. M. Smarsly, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7200.
- ¹⁹¹ J. D. Klein, A. Yen, *Mat. Resear. Soc. Symp. Proc.* **1993**, *293*, 389.
- ¹⁹² P. V. Ashrit, G. Bader, V. V. Truong, *Thin Solid Films* **1998**, *320*, 324.
- ¹⁹³ C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, *Sens. Actuators B: Chem.* **1996**, *31*, 81.
- ¹⁹⁴ S. A. Agnihotry, R. R. Ramchandran, S. Chandra, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *36*, 289.
- ¹⁹⁵ A. Georg, W. Graf, V. Wittwer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *51*, 353.
- ¹⁹⁶ J. S. Hale, M. DeVries, B. Dworak, J. A. Woollam, *Thin Solid Films* **1998**, *313*, 205.
- ¹⁹⁷ T. A. Taylor, H. H. Patterson, *Appl. Spect.* **1994**, *48*, 674.
- ¹⁹⁸ M. Yang, N. K. Shrestha, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1908.
- ¹⁹⁹ S. Ashraf, C. S. Blackman, S. C. Naisbitt, I. P. Parkin, *Meas. Sci. Technol.* **2008**, *19*, 025203.
- ²⁰⁰ C. S. Blackman, I. P. Parkin, *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 1583.
- ²⁰¹ J. D. Kim, S. Pyun, R. A. Oriani, *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 57.
- ²⁰² S. Ashraf, C. S. Blackman, R. G. Palgrave, S. C. Naisbitt, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3708.
- ²⁰³ J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn, W. Estrada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *37*, 33.
- ²⁰⁴ K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57.
- ²⁰⁵ M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, London: Academic Press. **1992**
- ²⁰⁶ H. Zheng, H. Zheng, Y. Tachibana, K. K. Alantar-Zadeh, *Langmuir* **2010**, *26*, 19148.
- ²⁰⁷ K. Hara, Z. G. Zhao, Y. Cui, M. Miyauchi, M. Masanori, S. Mori, *Langmuir* **2011**, *27*, 12730.
- ²⁰⁸ Z. Yang, X. Ni, *Langmuir* **2012**, *28*, 4829.

Chapitre III :

Cellules sensibilisées à base de nanoparticules de SnO₂

Le but de ce chapitre est l'étude de cellules solaires à colorant à base de dioxyde d'étain (SnO₂). Plus précisément, nous présentons les synthèses de différents types de nanoparticules de SnO₂ de taille et morphologie variées. La stratégie d'élaboration et l'optimisation des électrodes poreuses de SnO₂ préparées avec ces nanoparticules est ensuite décrite. Les photoanodes obtenues en combinant les particules synthétisées et un post-traitement chimique adéquat (TiCl₄ ou H₂O) permettent d'atteindre des performances photovoltaïques élevées avec différents chromophores. Les processus électroniques et ioniques ayant lieu dans ces cellules sont ensuite caractérisés par analyses de la tension de seuil de la courbe J-V dans l'obscurité, par mesures transitoires de déclin de tension de circuit-ouvert et par spectroscopie d'impédance.

Sommaire Chapitre III :

| | |
|---|-----|
| III.1 Introduction | 98 |
| III.2 Synthèse de nanoparticules de SnO₂ | 99 |
| III.3 Caractérisation des différentes nanoparticules de SnO₂ synthétisées | 100 |
| III.3.1 Structure et morphologie | 101 |
| III.3.1.1 Structure cristalline..... | 101 |
| III.3.1.3 Texture des poudres de SnO ₂ | 104 |
| III.3.2 Bilan..... | 105 |
| III.4 Préparation et caractérisations des films poreux de SnO₂ | 106 |
| III.4.1 Préparation des couches de SnO ₂ | 106 |
| III.4.2 Caractérisation des couches de SnO ₂ | 106 |
| III.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) | 106 |
| III.4.2.2 Structure cristalline (DRX)..... | 108 |
| III.4.3 Fabrication de photoélectrodes de différentes morphologies | 110 |
| III.4.3.1 Caractérisation des photoanodes poreuses de SnO ₂ sans/avec post-traitement TiCl ₄ | 111 |
| III.4.3.2 Sensibilisation des couches poreuses de SnO ₂ | 118 |
| III.4.4 Bilan..... | 124 |
| III.5 Performances photovoltaïques des DSCs élaborées avec les différentes photoanodes de SnO₂ | 125 |
| III.5.1 Réponse photovoltaïque de cellules photoélectrochimiques à base de nanoSnO ₂ (I) non sensibilisé..... | 125 |
| III.5.2 Influence de différents paramètres sur les performances photovoltaïques des cellules à base de nanoSnO ₂ (I) sensibilisé par le colorant N719..... | 126 |
| III.5.2.1 Influence de l'épaisseur de la couche | 126 |
| III.5.2.2 Influence de la nature de l'électrolyte | 128 |
| III.5.2.3 Influence de la nature de la contre-électrode..... | 129 |
| III.5.3 Performances photovoltaïques des cellules à base de SnO ₂ dans les conditions optimales..... | 130 |
| III.5.4 Stabilité des cellules à base de SnO ₂ sensibilisé avec le colorant N719..... | 134 |
| III.5.5 Rendement quantique de conversion photovoltaïque (IPCE)..... | 131 |
| III.5.6 Bilan..... | 136 |
| III.6 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de SnO₂ | 137 |
| III.6.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 137 |
| III.6.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert..... | 138 |
| III.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 139 |
| III.7 Nouvelles voies d'amélioration des cellules DSCs à base de SnO₂ | 143 |
| III.7.1 Sensibilisation des photoanodes de SnO ₂ avec des colorants organiques | 143 |
| III.7.2 Variation des différents paramètres sur les performances photovoltaïques des DSCs à base de SnO ₂ sensibilisé avec des colorants organiques | 143 |
| III.7.2.1 Influence de l'utilisation d'un co-adsorbant..... | 143 |
| III.7.2.2 Influence de la concentration en co-adsorbant sur l'efficacité des cellules | 145 |
| III.7.2.3 Influence de la durée du greffage des colorants organiques..... | 146 |
| III.7.3 Stabilité des cellules à base de SnO ₂ sensibilisées avec des colorants organiques..... | 150 |
| III.7.4 Rendement quantique de conversion photovoltaïque (IPCE)..... | 148 |
| III.7.5 Bilan..... | 153 |
| III.8 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de SnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par le colorant C212 | 154 |

| | |
|--|------------|
| III.8.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 154 |
| III.8.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 154 |
| III.9 Influence d'autres traitements chimiques sur les performances photovoltaïques des films de SnO₂ | 156 |
| III.9.1 Propriétés morphologiques et texturales des films nanoporeux de nanoSnO ₂ (I) traités à l'eau | 158 |
| III.9.2 Stabilité des cellules nanoSnO ₂ (I) traitées à l'eau | 159 |
| III.10 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de nanoSnO₂(I) traitées à l'eau et sensibilisées par le colorant N719 | 160 |
| III.10.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 160 |
| III.10.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert..... | 161 |
| III.10.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 162 |
| III.11 Conclusion | 164 |
| III.12 Références bibliographiques | 165 |

III.1 Introduction

A ce jour, le dioxyde de titane (TiO₂) poreux est le matériau d'anode le mieux maîtrisé et le plus efficace pour les cellules solaires à colorant du fait de sa bonne stabilité chimique, d'une densité d'état élevée dans sa BC combinée à un alignement de ses bandes et à un couplage électronique adéquats avec un grand nombre de colorants organiques et métallo-organiques. Cependant, la faible mobilité électronique dans les photoanodes nanocristallines et nanoporeuses de TiO₂ ($\approx 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)¹ et les propriétés photocatalytiques du TiO₂ anatase induisent des limitations cruciales à la fois en termes d'améliorations futures et de stabilité à long terme des dispositifs. Avec l'oxyde de zinc (ZnO),² le dioxyde d'étain cassitérite (SnO₂) constitue un autre matériau d'anode possible pour les DSCs du fait de sa large bande interdite (3,6 eV à 300 K), de sa bande de conduction plus positive qui le rend plus accepteur d'électron que TiO₂, et de sa mobilité électronique 2 à 3 ordres de grandeur plus élevée, à la fois comme matériau massif (jusqu'à $240 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)³ et comme matériau nanocristallin (jusqu'à $125 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).⁴ Par conséquent, une collecte plus rapide des électrons et une meilleure stabilité à long terme sous illumination devrait être atteintes en utilisant des photoanodes à base de SnO₂. Cependant, comme cela a été rappelé dans le Chapitre 2, les meilleures efficacités rapportées jusqu'à présent ne dépassent pas 3 %.⁵ D'une manière générale, les photoanodes pour les DSCs les plus performantes résultent du meilleur compromis entre une surface spécifique élevée associée à des phénomènes de diffusion de la lumière prononcés et à un transport de charge rapide, trois conditions souvent contradictoires.

Pour tracer de nouvelles perspectives dans ce domaine, nous avons développé une nouvelle approche basée sur l'utilisation de particules de SnO₂ de taille et morphologie variées combinée à un dépôt multicouches et à un post-traitement chimique adéquat des photoanodes poreuses obtenues. Les dépôts ont ainsi été réalisés par sérigraphie (« Screen – Printing ») méthode simple, flexible, bon marché et applicable à de grandes surfaces. Dans ce chapitre, nous exposons tout d'abord la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de SnO₂ de tailles et formes diverses, puis nous décrivons les trois types de photoanodes élaborées à partir de ces particules (porosité, cristallinité, quantité de colorant chimisorbé) avant de détailler les performances photovoltaïques (courbes J-V) des DSCs correspondantes. Une attention particulière sera apportée à la mise en évidence des paramètres principaux régissant ces performances et à la caractérisation des phénomènes mis en jeu dans ces cellules (mesures transitoires de décroissance de V_{co} et d'impédance électrochimique).

III.2 Synthèse de nanoparticules de SnO₂

Les développements récents dans le domaine de la conception et de la synthèse de nanoparticules de SnO₂ doivent permettre l'optimisation de la texture et de la morphologie des matériaux à base de SnO₂ pour les DSCs.⁵ Dans ce travail, notre attention s'est focalisée sur l'obtention de trois types de nanoparticules, i) des nanoparticules sphériques obtenues par traitement à pression autogène d'une solution colloïdale commerciale de SnO₂ (15% Alfa Aesar), ii) des particules de SnO₂ pseudo-octaédriques synthétisées à partir du tétrachlorure d'étain anhydre (SnCl₄), iii) des particules de SnO₂ à structure hiérarchique préparées à partir du dichlorure stanneux di-hydraté (SnCl₂.2H₂O).

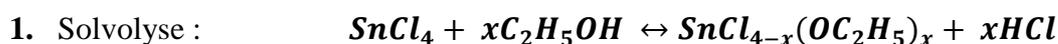
↗ Synthèse de nanoparticules sphériques de SnO₂ (SnO₂ (I))

Les particules de SnO₂ présentes dans les colloïdes commerciaux étant peu cristallisées (cristallites de 4-5 nm), la solution colloïdale commerciale SnO₂ Alfa Aesar (15 % en poids dans H₂O) a été traitée à pression autogène (240 °C, 28 bars) en présence d'acide acétique (pH = 4,35) selon la méthode décrite par Zaban⁶ et Durrant⁷. Après traitement à pression autogène pendant 90 h, la suspension obtenue a été lavée, isolée, séchée puis calcinée à 500 °C pendant 2 h pour donner une poudre blanche (nanoSnO₂(I)).

↗ Synthèse de particules pseudo-octaédriques de SnO₂ (SnO₂ (II))

Dans un second temps des nanoparticules pseudo-octaédriques (SnO₂ (II)) ont été synthétisées en adaptant la méthode rapportée par Zheng et coll.⁸, avec du SnCl₄ anhydre et du polyvinyle pyrrolidone (PVP) de faible masse moléculaire comme précurseur et surfactant, respectivement. Cette méthode met en jeu l'hydrolyse d'alcoxydes d'étain, issus de l'alcoolyse de SnCl₄ par l'éthanol, en présence de HCl dans des conditions hydrothermales (200 °C, 20 bars). Plus précisément, la première étape consiste en une réaction de solvolysse ou d'alcoolyse de SnCl₄ par l'éthanol selon une réaction de substitution nucléophile. Ce processus est amorcé par la solvatisation de SnCl₄ par des molécules d'éthanol affaiblissant la liaison Sn-Cl ce qui permet l'attaque nucléophile d'une autre molécule d'éthanol sur l'atome d'étain suivi par la déprotonation du groupement éthoxyle. Le groupement alcoxyyle ainsi formé est ensuite hydrolysé pour conduire à un groupement hydroxyle. Ce dernier réagit ensuite sur une fonction Sn-OC₂H₅ ou une fonction Sn-OH via une réaction d'alcoxylation ou d'oxolation pour conduire à des enchainements -(Sn-O-Sn)_n-. Le processus se reproduit progressivement pour conduire à des oxopolymères cristallisant sous forme de particules

d'oxyde d'étain dans les conditions utilisées de pression autogène.⁹ Les étapes de formation des particules de SnO₂ peuvent donc être résumées de la manière suivante :



3. Condensation :



La quantité de HCl a été fixée à 0,6 mL (37,5 %) pour favoriser la formation d'octaèdres, le PVP limitant l'agrégation des particules obtenues. Après lavage, séchage à 90 °C puis calcination à 500 °C pendant 2 h sous air, une poudre blanche a été isolée (SnO₂(II)).

↗ Synthèse de particules hiérarchiques de SnO₂ (SnO₂ (III))

Enfin, nous avons essayé de reproduire les travaux de Kuang et coll.¹⁰ pour obtenir des particules octaédriques à structure hiérarchique. La synthèse consiste en l'obtention de nanoparticules par voie sol-gel à partir de SnCl₂.2H₂O en présence de surfactant diéthanol amine (DEA) dans un mélange eau - diéthylèneglycol (DEG) comme solvant. L'étape d'hydrolyse en présence de DEG est similaire à celle décrite pour la synthèse du deuxième type de nanoparticules avec l'obtention de nanoparticules de type Sn₆O₄(OH)₄. Les nanostructures dendritiques de Sn₆O₄(OH)₄ sont formées via l'auto-assemblage de nanoparticules, sous ultrasons.

Enfin, le produit obtenu, est lavé, séché à 90 °C puis calciné à 800 °C sous air pendant 2 h pour oxyder le Sn(II) de la phase de Sn₆O₄(OH)₄ en Sn(IV), afin d'obtenir des octaèdres de structure hiérarchique constitués de nanoparticules de SnO₂ (SnO₂(III) légère couleur grise).

III.3 Caractérisation des différentes nanoparticules de SnO₂ synthétisées

Les particules obtenues ont ensuite été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) et par porosimétrie d'adsorption d'azote (BET) pour déterminer leur structure, leur morphologie et leur texture.

III.3.1 Structure et morphologie

III.3.1.1 Structure cristalline

Les diffractogrammes des rayons X des poudres nanoSnO₂(I), SnO₂(II) et SnO₂(III) après séchage à l'air à 90 °C (pendant une nuit) et calcination sous air à 500 °C pour nanoSnO₂(I) et SnO₂(II) et à 800 °C pour SnO₂(III) sont présentés sur la Figure III.1.

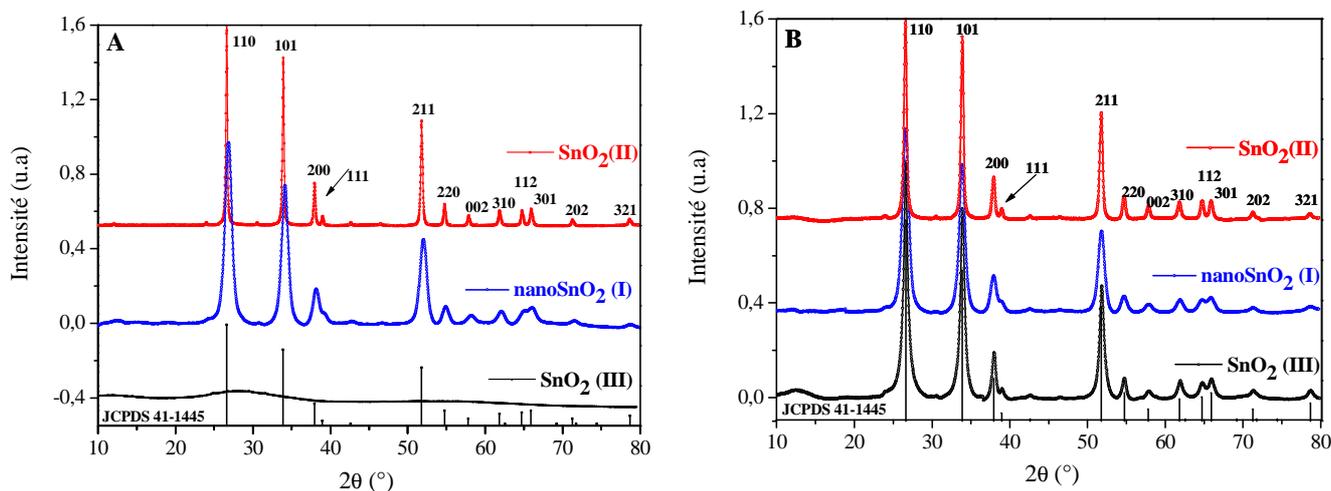


Figure III.1 : Evolution de la cristallinité des poudres nanoSnO₂(I), SnO₂(II), SnO₂(III) après A) séchage à 90 °C et B) calcination (500 °C nanoSnO₂(I) et SnO₂(II) et 800 °C SnO₂(III)).

Tout d'abord, quels que soient les échantillons, les raies de diffraction caractéristiques de la structure cassitérite de SnO₂ (raies 110, 101, 111, 200, 211) apparaissent clairement sur ces diffractogrammes (cf. fichier JCPDS n°41-1445). Aucun pic parasite notable n'est visible laissant supposer que des échantillons purs ont été obtenus (dans la limite de détection de la technique de diffraction des rayons X).

Cette analyse montre que les poudres de nanoSnO₂(I) et SnO₂(II) sont déjà bien cristallisées après séchage à 90 °C. En revanche, la poudre SnO₂(III) séchée à 90 °C est amorphe, de couleur grise liée à une structure intermédiaire de type Sn₆O₄(OH)₆.¹⁰ Une calcination à 800 °C pendant 2 h sous air a ensuite permis de cristalliser cette poudre, tous les pics de diffraction détectés pouvant être indexés selon la structure cassitérite de SnO₂.

L'analyse des largeurs de raie en appliquant la relation de Laue-Scherrer (Annexe AIII) a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites des poudres obtenues après les différents traitements thermiques. Les tailles déduites de la largeur de la raie (110) sont rassemblées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Évolution de la taille des cristallites en fonction de la température du traitement thermique.

| Echantillons | Température de pyrolyse (°C) | Taille moyenne des grains (nm) |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| nanoSnO ₂ (I) | 90 | 8 ± 0,5 |
| | 500 | 9 ± 0,5 |
| SnO ₂ (II) | 90 | 19 ± 1 |
| | 500 | 20 ± 1 |
| SnO ₂ (III) | 90 | phase amorphe |
| | 800 | 15 ± 1 |

La taille des cristallites est légèrement plus élevée lorsque les poudres ont été calcinées. Les poudres de nanoSnO₂(I) présentent sur leurs diffractogrammes des largeurs de raie à mi-hauteur plus importantes que les autres suggérant que les tailles des cristallites sont plus faibles. Cette hypothèse est confirmée par les calculs effectués à l'aide de la relation de Laue-Scherrer, la taille de cristallite étant de l'ordre de 9 nm pour nanoSnO₂(I). Pour les autres, la taille de cristallite varie de 15 nm pour SnO₂(III) à 20 nm pour SnO₂(II). Ces tailles de cristallites sont dans la gamme de celles requises pour des applications en DSCs. Cependant, la couleur grise de SnO₂(III) indique soit la présence d'impuretés amorphes, soit une oxydation incomplète des produits intermédiaires formés lors de la synthèse (SnO, Sn₆O₄(OH)₆) présents en trop faible quantité pour être détectés par DRX.¹⁰

III.3.1.2 Etude de la morphologie et détermination des paramètres microstructuraux

La taille et la morphologie des particules ont été ensuite étudiées par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Des analyses par MET ont été effectuées sur des poudres de nanoSnO₂(I) et SnO₂(II) calcinées à 500 °C pendant 2 h. Les observations correspondantes sont présentées sur la Figure III.2.

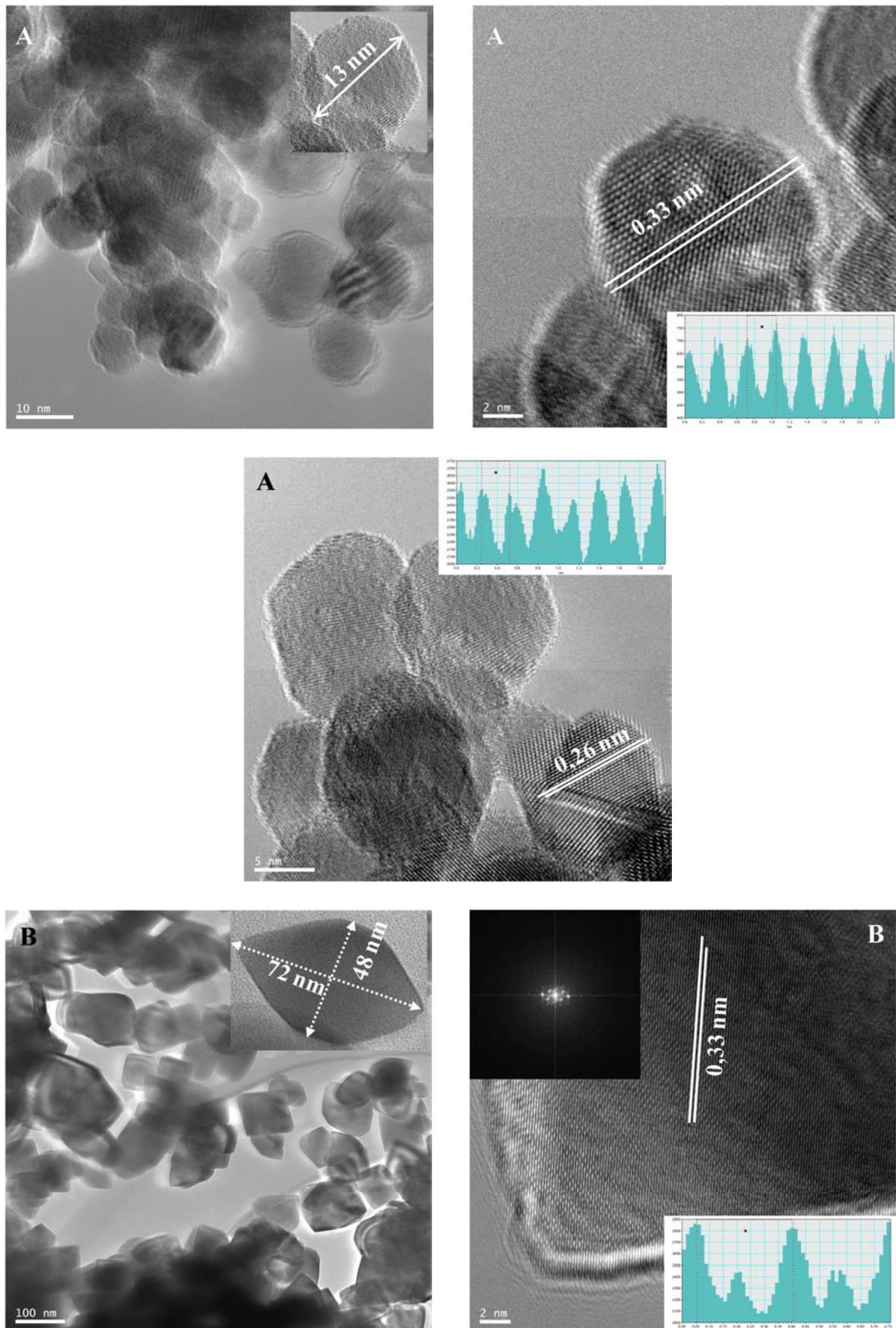


Figure III.2 : Clichés MET obtenus sur des poudres de (A) nanoSnO₂(I) et (B) SnO₂(II) préparées par voie à pression autogène et après calcination à 500 °C pendant 2 heures.

Les images MET montrent des nanoparticules de différentes tailles et formes en fonction de la voie de synthèse utilisée. En effet, on remarque sur la Figure III.2A que des nanocristaux de nanoSnO₂(I) sont dispersés de manière homogène et qu'ils sont de forme sphérique avec un diamètre moyen d'environ 13 nm. La morphologie des particules de SnO₂(II) est complètement différente. Il s'agit d'octaèdres plus au moins déformés présentant une surface très lisse, de longueur variant de 110 à 300 nm et de largeur allant de 50 à 110 nm (Figure 2B). Pour les deux types de particules, les images haute résolution révèlent la présence de plans atomiques bien ordonnés. La transformation de Fourier de ces images conduit à des distances $d_{110} = 0,33$ nm pour nanoSnO₂(I) et pour SnO₂(II) en accord avec la distance attendue pour la raie (110) de SnO₂ cassitérite.^{11,12} De plus, pour la poudre nanoSnO₂(I) la distance $d_{101} = 0,26$ nm correspond à la distance interréticulaire entre les plans (101) pour la phase cassitérite. A ce stade, il mérite d'être souligné que la taille des particules de nanoSnO₂(I) déduites par microscopie est légèrement supérieure à celle calculée à partir de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X. Cela peut être interprété en postulant l'existence de macles élargissant les pics de diffraction, les particules de SnO₂ n'étant donc pas monocristallines. Ce phénomène a déjà été rapporté dans la bibliographie.¹³

III.3.1.3 Texture des poudres de SnO₂

Les mesures d'adsorption-désorption d'azote ont permis d'évaluer la surface spécifique des poudres obtenues après séchage et calcination, et de déterminer la distribution de la taille des pores.

Les mesures réalisées sur le colloïde nanoSnO₂(I) après calcination conduisent à une surface spécifique BET de 66 m².g⁻¹ et à un volume poreux total de 0,33 cm³.g⁻¹. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est en effet intermédiaire entre un isotherme de type II, caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux, à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement, et un isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis à pression relativement élevée ($P/P_0 > 0,8$) typique d'un matériau comportant de grands nanopores ($d > 10$ nm). La distribution de taille de pores déduite du modèle BJH (Barrett, Joyner, Halenda)¹⁴ appliqué à l'isotherme d'adsorption est large et la taille moyenne des pores est de 19 nm (Figure III.3A).

En revanche, les nanoparticules SnO₂(II) présentent une aire spécifique BET et un volume poreux total beaucoup plus faibles, i.e. 9 m².g⁻¹ et 0,013 cm³.g⁻¹ (Figure III. 3B), et une taille moyenne des pores plus élevée, i.e. 24 nm, la distribution de taille des pores (BJH) étant très large et très mal définie.

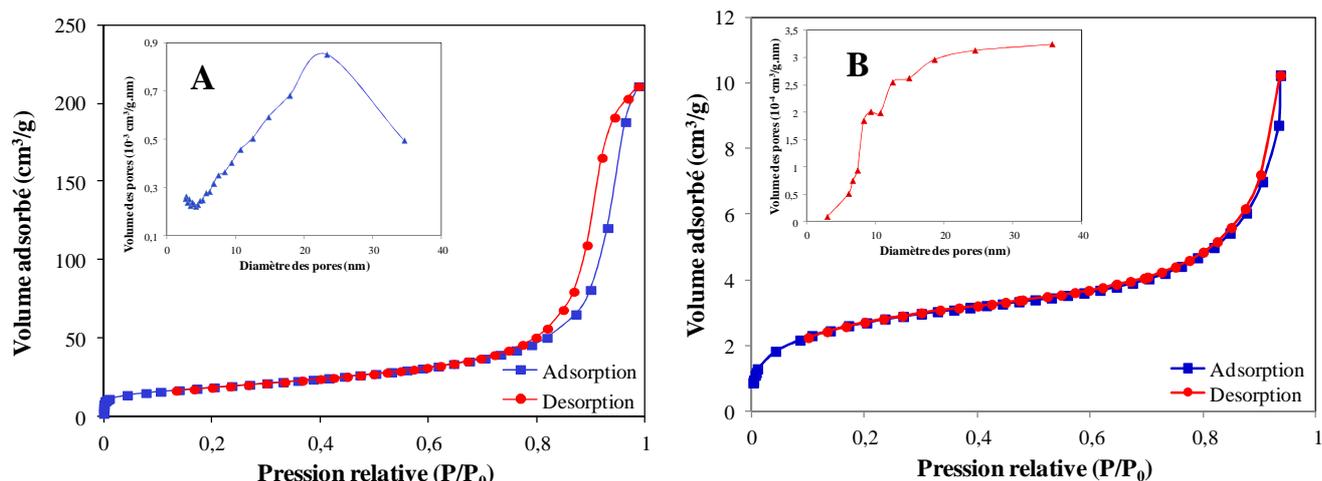


Figure III. 3 : Isothermes d’adsorption –désorption d’azote et distribution de la taille des pores (BJH adsorption) des colloïdes (A) nanoSnO₂(I), (B) SnO₂(II) calcinés.

Enfin, les mesures réalisées sur la poudre SnO₂(III) après calcination à 800 °C conduisent à une surface spécifique BET faible de 9 m².g⁻¹ et un volume total poreux de 0,046 cm³.g⁻¹.

III.3.2 Bilan

Trois types de particules de SnO₂ ont été obtenus par voie à pression autogène (nanoSnO₂(I) et SnO₂(II)) et par voie sol-gel (SnO₂(III)). Leurs caractéristiques morphologiques et texturales sont résumées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques des matériaux préparés.

| Poudre | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | Diamètre des pores (nm) | | Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | Taille NPs* (nm) | |
|--------------------------|--|-------------------------|------------|--|------------------|------|
| | | 4V/A | BJH | | RX | MET |
| nanoSnO ₂ (I) | 66 | 19,5 ± 0,5 | 19,0 ± 0,5 | 0,33 ± 0,05 | 9 ± 0,5 | 13 |
| SnO ₂ (II) | 9 | 24,0 ± 0,5 | 23,0 ± 0,5 | 0,013 ± 0,005 | 20 ± 1 | > 50 |
| SnO ₂ (III) | 8,6 | 21,0 ± 0,5 | 22,0 ± 0,5 | 0,046 ± 0,005 | 15 ± 1 | - |

*NPs(nanoparticules)

Les particules nanoSnO₂ (I) présentent les caractéristiques structurales et texturales à priori les plus intéressantes pour des applications comme matériau d’anode dans les DSCs. La taille de particules, i.e. 13 nm et la surface spécifique (66 m².g⁻¹) se rapprochent de celles des particules de TiO₂ anatase employées dans les DSCs les plus efficaces (i. e. 20 nm et 67,7 m².g⁻¹).¹⁵ De plus la poudre de nanoSnO₂(I) possède un volume poreux important, paramètre important pour la pénétration de l’électrolyte.

En revanche, les poudres SnO₂(II) et SnO₂(III) sont constituées de particules plus grosses (> 50 et 15 nm, respectivement) et mieux cristallisées mais aux propriétés texturales (surface spécifique (9 et 8,6 m².g⁻¹) et volume poreux (0,013 et 0,046 cm³.g⁻¹)) peu favorables à une utilisation comme matériau de photoanode dans les DSCs. Cependant, par analogie à ce qui a été décrit pour plusieurs oxydes, ces particules pourraient être utilisées comme particules diffusantes soit sous forme de couche superposée¹⁶ ou en mélange avec des nanoparticules.¹⁷

III.4 Préparation et caractérisations des films poreux de SnO₂

III.4.1 Préparation des couches de SnO₂

Dans le but d'élaborer des films de SnO₂ par sérigraphie (« Screen Printing »), des pâtes de viscosité adéquate ont été formulées à partir de ces trois types de particules de SnO₂ en utilisant des solvants et additifs usuels tels que l'éthanol, l'éthyle cellulose, le terpinéol et l'acide acétique.¹⁰ Typiquement, les poudres de SnO₂ ont tout d'abord été dispersées dans un mélange éthanol/acide acétique, puis les différents additifs ont été ajoutés sous agitation. La solution colloïdale obtenue est ensuite soumise aux ultrasons pour améliorer la dispersion des nanoparticules avant évaporation partielle du solvant. La pâte résultante est enfin déposée par sérigraphie sur des substrats de verre conducteur (verre + couche mince de SnO₂ dopé fluor FTO). Les films ont été calcinés à 500 °C pendant 30 min selon une programmation en température présentée dans l'Annexe AII. Ce recuit est en effet indispensable pour éliminer les différents additifs organiques, créer ainsi de la porosité et établir des connections entre nanoparticules.

III.4.2 Caractérisation des couches de SnO₂

Comme dans le cas des poudres, la texture et la structure des différents films préparés ont été déterminées en combinant différentes techniques d'analyses telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

III.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.4 présente les images de microscopie électronique à balayage de la tranche et de la surface des différents films élaborés à partir des trois types de nanoparticules de SnO₂ (nanoSnO₂(I), SnO₂(II) et SnO₂(III)).

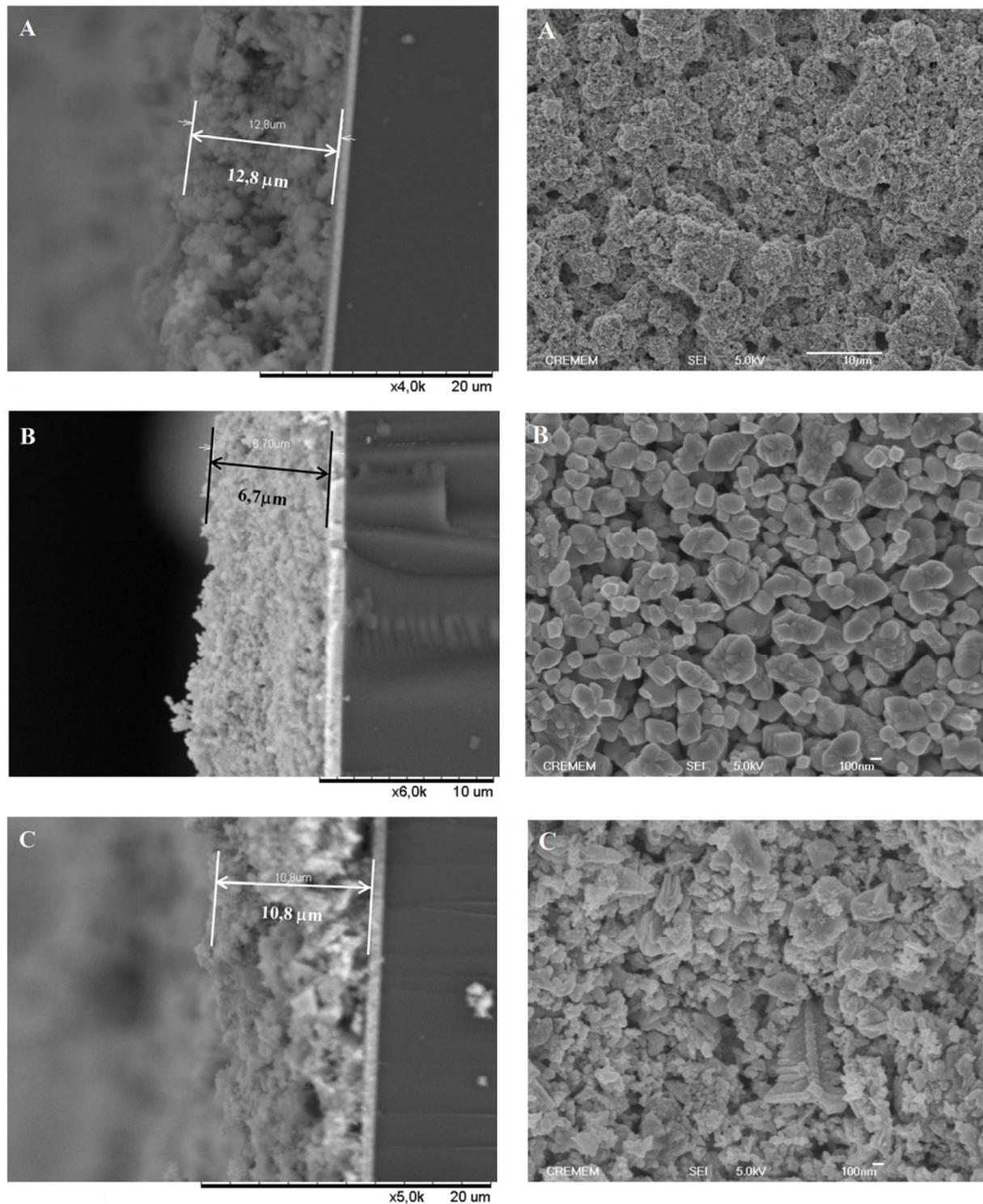


Figure III.4 : Clichés MEB de la tranche et de la surface de films calcinés à base de particules de nanoSnO_2 (I) (A), SnO_2 (II) (B) et SnO_2 (III) (C).

Après calcination, les différents films de SnO_2 fabriqués sont épais, poreux et leur surface est homogène. Néanmoins, l'étape de recuit des films provoque l'apparition de quelques craquelures ou trous à la surface des films, probablement du fait de l'élimination des substances organiques entrant dans la composition des pâtes. Dans l'image C de la Figure III.4 des agrégats sont observés. D'après la bibliographie,¹⁰ ces agrégats pourraient être liés à

des phases intermédiaires de type Sn₆O₄(OH)₄ dont les entités élémentaires s'assemblent pour conduire à la formation d'octaèdres. Les mesures DRX présentées dans la suite confirmeront cette hypothèse.

L'épaisseur a également pu être déterminée sur les films préparés par dépôts successifs par sérigraphie des différentes pâtes, suivis d'un recuit thermique à 500 °C (Figure III.5).

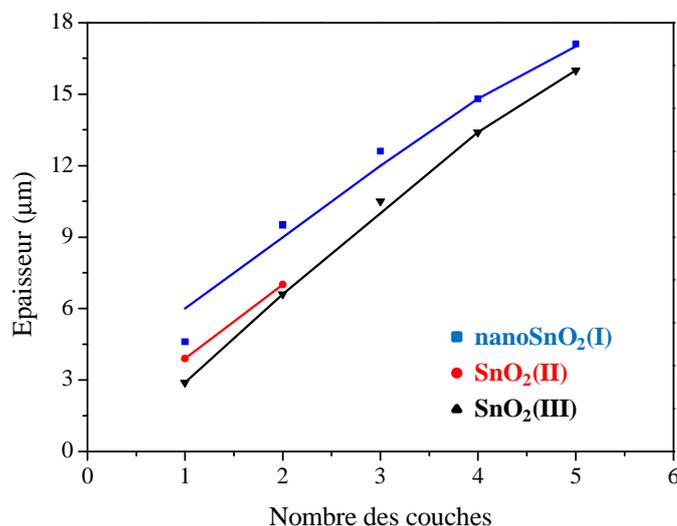


Figure III.5 : Variation de l'épaisseur des films en fonction du nombre de couches déposées.

D'une manière générale, une augmentation linéaire en fonction du nombre de couches déposées est observée pour tous les types de pâte employés. Ainsi, l'épaisseur des couches élaborées à partir de nanoSnO₂(I) passe d'environ 4,6 µm pour une couche à 12,6 µm pour trois couches. De même, l'épaisseur croît de 2,9 µm pour un dépôt à 16 µm pour cinq dépôts dans le cas des particules SnO₂(III). En revanche, les films préparés à partir de SnO₂(II) par plus de deux dépôts successifs ne sont pas stables mécaniquement, ce qui limite leur épaisseur à 6-7 µm.

III.4.2.2 Structure cristalline (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X des films de SnO₂ calcinés sur substrat FTO sont présentés Figure III.6 et les tailles moyennes des cristallites correspondantes, déterminées à partir de la relation de Laue-Scherrer appliquée à la raie (110), sont rassemblées dans le Tableau III.3. Ces valeurs de taille des cristallites sont comparées à celles des poudres de SnO₂ après synthèse ou issues des films grattés.

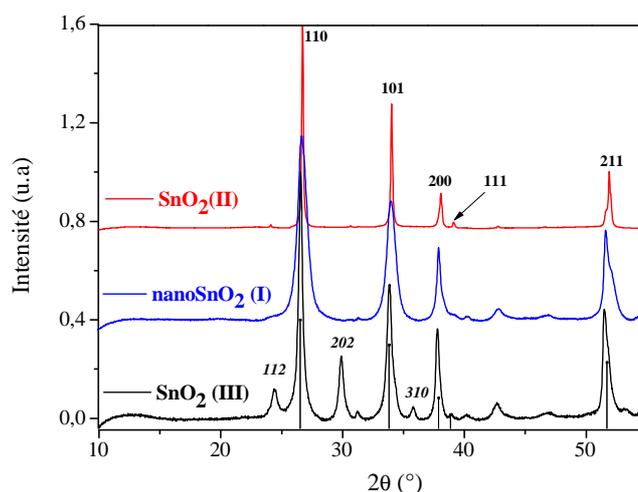


Figure III.6 : Diffractogrammes de rayons X des films de SnO₂ déposés sur verre FTO. Indexation des raies de SnO₂ cassitérite (normal) et Sn₆O₄(OH)₆ (italique)

Les études effectuées sur les films préparés à partir des différentes préparations colloïdales montrent qu'une calcination à une température de 500 °C fournit du SnO₂ de structure cassitérite (type rutile). Les films préparés à partir de nanoSnO₂(I) et SnO₂(III) sont nanocristallins avec des tailles de cristallites adéquates pour des applications photovoltaïques, mais pour les films SnO₂(III) le diffractogramme présente des pics supplémentaires (112, 202, 310) qui sont liés à la présence d'impuretés telles que SnO ou Sn₆O₄(OH)₆ (112, 202, 310), validant l'hypothèse de formation d'agrégats de Sn₆O₄(OH)₆ formulée ci-dessus.¹⁰

Tableau III.3. Taille des cristallites dans les films en fonction du type des nanoparticules utilisées.

| Particules | Taille des cristallites (nm) | | |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------|
| | après synthèse | (Raie 110) film mince | film gratté |
| nanoSnO ₂ (I) | 9,0 ± 0,5 | 9,0 ± 0,5 | 9,0 ± 0,5 |
| SnO ₂ (II) | 20,0 ± 1 | 51,0 ± 2 | 46,0 ± 2 |
| SnO ₂ (III) | 15,0 ± 1 | 21,0 ± 1 | 13,0 ± 1 |

La taille des cristallites de nanoSnO₂(I) reste inchangée, i.e. 9 nm, suite à la préparation des films et au recuit utilisé. Ces poudres de nanoSnO₂(I) sont donc très stables. En revanche, la cristallinité des particules de SnO₂(II) augmente significativement, la taille des cristallites passant de 20 à environ 50 nm. Etant donné que la taille des particules de SnO₂(II) évaluée par MET était supérieure à 50 nm, l'évolution de la taille de cristallite lors du processus d'élaboration des films peut être interprétée en terme de cristallisation de ces particules sans augmentation significative de leur taille globale (absence d'agrégation puis de croissance).

Enfin, une légère augmentation de la taille des cristallites de SnO₂(III) dans les films a été mise en évidence, pouvant être liée à la formation d'agrégats.

III.4.3 Fabrication de photoélectrodes de différentes morphologies

Dans ce qui suit, nous décrivons trois types de photoanodes de SnO₂ efficaces dans des DSCs fabriquées en combinant de manière différente les nanoparticules nanoSnO₂(I) et SnO₂(II). Les particules SnO₂(III) n'ont pas été utilisées pour les DSCs car elles présentent des impuretés.

Nous venons de montrer qu'il était possible d'élaborer des films nanocristallins et nanoporeux de SnO₂ cassitérite pure par sérigraphie à partir des poudres nanoSnO₂(I) et SnO₂(II). Compte tenu des caractéristiques morphologiques et texturales de ces poudres, elles ont été associées de différentes manières pour obtenir des films nanoporeux de surface spécifique élevée via l'emploi des particules nanoSnO₂(I), et à la porosité et au pouvoir diffusant modulés via l'utilisation des particules SnO₂(II). Dans ce contexte, trois types de photoanodes ont été élaborés en développant une approche similaire à celle d'Arakawa et coll.¹⁸ dans le cas de TiO₂. Les photoanodes de type (I) notée nanoSnO₂(I) sont constituées de 3 couches de nanoSnO₂(I), celles de type II noté nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) de 3 couches de nanoSnO₂(I) et de 2 couches de SnO₂(II) et celle de type III noté nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) de 3 couches d'un mélange de particules nanoSnO₂(I) et SnO₂(II) (Figure III.7).

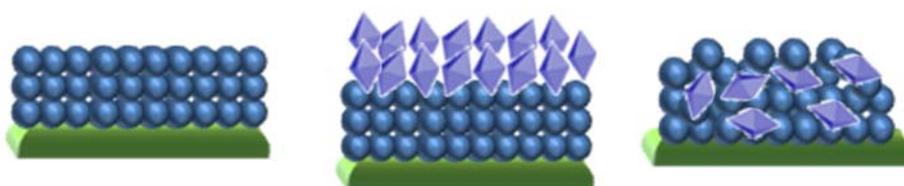


Figure III.7 : Représentation schématique des morphologies des photoanodes à base de SnO₂ étudiés.

Ces photoanodes ont été préparées en utilisant comme substrat un verre conducteur FTO traité avec TiCl₄ puis calciné à 500 °C pour obtenir une couche dense de TiO₂ permettant de limiter les recombinaisons.¹⁶ A la fin de tous les dépôts par sérigraphie, les films obtenus ont été recuits sous air à 500 °C selon une programmation en température indiquée Annexe (Figure AII.2).

III.4.3.1 Caractérisation des photoanodes poreuses de SnO₂ sans/avec post-traitement TiCl₄

Dans certains cas les photoanodes précédentes ont été traitées avec TiCl₄ en milieu aqueux puis calcinées à 500 °C. Comme cela a été rappelé dans le chapitre II, ce type de traitement est en effet connu pour augmenter sensiblement l'efficacité des DSCs à base de SnO₂ via l'amélioration de tous les paramètres photovoltaïques. Les trois types de photoanodes traitées ou non avec TiCl₄ ont été caractérisés par porosimétrie d'adsorption d'azote (BET), microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), diffraction des rayons X (DRX) et spectrométrie photoélectronique X (XPS) afin de déterminer leurs propriétés texturales et structurales.

III.4.3.1.1 Analyse par BET des films de SnO₂

Les études par porosimétrie de sorption d'azote ont été effectuées sur les films grattés de type nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II), ayant subi ou non le traitement TiCl₄ et sur une couche grattée constituée uniquement de particules de SnO₂(II). Les principaux isothermes et distributions poreuses sont indiqués Figure III.8 et les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.4.

Comme dans le cas des poudres, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux films traités ou non par TiCl₄ sont composites de type II + IV pour ceux contenant des particules nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂&SnO₂(II), et purement de type II pour les couches de particules nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) (isotherme non présenté ici).

Tableau III.4 : Caractéristiques texturales des films de SnO₂ sans/avec post-traitement TiCl₄.

| Cellule | Traitement TiCl ₄ | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | Diamètre de pores (nm) | | Volume poreux (cm ³ /g) |
|--|------------------------------|---|------------------------|------------|------------------------------------|
| | | | 4V/A | BJH | |
| nanoSnO ₂ (I) | sans | 71 | 17,5 ± 0,5 | 16,0 ± 0,5 | 0,32 ± 0,05 |
| | avec | 57 | 17,5 ± 0,5 | 16,0 ± 0,5 | 0,25 ± 0,05 |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | sans | 57 | 17,0 ± 0,5 | 15,0 ± 0,5 | 0,23 ± 0,05 |
| | avec | 44 | 18,0 ± 0,5 | 17,0 ± 0,5 | 0,19 ± 0,05 |
| nanoSnO ₂ (II) | sans | 4,5 | 24,0 ± 0,5 | 13,0 ± 0,5 | 0,014 ± 0,005 |
| | avec | 6,5 | 19,3 ± 0,5 | 13,0 ± 0,5 | 0,021 ± 0,005 |

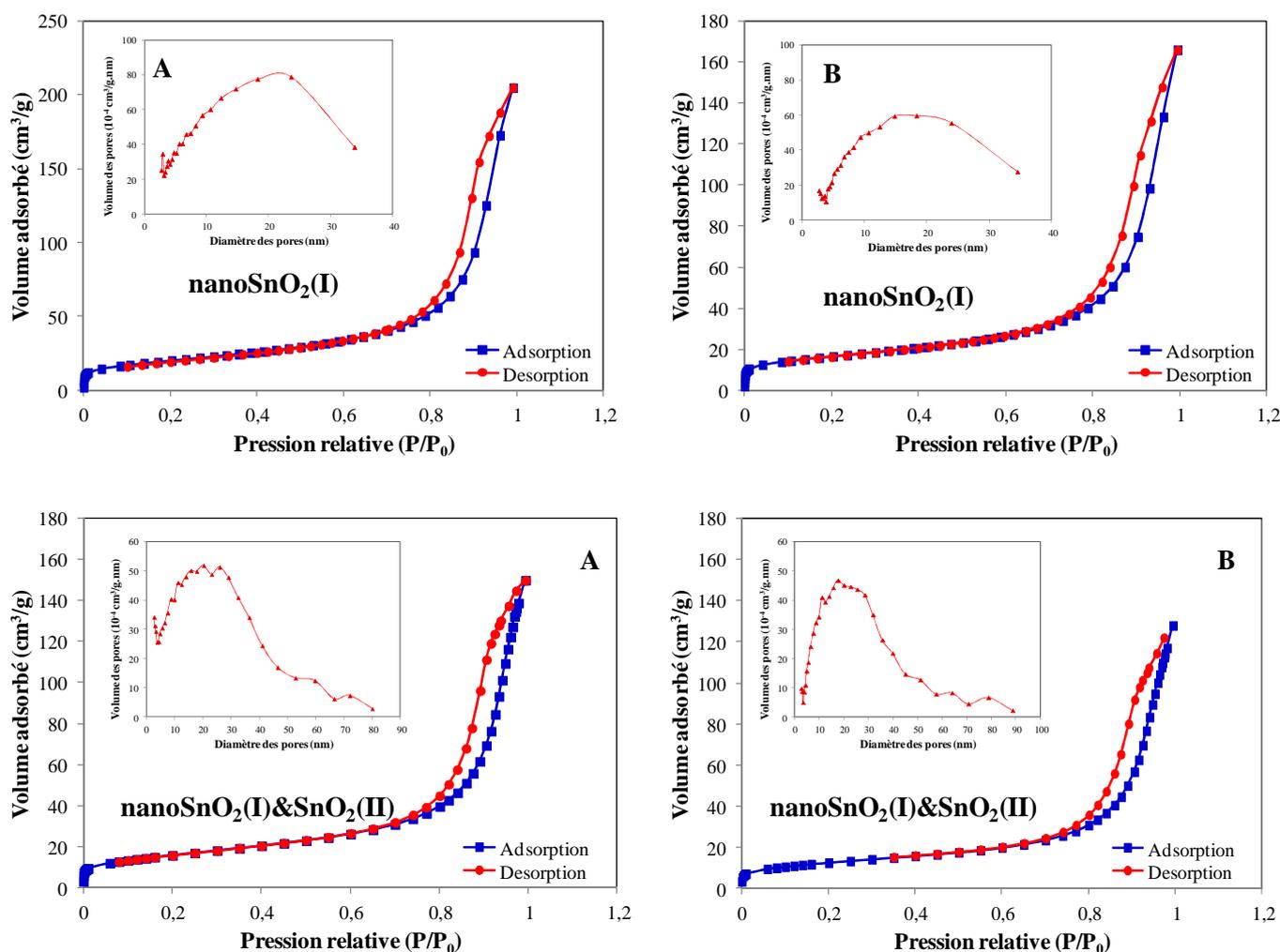


Figure III.8 : Caractéristiques des poudres des films grattés, sans (A) et avec (B) post-traitement TiCl₄.

D'une manière générale, le traitement TiCl₄ modifie la surface spécifique et le volume total poreux des films mais a peu d'influence sur la taille moyenne des pores. Une tendance analogue a été observée pour un même traitement sur des films de TiO₂.¹⁹ Cependant, un effet opposé a été observé suivant la taille des nanoparticules utilisées. Ainsi, le traitement a tendance à diminuer la surface spécifique et le volume total poreux pour les films élaborés à partir des nanoparticules nanoSnO₂(I) tandis qu'il semble les augmenter pour les films fabriqués à partir de SnO₂(II) seul (de 4,5 à 6,5 m².g⁻¹). Par conséquent, le traitement TiCl₄ diminuerait le nombre des défauts présents à la surface des nanocristallites de nanoSnO₂(I) tandis qu'il créerait une légère rugosité à la surface des particules de SnO₂(II). Pour les films constitués d'un mélange des particules (nanoSnO₂(I) et SnO₂(II)) une surface BET de 57 m².g⁻¹ a été mesurée, valeur proche de celle attendue, i.e. 51 m².g⁻¹, compte tenu des proportions massiques du mélange. Le traitement avec TiCl₄ du film nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) diminue la surface spécifique à 44 m².g⁻¹ en accord avec la valeur attendue d'après la composition massique du mélange, i.e. 42 m².g⁻¹.

III.4.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique à balayage de la surface des différents films non traités TiCl₄ confirment que les photoanodes nanoSnO₂(I) sont constituées de nanoparticules agrégées de taille inférieure à 20 nm et que les photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sont formées d'un mélange de nanoparticules et de particules pseudo-octaédriques de taille supérieure à 50-100 nm (Figure III.9A). Par ailleurs, l'image de la surface des films nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) révèle que les particules de SnO₂(II) présentent toujours une surface très régulière et très lisse, démontrant que ces particules sont stables dans les conditions utilisées pour le dépôt par sérigraphie.

En ce qui concerne les films traités avec TiCl₄, les clichés MEB ne montrent pas de modification significative de la surface des films nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II). En revanche, les grosses particules de SnO₂(II) constituant la surface des photoanodes nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) présentent une rugosité supérieure à celles des films non traités, des nanoobjets étant observables sur leur surface.

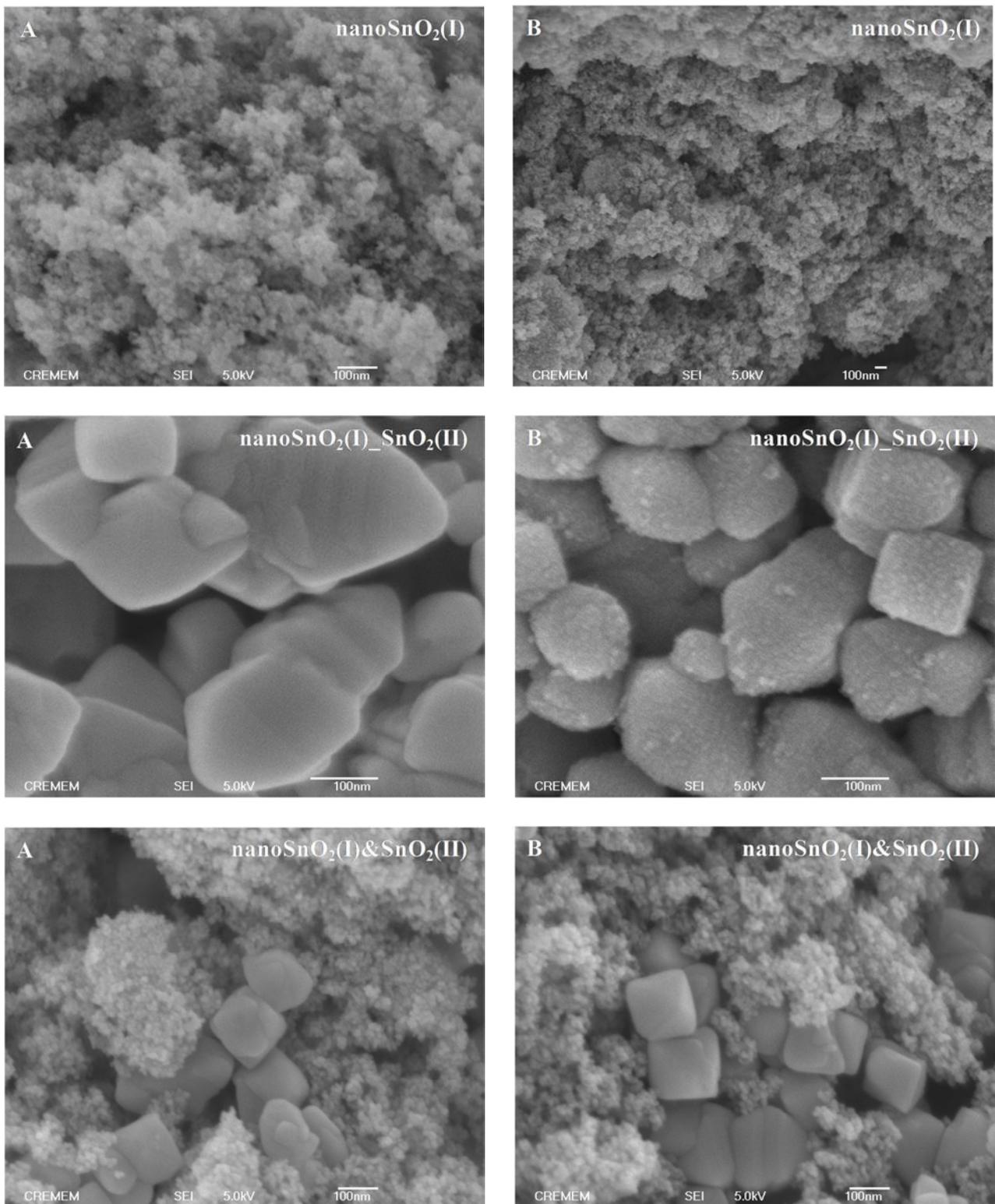


Figure III.9 : Clichés MEB de la surface des films sans (A) ou avec (B) traitement TiCl₄.

Pour obtenir une meilleure vision de l'effet du traitement TiCl₄ sur les différents types de nanoparticules employés, les différentes photoanodes ont été grattées et les poudres obtenues ont été analysées par microscopie électronique à transmission à haute résolution HR-MET (Figure III.10).

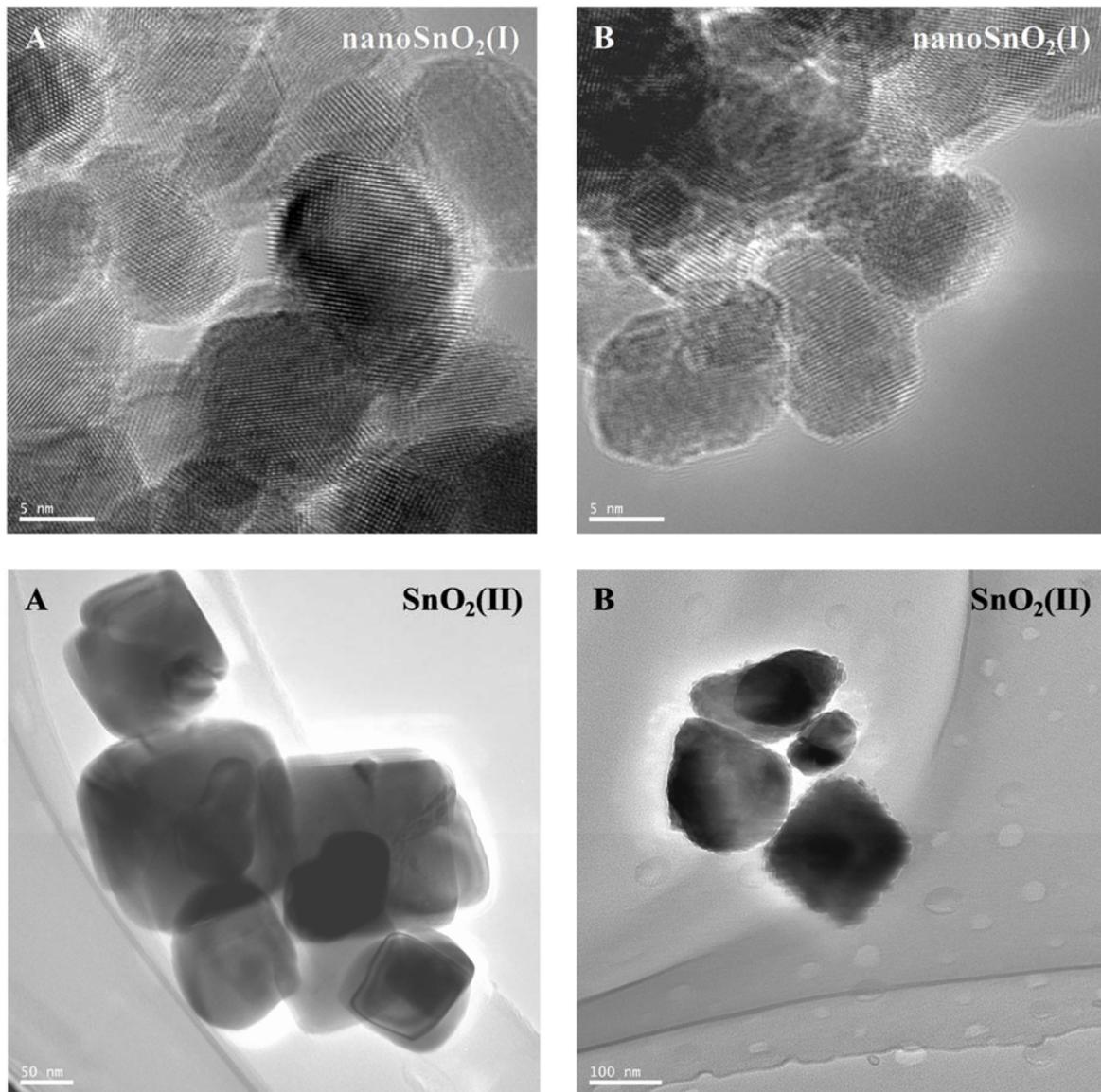


Figure III.10 : Clichés HR-MET de poudres de SnO_2 non (A) et avec (B) traitement TiCl_4 .

Dans le cas des films $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$, le traitement TiCl_4 n'induit aucun changement morphologique ou structural notable, les nanoparticules de $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$ restant cristallines et sphériques. En revanche, ce post-traitement chimique affecte de façon significative la surface des particules pseudo-octaédriques de $\text{SnO}_2(\text{II})$, une forte rugosité étant observée. De manière à déterminer si cette rugosité était liée au dépôt de nanoobjets cristallisés sur les particules de $\text{SnO}_2(\text{II})$, les poudres issues des films traités avec TiCl_4 puis grattés ont été analysées par DRX (Figure III.11). Les diffractogrammes de rayons X sur poudres sont identiques à ceux des particules $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$ et $\text{SnO}_2(\text{II})$ juste après synthèse puis calcination.

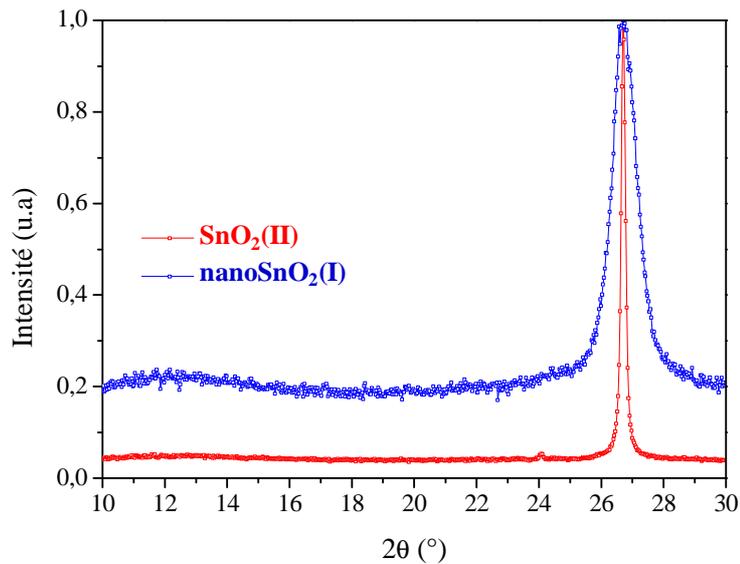


Figure III.11 : Diffractogrammes des films grattés traités avec TiCl₄.

Aucun pic à $2\theta = 26^\circ$ caractéristique de la forme anatase du TiO₂ (raie 100) n'étant visible, on ne détecte pas la présence de TiO₂ cristallisé à la surface des particules de SnO₂. Cependant, cette analyse n'est pas nécessairement concluante car l'absence des raies caractéristiques de TiO₂ peut être liée aux faibles quantités de TiO₂ déposées sur la surface des particules de SnO₂.

III.4.3.1.3 Caractérisation par XPS des films

De manière à déterminer la teneur en titane de la surface des photoanodes traitées avec TiCl₄ la composition chimique de la surface des films préparés a été étudiée par spectroscopie de photoélectron X (XPS). Les spectres XPS enregistrés sur les films nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) traités ou non avec TiCl₄ sont représentés Figure III.12 et les résultats quantitatifs sont rassemblés dans le Tableau III.5.

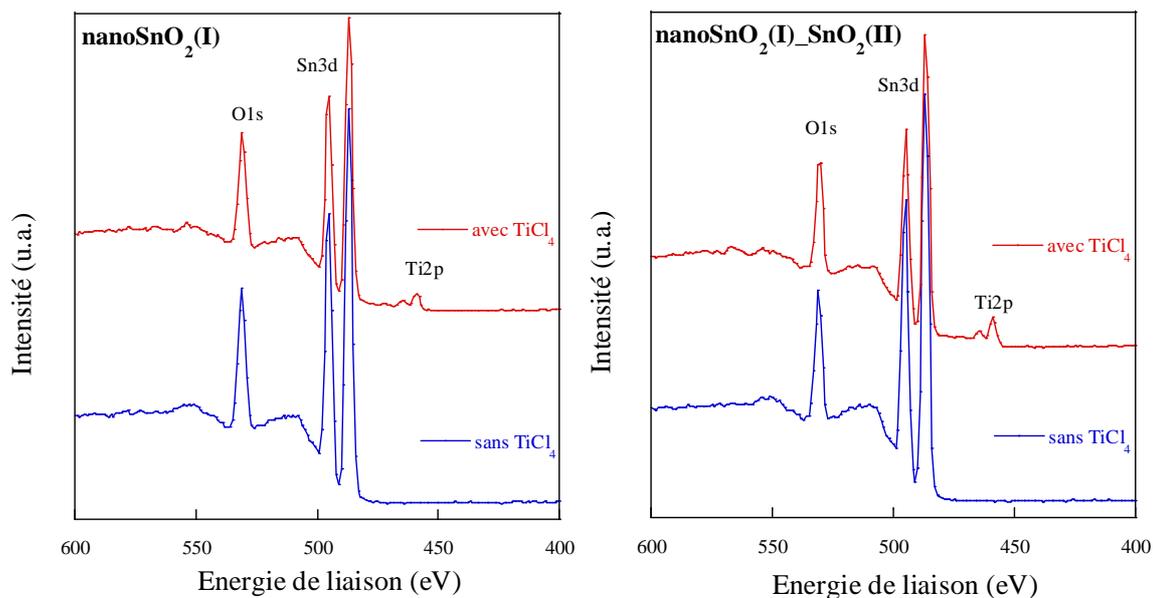


Figure III. 12 : Spectres XPS des films de SnO₂ sans/avec traitement TiCl₄.

Quelle que soit la photoanode analysée, les éléments étain (Sn) et oxygène (O) ont été détectés, l'énergie de liaison mesurée pour Sn3d_{5/2} (486,7 eV) correspondant à celle attendue pour du SnO₂ de structure cassitérite.²⁰⁻²²

Tableau III. 5 : Analyse élémentaire quantitative par méthode XPS des films nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)_SnO₂(II).

| Matériaux | Traitement TiCl ₄ | Ti 2p _{1/2} (eV) | Ti 2p _{3/2} (eV) | Sn (%) | Ti (%) | O (%) |
|--|------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------|--------|-------|
| nanoSnO ₂ (I) | sans | - | - | 25,4 | - | 52,8 |
| | avec | 464,4 | 458,8 | 23,0 | 3,6 | 50,8 |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | sans | - | - | 28,3 | - | 48,9 |
| | avec | 464,5 | 458,9 | 19,7 | 5,3 | 45,6 |

Pour les films traités avec TiCl₄, la présence de titane a été clairement mise en évidence, les énergies de liaisons mesurées pour Ti 2p_{1/2} et Ti 2p_{3/2} (464,4 et 458,8 eV) étant dans la gamme attendue pour des particules de TiO₂. Il convient également de mentionner que la quantité de titane est 1,47 fois supérieure pour SnO₂(II) par rapport à celle obtenue sur nanoSnO₂(I). Par conséquent, le traitement TiCl₄ induit la formation d'entités TiO₂ peu ou mal cristallisées à la surface des films nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)_SnO₂(II).

III.4.3.2 Sensibilisation des couches poreuses de SnO₂

L'étape suivante a consisté à modifier chimiquement la surface des différentes photoanodes de SnO₂ élaborées par un chromophore commercial au ruthénium (N719). La photosensibilisation a été réalisée en imprégnant les différentes photoanodes avec une solution 0,5 mM de colorant (dans CH₃CN/^tBuOH) pendant 20 h. Les électrodes modifiées ont été rincées plusieurs fois à l'acétonitrile pour éliminer le colorant physisorbé. Il faut souligner que seule la partie du substrat recouverte par le film poreux de SnO₂ se trouve colorée (Figure III.13).

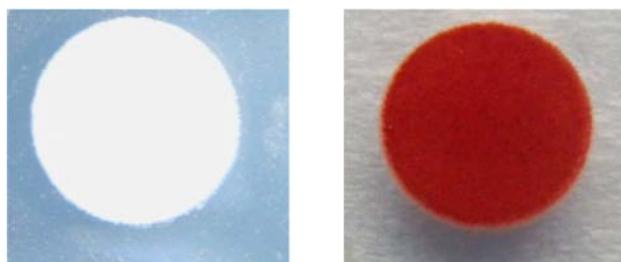


Figure III.13 : Photos des films nanoSnO₂(I) avant (gauche) et après (droit) sensibilisation avec le colorant N719.

III.4.3.2.1 Propriétés optiques des couches sensibilisées (UV-Vis)

Le greffage de N719 sur les films de SnO₂ conduit à une coloration intense des films, révélant une forte chimisorption de ce chromophore sur les particules de nanoSnO₂(I). La photosensibilisation du semi-conducteur a été évaluée par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure III.14) et le spectre obtenu a été comparé à celui du colorant N719 en solution dans le mélange CH₃CN/^tBuOH.

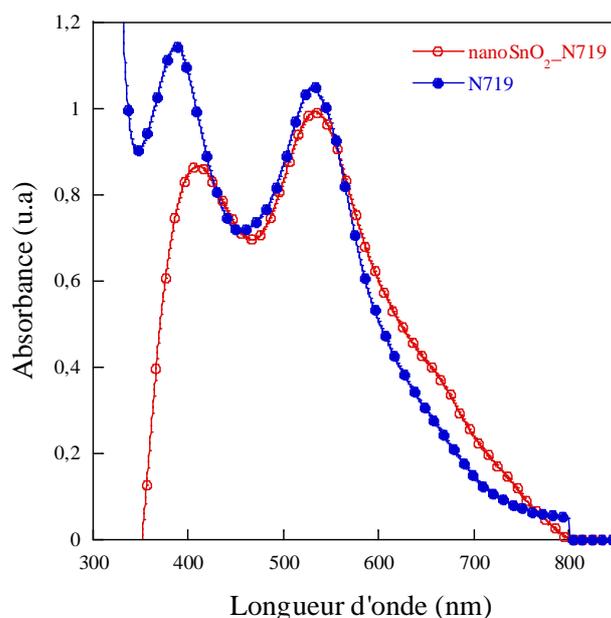


Figure III. 14 : Spectres d'absorption UV-visible du colorant N719 en solution et d'un film nanoSnO₂(I) après modification chimique de surface par N719.

Le spectre d'absorption UV-visible du colorant N719 en solution dans le mélange CH₃CN/^tBuOH présente deux maxima principaux à 532 et 386 nm attribués respectivement à un transfert de charge métal-ligand (MLCT), dans lequel un électron est transféré de l'orbitale *d* du ruthénium aux orbitales π* des ligands bipyridyles, et aux transition π → π* des ligands bipyridyles. Après chimisorption du N719 sur une couche poreuse nanoSnO₂(I), le spectre optique est similaire avec deux maxima vers 530 et 400 nm, et un épaulement vers 650 nm. Par conséquent, après chimisorption du N719 sur nanoSnO₂(I), les photoanodes obtenues possèdent une forte absorption optique entre 350 et 700 nm.

III.4.3.2.2 Infrarouge à transformée de Fourier ATR-FTIR

Des études par spectroscopie ATR-FTIR ont également été menées pour déterminer le mode de chimisorption du colorant N719 sur les films de SnO₂ (Figure III.15).

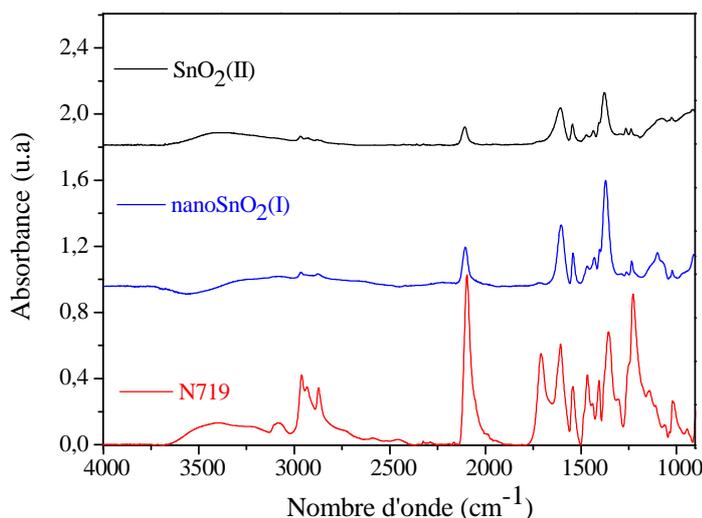


Figure III.15 : Spectre ATR-FTIR du colorant N719 (solide) et du colorant greffé sur les photoanodes nanoSnO₂(I) et SnO₂(II) sans traitement TiCl₄.

Outre les bandes attribuables aux groupements bipyridyles (1627, 1543 et 1409 cm⁻¹), et aux groupements thiocyanates (2098 cm⁻¹), le spectre ATR-FTIR du N719 (solide) présente quatre bandes caractéristiques des différents groupements acides carboxyliques et carboxylates existant dans ce complexe (Tableau III.6). Ainsi, les fortes résonances détectées à 1708 et 1230 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}-\text{O})$ des groupements acide carboxylique. Les deux autres bandes fortes à 1605 et 1352 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ et $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ des groupements carboxylates, la différence étant de 252 cm⁻¹ comme précédemment rapporté dans la bibliographie.²³

Après chimisorption de N719, les résonances caractéristiques des groupements carboxyliques ont disparu, seules les bandes fortes vers 1600 et 1370 cm⁻¹ attribuées aux vibrations d'élongation $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ et $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ des groupements carboxylates étant détectées.

Tableau III.6 : Données spectroscopiques ATR-FTIR du N719 avant et après chimisorption sur les films poreux de nanoSnO₂ et SnO₂(II) seul.

| Composés | Traitement TiCl ₄ | $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ (cm ⁻¹) | $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ (cm ⁻¹) | $\nu(\text{C=O})$ (cm ⁻¹) | $\nu(\text{C-O})$ (cm ⁻¹) | * $\Delta\nu$ (cm ⁻¹) | ** $\Delta\nu_1$ (cm ⁻¹) |
|---|---------------------------------|--|---|--|--|--------------------------------------|---|
| N719 solide | | 1605 | 1352 | 1707 | 1226 | 253 | |
| N719 greffé sur nanoSnO ₂ (I) | sans avec | 1603 1602 | 1371 1374 | - - | - - | 232 228 | 21 24 |
| N719 greffé sur SnO ₂ (II) | sans avec | 1605 1602 | 1370 1370 | - - | 1235 1226 | 235 232 | 17 20 |

* $\Delta\nu = \nu(\text{COO}^-)_{\text{as}} - \nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$; ** $\Delta\nu_1 = \Delta\nu_{\text{N719}}^* - \Delta\nu_{\text{ads}}^*$

Plusieurs groupes de recherche ont utilisé le paramètre $\Delta\nu$ qui représente la différence de nombre d'onde ν des vibrations des groupements carboxylate, pour expliquer le type de liaison formé entre la surface d'oxyde métallique et un adsorbant.²³⁻²⁶ En particulier, l'état pur du colorant ($\Delta\nu_{\text{N719}}$) et l'état adsorbé ($\Delta\nu_{\text{ads}}$) ont été utilisés pour déterminer le mode de coordination des groupes acide carboxylique et carboxylate avec la surface d'oxyde. Dans la bibliographie il est possible de trouver des données sur l'adsorption de ces groupes sur des surfaces de TiO₂, les auteurs calculant la différence $\Delta\nu$ et concluant aux modes de coordination suivant : unidentate si $\Delta\nu_{\text{ads}} > \Delta\nu_{\text{N719}}$, chélatant ou pontant si $\Delta\nu_{\text{ads}} < \Delta\nu_{\text{N719}}$, chélatant si $\Delta\nu_{\text{ads}} \ll \Delta\nu_{\text{N719}}$.^{27,28} Les données spectroscopiques sont rassemblées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Données spectroscopiques ATR-FTIR du N719 avant et après chimisorption sur les films poreux de TiO₂ issues de la bibliographie.

| Composés | $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ (cm ⁻¹) | $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ (cm ⁻¹) | * $\Delta\nu$ (cm ⁻¹) | ** $\Delta\nu_1$ (cm ⁻¹) | Mode de coordination | ref. |
|----------------------------------|--|---|--------------------------------------|---|-------------------------|--------|
| N719 solide | 1606 | 1354 | 252 | | | |
| N719 greffé sur TiO ₂ | 1602 | 1375 | 227 | 25 | bidentate pontant | 29 |
| N719 solide | - | - | - | | | |
| N719 greffé sur TiO ₂ | 1626 | 1352 | 274 | - | bidentate chélatant | 30, 31 |
| N719 solide | 1608 | 1365 | 243 | | | |
| N719 greffé sur TiO ₂ | 1602 | 1373 | 229 | 13 | pontant | 32 |

* $\Delta\nu = \nu(\text{COO}^-)_{\text{as}} - \nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$; ** $\Delta\nu_1 = \Delta\nu_{\text{N719}}^* - \Delta\nu_{\text{ads}}^*$

Dans notre étude la valeur de $\Delta\nu$ pour N719 est 253 cm⁻¹ sous forme solide et 232 cm⁻¹ à l'état adsorbé, soit une différence ($\Delta\nu_1$) de 24 cm⁻¹ ou 21 cm⁻¹ par rapport au film SnO₂(I), avec ou sans traitement TiCl₄, respectivement (Tableau III.6). Dans le cas des films SnO₂(II) la valeur ($\Delta\nu_1$) obtenue est du même ordre de grandeur (i.e. 17 cm⁻¹ pour le film non traité et 20 cm⁻¹ pour le film traité avec TiCl₄). D'après les données bibliographiques, ces valeurs de $\Delta\nu_1$ suggèrent l'existence d'un mode de coordination bidentate ou pontant des groupements carboxylate à la surface des particules de SnO₂ en accord avec ce qui a été montré dans le cas de TiO₂.^{24,29} (Figure III.16).

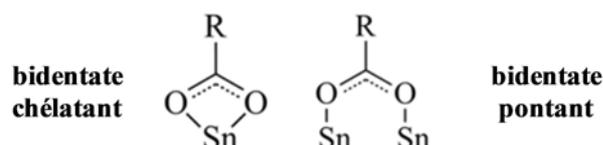


Figure III.16 : Modes de coordination du N719 à la surface des films de nanoSnO₂(I) et SnO₂(II).

En résumé, ce sont les groupements acide carboxylique du colorant N719 qui réagissent avec la surface de SnO₂ pour conduire à des carboxylates pontant ou chélatant. Ce greffage favorise le transfert des électrons entre le complexe et le substrat ce qui constitue un élément clef pour le bon fonctionnement de la cellule. En effet, pour atteindre des rendements quantiques élevés de transfert des électrons photoexcités vers l'oxyde semi-conducteur, le colorant doit posséder une forte interaction avec la surface du semi-conducteur.

III.4.3.2.3 Quantité de colorant adsorbée à la surface

La quantité de colorant chimisorbée sur les photoanodes poreuses de SnO₂ étant un des paramètres clefs régissant le photocourant généré par les cellules à colorant, nous avons ensuite essayé d'évaluer cette quantité. Dans ce but, le colorant a été désorbé des films poreux de SnO₂ en le traitant avec une solution de NaOH 0,1 M dans un mélange éthanol/eau. La valeur de la concentration de NaOH a été fixée d'après plusieurs études menées sur la désorption de chromophores au ruthénium greffés sur des couches poreuses de TiO₂.^{33,34} La quantité de colorant chimisorbée a alors été déduite de l'absorbance de la solution en spectroscopie UV-visible. Tout d'abord, la variation de la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant a été étudiée en fonction du pH (Figure III.17).

Entre pH 7 et pH 12, la longueur d'onde d'absorption maximale est constante et égale à 511 nm. L'absorbance à cette longueur d'onde a donc été choisie pour déterminer la quantité de N719 chimisorbée sur les différentes photoanodes de SnO₂ étudiées.

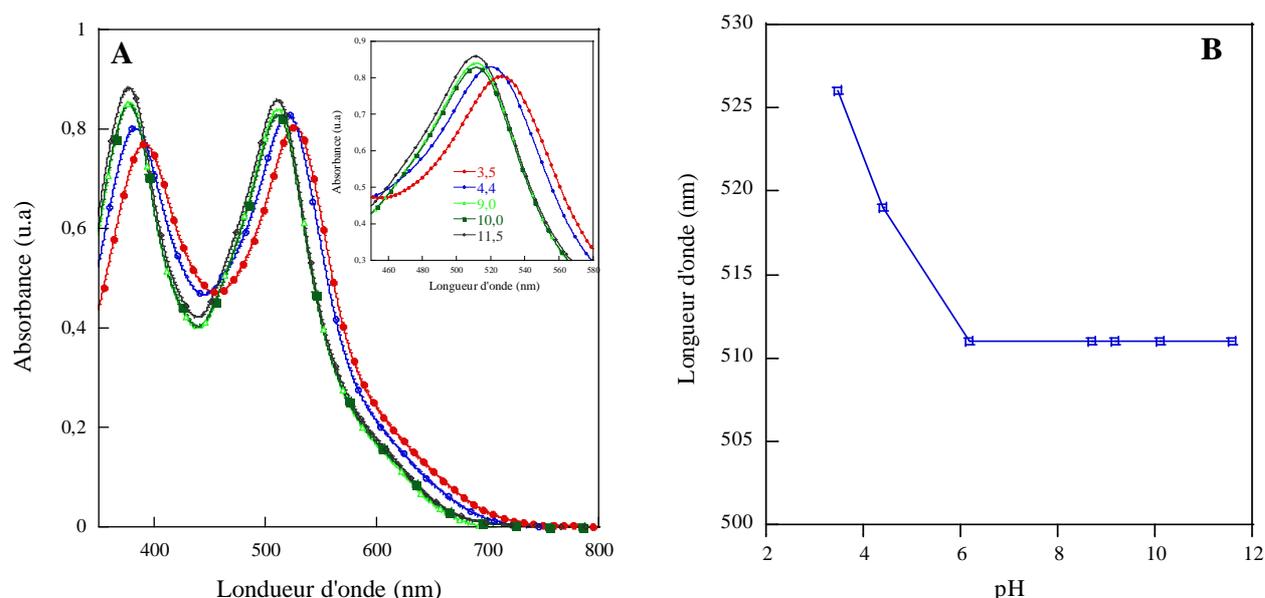


Figure III.17 : Spectres UV-vis du colorant N719 en solution dans un mélange éthanol/eau en fonction du pH (A) et variation de la valeur du λ_{\max} (B).

Les résultats obtenus sur les photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées ou non avec TiCl₄ sont rassemblés dans le Tableau III.8. Ces valeurs ont été confrontées aux données issues des mesures d'adsorption-désorption d'azote permettant d'évaluer la surface spécifique des films grattés, de manière à relier les propriétés texturales des couches à la quantité de colorant chimisorbé.

Tableau III.8 : Quantité de colorant N719 chimisorbé sur les différents types de photoanodes à base de SnO₂ élaborées.

| Cellule | Traitements TiCl ₄ | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | n _(N719) .10 ⁴ (mmol) | A [*] _{N719} .10 ⁴ (mmol.cm ⁻²) | A _{N719} .10 ⁵ (mmol.cm ⁻² .μm) |
|--|----------------------------------|--|--|---|---|
| nanoSnO ₂ (I) | sans | 71 | 0,36 ± 0,05 | 1,27 ± 0,06 | 0,97 ± 0,09 |
| | avec | 57 | 0,33 ± 0,05 | 1,16 ± 0,06 | 0,89 ± 0,09 |
| % | | -19,7 | -8,3 | -8,7 | -8,2 |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | sans | - | 0,33 ± 0,05 | 1,22 ± 0,06 | 0,52 ± 0,1 |
| | avec | - | 0,40 ± 0,05 | 1,40 ± 0,07 | 0,61 ± 0,1 |
| % | | | +17,5 | +14,3 | +14,7 |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | sans | 57 | 0,20 ± 0,05 | 0,71 ± 0,04 | 0,65 ± 0,06 |
| | avec | 44 | 0,20 ± 0,05 | 0,71 ± 0,04 | 0,65 ± 0,06 |
| % | | -23,0 | - | - | - |

*Surface de photoanode 0,283 cm²

Comme attendu, la quantité de colorant chimisorbée croît avec la surface spécifique et l'épaisseur des photoanodes, tendance générale observée dans la limite des incertitudes expérimentales. Ainsi, la quantité de colorant adsorbé sur le film de nanoSnO₂(I) diminue d'environ 8 % après traitement TiCl₄. Ceci peut être attribué à la diminution de surface spécifique BET observée après traitement TiCl₄ (de 58 contre 71 m².g⁻¹). Par conséquent, la quantité en colorant chimisorbée dépend principalement des variations de surface spécifique, le traitement TiCl₄ n'ayant aucune influence significative sur le diamètre des cristallites, la taille des particules et l'épaisseur des films comme cela a été montré ci-dessus.

Les résultats pour le film nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) après traitement montre une augmentation de 14 % par rapport à ceux non traités cette valeur est liée probablement à une légèrement augmentation de la surface spécifique des nanoparticules SnO₂(II) (de 4,5 à 6,5 m².g⁻¹).

Enfin, dans le cas où les films sont constitués d'un mélange de nanoparticules de nanoSnO₂(I) et de SnO₂(II) la quantité de colorant est similaire après traitement avec TiCl₄. Cependant, il est difficile de relier ce résultat aux variations de surface spécifique compte tenu de la forte incertitude existante sur la quantité de colorant chimisorbée.

III.4.4 Bilan

Pour la première fois, des électrodes poreuses de SnO₂ de différentes morphologies ont été élaborées à partir de nanocristaux sphériques nanoSnO₂(I) et « pseudo-octaédriques » SnO₂(II) synthétisés par voie à pression autogène. Ces électrodes sont homogènes, non craquelées et constituées de nanocristaux agrégés, la porosité observée étant liée à l'espace interparticulaire. Le traitement de ces électrodes avec TiCl₄ conduit au dépôt d'oxyde de titane à la surface des particules de SnO₂ et à une diminution de la surface spécifique des nanocristaux sphériques nanoSnO₂(I). Ces films poreux de SnO₂ ont ensuite été photosensibilisés avec le colorant N719. Les analyses effectuées par ATR-FTIR ont révélé que ce colorant se fixe sur la surface des particules de SnO₂ via des groupements carboxylates pontant ou chélatant ce qui est en bon accord avec les données de la bibliographie. Enfin, la quantité de colorant chimisorbée sur chaque type de photoanode a été déterminée. Comme attendu, la quantité du colorant augmente lorsque la surface spécifique de la photoanode de SnO₂ croît. Ainsi, les particules « pseudo-octaédriques » SnO₂(II) de faible aire spécifique BET adsorbent peu de colorant comparées aux nanocristaux nanoSnO₂(I), le traitement TiCl₄ ayant une influence peu marquée sur la quantité de colorant chimisorbée.

III.5 Performances photovoltaïques des DSCs élaborées avec les différentes photoanodes de SnO₂

Les photoanodes de SnO₂ photosensibilisées décrites ci-dessus ont ensuite été assemblées en cellules solaires à colorant selon un protocole décrit en Annexe AII. Ces cellules ont tout d'abord été caractérisées par mesures J-V dans l'obscurité et sous illumination solaire simulée AM1,5G (100 mW.cm⁻²).

III.5.1 Réponse photovoltaïque de cellules photoélectrochimiques à base de nanoSnO₂(I) non sensibilisé

Pour connaître la contribution du SnO₂ seul sur l'effet photovoltaïque, des cellules ont été assemblées avec des photoanodes de nanoSnO₂(I) non sensibilisées puis caractérisées par mesures J-V (Figure III.18, Tableau III.9) juste après fabrication et un mois plus tard dans le cas de photoanodes nanoSnO₂(I). Les cellules ont été fabriquées en utilisant deux types d'électrolyte. Le premier électrolyte Z960 est un électrolyte fabriqué au laboratoire^{35,36} tandis que le second, l'iodolyte (AN/VN), est un électrolyte commercial de la Société DyeSol. La composition de chaque électrolyte est indiquée dans l'Annexe AII.

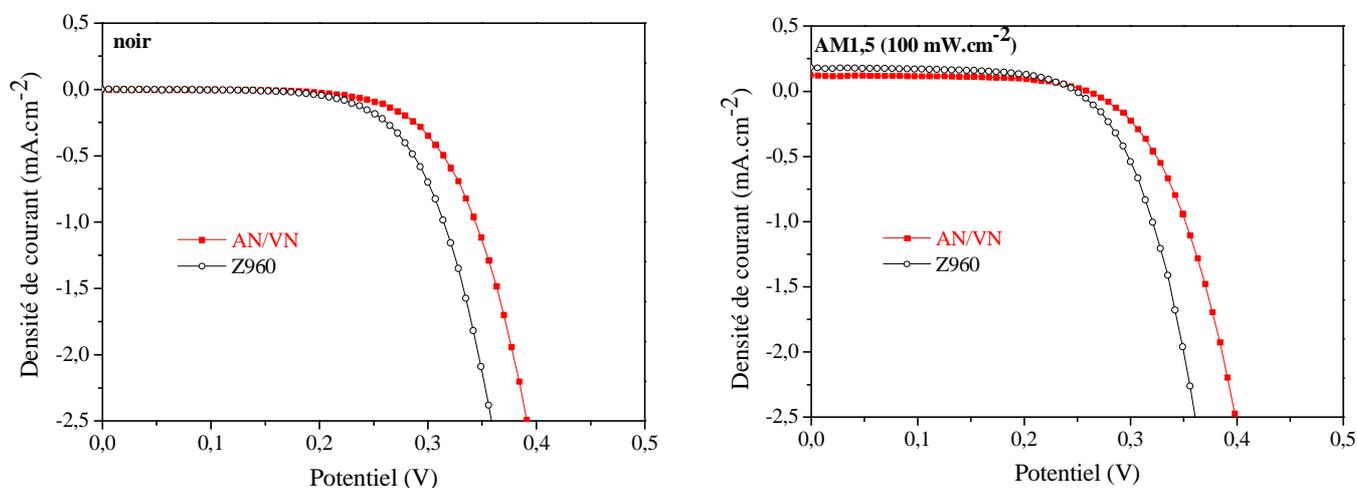


Figure III.18. Courbes J-V des cellules à base de nanoSnO₂(I), (13μm) non sensibilisé, en présence des électrolytes AN/VN (carré) et Z960 (cercle).

Les courbes enregistrées dans le noir pour les cellules nanoSnO₂(I) en présence des deux électrolytes (AN/VN et Z960) révèlent qu'aucun courant n'est détecté à tension nulle. Sous illumination AM1.5G, ces cellules génèrent un courant de court-circuit (J_{cc}) de 0,12 mA.cm⁻² en présence d'électrolyte AN/VN et un courant de court-circuit légèrement plus élevé en présence d'électrolyte Z960, i.e. 0,18 mA.cm⁻². Une explication possible serait la

différence de composition ou de viscosité des électrolytes. Les potentiels de circuit-ouvert (V_{co}) et les facteurs de forme (FF) de ces systèmes sont similaires et sont respectivement 0,26 V et 58 %. Quelle que soit la cellule, la réponse photovoltaïque est très faible avec des efficacités de conversion énergétique inférieures à 0,026 %.

Tableau III.9 : Evolution des paramètres photovoltaïques pour une cellule à base de nanoSnO₂(I) non sensibilisée.

| Cellule | Electrolyte | Temps (jours) | J_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|--------------------------|-------------|---------------|---------------------------------|--------------|--------|------------|
| nanoSnO ₂ (I) | AN/VN | 0 | 0,12 | 0,26 | 59 | 0,019 |
| | | 30 | 0,11 | 0,26 | 58 | 0,016 |
| | Z960 | 0 | 0,18 | 0,25 | 58 | 0,026 |
| | | 30 | 0,13 | 0,24 | 58 | 0,017 |

Par ailleurs, ces cellules photoélectrochimiques sont stables pendant un mois, les paramètres photovoltaïques (V_{co} et FF) restant inchangés mais le J_{cc} diminuant quelque peu ce qui affecte le rendement des cellules.

III.5.2 Influence de différents paramètres sur les performances photovoltaïques des cellules à base de nanoSnO₂(I) sensibilisé par le colorant N719.

Nous présentons ensuite la stratégie d'élaboration et d'optimisation des performances des DSCs élaborées à partir de photoanodes de SnO₂ à base de nanoparticules nanoSnO₂(I). En particulier, nous avons essayé d'optimiser plusieurs paramètres, tels que l'épaisseur de la couche nanoporeuse, la nature de l'électrolyte et de la contre-électrode et l'influence du traitement TiCl₄ afin d'améliorer les performances des DSCs à base de SnO₂.

III.5.2.1 Influence de l'épaisseur de la couche

L'épaisseur de la couche représente un paramètre morphologique important pour les électrodes puisque le paramètre contrôle, en particulier, la quantité de colorant chimisorbé et régit la vitesse de collecte des électrons. Par conséquent, une série de DSCs a été préparée en jouant sur l'épaisseur de la couche de nanoSnO₂(I) (4,6 μ m, 9,4 μ m, 10,3 μ m, 14,8 μ m et 15,2 μ m), afin de déterminer l'épaisseur optimale pour atteindre une conversion photovoltaïque élevée. L'influence de l'épaisseur des couches de nanoSnO₂(I) sur les paramètres photovoltaïques extraite des courbes J-V est représentée sur la Figure III.19.

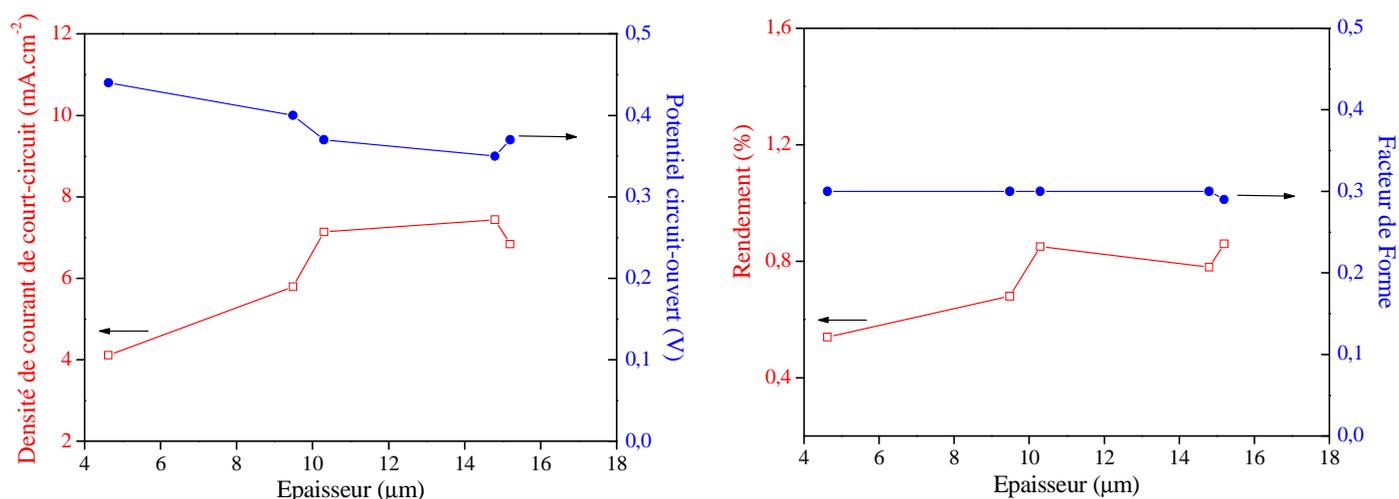


Figure III.19 : Evolutions des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur des couches de nanoSnO₂ (I).

Une nette croissance du courant en fonction de l'épaisseur est clairement observée, jusqu'à 15 μm. Ceci peut être relié à l'augmentation de la quantité de colorant chimisorbé lorsque l'épaisseur croît ce qui exalte le pouvoir absorbant de la cellule. Au delà de 15 μm, les porteurs de charges ne diffusent probablement plus assez vite dans la couche poreuse de SnO₂ pour être collectés par le circuit extérieur comme cela a été montré dans le cas de TiO₂^{37,38} (Tableau III.10).

Tableau III.10 : Performances des cellules à base de nanoSnO₂(I) pour différentes épaisseurs.

| Cellule | Epaisseur, (μm) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) | A [*] _{N719} .10 ⁴ (mmol.cm ⁻²) |
|--------------------------|-----------------|--|---------------------|--------|-------|--|
| nanoSnO ₂ (I) | 4,6 | 4,1 | 0,42 | 30 | 0,54 | 0,6 |
| | 9,4 | 5,8 | 0,40 | 30 | 0,68 | 1,1 |
| | 10,3 | 7,1 | 0,37 | 30 | 0,85 | 1,5 |
| | 14,8 | 7,4 | 0,35 | 30 | 0,78 | 1,6 |
| | 15,2 | 6,8 | 0,37 | 28 | 0,86 | 2,0 |

En revanche, la tension de circuit-ouvert (V_{co}) diminue en fonction de l'épaisseur suite à l'augmentation de la probabilité de recombinaison des électrons photogénérés. Cependant, le V_{co} ne décroît que faiblement (< 10 %) et il est donc plus avantageux d'augmenter l'épaisseur puisqu'elle n'a qu'un faible effet sur la perte de tension alors que son effet positif est beaucoup plus significatif sur le photocourant. Par ailleurs, on note que l'efficacité des cellules croît jusqu'à 10 - 15 μm indiquant que c'est l'augmentation du courant qui l'emporte en accord avec la quantité du colorant adsorbé sur les films. Finalement, ces résultats

montrent que l'épaisseur optimale des couches poreuses nanoSnO₂(I) est comprise entre 10,3 et 15,2 μm pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques.

III.5.2.2 Influence de la nature de l'électrolyte

La caractéristique J-V d'une même cellule à base de nanoSnO₂(I) d'épaisseur 13 μm, sensibilisée par le colorant N719 en présence des deux électrolytes AN/VN et Z960, est tout à fait représentative d'une pile photoélectrochimique (Figure III.20), ce qui démontre que la sensibilisation des couches avec un colorant est indispensable pour obtenir des réponses photovoltaïques correctes.

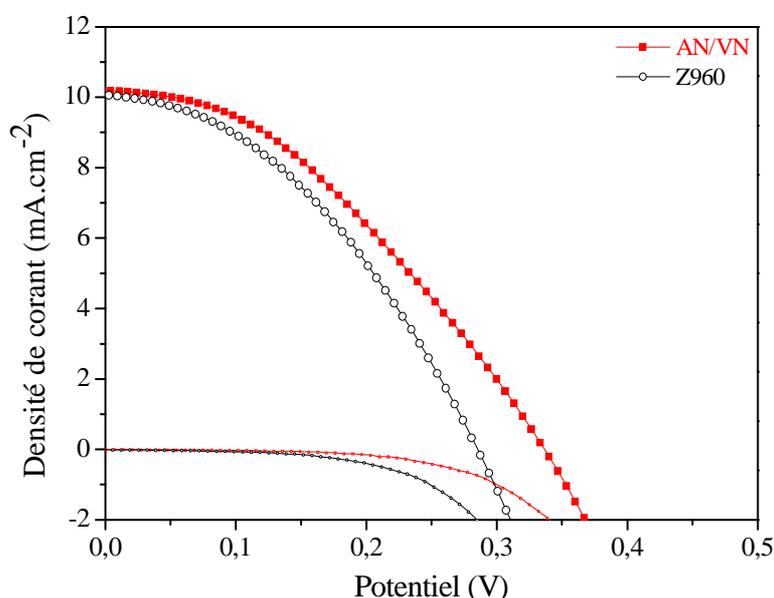


Figure III.20 : Courbes J-V des cellules constituées d'un film nanoSnO₂(I) (13μm) modifié par le N719, en présence des électrolytes AN/VN et Z960. Illumination AM1,5G (100 mW.cm⁻²).

Tableau III.11 : Caractéristiques photovoltaïques de DSCs à base de nanoSnO₂(I) en présence des électrolytes AN/VN et Z960.

| Cellule | Electrolyte | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|--------------------------|-------------|---|---------------------|--------|-------|
| nanoSnO ₂ (I) | AN/VN | 10,3 | 0,44 | 41 | 1,9 |
| | Z960 | 10,2 | 0,39 | 44 | 1,8 |

Pour les deux électrolytes étudiés, ces systèmes conduisent à des rendements de conversion énergétique similaires, i. e. 1,9 et 1,8 % pour les électrolytes AN/VN et Z960 respectivement. De plus tous les paramètres photovoltaïques sont proches (J_{cc}, V_{co} et FF). Par conséquent, les deux électrolytes employés sont appropriés aux systèmes SnO₂-N719 étudiés

dans ce chapitre, la composition de l'électrolyte étant connue pour avoir une forte influence sur l'efficacité du colorant employé.³⁹ Dans ce qui suit, l'électrolyte AV/VN a été sélectionné car il a conduit à des bonnes performances photovoltaïques.

III.5.2.3 Influence de la nature de la contre-électrode

Dans une DSC les ions triiodure I₃⁻, formés lors de la réduction des colorants oxydés par les ions I⁺, sont réduits à nouveau en ions I⁺ à la contre-électrode. Pour que ce processus ait lieu à une vitesse comparable avec celle des autres processus mis en jeu dans une DSC, la contre-électrode doit posséder une bonne activité électrocatalytique. Le dépôt de platine sur verre conducteur s'est avéré être le plus efficace.^{40,41}

Deux méthodes ont été employées pour préparer ces contre-électrodes en platine. La première consiste à déposer H₂PtCl₆ sur un substrat de verre FTO, conducteur et transparent, puis à calciner sous air à 500 °C le dépôt obtenu, l'opération étant répétée une fois (la contre-électrode obtenue a été nommée CE1).⁴² La seconde voie envisagée met en jeu une pâte commerciale (Platisol, Solaronix) qui est déposée par la méthode du « scalpel » sur le substrat FTO suivi d'une calcination à 500 °C de manière à éliminer les substances organiques contenues dans la pâte (la contre-électrode obtenue a été nommée CE2).

Ces deux types de contre-électrode ont ensuite été testés en cellules en association avec des photoanodes constituées de particules nanoSnO₂(I) sensibilisées par N719. Les paramètres photovoltaïques correspondant sont rassemblés dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 : Performances des cellules constituées de films de nanoSnO₂ (I) (13µm) sensibilisés par N719, en présence d'Iodolyte AN/VN, et des contre-électrodes CE1 ou CE2.

| Cellule | Contre-électrode | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|--------------------------|------------------|--|---------------------|--------|-------|
| nanoSnO ₂ (I) | CE1 | 10,3 | 0,44 | 41 | 1,84 |
| | CE2 | 10,3 | 0,38 | 47 | 1,86 |

Les deux types de contre-électrode envisagés conduisent à des résultats similaires. La seconde méthode de préparation a été retenue pour la suite des travaux du fait de sa facilité et de sa rapidité de mise en œuvre (CE2).

III.5.3 Performances photovoltaïques des cellules à base de SnO₂ dans les conditions optimales

Les principaux paramètres d'élaboration des cellules ayant été mis au point, i.e. épaisseur de la couche de 10 à 15 µm, électrolyte AN/VN et contre-électrode CE2 (Platisol), les performances photovoltaïques utilisant les trois types de photoanodes mettant en jeu différentes combinaisons de particules de nanoSnO₂(I) et SnO₂(II) ont ensuite été comparées. Comme cela a été proposé dans différents articles,^{43,44} l'influence d'un post-traitement avec TiCl₄ a également été étudiée.

Toutes les mesures ont été faites immédiatement après la préparation des cellules et les résultats sont indiqués Figure III.21 et Tableau III.13.

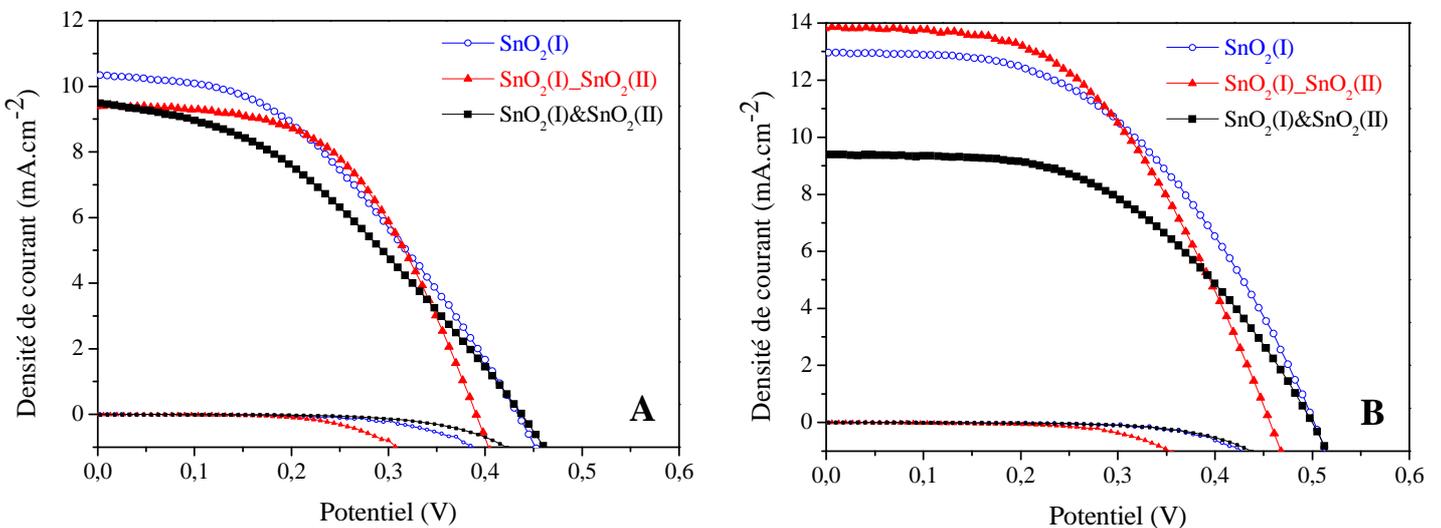


Figure III.21 : Courbes J-V des cellules constituées des films de SnO₂ de différentes configurations sans (A) et avec (B) traitement TiCl₄.

Tableau III.13 : Récapitulatif des données J-V concernant les films SnO₂ de différentes configurations sans et avec traitement TiCl₄.

| Cellule | Traitement TiCl ₄ | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|--|------------------------------|--|---------------------|--------|-------|
| nanoSnO ₂ (I) | sans | 10,3 | 0,44 | 41 | 1,9 |
| | avec | 12,9 | 0,51 | 47 | 3,1 |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | sans | 9,4 | 0,39 | 53 | 1,9 |
| | avec | 13,9 | 0,46 | 49 | 3,2 |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | sans | 9,5 | 0,43 | 39 | 1,6 |
| | avec | 9,4 | 0,51 | 50 | 2,4 |

Comme précédemment, aucun photocourant n'a été détecté dans l'obscurité pour toutes les cellules. En revanche, une réponse photovoltaïque significative a été mesurée sous illumination AM1.5G 100mW.cm⁻² dans tous les cas. Ainsi, en l'absence de traitement TiCl₄, les rendements de conversion varient de 1,6 à 1,9 %, avec des photocourants de court-circuit allant de 9,4 à 10,3 mA.cm⁻², des tensions de circuit-ouvert de 0,39 à 0,44 V et des facteurs de forme de 39 à 53 %. Des performances encourageantes ont été obtenues en associant sous forme de bi-couche, un film de nanoparticules nanoSnO₂(I) et un film de particules diffusantes SnO₂(II), le rendement de conversion énergétique de 1,9 % étant similaire à celui de la cellule nanoSnO₂(I), avec un facteur forme de 53 % plus élevé que dans les autres cas. Les cellules à base de nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) conduisent donc à des efficacités de conversion énergétique les plus élevées, i.e. 1,9 % dans cette série de cellules sans traitement TiCl₄. Après traitement TiCl₄, tous les paramètres photovoltaïques ont été améliorés, les efficacités de conversion énergétique étant sensiblement augmentées. En effet, les rendements de conversion varient de 2,4 à 3,2 %, avec des photocourants de court-circuit variant 9,4 à 13,9 mA.cm⁻², des tensions de circuit-ouvert de 0,46 à 0,51 V et des facteurs de forme allant de 47 à 50 %. La cellule de configuration nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) conduit à une efficacité, i.e. 3,2 %, plus élevée que les autres cellules, notamment du fait d'un photocourant supérieur, i.e. 13,9 mA.cm⁻².

Le photocourant des cellules à base de nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) est plus faible, tandis que le facteur de forme et le potentiel de circuit-ouvert sont similaires. En particulier, le J_{cc} pour nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) est plus faible à cause de la quantité plus faible de nanoparticules de nanoSnO₂(I) dans les photoanodes limitant la quantité de colorant chimisorbé. En résumé, les meilleurs rendements de conversion énergétique juste après fabrication des cellules ont été obtenus avec les DSCs nanoSnO₂(I)_SnO₂(II), i.e. 3,2 %, et nanoSnO₂(I), i.e. 3,1 %, avec traitement TiCl₄.

III.5.4 Stabilité des cellules à base de SnO₂ sensibilisé avec le colorant N719

La stabilité des cellules a été étudiée en enregistrant l'évolution des performances photovoltaïques au cours du temps. Les cellules ont été conservées à température ambiante et à la lumière, puis les performances ont été mesurées à intervalles de temps réguliers pendant plusieurs semaines. La Figure III.22 représente l'évolution du rendement de conversion énergétique, du facteur de forme, de la tension de circuit-ouvert et de la densité de courant de court-circuit.

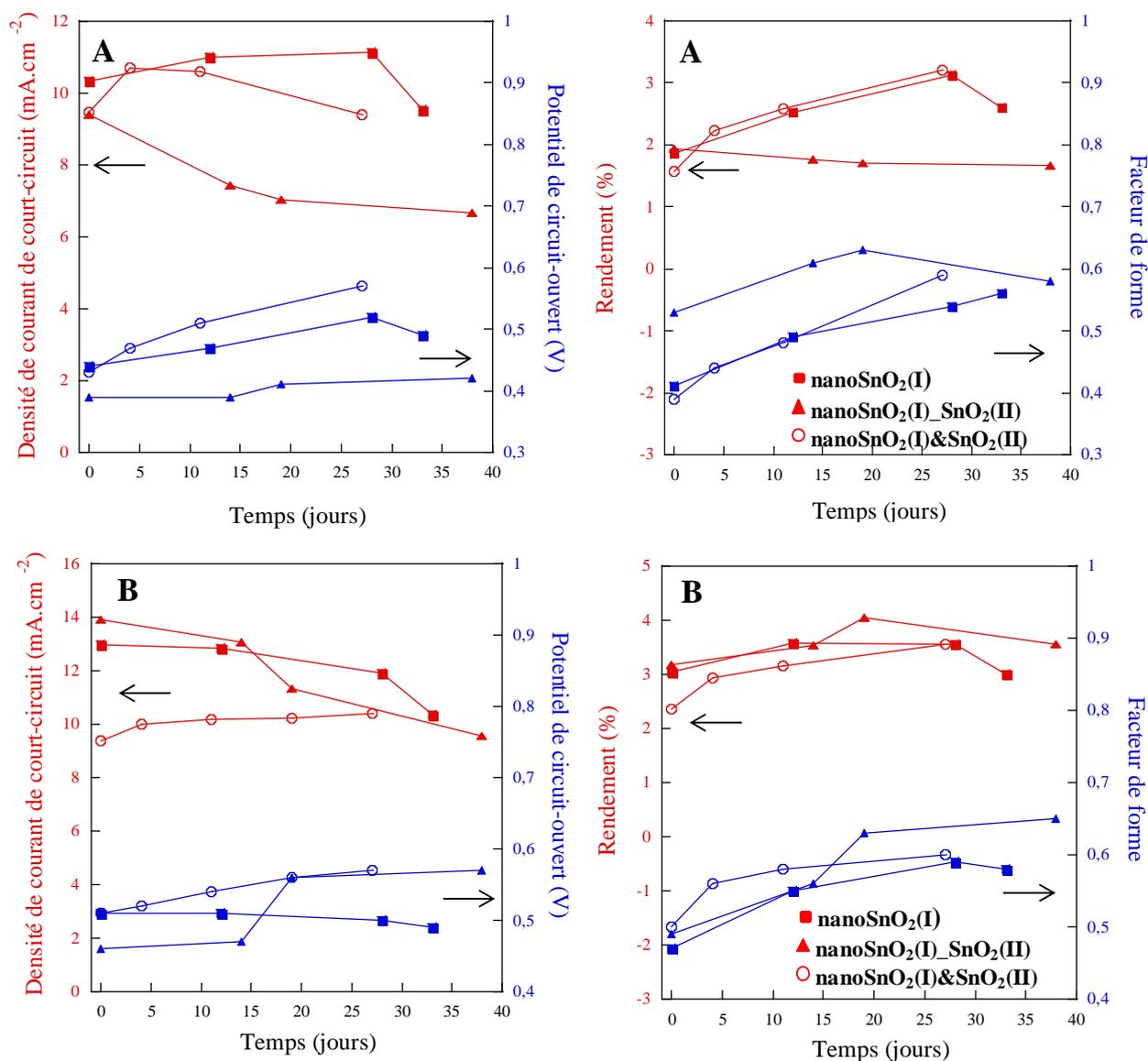


Figure III.22 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction du temps des DSCs mettant en jeu les trois types de photoanodes étudiées sans (A) et avec (B) traitement TiCl₄.

Dans la plupart des cas, une amélioration significative des tensions de circuit-ouvert (V_{co}), des facteurs de forme (FF) et des rendements de conversion énergétique (η) des DSCs a été notée au cours du temps. Ainsi, les tensions de circuit-ouvert et les facteurs de forme augmentent progressivement jusqu'à atteindre des valeurs maximum de 0,57 V (respectivement à 0,57 V) et à 61 % (respectivement à 65 %) pour les photoanodes non traitées (respectivement traitées) avec TiCl₄. Le cation Li⁺ étant connu pour être un cation modifiant le potentiel de surface d'un oxyde lors de son adsorption,^{45,46} l'augmentation du V_{co} en fonction du temps est probablement lié à une chimisorption progressive des ions Li⁺ à la surface des particules de SnO₂ déplaçant ainsi le niveau de la BC vers les valeurs plus négatives.⁴⁷ Bien que les densités de courant de court-circuit diminuent légèrement avec le temps (soit du fait de l'effet du Li⁺ entrant en compétition avec la chimisorption du colorant,

soit d'une possible dégradation du colorant), l'effet bénéfique du vieillissement l'emporte, ce qui conduit à des rendements de conversion énergétique plus élevés. Une autre explication possible est une meilleure pénétration de l'électrolyte dans la porosité des couches de SnO₂ en fonction du temps.

Tableau III.14 : Récapitulatif des données J-V concernant les films de différentes configurations sans(avec) traitement TiCl₄.

| Cellule | Temps (jours) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|--|---------------|--|---------------------|---------|-----------|
| nanoSnO ₂ (I) | 0 | 10,3 (12,9) | 0,44 (0,51) | 41 (47) | 1,9 (3,1) |
| | 12 | 11,0 (12,8) | 0,47 (0,51) | 49 (55) | 2,5 (3,6) |
| | 28 | 11,1 (12,0) | 0,52 (0,50) | 54 (59) | 3,2 (3,6) |
| | 33 | 9,6 (10,4) | 0,49 (0,49) | 56 (59) | 2,6 (3,0) |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | 0 | 9,4 (13,9) | 0,39 (0,46) | 53 (49) | 1,9 (3,2) |
| | 14 | 7,4 (13,1) | 0,39 (0,47) | 61 (56) | 1,8 (3,5) |
| | 19 | 7,0 (11,3) | 0,41 (0,56) | 60 (63) | 1,7 (4,0) |
| | 38 | 6,7 (9,7) | 0,42 (0,57) | 58 (65) | 1,7 (3,6) |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | 0 | 9,5 (9,4) | 0,43 (0,51) | 39 (50) | 1,6 (2,4) |
| | 4 | 10,6 (10,0) | 0,47 (0,52) | 44 (56) | 2,2 (2,9) |
| | 11 | 10,7 (10,2) | 0,51 (0,54) | 48 (58) | 2,6 (3,2) |
| | 27 | 9,4 (10,4) | 0,57 (0,57) | 59 (59) | 3,2 (3,6) |

Dans la série des cellules non traitées par TiCl₄, un rendement record de 3,2 % après 28 jours a été atteint dans le cas de cellules mettant en jeu les photoanodes nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II). Ces mêmes photoanodes traitées avec TiCl₄ fournissent des efficacités de conversion énergétique de 3,6 % au bout de 28 jours, valeurs tout à fait similaires à ce qui a été décrit dans la bibliographie.⁴⁹ Le traitement TiCl₄ permet notamment d'augmenter les valeurs de J_{cc}. De plus, les photoanodes nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) traitées avec TiCl₄ conduisent à des rendements de conversion énergétique atteignant 4,0 % au bout de 19 jours avec un J_{cc} de 11,3 mA.cm⁻², un V_{co} de 0,56 V et un FF de 63 %. Bien que les photoanodes nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) non traitées TiCl₄ fournissent des résultats plus modestes, l'ensemble de ces performances se situe parmi les meilleures jamais décrites pour du SnO₂ photosensibilisé.

III.5.5 Rendement quantique de conversion photovoltaïque (IPCE)

La capacité du colorant à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique en fonction de la longueur d'onde absorbée a été déterminée par mesures IPCE. Les courbes IPCE=f(λ) pour des cellules conduisant aux meilleurs rendements sont représentées Figure III.23. Par ailleurs, les paramètres photovoltaïques des courbes J-V des dispositifs correspondants sont indiqués dans le Tableau III.15.

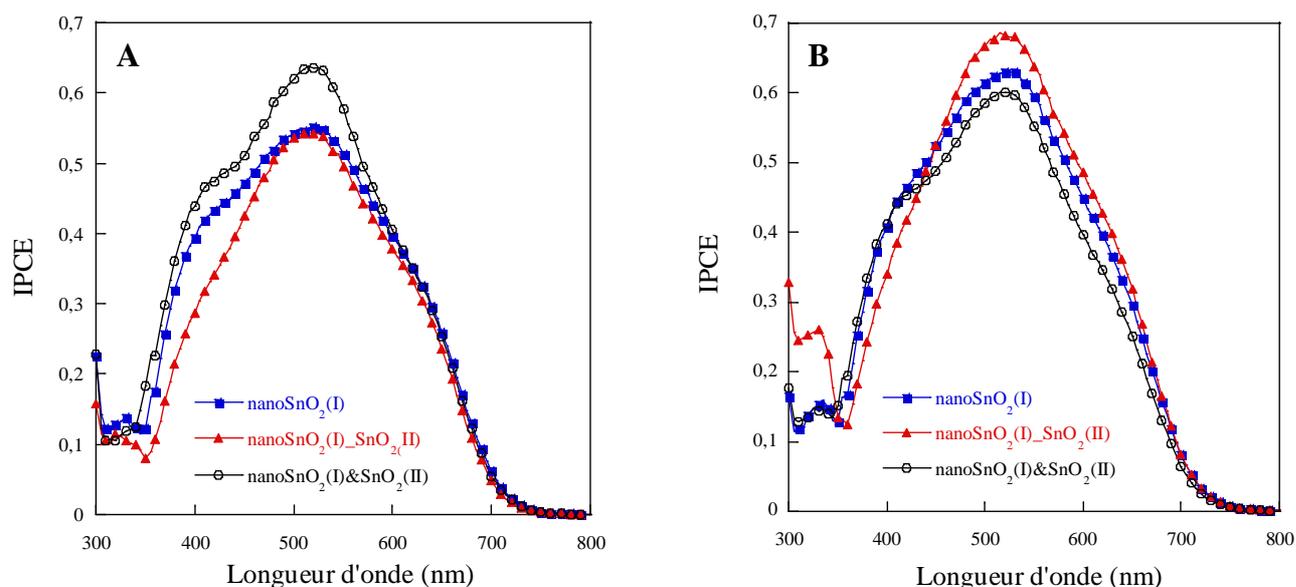


Figure III.23. Courbes IPCE des cellules élaborées à partir des photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II), nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par N719 sans (A) ou avec (B) traitement TiCl₄.

Tableau III.15 : Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base de SnO₂ photosensibilisé par N719 utilisées pour les mesures d'IPCE_{max}. (Mesures des performances photovoltaïques et d'IPCE réalisées 2 semaines après fabrication des cellules).

| Cellule | Traitement TiCl ₄ | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | η (%) | λ_{max} (nm) | IPCE _{max} (%) |
|--|------------------------------|--|---------------------|------------|----------------------|-------------------------|
| nanoSnO ₂ (I) | sans | 11,1 | 0,48 | 2,8 | 505 | 55 |
| | avec | 12,0 | 0,51 | 3,5 | 525 | 63 |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | sans | 9,5 | 0,44 | 2,4 | 515 | 54 |
| | avec | 11,8 | 0,51 | 3,5 | 515 | 68 |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | sans | 10,7 | 0,51 | 2,6 | 515 | 64 |
| | avec | 10,2 | 0,56 | 3,4 | 520 | 60 |

Dans tous les cas, l'allure de la courbe IPCE correspond globalement au spectre d'absorption du colorant avec un maximum principal vers 520-525 nm et deux épaulements

vers 390 et 630 nm, ce qui confirme que le phénomène de photosensibilisation a effectivement eu lieu. Les maxima d'absorption du colorant en solution étant situés à 397 nm (transition $\pi-\pi^*$) et 511 nm (bande de transfert de charge métal-ligand), il existe donc un léger déplacement des maxima d'absorption entre la courbe d'IPCE et le spectre d'absorption, phénomène probablement lié aux interactions du colorant avec l'oxyde ou des colorants entre eux.

Le rendement quantique au maximum d'absorption 520 nm est d'environ 60 - 68 % pour les photoanodes traitées avec TiCl₄, et de 54 - 64 % pour celle non traitées. Après traitement TiCl₄, les variations de rendement quantique de conversion énergétique sont en accord avec les variations des densités de photocourant de court-circuit J_{cc} mentionnées Tableau III.15.

Ces valeurs d'IPCE sont tout à fait remarquables par rapport à celles précédemment rapportés dans la bibliographie, notamment pour les photoanodes non traitées par TiCl₄. En effet, les rendements quantiques maximum (IPCE_{max}) au maximum d'absorption du colorant N719 ne dépassent pas 40 – 50 % pour des photoanodes constituées de différents types de nanoobjets de SnO₂ tels que des nanoparticules,⁴⁸ des nanobâtonnets⁴⁴ ou des fleurs⁵. De même, les valeurs d'IPCE_{max} les plus élevées pour les photoanodes de SnO₂ traitées par TiCl₄ sont de l'ordre de 50 %.⁴⁹ Ces résultats de mesures d'IPCE valident donc la stratégie développée dans ce chapitre. A ce stade, l'effet bénéfique du traitement TiCl₄ mérite d'être souligné puisqu'il améliore sensiblement les densités de photocourant de court-circuit et les valeurs d'IPCE. Cet effet a été déjà largement discuté dans la bibliographie pour les électrodes poreuses de TiO₂ traitées avec TiCl₄.⁵⁰⁻⁵² Dans ce cas les auteurs ont attribué l'amélioration à une chimisorption favorisée du colorant permettant une interaction plus efficace entre la surface d'oxyde semi-conducteur et les groupements acide carboxylique du colorant. Ceci induit un meilleur couplage électronique entre colorant et oxyde conduisant à des densités de courant de court-circuit plus élevés. Ducati et coll.⁴³ ont démontré que le traitement TiCl₄ des films de SnO₂ diminue les défauts des nanoparticules permettant une amélioration de la mobilité des électrons d'une particule à une autre, ce qui réduit ainsi la probabilité de recombinaison des électrons. Plusieurs autres travaux rapportent que le traitement au TiCl₄ permet d'améliorer les performances des cellules par le transfert des électrons plus facile à cause de la position de la bande de conduction de TiO₂ formé sur les nanoparticules de SnO₂. Cet effet entraînant une amélioration de l'injection des électrons avec l'augmentation de la valeur de potentiel de circuit-ouvert (V_{co}) et aussi une diminution nette

des recombinaisons à l'interface SnO₂-TiO₂/électrolyte conduit à une augmentation de l'efficacité de conversion énergétique des cellules DSCs correspondantes.⁴⁴

III.5.6 Bilan

Après avoir optimisé différents paramètres (épaisseur de la couche poreuse, nature de l'électrolyte, nature de la contre-électrode) sur des DSCs mettant en jeu les photoanodes nanoSnO₂(I), les performances photovoltaïques des DSCs élaborées à partir des photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées ou non avec TiCl₄ ont été déterminées.

Juste après la fabrication des cellules, toutes les photoanodes non traitées avec TiCl₄ conduisent à des efficacités comprises entre 1,6 et 1,9 % similaires à de nombreux exemples de la bibliographie.^{47,53,54} De façon remarquable, les rendements de conversion énergétique augmentent progressivement dans le temps et atteignent une valeur record de 3,2 % au bout de 28 jours dans le cas des photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II). Cette amélioration est principalement due à une augmentation du V_{co} et du FF probablement liée à l'effet des ions Li⁺ ou à une meilleure diffusion de l'électrolyte dans la porosité.

Par ailleurs, les photoanodes traitées avec TiCl₄ conduisent à une augmentation significative des efficacités. Celle-ci varient entre 2,4 % (pour nanoSnO₂(I)&SnO₂(II)) et 3,2 % (pour nanoSnO₂(I)_SnO₂(II)) juste après fabrication, un vieillissement de 3–4 semaines fournissant des efficacités supérieures à 3,5 % et même 4,0 % dans le cas de la photoanode nanoSnO₂(I)_SnO₂(II). Induisant la formation de TiO₂ à la surface des particules de SnO₂, le traitement TiCl₄ améliore tous les paramètres photovoltaïques, notamment juste après fabrication des cellules, comme cela a déjà été rapporté dans la bibliographie.⁴⁹

Tous ces résultats figurent parmi les meilleurs rapportés dans la bibliographie pour des photoanodes de SnO₂ ce qui valide l'approche développée dans ce chapitre associant particules de taille et morphologie variées et post-traitement TiCl₄ des photoanodes.

III.6 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de SnO₂

Les excellentes efficacités atteintes avec les photoanodes étudiées dans ce chapitre nous ont conduits à analyser plus en détails les phénomènes physiques impliqués dans ces DSCs à base de SnO₂. Dans ce but, ces cellules à base de photoanodes traitées ou non avec TiCl₄ ont été étudiées par analyse de la tension de seuil à partir des courbes J-V enregistrées dans l'obscurité, par déclin du potentiel de circuit-ouvert et par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'objectif était de mieux comprendre les processus électrochimiques et physiques mis en jeu dans ces cellules afin d'étudier les effets induits par le traitement des photoanodes avec TiCl₄.

III.6.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V

Pour les DSCs, il est généralement admis que les variations de la tension de seuil à partir des courbes J-V dans l'obscurité sont reliées à la variation de l'affinité électronique du matériau de l'électrode poreuse, cette dernière agissant directement sur la tension de circuit-ouvert de la cellule.

Dans ce but, les caractéristiques J-V des cellules à base des photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées ou non avec TiCl₄ ont été enregistrées dans le noir et sont présentées Figure III.24.

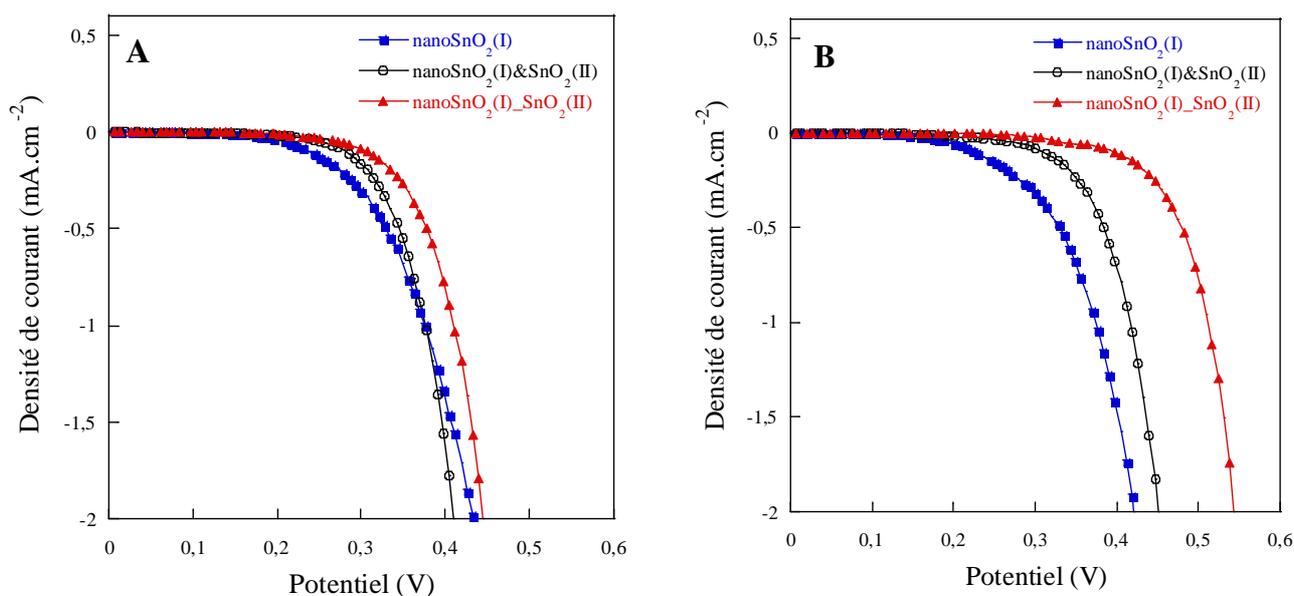


Figure III.24 : Caractéristiques J-V dans l'obscurité des DSCs à base de SnO₂ sans (A) ou avec (B) traitement TiCl₄.

Les tensions de seuil pour les photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) non traitées par TiCl₄ sont quasiment identiques (aux erreurs de mesures et de reproductibilité près). Pour les cellules traitées avec TiCl₄, l'effet de traitement est faible pour les cellules nanoSnO₂(I), plus sensible pour les cellules nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) et très prononcé pour la cellule nanoSnO₂(I)_SnO₂(II). Ce décalage de la tension de seuil vers les forts potentiels indique que la barrière de potentiel pour la réaction d'oxydo-réduction du couple redox I/I₃⁻ à l'interface électrolyte/électrode poreuse est plus importante (environ 120 meV). L'affinité électronique de l'électrode poreuse nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) est donc réduite par le traitement TiCl₄. Cette diminution est tout à fait compatible avec la formation d'une écorce de TiO₂ autour du cœur SnO₂. En conclusion, nous pouvons donc déduire de ces courbes que le traitement avec TiCl₄ conduit à une structure cœur/écorce dans le cas de l'électrode nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) alors que les autres électrodes ne sont que partiellement recouvertes d'une écorce de TiO₂. Cette écorce de TiO₂ jouera un rôle essentiel pour la réduction du taux de recombinaison et pour l'augmentation de la tension de circuit-ouvert.

III.6.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert

Une seconde méthode de caractérisation des processus de transport et de recombinaison des charges à l'intérieur d'une DSC est la réalisation de mesures transitoires de tension de circuit-ouvert c'est-à-dire d'une étude du déclin du V_{co} en fonction du temps après illumination. Une cellule est ainsi éclairée dans les conditions de circuit-ouvert puis l'illumination est coupée une fois le photopotential d'équilibre atteint. La tension de circuit-ouvert de la cellule décroît alors rapidement du fait des recombinaisons électroniques, la cinétique de décroissance étant reliée à la durée de vie des électrons dans l'électrode d'oxyde semi-conducteur. Utilisant une méthodologie détaillée en Annexe AIII,^{55,56} il a été possible de déterminer, pour les photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées ou non par TiCl₄, les variations des durées de vie des électrons en fonction du potentiel (Figure III.25).

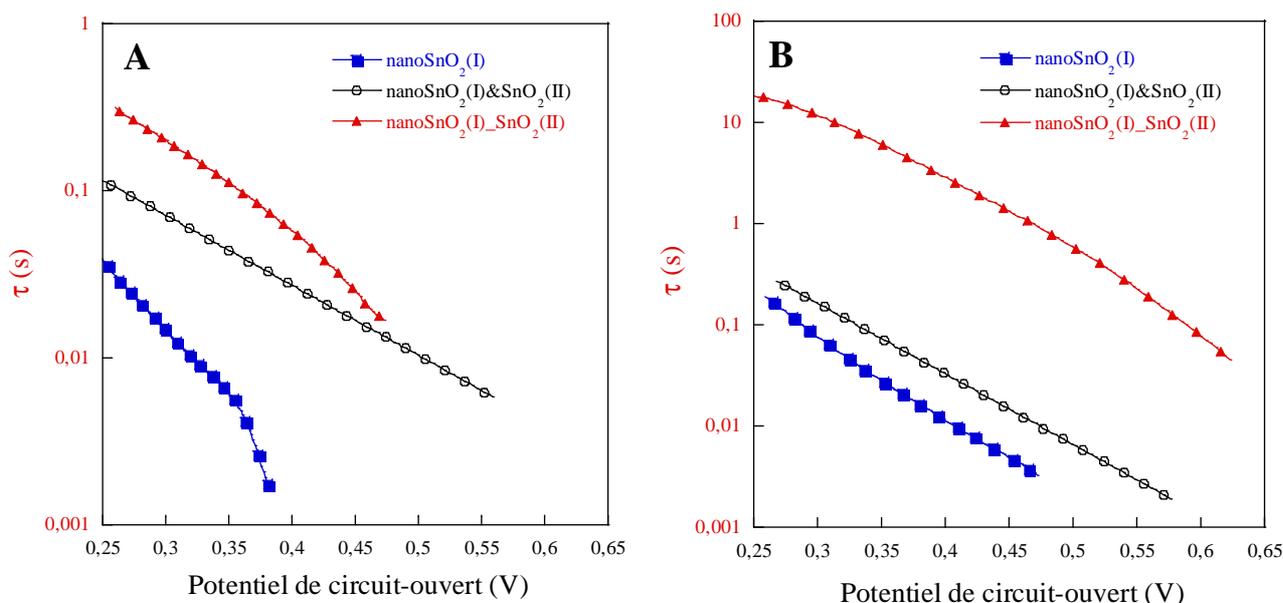


Figure III.25 : Durée de vie des électrons en fonction du potentiel pour les cellules à base de SnO₂, sans (A) et avec traitement (B) TiCl₄.

Quel que soit le post-traitement utilisé, la durée de vie des électrons est plus élevée pour les photoanodes associant les deux types de nanoparticules, le système bi-couche nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) conduisant aux durées de vie les plus élevées. Par ailleurs, le traitement TiCl₄ augmente sensiblement la durée de vie des électrons pour toutes les photoanodes étudiées révélant que plus d'électrons survivent aux réactions de recombinaison ce qui contribue à une amélioration du photocourant, du potentiel dont la valeur dépend de la densité de porteur de charge, comme cela a été mentionné Tableau III.13. Ces résultats confirment donc l'effet bénéfique d'une part de la combinaison de deux types de particules de SnO₂ et, d'autre part, du traitement TiCl₄ pour limiter les processus de recombinaison dans les DSCs à base de SnO₂ et donc pour augmenter l'efficacité de conversion énergétique.

III.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance constituent un moyen puissant pour étudier les phénomènes dynamiques de transfert de charge dans les systèmes électrochimiques tels que les DSCs liquides.⁵⁷ Cette technique a donc été mise en œuvre dans le cas des DSCs élaborées à partir des trois types de photoanodes fabriquées dans ce chapitre, traitées ou non avec TiCl₄, de manière à évaluer les résistances internes et les cinétiques de transfert des électrons aux interfaces dans ces cellules. Les spectres d'impédance ont été enregistrés dans la gamme 10⁻²-10⁶ Hz dans des conditions de circuit-ouvert avec une amplitude de courant alternatif de 10

mV et sous une illumination de 100 mW.cm^{-2} . Les représentations de Nyquist et de Bode de ces spectres d'impédance sont représentés Figure III.26.

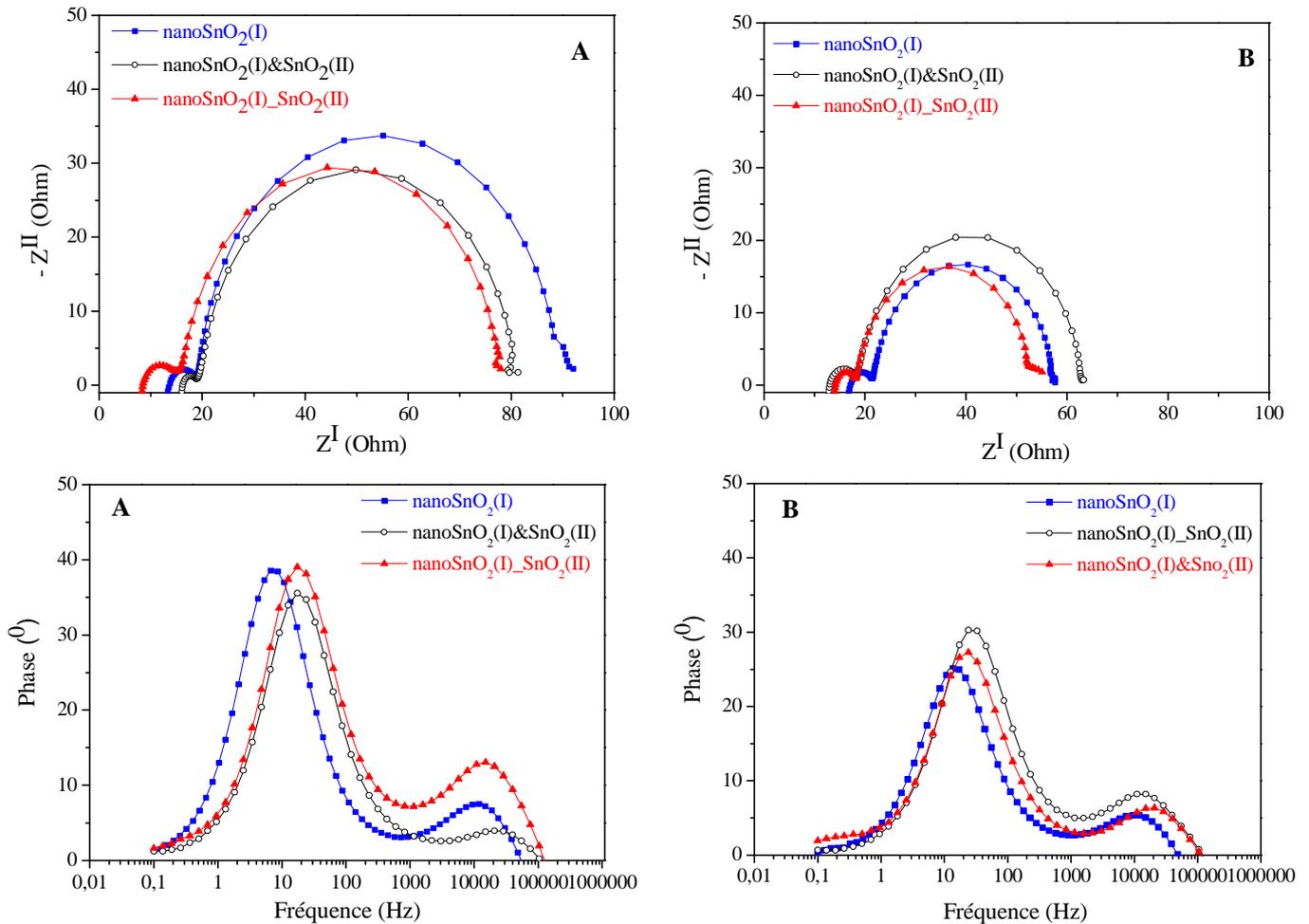


Figure III.26 : Spectres d'impédance électrochimique de DSCs basées sur les trois types de photoanode sans (A) ou avec (B) traitement TiCl_4 , mesurées à la tension de circuit-ouvert sous 100 mW.cm^{-2} . Diagrammes de Nyquist (en haut), diagrammes de Bode (en bas).

Quelle que soit la nature du post-traitement utilisé, deux demi-cercles principaux sont observés sur les diagrammes de Nyquist. Ces phénomènes peuvent être interprétés de la manière suivante :⁵⁸ le demi-cercle à hautes fréquences (dans le domaine des 10^3 - 10^5 Hz) peut être attribué à la réaction d'oxydoréduction à la contre-électrode et celui à plus basses fréquences (dans la gamme 1-100 Hz) peut être relié aux phénomènes de transferts de charges ayant lieu à l'interface anode poreuse/colorant/électrolyte. Il peut être également mentionné qu'une autre contribution très faible à très basse fréquence (< 1 Hz) a été détecté dans le cas de la photoanode nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) traitée avec TiCl_4 , pouvant être due aux phénomènes de diffusion de Nernst du médiateur redox dans l'espace inter-électrode.

De manière à analyser quantitativement ces données, un circuit électrique équivalent a été construit pour modéliser ces cellules à base de SnO_2 . Etant donné que deux demi-cercles

principaux ont été mis en évidence dans tous les cas, nous avons choisi de construire un circuit électrique équivalent comportant une résistance série (R_s) et deux résistances en parallèle (R_1 et R_2) avec des éléments de phase constante (CPE1 et CPE2) (Schéma III.1). Les R_1 avec CPE1 et R_2 et CPE2 reflétant les deux constantes de temps (τ_1 et τ_2) lié aux deux phénomènes.

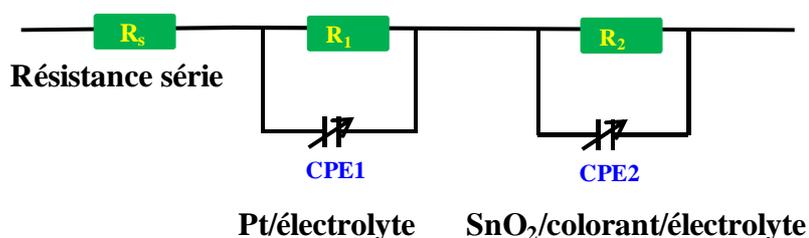


Schéma III.1 : Circuit électrique équivalent d'une cellule étudiée dans ce chapitre

Les éléments de phase constante (CPE) ont été préférés à des capacités pour tenir compte de la non idéalité du système (voir Annexe AIII). La modélisation des courbes expérimentales avec ce circuit équivalent a permis d'extraire les valeurs R_s , R_1 , T_1 , P_1 , R_2 , T_2 , P_2 pour chaque cellule étudiée, valeurs présentées dans le Tableau III.16.

Tableau III.16 : Données d'impédance de DSCs élaborées avec les trois types de photoanodes de SnO₂ sans et avec traitements TiCl₄.

(R_s résistance série, R_1 , P_1 , T_1 et CPE1 paramètres associés aux phénomènes à l'interface Pt/électrolyte ; R_2 , P_2 , T_2 et CPE2 paramètres associés aux phénomènes à l'interface SnO₂/N719/électrolyte, τ_2 constante de temps liée aux phénomènes à l'interface SnO₂/N719/électrolyte)

| Oxyde | R_s (Ω) | R_1 (Ω) | T_1 ($*10^5$) | P_1 | R_2 (Ω) | T_2 ($*10^5$) | P_2 | τ_2 (ms) |
|--|--------------------|--------------------|-------------------|-------|--------------------|-------------------|-------|---------------|
| sans | | | | | | | | |
| nanoSnO ₂ (I) | 14 | 5 | 0,7 | 0,95 | 71 | 74,5 | 0,96 | 297 |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | 8 | 7 | 2,5 | 0,79 | 62 | 37,9 | 0,95 | 121 |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | 16 | 4 | 6,8 | 0,73 | 61 | 34,3 | 0,96 | 112 |
| avec | | | | | | | | |
| nanoSnO ₂ (I) | 17 | 4 | 0,4 | 1,0 | 36 | 61,8 | 0,94 | 110 |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | 14 | 4 | 0,4 | 0,96 | 35 | 45,6 | 0,93 | 74 |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | 13 | 6 | 1,2 | 0,87 | 45 | 31,2 | 0,94 | 66 |

Les valeurs des résistances série (R_s) sont faibles, i.e. 13 à 17 Ω pour la plupart des photoanodes, et comparables à celles précédemment rapportées dans la bibliographie.⁵⁹ Ceci traduit l'existence de bons contacts dans les cellules. Par ailleurs, les valeurs de R_1 , de 4 à

7 Ω , sont également faibles et proches pour toutes les cellules ce qui indique que les processus de transfert de charge à la contre-électrode sont similaires. En ce qui concerne la résistance interfaciale de transfert de charge (R_2) à l'interface SnO₂/N719/électrolyte, les valeurs sont plus faibles pour les électrodes mettant en jeu les deux types de particules, i.e. environ 61 Ω , que pour la photoanode nanoSnO₂(I), i. e. 71 Ω . De plus, le traitement TiCl₄ permet de diminuer significativement cette résistance. Par conséquent, ceci confirme que la combinaison de différents types de particules associée au traitement TiCl₄ permet de diminuer les résistances à l'interface électrode SnO₂/N719/AN/VN. Par ailleurs, nous avons déterminé la constante de temps associée aux phénomènes ayant lieu à l'interface SnO₂/N719/électrolyte à partir des valeurs de R_2 et T_2 déduits du demi-cercle à basse fréquence en utilisant une méthode proposée par Pauporté et coll.⁶⁰ Ces auteurs identifient ces constantes de temps à la durée de vie des électrons. Les cellules constituées des deux types de nanoparticules nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) (121 ms (non traité TiCl₄) contre 74 ms (traité TiCl₄)) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) (112 ms (non traité TiCl₄) contre 66 ms (TiCl₄)) conduisent à des constantes de temps plus faibles que nanoSnO₂(I) (297 ms (non traité TiCl₄) contre 110 ms (traité TiCl₄)). Par ailleurs, le traitement TiCl₄ conduit à une diminution d'un facteur 2 de la constante de temps. Cette tendance a déjà été rapportée dans la bibliographie dans le cas de cellules à base de TiO₂ (brookite) qui ont conduit à des valeurs de 497 ms et de 170 ms respectivement avec et sans TiCl₄.⁶¹

Nous constatons donc que l'électrode poreuse traitée au TiCl₄ qui conduit à une structure cœur/écorce (nanoSnO₂(I)_SnO₂(II)) a la constante de temps la plus faible. Nous expliquons ce phénomène par l'augmentation de la densité de porteurs pour les cellules fabriquées avec cette électrode. Cette augmentation se traduit par un fort V_{co} et aussi par la diminution du taux de recombinaison du fait de l'effet bénéfique de la coquille de TiO₂ qui confine les électrons dans le SnO₂. En effet, la durée de vie des électrons sous éclairage d'un soleil est de 100 ms (Figure III.25) pour les électrodes nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) traitées TiCl₄ alors que pour les autres électrodes traitées, la durée de vie est d'environ 2 ordres de grandeurs en dessous. De fait, la conductivité de l'électrode est augmentée, ce qui diminue la valeur de R_2 (Schéma III.1) entraînant la diminution de la constante de temps τ_2 . Les études de déclin de V_{co} et de spectroscopie d'impédance donnent des résultats en accord sur la réalisation d'une structure cœur/écorce dans le cas des électrodes nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) traitées TiCl₄.

III.7 Nouvelles voies d'amélioration des cellules DSCs à base de SnO₂

III.7.1 Sensibilisation des photoanodes de SnO₂ avec des colorants organiques

Des études récentes ayant montré que les colorants organiques pouvaient conduire à des rendements prometteurs dans les DSCs à base de SnO₂,⁶² deux colorants organiques (SD30 et C212) synthétisés au laboratoire (Figure III.27) ont été utilisés pour sensibiliser les photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées ou non avec TiCl₄. Les cellules DSCs ont ensuite été élaborées à partir des photoanodes résultantes avec l'électrolyte Z960 et une contre-électrode de type CE2.

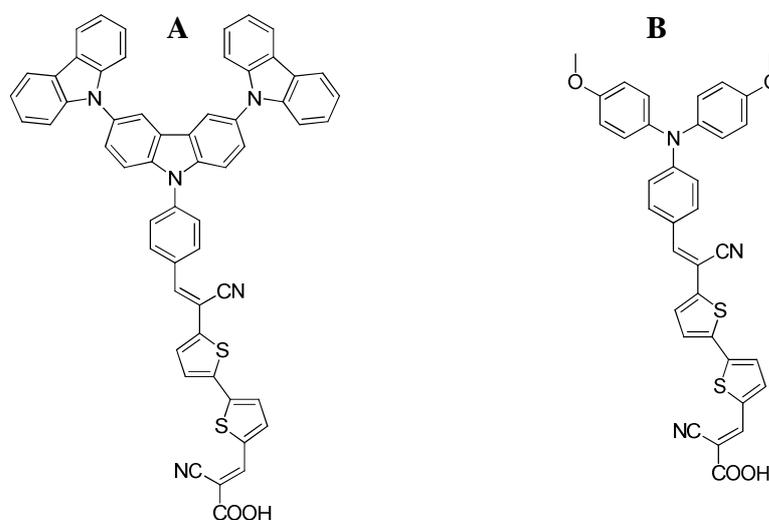


Figure III.27 : Structure du colorant SD30 (A) (synthétisé par S. De Sousa) et C212 (B) (synthétisé par C. Olivier).³⁵

III.7.2 Variation des différents paramètres sur les performances photovoltaïques des DSCs à base de SnO₂ sensibilisé avec des colorants organiques

III.7.2.1 Influence de l'utilisation d'un co-adsorbant

Les phénomènes d'agrégation des colorants à la surface des particules d'oxyde semi-conducteur sont bien connus pour affecter fortement l'efficacité des DSCs. En effet, l'agrégation des molécules de sensibilisateur peut induire un transfert d'énergie intermoléculaire lorsque les colorants sont à l'état excité conduisant à une désexcitation avant injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.⁶³ Dans le cas des DSCs à base de TiO₂, ce phénomène a pu être limité en utilisant des molécules de co-adsorbant comme l'acide chenodeoxycholique (acide 3 α , 7 α -Dihydroxy-5 β -cholan-24-oïque).⁶⁴

Par conséquent, nous avons chimisorbé le SD 30 et le C212 (0,3 mM dans CH₂Cl₂) sur les trois types de photoanodes de SnO₂ étudiées dans ce chapitre en présence ou en absence de

co-adsorbant (acide chenodeoxycholique, 2 mM). Les paramètres photovoltaïques des cellules élaborées avec les photoanodes sensibilisées résultantes sont rassemblés Tableau III.17 et des exemples de courbes J-V sont présentés Figure III.28.

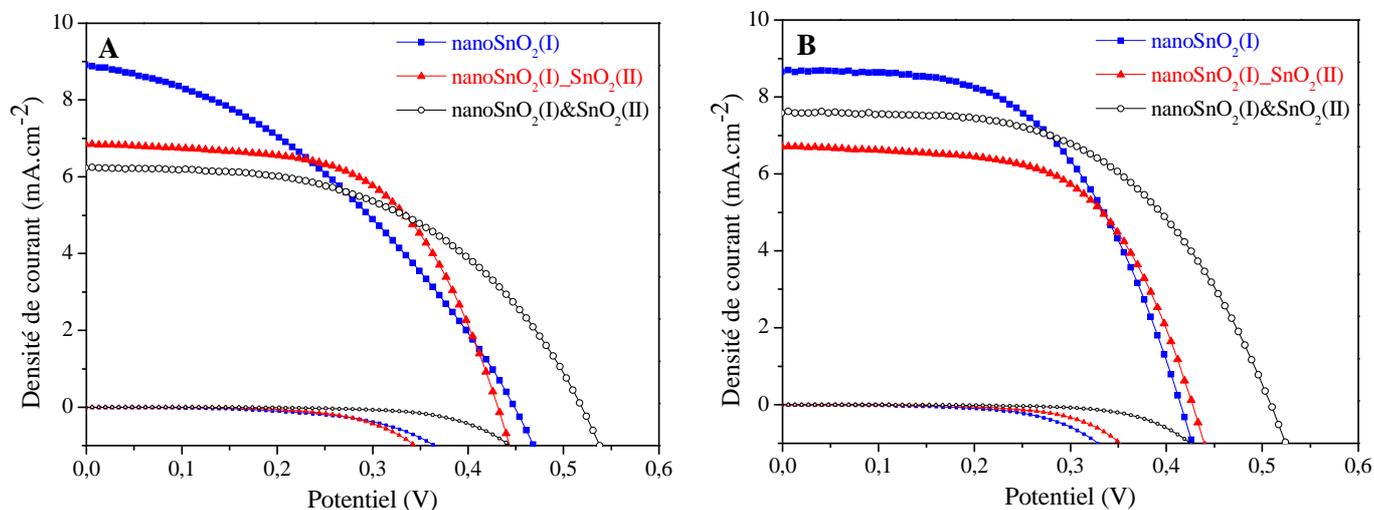


Figure III.28 : Caractéristiques J-V de cellules à base de SnO₂ traité TiCl₄ sensibilisé par SD30 sans (A) ou avec co-adsorbant (B)

Tableau III.17 : Caractéristiques des cellules solaires (traitées par TiCl₄) sensibilisées par les colorants SD30 (C212).

| Cellule | Co-adsorbant | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|--|--------------|--|---------------------|---------|-----------|
| nanoSnO ₂ (I) | sans | 8,8 (5,2) | 0,45 (0,30) | 38 (42) | 1,5 (0,7) |
| | avec | 8,7 (10) | 0,42 (0,37) | 53 (47) | 1,9 (1,7) |
| nanoSnO ₂ (I)_SnO ₂ (II) | sans | 6,8 (4,7) | 0,43 (0,33) | 58 (47) | 1,7 (0,7) |
| | avec | 6,7 (6,1) | 0,43 (0,39) | 59 (55) | 1,7 (1,3) |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) | sans | 6,2 (6,1) | 0,52 (0,39) | 51 (60) | 1,7 (1,4) |
| | avec | 7,6 (9,7) | 0,51 (0,44) | 54 (55) | 2,1 (2,4) |

Dans quasiment tous les cas, les photoanodes sensibilisées en présence de co-adsorbant conduisent à des efficacités de conversion énergétique plus élevées. Ainsi, dans le cas de SD30, l'efficacité des cellules à base des photoanodes nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) augmente d'environ 20 % du fait d'une amélioration significative du facteur de forme FF pour l'électrode nanoSnO₂(I) et du J_{cc} et du FF pour l'électrode nanoSnO₂(I)&SnO₂(II). L'effet est encore plus important avec le colorant C212, les rendements variant de 1,7 à 2,4 % lorsque l'on passe de la photoanode nanoSnO₂(I) à celle nanoSnO₂(I)&SnO₂(II). D'une manière

générale, tous les paramètres photovoltaïques (J_{cc} , V_{co} , FF) sont améliorés, les variations les plus sensibles étant observées sur la densité de courant de court-circuit. Ces résultats confirment donc l'effet bénéfique de l'utilisation d'un co-adsorbant sur l'efficacité des DSCs à base de SnO₂ sensibilisé par des colorants organiques.

Enfin, les meilleures performances ont été obtenues avec les photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par les colorants étudiés, c'est-à-dire 2,1 % avec SD30 et 2,4 % avec C212. Ce dernier conduit aux photocourant et facteur de forme les plus élevés démontrant les bonnes propriétés des ces cellules.

Dans la bibliographie l'effet du co-adsorbant sur les efficacités des cellules à base de TiO₂ a été largement étudié. Il est bien connu que le Cheno améliore souvent le photocourant des cellules sensibilisées par des colorants organiques comme par exemple les coumarines, les porphyrines, les triarylamines et les phtalocyanines. L'augmentation du photocourant est généralement attribuée à une injection des électrons plus efficace en présence de cheno. Ce dernier évite la formation d'agrégats à la surface des nanoparticules, en augmentant le photocourant de la cellule (J_{cc}).^{65-67,36} En outre, l'augmentation du potentiel de circuit-ouvert a été attribuée à une diminution des recombinaisons des électrons injectés avec l'électrolyte, ainsi qu'à une injection plus facile des électrons du colorant vers l'oxyde semi-conducteur.^{68,69}

III.7.2.2 Influence de la concentration en co-adsorbant sur l'efficacité des cellules

Les expériences précédentes ont été reproduites en faisant varier la quantité de co-adsorbant dans la gamme de 2-10 mM et les résultats sont résumés Figure III.29.

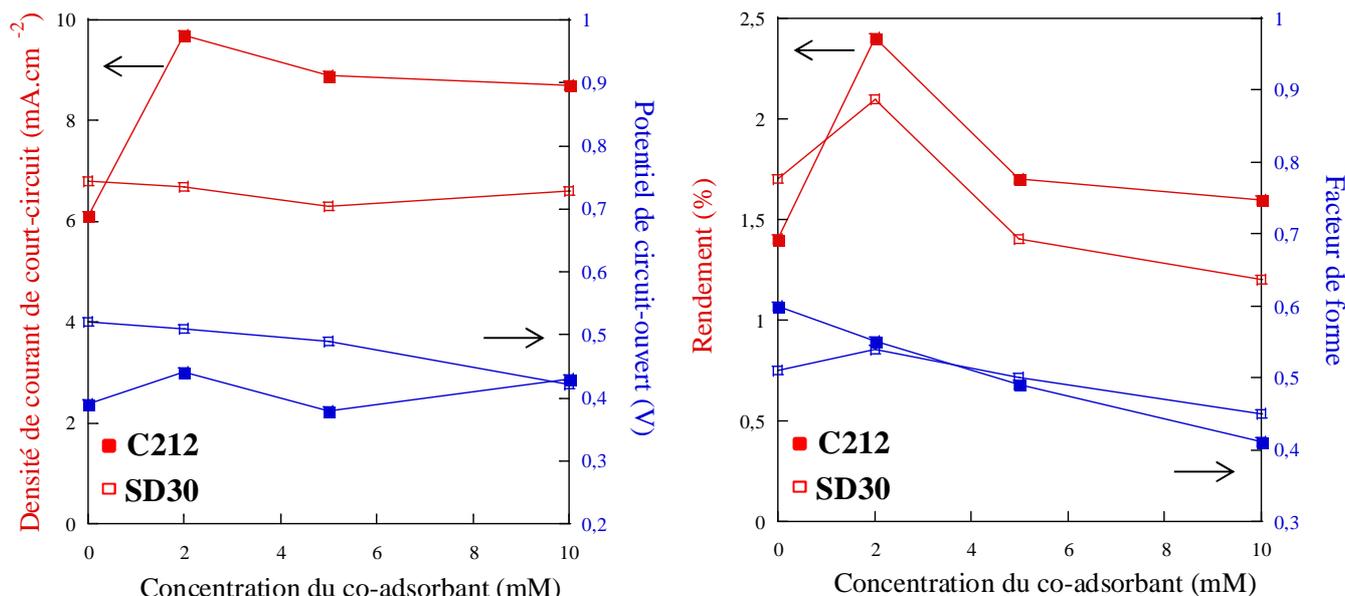


Figure III.29 : Variation des paramètres photovoltaïques pour des DSCs nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) (traité TiCl₄) sensibilisées avec SD30 et C212 en fonction de la concentration en co-adsorbant présent dans la solution utilisée pour la photosensibilisation.

Pour les deux colorants organiques étudiés, les meilleures performances, 2,1 % pour le colorant SD 30 et 2,4 % pour le colorant C212, ont été obtenues avec une concentration en co-adsorbant de 2 mM. La densité de courant de court-circuit (J_{cc}) diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en co-adsorbant, ce phénomène étant probablement lié à la compétition entre colorant et co-adsorbant lors de la chimisorption ce qui induit une quantité en colorant organique chimisorbé plus faible. De plus le potentiel de circuit-ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) diminuent indiquant que la densité de porteurs décroît car il y a moins de colorant adsorbé.

III.7.2.3 Influence de la durée du greffage des colorants organiques

Nous avons étudié l'effet de la durée de la chimisorption sur les performances photovoltaïques en utilisant des photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées par TiCl₄, sensibilisées avec les colorants SD30 et C212 (0,3 mM) en présence de co-adsorbant (2 mM) (Figure III.30).

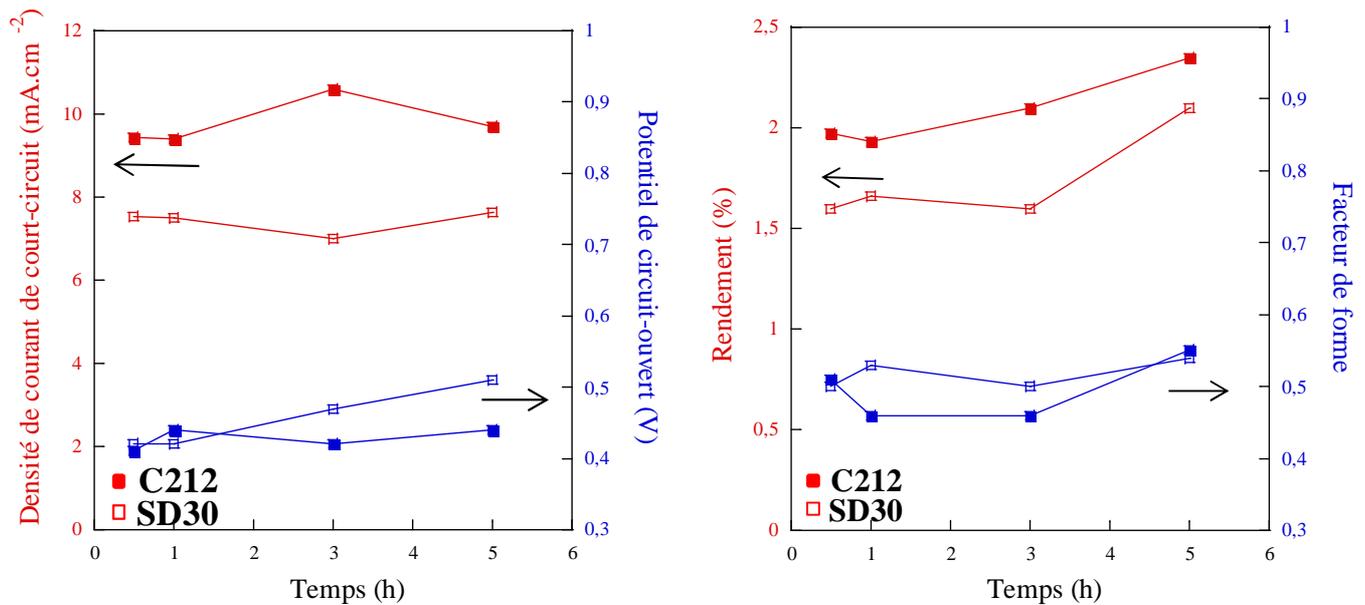


Figure III.30 : Effet de la durée de la chimisorption des colorants organiques sur les performances photovoltaïques des DSCs à base de photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées TiCl₄.

Le temps optimal de greffage est de 5 heures pour les deux colorants. Tous les paramètres augmentent avec la durée de la chimisorption. Cependant, une durée de 30 min conduit déjà à des valeurs intéressantes et proches des maximales. Ainsi, le rendement de conversion de la cellule sensibilisée pendant 30 min avec le colorant SD30 est de 1,6 % avec une tension de circuit-ouvert de 0,41 V, une densité de courant de court-circuit de 7,80 mA.cm⁻², et un facteur de forme de 50 %. Pour un greffage pendant 5 heures, la tension de circuit-ouvert et le facteur de forme augmentent pour donner une efficacité de conversion énergétique de 2,1 %.

Le rendement de conversion pour une cellule sensibilisée avec le colorant C212 pendant 30 min est de 2,0 %, avec une tension de circuit-ouvert de 0,41 V et un facteur de forme de 51 %. Le greffage pendant 5 heures permet d'augmenter l'efficacité de cette cellule jusqu'à 2,4 %. Cette augmentation est liée à une amélioration simultanée du courant de court-circuit, i.e. 9,4 mA.cm⁻² contre 9,7 mA.cm⁻², du potentiel de circuit-ouvert, i.e. 0,40 contre 0,42 V, et du facteur de forme, i.e. 51 % contre 55 %, lorsque le temps de greffage passe de 30 min à 5 h.

III.7.3 Stabilité des cellules à base de SnO₂ sensibilisées avec des colorants organiques

L'étude de la stabilité des cellules à base de SnO₂ (nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II)) traités TiCl₄ sensibilisées avec des colorants organiques (SD30 et C212) a été réalisée. Les cellules ont été mesurées régulièrement pendant plusieurs jours et l'évolution de leurs paramètres photovoltaïques est représentée dans la Figure III.31, les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le Tableau III.18.

Tableau III.18 : Récapitulatif de l'évolution des paramètres photovoltaïques concernant les films nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) (traités TiCl₄) sensibilisées par SD30 et C212.

| Cellule | Temps (jours) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|---|---------------|--|---------------------|---------|-----------|
| nanoSnO ₂ (I) SD30 (C212) | 0 | 7,9 (10,0) | 0,41 (0,37) | 59 (47) | 1,9 (1,7) |
| | 9 | 8,9 (9,4) | 0,42 (0,37) | 57 (52) | 2,1 (1,8) |
| | 15 | 8,1 (9,8) | 0,41 (0,38) | 60 (56) | 2,0 (2,1) |
| | 19 | 7,1 (8,6) | 0,42 (0,38) | 62 (59) | 1,8 (2,0) |
| nanoSnO ₂ (I)&SnO ₂ (II) SD30 (C212) | 0 | 7,6 (9,7) | 0,51 (0,44) | 54 (55) | 2,1 (2,4) |
| | 3 | 8,0 (9,7) | 0,52 (0,45) | 54 (59) | 2,2 (2,6) |
| | 9 | 7,1 (8,7) | 0,50 (0,45) | 62 (63) | 2,2 (2,5) |
| | 12 | 7,3 (8,5) | 0,50 (0,45) | 59 (63) | 2,2 (2,4) |
| | 22 | 5,6 (7,6) | 0,47 (0,45) | 59 (63) | 1,6 (2,1) |

Les performances photovoltaïques de ces cellules sont stables pendant 15 jours. Un rendement maximum de 2,6 % a été atteint pour une cellule mettant en jeu une photoanode nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisée avec le colorant C212 trois jours après l'assemblage. Avec SD30, un rendement maximal de 2,2 % a été mesuré au bout de 15 jours.

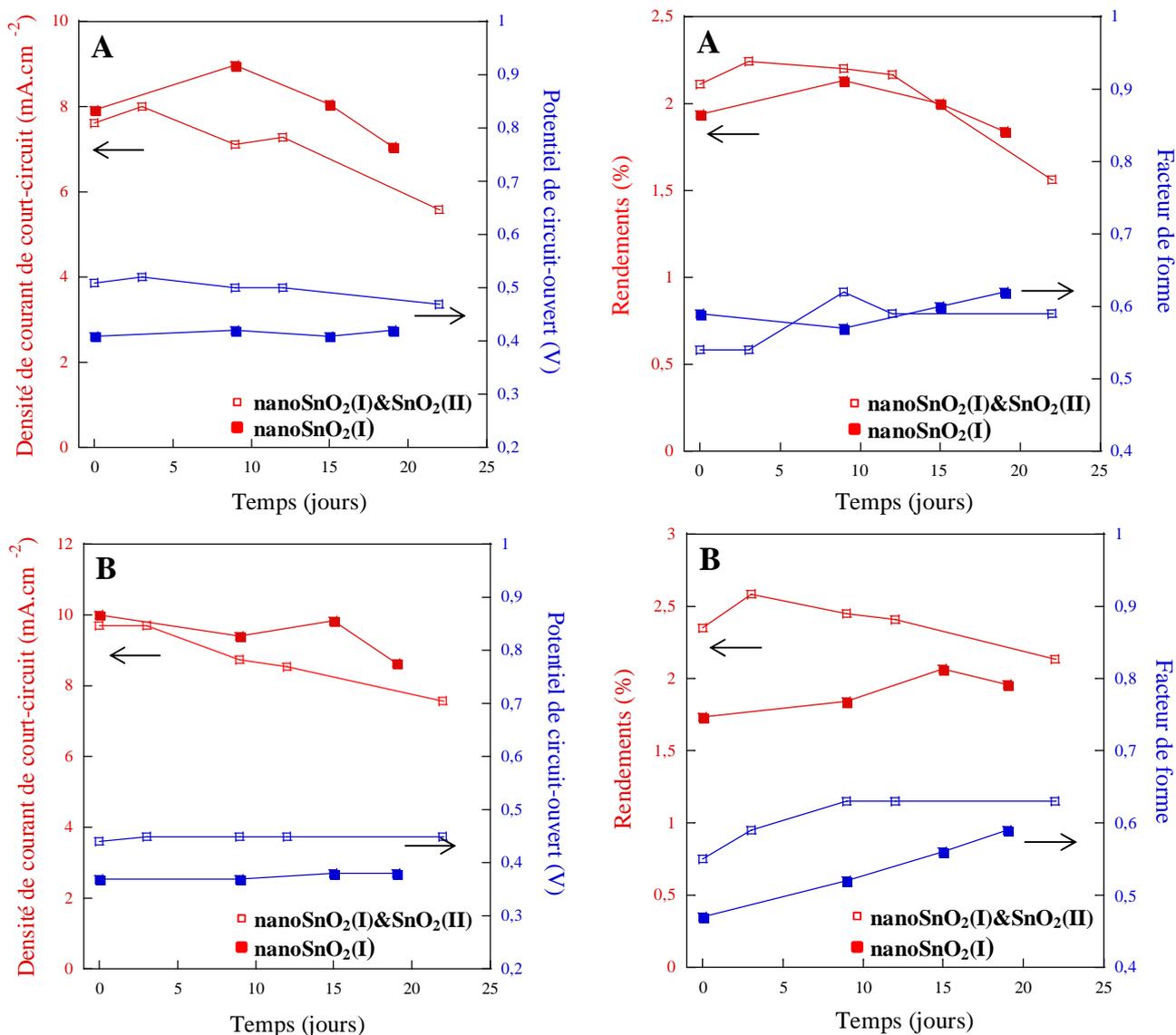


Figure III.31 : Evolution des paramètres photovoltaïques des DSCs sensibilisées avec les colorants SD30 (A) et C212 (B).

Pour les photoanodes nanoSnO₂(I), la même tendance a été observée, un maximum d'efficacité de 2,0-2,1 % pour SD30 et C212 étant obtenu au bout de 15 jours, la diminution des performances photovoltaïques des cellules et la diminution du J_{cc} au-delà de 2 semaines pouvant être dues à la désorption du colorant de SnO₂.

En résumé, les cellules à base de SnO₂ sensibilisées par les colorants organiques sont relativement stables, i.e. environ 15 jours, mais moins stables que celles sensibilisées avec N179, i.e. environ 5 semaines. Les photoanodes de type nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) se sont avérées les plus efficaces avec les deux colorants organiques testés ici.

III.7.4 Rendement quantique de conversion photovoltaïque (IPCE)

Les propriétés optiques des films nanoSnO₂(I) d'épaisseur 2,5 μm sensibilisés par les chromophores C212 et SD30 ont été déterminées et comparées à celles des colorants en solution dans le dichlorométhane (Figure III.32 et Tableau III.19).

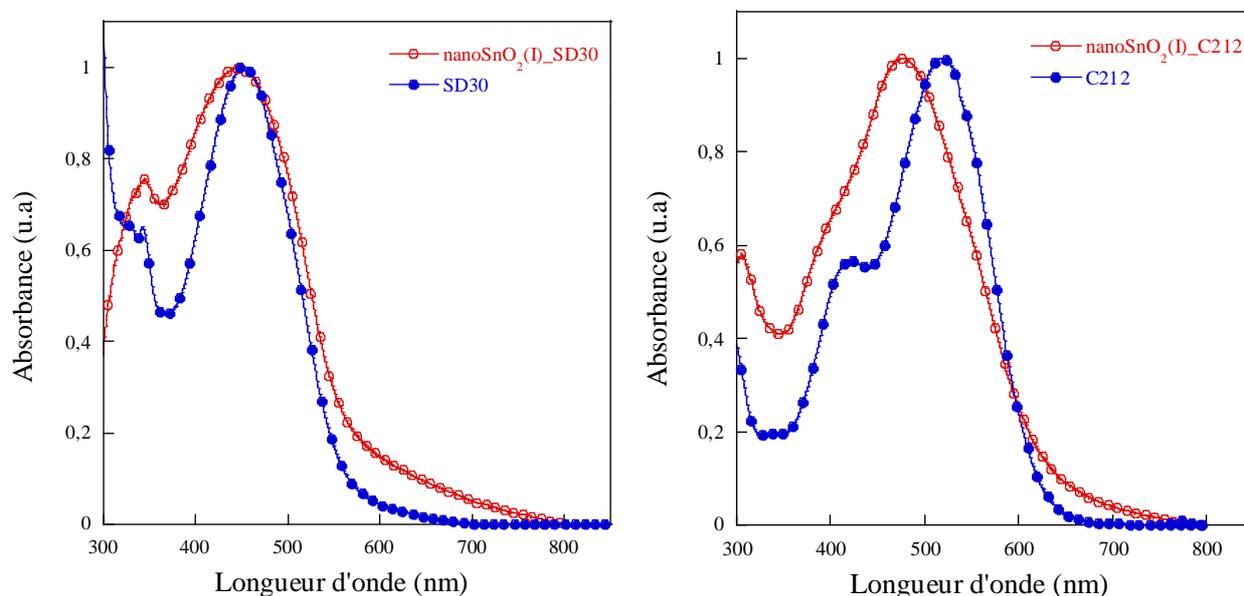


Figure III.32 : Spectres d'absorption UV-visible des colorants SD30 et C212 dans CH₂Cl₂ et greffés sur des couches de nanoSnO₂(I) (film 2,5μm).

Tableau III.19 : Longueur d'onde des maxima d'absorption des colorants SD30 et C212 en solution dans CH₂Cl₂^a et greffés sur film de nanoSnO₂(I)^b.

| Colorant | λ_{max} (nm) ^a | λ_{max} (nm) ^b |
|----------|--|--|
| SD30 | 450 | 446 |
| C212 | 517 | 474 |

Les colorants montrent des bandes d'absorption fortes dans le domaine du visible avec un maximum d'absorption à 517 nm pour C212 et 450 nm pour SD30 attribué aux transitions H.O.M.O-L.U.M.O.

Dans le cas du colorant C212 greffé sur SnO₂ le maximum d'absorption est décalé vers le bleu (474 nm) par rapport au C212 en solution (517 nm). Ce phénomène est dû au caractère moins attracteur de l'unité oxyde-carboxylate par rapport à la fonction acide carboxylique libre, mais peut également être lié à la formation d'agrégats de type H du colorant sur la surface des particules de SnO₂. Ceci souligne l'importance d'ajouter le Cheno pour limiter les phénomènes d'agrégation.^{70,71} En revanche, la chimisorbtion de SD30 sur les nanoparticules

de SnO₂ n'induit qu'un décalage mineur du maximum d'absorption (de 450 nm en solution à 446 nm greffé).

Les courbes IPCE des cellules à base d'oxyde d'étain (nanoSnO₂(I) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II)) sensibilisé par SD30 et C212 ont été enregistrées afin de caractériser l'efficacité de ces chromophores à convertir l'énergie solaire en énergie électrique en fonction des longueurs d'ondes absorbées (Figure III.33 et 34 et Tableau III.20 et 21).

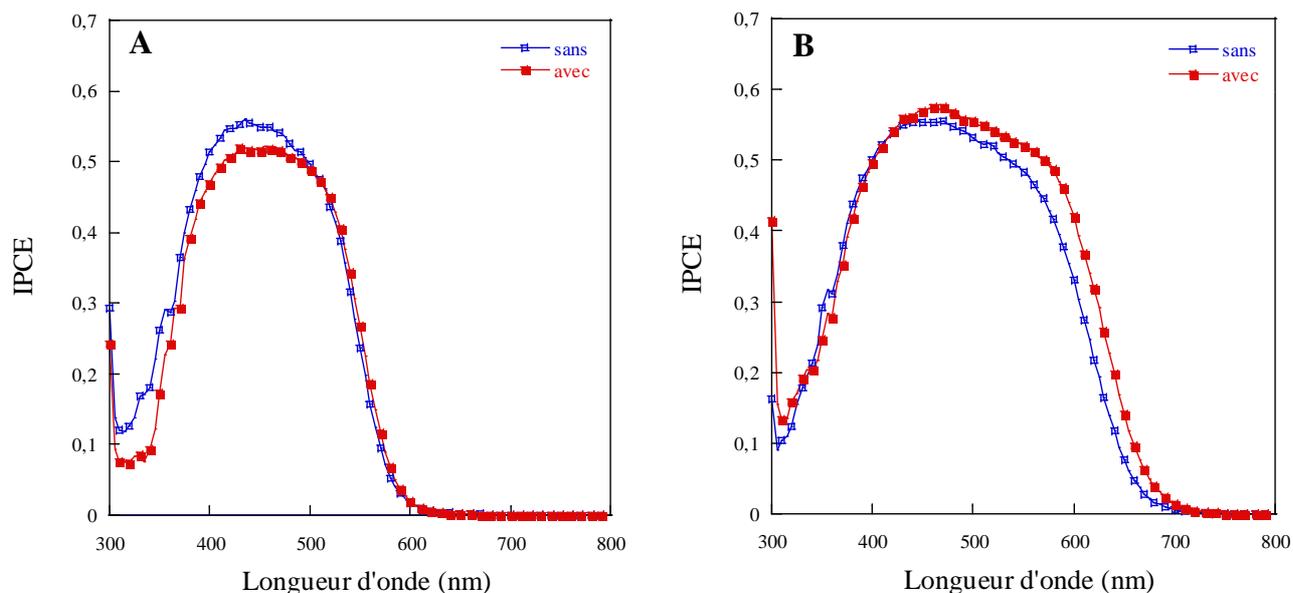


Figure III.33 : Courbes IPCE de cellules à base de photoanodes nanoSnO₂(I) sans/avec traitement TiCl₄ sensibilisées par SD30 (A) et C212 (B).

Tableau III.20 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires nanoSnO₂(I) sensibilisées par les colorants SD30 et C212 utilisées pour les mesures d'IPCE.

| Colorant | Traitement TiCl ₄ | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) | λ (nm) | IPCE _{max} (%) |
|----------|------------------------------|--|---------------------|--------|-------|--------|-------------------------|
| SD30 | sans | 7,7 | 0,35 | 47 | 1,3 | 430 | 55 |
| | avec | 7,5 | 0,41 | 60 | 1,9 | 430 | 52 |
| C212 | sans | 10,4 | 0,32 | 50 | 1,7 | 470 | 55 |
| | avec | 11,9 | 0,38 | 48 | 2,2 | 470 | 56 |

Tout d'abord, un bon accord entre les courbes d'IPCE et les spectres d'absorption des colorants SD30 et C212 chimisorbés sur les photoanodes de SnO₂ est clairement observé ce qui révèle que le phénomène de photosensibilisation a bien lieu dans ces cellules. Quel que soit le colorant étudié et le traitement de la photoanode nanoSnO₂(I) utilisé, les valeurs d'IPCE_{max} sont proches et varient de 52 à 56 %, la valeur la plus élevée étant obtenue avec la cellule présentant la densité de photocourant de court-circuit et le rendement les plus élevés,

c'est-à-dire photoanode nanoSnO₂(I) traitée avec TiCl₄ et sensibilisée avec le C212. Par ailleurs, le colorant C212 conduit à des spectres IPCE plus larges, i.e. entre 350 et 700 nm, que le colorant SD30, i.e. entre 350 et 600 nm, en accord avec l'absorption plus étendue vers le rouge des photoanodes modifiées avec le C212. Par conséquent, les densités de courant de court-circuit 50 % plus élevées mesurées pour le C212 par rapport au SD30 sont dues au meilleur pouvoir absorbant du C212 dans le visible.

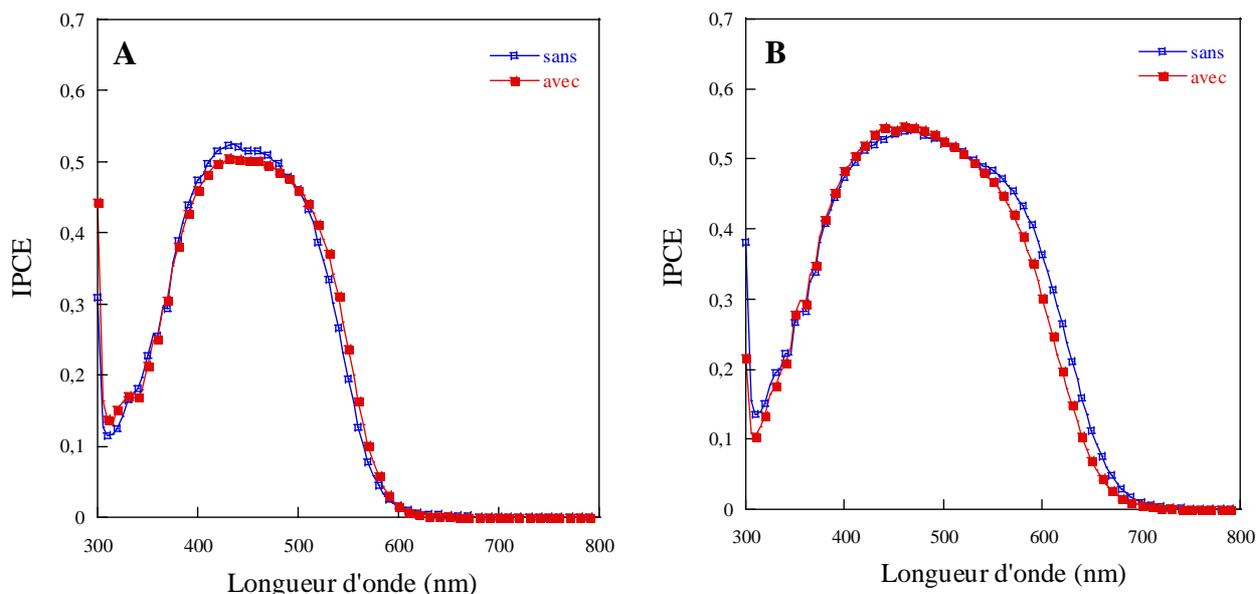


Figure III.34 : Courbes IPCE de cellules à base de photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sans/avec traitement TiCl₄ sensibilisées par SD30 (A) et C212 (B).

Tableau III.21 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par les colorants SD30 et C212 utilisées pour les mesures d'IPCE.

| Colorant | Traitement TiCl ₄ | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) | λ (nm) | IPCE _{max} (%) |
|----------|---------------------------------|---|------------------------|-----------|----------|--------|----------------------------|
| SD30 | sans | 5,9 | 0,38 | 61 | 1,4 | 430 | 52 |
| | avec | 6,5 | 0,51 | 60 | 2,0 | 430 | 51 |
| C212 | sans | 9,6 | 0,39 | 0,49 | 1,9 | 470 | 54 |
| | avec | 10,1 | 0,44 | 0,53 | 2,4 | 470 | 54 |

Les photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) conduisent aux mêmes conclusions, les valeurs d'IPCE_{max} étant très légèrement inférieures, i.e. entre 51 et 54 %, ce qui est en accord avec les densités de courant de court-circuit plus faibles mesurées avec ces électrodes. Ceci est probablement dû à la surface spécifique plus faible des photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) comparées aux photoanodes nanoSnO₂(I).

III.7.5 Bilan

La modification chimique des photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II), traitées ou non avec TiCl₄, par les colorants organiques SD30 et C212 a été réalisée de manière efficace après optimisation des conditions de chimisorption (concentration en co-adsorbant, durée du greffage). Les DSCs correspondantes ont conduit à des efficacités de conversion photovoltaïque comprises entre 0,7 et 2,4 % juste après fabrication. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) avec des efficacités de 1,4 % pour C212 et 1,7 % pour SD 30 pour les électrodes non traitées TiCl₄, et de 2,1 % (SD30) et 2,4 % (C212) pour celles traitées TiCl₄. De plus, les performances de ces cellules sont stables pendant au moins 3 semaines avec des rendements maximum de conversion énergétique atteints au bout de 5 jours de 2,6 % et 2,3 % pour des photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) traitées avec TiCl₄ et sensibilisées respectivement par le C212 et le SD30. Par ailleurs, les courbes d'IPCE confirment que le phénomène de photosensibilisation a bien lieu dans ces systèmes et sont en accord avec les tendances déduites des caractéristiques J-V. Les valeurs d'IPCE_{max} de l'ordre de 52 – 55 % sont proches de celles obtenues avec le chromophore commercial N719. L'ensemble de ces résultats montre que le C212 et le SD30 sont de bons photosensibilisateurs pour SnO₂ et confirme la pertinence de l'association d'un traitement TiCl₄ et d'une combinaison de nanoparticules pour atteindre de bons rendements.

III.8 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de SnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par le colorant C212

De manière à étudier plus en détails les phénomènes mis en jeu dans les cellules à base de SnO₂ sensibilisé par des colorants organiques, les cellules à base de SnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées avec le C212 (avec/sans traitement TiCl₄) ont été étudiées par mesures J-V dans l'obscurité et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.8.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V

Les courbes J-V enregistrées sur une cellule à base de nanoSnO₂(I)&SnO₂(II), traitée ou non avec TiCl₄ et sensibilisée par le C212, sont présentées Figure III.35.

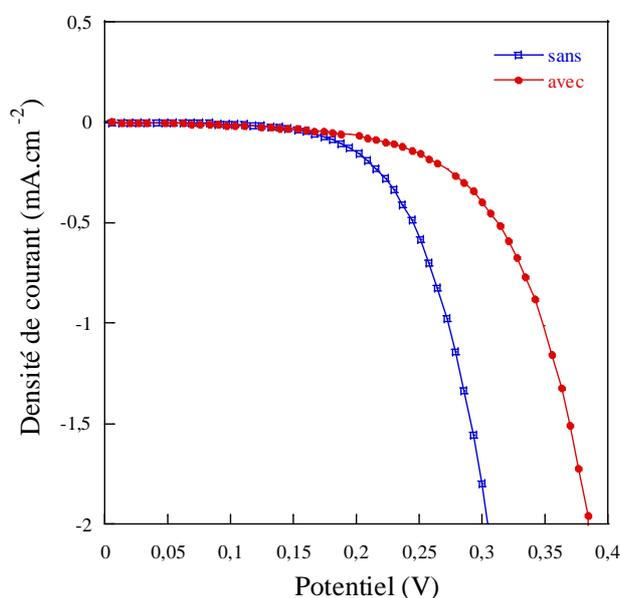


Figure III.35 : Caractéristiques J-V dans l'obscurité des DSCs à base de nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisée avec C212 sans /avec traitement TiCl₄.

Comme pour le cas des cellules sensibilisées par le colorant N719, la tension de seuil est décalée vers un potentiel plus élevé pour la photoanode traitée avec TiCl₄, que pour la photoanode non traitée. Ce traitement, bénéfique, diminue l'affinité électronique et réduit les recombinaisons des électrons ce qui augmente le potentiel de circuit-ouvert.

III.8.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'évaluer l'effet du traitement TiCl₄ sur les processus électroniques et ioniques mis en jeu sur une cellule à base de SnO₂ sensibilisé avec le C212, les spectres d'impédance électrochimique de cette cellule ont été mesurés (Figure III.36).

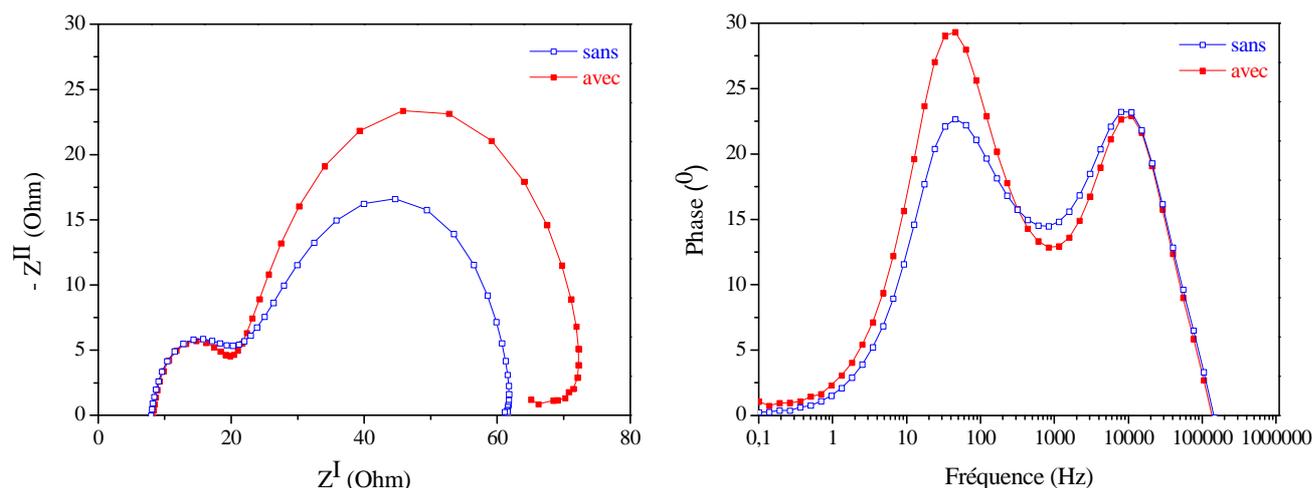


Figure III.36 : Spectres d'impédance des DSCs à base de nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisé avec le C212 avec ou sans traitement TiCl₄.

Comme précédemment, les diagrammes de Nyquist correspondant aux spectres d'impédance (Figure III.36) sont constitués de deux demi-cercles, et sur les diagrammes de Bode on observe un pic à hautes fréquences correspondant au phénomène de régénération de l'ion iodure à partir de I₃⁻ au niveau de la contre-électrode et un pic à moyennes fréquences, attribué aux phénomènes électroniques existant à l'interface électrode poreuse/colorant/électrolyte (nanoSnO₂(I)&SnO₂(II)/C212/Z960). Ces spectres ont été modélisés avec un circuit électrique équivalent similaire à celui utilisé pour les cellules sensibilisées par le colorant N719 (Schéma III.1) et les résultats correspondants sont rassemblés dans le Tableau III.22.

Tableau III.22 : Données d'impédance de DSCs fabriquées avec des électrodes de nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) photosensibilisées avec le C212, sans/avec traitements TiCl₄. (R_s résistance série, R₁, P₁, T₁ et CPE1 paramètres associés aux phénomènes à l'interface Pt/électrolyte ; R₂, P₂, T₂ et CPE2 paramètres associés aux phénomènes à l'interface SnO₂/C212/électrolyte, τ₂ constante de temps liée aux phénomènes à l'interface SnO₂/C212/électrolyte)

| Colorant | Traitement TiCl ₄ | R _s (Ω) | R ₁ (Ω) | T ₁ (*10 ⁵) | P ₁ | R ₂ (Ω) | T ₂ (*10 ⁵) | P ₂ | τ ₂ (ms) |
|----------|------------------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|----------------|--------------------|------------------------------------|----------------|---------------------|
| C212 | sans | 8 | 11 | 0,23 | 1 | 42 | 14 | 0,80 | 10 |
| | avec | 9 | 11 | 0,17 | 1 | 51 | 23 | 0,88 | 38 |
| N719 | sans | 16 | 4 | 6,8 | 0,73 | 61 | 34,3 | 0,96 | 112 |
| | avec | 13 | 6 | 1,2 | 0,87 | 45 | 31,5 | 0,94 | 66 |

Les résistances série (R_s) de ces cellules sont légèrement plus faibles i.e. 9 Ω , que celles mesurées pour les mêmes cellules sensibilisées avec N719 mais restent du même ordre de grandeur. La résistance R_1 est semblable dans les deux cas ce qui confirme encore une fois que le processus de transfert de charge à la contre-électrode est efficace et reproductible d'une cellule à l'autre. En revanche, l'évolution des résistances R_2 traduisant les phénomènes à l'interface SnO₂/colorant/électrolyte, en fonction du traitement TiCl₄ est différente. Ainsi, la résistance R_2 pour les films traités avec TiCl₄, i.e. 51 Ω , est plus élevée que celle mesurée pour une cellule non traitée, i.e. 42 Ω . En outre, la constante de temps pour les photoanodes traitées avec TiCl₄ et sensibilisées par le C212 est plus élevée (38 ms) que pour les films non traités TiCl₄ (10 ms). Par conséquent, au regard des interprétations classiques des données d'impédance, le traitement TiCl₄, dans le cas du colorant C212, semble augmenter la résistance de transfert de charge à l'interface photoanodes poreuse/C212/électrolyte ainsi que la constante de temps. Cependant, il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée dans la bibliographie de constante de temps pour les électrodes poreuses de SnO₂ sensibilisées par des chromophores organiques, ce qui ne nous a pas permis de faire de comparaison. Il faut néanmoins souligner que la constante de temps pour le C212 est environ 10 fois plus faibles (resp. 2 fois) que pour le N719 dans le cas des photoanodes non traitées (resp. traitées). Ces différences permettent donc d'expliquer qualitativement les rendements de conversion énergétique plus faibles mesurés dans le cas du C212.

III.9 Influence d'autres traitements chimiques sur les performances photovoltaïques des films de SnO₂

L'influence de différents traitements chimiques sur les paramètres photovoltaïques des cellules à base de SnO₂ a été étudiée dans le cas des photoanodes nanoSnO₂(I). Dans ce but, un film contenant 3 couches de nanoSnO₂(I) a été traité dans les conditions suivantes : i) sans post-traitement ; ii) avec une solution aqueuse HCl 0,1 M ; iii) avec une solution aqueuse SnCl₄ 0,4 mM ; iv) avec une solution aqueuse TiCl₄ 0,4 mM ; v) avec de l'eau déionisé (H₂O).

Elles ont ensuite été testées en cellules en présence de l'électrolyte Z960. Les paramètres photovoltaïques mesurés une, deux et trois semaines après fabrication des DSCs sont rassemblés dans le Tableau III.23 et les caractéristiques J-V correspondantes sont présentées Figure III.37.

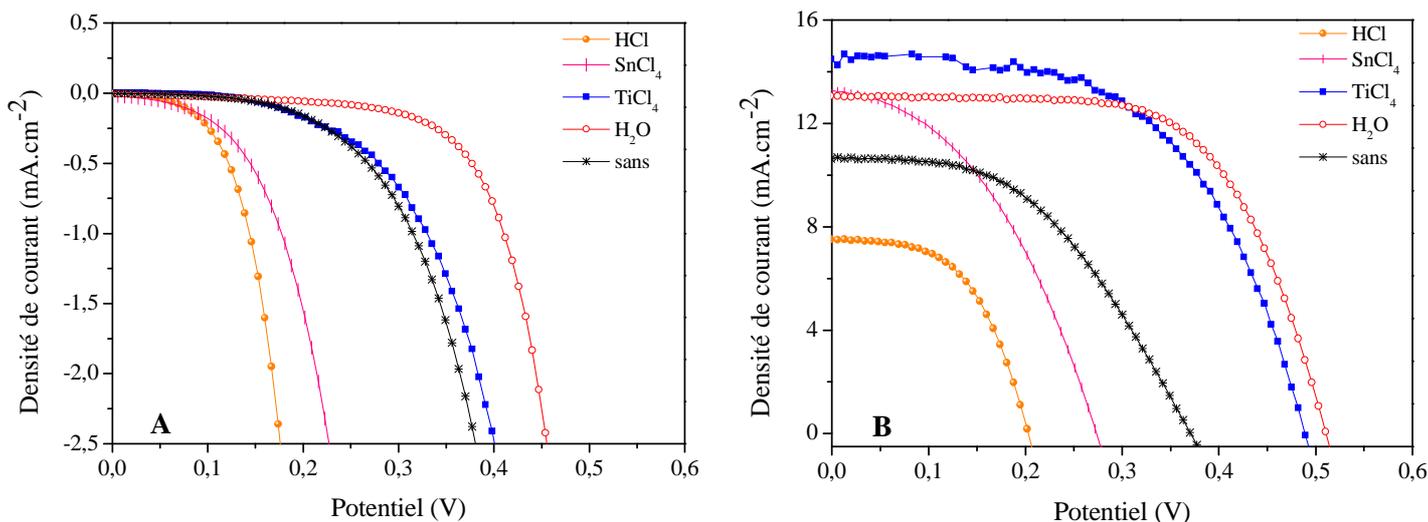


Figure III.37 : Caractéristiques J-V dans le noir (A) et sous illumination AM1.5G 100mW.cm⁻² (B) en fonction du type de traitement chimique subi pour les films nanoSnO₂(I).

Tableau III.23 : Caractéristiques J-V pour une cellule nanoSnO₂(I) (13μm) après différents traitements chimiques de la surface du film (modifié par le colorant N719).

| Traitements | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|-------------------|---|---------------------|--------|-------|
| sans | 10,7 | 0,38 | 47 | 1,9 |
| HCl | 7,8 | 0,25 | 50 | 1,0 |
| SnCl ₄ | 13,4 | 0,28 | 54 | 2,2 |
| TiCl ₄ | 14,3 | 0,49 | 57 | 3,9 |
| H ₂ O | 13,1 | 0,52 | 63 | 4,3 |

Le post-traitement HCl a conduit à une détérioration des performances photovoltaïques et ne semble donc pas pertinent dans le cas de SnO₂ contrairement à ce qui a été récemment montré dans le cas de photoanodes à base de TiO₂.^{72,73} Une chute sensible de V_{co} est notée soulignant l'effet défavorable sur l'efficacité de conversion photovoltaïque de conditions trop acides pour traiter les photoanodes de SnO₂. Par ailleurs, le post-traitement SnCl₄ ne conduit qu'à une légère augmentation de l'efficacité par rapport à l'absence de traitement. Ce post-traitement conduit à une amélioration sensible du photocourant de court-circuit, qui passe de 10,7 à 13,4 mA.cm⁻², et du facteur de forme, qui augmente de 47 à 54 % mais induit une chute importante de V_{co} qui passe de 0,38 à 0,28 V. Ce comportement peut être lié à un déplacement du niveau Fermi du SnO₂ vers les valeurs plus positives du fait des conditions plus acides employées. Finalement, le post-traitement à l'eau neutre s'est avéré le plus efficace pour améliorer sensiblement l'efficacité de conversion énergétique. Ainsi, le photocourant de court-circuit (J_{cc}) est de 13,1 mA.cm⁻², la tension de circuit-ouvert (V_{co}) de 0,52 V et le facteur de forme (FF) de 63 %, ce qui correspond à un rendement de conversion

photovoltaïque (η) de 4,3 %. De façon remarquable, ce traitement utilisant un réactif respectueux de l'environnement conduit à des efficacités plus élevées que le traitement TiCl₄ classiquement employé.¹⁰ A notre connaissance, ces performances sont les plus élevées jamais décrites pour des électrodes poreuses de SnO₂ pur.

III.9.1 Propriétés morphologiques et texturales des films nanoporeux de nanoSnO₂(I) traités à l'eau

Les propriétés texturales de films nanoporeux de nanoSnO₂(I) traités à l'eau ont été analysés par porosimétrie de sorption d'azote sur la poudre obtenue après avoir gratté les films (Figure III.38) et les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les photoanodes traitées ou non traitées avec TiCl₄ (Tableau III.24). Les films traités à l'eau présentent une surface spécifique BET de 68 m².g⁻¹ et un volume total poreux de 0,36 cm³.g⁻¹, l'isotherme d'adsorption – désorption d'azote étant principalement de type II avec une légère contribution de type IV ce qui est typique d'un échantillon poreux possédant de grands mésopores et/ou macropores.

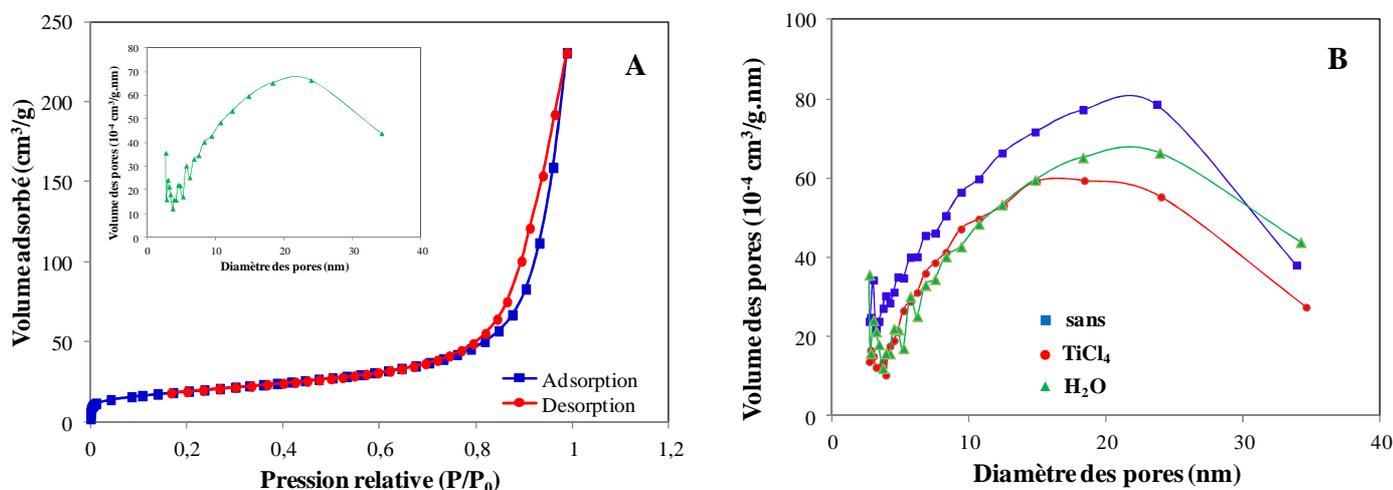


Figure III.38 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour le nanoSnO₂(I) traité avec H₂O (A) et distribution de la taille de pores de nanoSnO₂(I) traité sous différentes conditions (B).

Tableau III.24 : Surface spécifique, distribution de taille de pores et quantité de N719 chimisorbé par les films de nanoSnO₂(I) grattés après avoir subi différents post-traitements.

| Traitement | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | Diamètre de pores (nm) | | Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | A [*] _{N719} .10 ⁴ (mmol.cm ⁻²) |
|------------------------|--|------------------------|------------|--|---|
| | | 4V/A | BJH | | |
| sans | 71 | 17,5 ± 0,5 | 16,5 ± 0,5 | 0,32 ± 0,05 | 0,61 ± 0,06 |
| avec TiCl ₄ | 58 | 17,5 ± 0,5 | 16,5 ± 0,5 | 0,25 ± 0,05 | 1,19 ± 0,09 |
| avec H ₂ O | 68 | 21,0 ± 0,5 | 17,5 ± 0,5 | 0,36 ± 0,05 | 0,73 ± 0,06 |

*Surface de photoanode 0,283 cm⁻²

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, le traitement TiCl₄ conduit à une diminution de la surface BET d'environ 18% (i.e. 58 contre 71 m².g⁻¹ sans traitement) et du volume poreux d'environ 22 % (i.e. 0,25 contre 0,32 cm³.g⁻¹). En revanche le post-traitement à l'eau modifie peu la surface spécifique de la photoanode (i.e. 68 contre 71 m².g⁻¹ sans traitement) et conduit à une augmentation du volume total poreux d'environ 12 %. Ces deux types de traitement ont donc des effets différents, le traitement à H₂O semblant augmenter la porosité du film tandis que celui avec TiCl₄ conduit au dépôt d'un nouvel oxyde à la surface de SnO₂. Par ailleurs, le traitement à l'eau ne conduit pas à une augmentation significative de la quantité de colorant chimisorbé, contrairement au TiCl₄. Néanmoins des photocourants importants ont été atteints montrant que les colorants greffés sont efficaces.

III.9.2 Stabilité des cellules nanoSnO₂(I) traitées à l'eau

L'étude de la stabilité au cours du temps des cellules à base de nanoSnO₂(I) traité à l'eau a été réalisée. Les performances photovoltaïques obtenues sont représentées Figure III.39 et l'évolution des paramètres photovoltaïques au cours de temps sont indiqués dans le Tableau III.25.

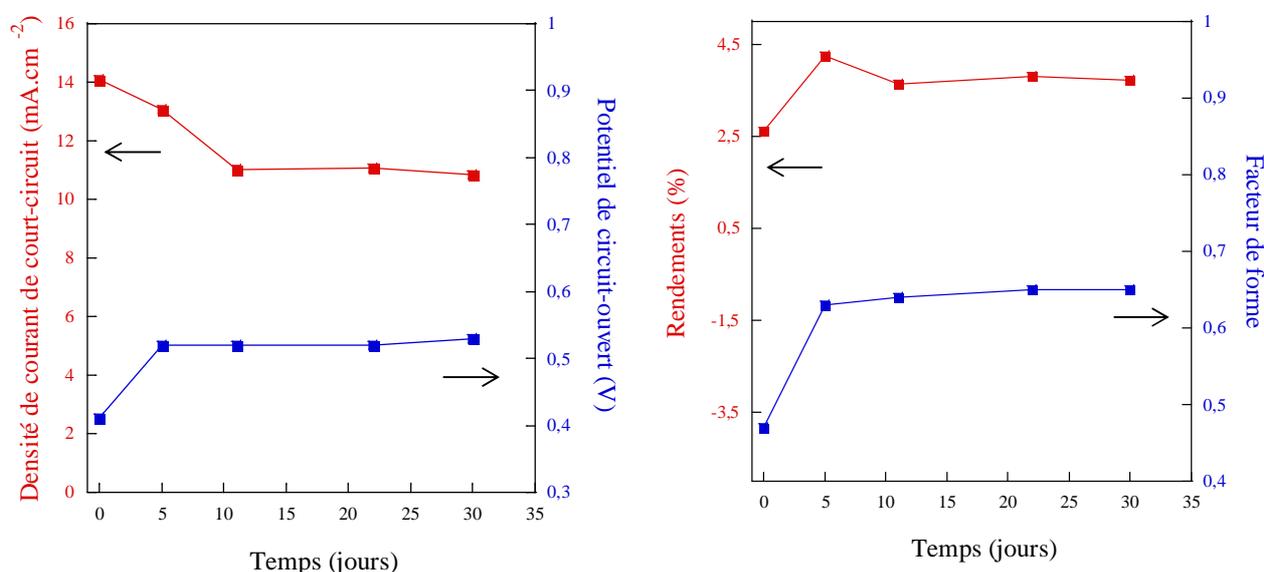


Figure III.39 : Stabilité des cellules à base de nanoSnO₂(I) sensibilisées avec N719, sans et avec traitement à l'eau.

Tableau III.25 : Evolution des paramètres photovoltaïques des cellules élaborées à partir des photoanodes de nanoSnO₂(I) traitées avec l'eau.

| Cellule | Temps (jours) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|----------------------|---------------|--|---------------------|--------|-------|
| SnO ₂ (I) | 0 | 14,1 | 0,41 | 47 | 2,6 |
| | 5 | 13,1 | 0,52 | 63 | 4,3 |
| | 11 | 11,0 | 0,52 | 64 | 3,6 |
| | 22 | 11,1 | 0,52 | 65 | 3,8 |
| | 30 | 10,8 | 0,53 | 65 | 3,7 |

Comme le montre la Figure III.39, une forte augmentation des performances photovoltaïques est notée au bout de cinq jours ce qui semble être la durée nécessaire pour que les cellules à base de photoanodes nanoSnO₂(I) traitées à l'eau s'équilibrent. De plus, les photoanodes nanoSnO₂(I) présentent une efficacité de conversion énergétique remarquablement stable sur plusieurs semaines, passant de 4,3 % après cinq jours à 3,7 % après quatre semaines. Les tensions de circuit-ouvert et facteurs de formes ne varient pas sur cette période, la perte en rendement observée étant liée à une diminution de la densité de courant de court-circuit. Ces résultats prometteurs ouvrent donc de nouvelles perspectives au sujet du traitement des photoanodes à base d'oxyde semi-conducteur.

III.10 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de nanoSnO₂(I) traitées à l'eau et sensibilisées par le colorant N719

Les cellules nanoSnO₂(I) sensibilisées par le colorant N719 et traitées à l'eau, montrent des rendements photovoltaïques plus élevés que les autres étudiées dans ce chapitre. Nous avons effectué les mêmes analyses que dans le cas des cellules traitées par TiCl₄, analyses de la tension de seuil à partir des courbes J-V dans l'obscurité, déclin du potentiel de circuit-ouvert et spectroscopie d'impédance, pour mieux comprendre les processus physiques et électrochimiques ayant lieu au sein de ces systèmes.

III.10.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V

Comme cela a déjà été mentionné, que les variations de la tension de seuil à partir des courbes J-V en noire sont liées aux variations de l'affinité électronique d'oxyde semi-conducteur, influençant sur la valeur de la tension de circuit-ouvert de la cellule. Dans ce contexte, les caractéristiques J-V dans l'obscurité des cellules à base de nanoSnO₂(I) traitées ou non avec H₂O ont été enregistrées (Figure III.40).

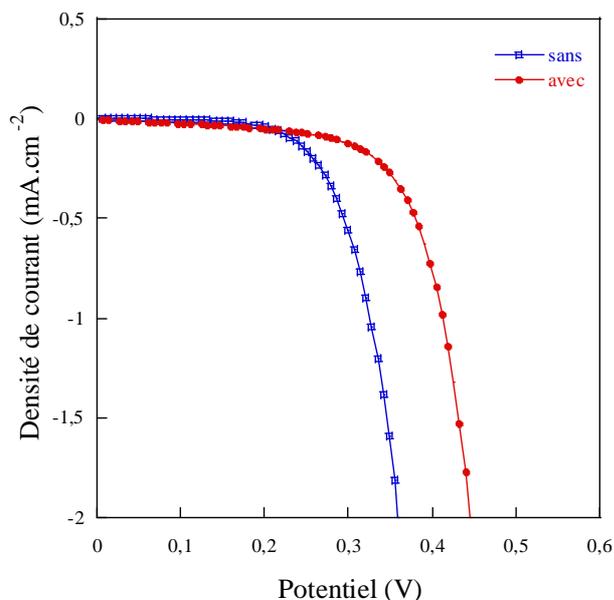


Figure III.40 : Caractéristiques J-V dans l'obscurité des DSCs à base de nanoSnO₂(I) sensibilisées avec N719, sans/avec traitement H₂O.

La tension de seuil est plus faible pour les films non traités que pour les photoanodes traitées à l'eau. Le traitement à l'eau, comme le traitement TiCl₄, a un effet sur la tension de seuil des courbes J-V enregistrées dans l'obscurité. Cette augmentation de la tension de seuil peut être ici attribuée à une diminution de l'affinité électronique des électrodes traitées à l'eau. L'augmentation de la tension de circuit-ouvert d'une centaine de mV (Tableau III.23) peut ainsi soit être la conséquence d'une diminution de l'affinité électronique soit d'un meilleur confinement des électrons dans le SnO₂ qui diminuerait le taux de recombinaisons.

Néanmoins, il est également fort probable que ce traitement à l'eau agisse sur la surface du SnO₂ en créant des hydroxyles de surface comme cela été montré dans le cas d'un traitement avec UV,⁷⁴ ce qui favorise la chimisorption du colorant et est en bon accord avec les résultats présentés dans le Tableau III.24.

III.10.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert

La Figure III.41 montre l'évolution de la durée de vie des électrons en fonction du potentiel pour un film de nanoSnO₂(I) traité ou non à l'eau et sensibilisé par le colorant N719.

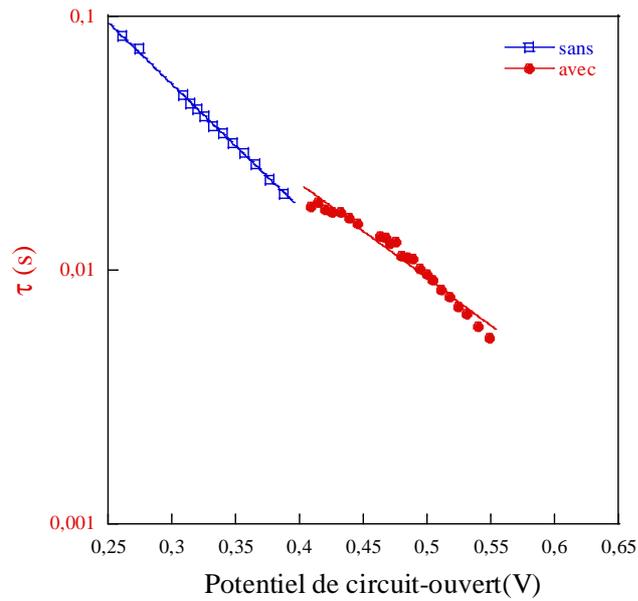


Figure III.41 : Durée de vie des électrons en fonction du potentiel pour la cellule à base de SnO₂ sans/avec traitement H₂O.

Les résultats de cette étude montrent que plus la tension de circuit-ouvert est grande plus la durée de vie des porteurs est faible. On ne peut donc pas attribuer l'augmentation de la tension de circuit-ouvert à une augmentation de la densité de porteurs. Cette étude indiquerait donc que l'augmentation de V_{co} résulte d'une diminution de l'affinité électronique suite au traitement à l'eau.

III.10.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist et Bode des cellules nanoSnO₂(I) avec ou sans traitement à l'eau sont présentés Figure III.42 et les paramètres issus de la modélisation de ces courbes avec le circuit équivalent représenté Schéma III.1 sont donnés Tableau III.26.

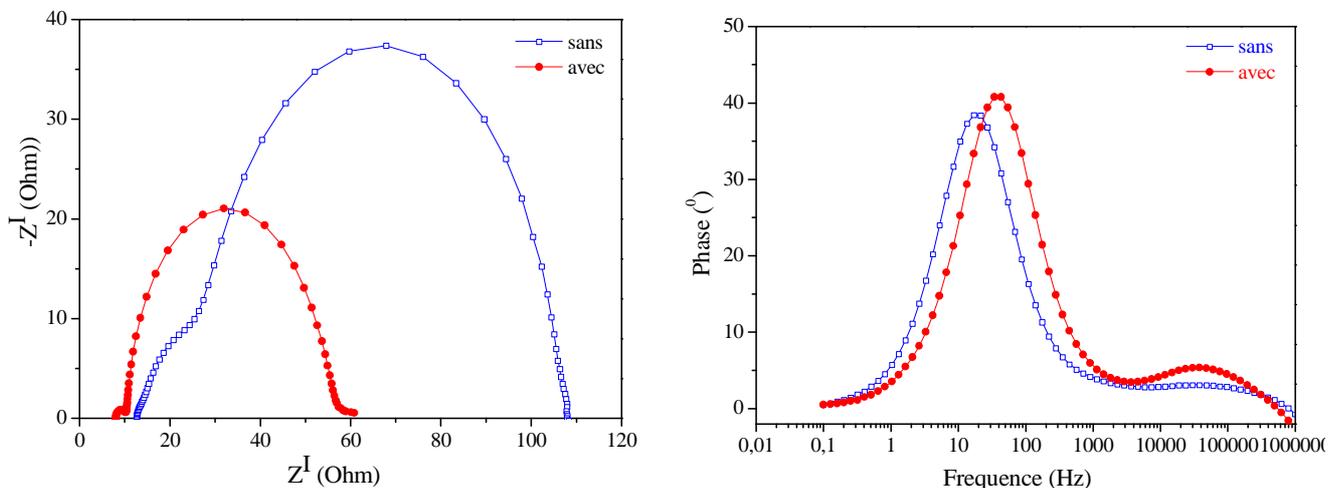


Figure III.42 : Spectres d'impédance des DSCs à base de nanoSnO₂(I) sensibilisées avec N719.

Tableau III.26 : Données d'impédance de DSCs avec des électrodes de nanoSnO₂(I) sensibilisées par N719, sans/ avec traitement H₂O.

(R_s résistance série, R₁, P₁, T₁ et CPE1 paramètres associés aux phénomènes à l'interface Pt/électrolyte ; R₂, P₂, T₂ et CPE2 paramètres associés aux phénomènes à l'interface SnO₂/N719/électrolyte, τ₂ constante de temps liée aux phénomènes à l'interface SnO₂/N719/électrolyte)

| Traitement | | R _s (Ω) | R ₁ (Ω) | T ₁ (*10 ⁵) | P ₁ | R ₂ (Ω) | T ₂ (*10 ⁵) | P ₂ | τ ₂ (ms) |
|-------------------|------|--------------------|--------------------|------------------------------------|----------------|--------------------|------------------------------------|----------------|---------------------|
| H ₂ O | sans | 13 | 4 | 69,4 | 0,51 | 64 | 34,9 | 0,96 | 119 |
| | avec | 8 | 2 | 1,6 | 0,83 | 47 | 28,5 | 0,94 | 63 |
| TiCl ₄ | sans | 14 | 5 | 0,7 | 0,95 | 71 | 74,5 | 0,96 | 297 |
| | avec | 17 | 4 | 0,4 | 1,0 | 36 | 61,8 | 0,94 | 110 |

Quel que soit la cellule, deux demi-cercles principaux ont été observés, comme précédemment, le premier est attribué à la réaction d'oxydoréduction à la contre-électrode et celui à basses fréquences attribué aux phénomènes de transferts de charges ayant lieu à l'interface SnO₂/N719/électrolyte.

Les paramètres obtenus pour les cellules sans ou avec traitement à l'eau suivent la même tendance que celle observée pour les cellules traitées avec TiCl₄. La résistance série R_s, entre 8 et 13 Ω, pour la cellule traitée à l'eau, i.e. 8 Ω est deux fois plus faible que celle de la cellule traitée avec TiCl₄. Les résistances R₁ sont toutes proches ce qui indique que les processus électroniques à la contre-électrode sont similaires. Le traitement à l'eau diminue la résistance (R₂), 47 contre 64 Ω pour le film sans traitement, attribué à la résistance due au transfert de charge à l'interface SnO₂/colorant/électrolyte. En revanche, comme pour le traitement TiCl₄, le traitement des photoanodes à l'eau induit une diminution de la constante de temps, qui passe de 119 ms sans traitement à 63 ms avec traitement H₂O. Cette diminution de la constante de temps semble indiquer que la densité de porteurs augmente (diminution de R₂). Ces résultats ne sont donc pas en accord avec ceux obtenus à partir des mesures de déclin de V_{co} et des études complémentaires seront nécessaires pour élucider l'origine de ces différences.

III.11 Conclusion

Deux types de particules de SnO₂, des nanoparticules sphériques de 10 à 15 nm de diamètre et des nanoparticules pseudo-octaédriques de 100 - 150 nm, ont été synthétisées avec succès pour élaborer des électrodes poreuses de SnO₂ de texture et morphologie contrôlées. Trois types de photoanodes nanoSnO₂(I), nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) et nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) ont ainsi été obtenues puis traitées ou non avec TiCl₄, la morphologie et la texture adéquates de ces films ayant permis de chimisorber de manière efficace trois colorants différents, le colorant commercial (N719) et les colorants organiques (SD30 et C212).

Dans le cas du colorant N719, un rendement à l'état de l'art de 3,2 % a été atteint pour les cellules de SnO₂ pur de type nanoSnO₂(I)&SnO₂(II), ces performances étant stables sur plusieurs semaines. Par ailleurs un post-traitement TiCl₄ de ces photoanodes a permis d'améliorer ces performances de manière significative, le système le plus performant ayant été obtenu avec les photoanodes nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) avec un rendement de 4,0 %. Ces résultats figurent parmi les plus élevés décrits pour des DSCs à base de SnO₂ validant ainsi l'approche développée dans ce chapitre. Les bonnes performances atteintes dans le cas de l'association des deux types de particules combinée ou non à un traitement TiCl₄ ont été reliées : i) à une tension de seuil plus élevée ; ii) à une durée de vie des électrons (déduite des mesures de déclin de V_{co}) plus élevée ; iii) à une résistance de transfert de charge à l'interface SnO₂/N719/électrolyte plus faible. En outre, dans le but de remplacer le traitement TiCl₄ par un post-traitement plus respectueux de l'environnement, un post-traitement à l'eau deionisée des photoanodes a été envisagé. Les premiers résultats sont très encourageants avec l'obtention d'un rendement record de 4,3 % pour une DSC à base de SnO₂ pur mettant en jeu les photoanodes nanoSnO₂(I). Ces excellentes performances sont dues à des valeurs de V_{co} et de FF élevées qui ont pu être reliées à une tension de seuil plus élevée et à une faible résistance de transfert de charge à l'interface SnO₂/N719/électrolyte.

Dans le cas des colorants organiques, les meilleures performances ont été atteintes pour des cellules à base de photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par le C212 avec des efficacités de conversion énergétique de 2,1 % pour les photoanodes non traitées et de 2,6 % pour les anodes traitées avec TiCl₄. L'effet bénéfique du traitement TiCl₄ pour les photoanodes sensibilisées avec les colorants organiques a été attribué à l'apparition à potentiel plus élevé de la tension de seuil (issue des courbes (J-V) dans noir). S'il existe quelques exemples de colorants organiques ayant conduit à des valeurs légèrement supérieures (i.e. 3,1 %),⁶² ces premiers résultats sont tout à fait prometteurs.

III.12 Références bibliographiques

- ¹ E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan, M. Bonn, *Nano Lett.* **2006**, 6, 755.
- ² a) H. Saito, S. Fujihara, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 280. b) N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. Md Rozati, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12321.
- ³ Z. M. Jarzebski, I. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 299C.
- ⁴ H. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 659.
- ⁵ E. N. Kumar, R. Jose, P. S. Archana, C. Vijila, M. M. Yusoff, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5401.
- ⁶ S. Chappel, A. Zaban, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **2002**, 71, 141.
- ⁷ A. N. Green, E. Palomares, S. A. Haque, J. M. Kroon, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12525.
- ⁸ X. Han, M. Jin, S. Xie, Q. Kuang, Z. Jiang, Y. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9180.
- ⁹ X. Xia, X J. Dong, Q. F. Wei, Y. B. Cai, K. Y. Lu, *Polym. Lett.* **2012**, 6, 169.
- ¹⁰ Y. F. Wang, J. W. Li, Y. F. Hao, X. Y. Yu, C. Y. Su, D. B. Kuang, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8620.
- ¹¹ webmineral.com/data/Cassiterite.shtml.
- ¹² G. McCarthy, J. Welton, *Powder Diffraction* **1989**, 4, 156.
- ¹³ T. Toupance, H. E. Hamzaoui, B. Jousseume, H. Riague, I. Saadeddin, G. Campet, J. Brotz, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6364.
- ¹⁴ S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapor*, Vol 1, Physical Adsorption, Princeton University Press, Princeton, **1943**.
- ¹⁵ C. J. Barbé, F. A. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 3157.
- ¹⁶ S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, Md. K. Nazeerudin, M. Grätzel, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 4613.
- ¹⁷ A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2930.
- ¹⁸ Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1381.
- ¹⁹ P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, J. A. M. van Roosmalen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19191.
- ²⁰ J. F. Moulder, W. F. Stikle, P. E. Sobol, K. D Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Perkin Elmer Corp.: Eden Prairie, MN* **1992**.
- ²¹ M. Kwoka, L. Ottoviano, M. Passacantando, S. Sanutucci, G. Czempik, J. Szuber, *Tin Solid Films* **2005**, 490, 36.
- ²² C. Korber, P. Agoston, A. Klein, *Sens. Actuators, B* **2009**, 139, 665.
- ²³ K. S. Finnie, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, *Langmuir* **1998**, 14, 2744.
- ²⁴ C. P. Leon, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8723.
- ²⁵ Q. F. Li, K. Lu, Q. Zhou, D. H. Baik, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 8271.
- ²⁶ K. Srinivas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, L. Girbabu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20117.
- ²⁷ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic chemistry*, 5th ed.; Wiley-Interscience : New York, **1997**; 59.
- ²⁸ G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33, 227.
- ²⁹ C. P. Leon, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8723.

- ³⁰ F. Hirose, K. Kuribayashi, T. Suzuki, Y. Narita, Y. Kimura, M. Niwano, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A109.
- ³¹ K. Kuribayashi, H. Iwata, F. Hirose, *ECS Trans.* **2007**, *6*, 15.
- ³² Md. K. Nazeerudin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981.
- ³³ D. S. Tsoukleris, I. M. Arabatzis, E. Chatzivasiloglou, A. I. Kontos, V. Belessi, M. C. Bernard, P. Falaras, *Sol. Energy* **79**, **2005**, 422.
- ³⁴ K. Fen, M. Liu, T. Peng, L. Ma, K. Dai, *Renew. Energy* **35**, **2010**, 555.
- ³⁵ M. Wang, P. Chen, R. H. Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ChemSusChem* **2009**, *10*, 290.
- ³⁶ C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, T. Toupance, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 731.
- ³⁷ H. H. Wang, C. Su, H. S. Chen, Y. C. Liu, Y. W. Hsu, N. M. Hsu, W. R. Li, *J. Nanomat.* **2011**, *19*, 1.
- ³⁸ M. Hamadanian, A. Gravand, M. Farangi, V. Jabbari, 5th SASTech **2011**, Khavaran Higher-education Institute, Mashhad, Iran. May 12-14.
- ³⁹ M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeerudin, M. Grätzel, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 385.
- ⁴⁰ W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, G. Shi, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1555.
- ⁴¹ G. Zhu, L. Pan, T. Lu, T. Xu, Z. Sun, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14869.
- ⁴² P. Hasin, M. A. Alpuche-aviles, Y. Li, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7456.
- ⁴³ H. J. Snaith, C. Ducati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1259.
- ⁴⁴ S. Gubbala, V. Chakrapani, V. Kumar, M. K. Sunkara, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2411.
- ⁴⁵ S. Nakade, T. Kanzaki, S. Kambe, Y. Wada, S. Yanagida, *Langmuir* **2005**, *21*, 11414.
- ⁴⁶ D. F. Watson, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1391.
- ⁴⁷ Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1439.
- ⁴⁸ N. G. Park, M. G. Kang, K. S. Ryu, K. M. Kim, S. H. Chang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *161*, 105.
- ⁴⁹ E. Ramasamy, J. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22032.
- ⁵⁰ C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- ⁵¹ Md. K. Nazeerudin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humbry-Baker, E. Muler, P. Liska, N. Vlachpoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382
- ⁵² P. M. Someling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smit, J. M. Kroon, J. A. M van Roosmalen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19191.
- ⁵³ K. A. Perera, S. G. Anuradha, G. R. Kumara, M. L. Paranawitharana, R. M. Rajapakse, H. M. Bandara, *Electrochem.* **2011**, *56*, 4135.
- ⁵⁴ J. Liu., T. Luo, M. T. Sitaramanjaneya, F. Meng, B. Sung, M. Li, J. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 472.
- ⁵⁵ J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, S. Giménez, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17278
- ⁵⁶ A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *ChemPhysChem.* **2003**, *4*, 859.
- ⁵⁷ Q. Wang, J. E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 14945
- ⁵⁸ R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 4213.
- ⁵⁹ J. H. Lee, N. G. Park, Y. J. Shin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95*, 179.
- ⁶⁰ V. M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3677.

- ⁶¹ C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, T. Pauporté, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2461.
- ⁶² Y. P. Ariyasinghe, T. R. Wijayarathna, I. G. Kumara, I. P. Jayarathna, C. A. Thotawatthage, W. S. Gunathilake, G. K. Senadeera, V. P. Perera, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2011**, *217*, 249.
- ⁶³ M. Pastore, F. D. Angelis, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 556.
- ⁶⁴ J. J. Cid, J. H. Yum, S. R. Jang, Md. K. Nazeerudin, E. M. Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 8510.
- ⁶⁵ Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Danoh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224.
- ⁶⁶ K. Hara, Y. Danoh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* **2004**, *20*, 42.
- ⁶⁷ K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpo, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *80*, 47.
- ⁶⁸ J. H. Yum, S. R. Jang, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, J. J. Cid, T. Torres, Md. K. Nazeeruddin, *Langmuir* **2008**, *24*, 5636.
- ⁶⁹ A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2007**, 234.
- ⁷⁰ H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M. S. Kang, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 333.
- ⁷¹ J. H. Yum, D. P. Hagberg, S. J. Moon, K. M. Karlsson, T. Marinado, L. Sun, A. Hagfeldt, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *121*, 1604.
- ⁷² M. K. Lee, H. Yen, C. C. Hsiao, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, K136.
- ⁷³ S. Hao, J. Wu, L. Fan, Y. Huang, J. Lin, Y. Wei, *Solar Energy* **2004**, *76*, 745.
- ⁷⁴ Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugère, L. Hirsch, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*, 1485.

Chapitre IV :

Réalisation et caractérisation de dispositifs à base de Zn_2SnO_4 (stannate de zinc)

Ce chapitre concerne la synthèse de nanoparticules de Zn_2SnO_4 et leur application comme matériau de photoanode dans les cellules solaires à colorant. Dans un premier temps, des particules de stannate de zinc (Zn_2SnO_4) pur sont synthétisées par la méthode à pression autogène en utilisant plusieurs types de minéralisateur, puis ces particules sont caractérisées par différentes techniques (DRX, MEB, TEM, BET). Ces nanoparticules sont ensuite utilisées pour élaborer des photoanodes poreuses de Zn_2SnO_4 pour les DSCs. Plusieurs paramètres d'élaboration de ces cellules solaires sont optimisés de manière à atteindre les meilleures performances possibles. Enfin, les phénomènes électriques régissant le fonctionnement de ces dispositifs sont caractérisés par spectroscopie d'impédance et par déclin de la tension de circuit-ouvert.

Sommaire Chapitre IV :

| | |
|--|-----|
| IV.1 Introduction | 171 |
| IV.2 Synthèse des nanoparticules de Zn_2SnO_4 | 172 |
| VI.3 Caractérisation des différentes nanoparticules de Zn_2SnO_4 synthétisées | 173 |
| VI.3.1 Structure cristalline..... | 173 |
| IV.3.2 Texture des poudres de Zn_2SnO_4 | 174 |
| IV.3.3 Etude de la morphologie et détermination des paramètres microstructuraux ... | 174 |
| IV.4 Bilan | 177 |
| IV.5 Réalisation et caractérisation de couches poreuses à base de Zn_2SnO_4 | 177 |
| IV.5.1. Préparation des couches de Zn_2SnO_4 | 177 |
| IV.5.2 Caractérisation des couches de Zn_2SnO_4 | 178 |
| IV.5.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 178 |
| IV.5.2.2 Analyse par BET des films de Zn_2SnO_4 | 180 |
| IV.5.3 Sensibilisation de la couche poreuse de $Zn_2SnO_4(I)$ | 181 |
| IV.6 Elaboration des DSCs à base de Zn_2SnO_4 et optimisation des performances photovoltaïques | 182 |
| IV.6.1 Influence de différents post-traitements des photoanodes de $Zn_2SnO_4(I)$ | 183 |
| IV.6.2 Influence du type de nanoparticules de Zn_2SnO_4 | 185 |
| IV.6.3 Influence de l'épaisseur de la couche | 186 |
| IV.6.4 Optimisation des conditions de photosensibilisation..... | 188 |
| IV.6.4.1 Influence de la concentration du colorant | 188 |
| IV.6.4.2 Influence de la durée du greffage du colorant N719 | 190 |
| IV.7 Stabilité des cellules à base de Zn_2SnO_4 sensibilisé avec le colorant N719 | 192 |
| IV.8 Bilan | 194 |
| IV.9 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de Zn_2SnO_4 | 195 |
| IV.9.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V | 195 |
| IV.9.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert..... | 196 |
| IV.9.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique | 196 |
| IV.10 Conclusion | 199 |
| IV.11 Références bibliographiques | 201 |

IV.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné au début du chapitre précédent, l'oxyde de zinc nanostructuré (ZnO) est, avec le SnO_2 , l'oxyde semi-conducteur qui a été le plus étudié pour remplacer TiO_2 comme matériau d'anode dans les DSCs. En effet, ZnO est un semi-conducteur avec une mobilité électronique un ordre de grandeur plus élevée que la forme anatase de TiO_2 ^{1,2} et présente une grande variété de nanostructures.^{3,4} L'efficacité de conversion énergétique la plus grande décrite à ce jour pour des DSCs à base de ZnO est de 7,5 %, ⁵ mais l'instabilité en milieu acide de cet oxyde conduit à certaines limitations (par exemple, les fonctions acides de colorants classiques induisent des phénomènes de dissolution-reprécipitation lors de la chimisorption). En revanche, l'utilisation d'oxydes multiples a peu été explorée. Par rapport aux matériaux binaires simples, les oxydes ternaires tels que le titanate de strontium ($SrTiO_3$), le titanate de zinc (Zn_2TiO_4), et le stannate de zinc (Zn_2SnO_4), offrent plusieurs avantages sur différents aspects.^{6,7,8,9} Tout d'abord, ces oxydes fournissent une plus large gamme de matériaux pour l'application en cellules solaires à colorant. Deuxièmement, en modifiant les compositions des oxydes métalliques, leurs propriétés chimiques et électriques peuvent être facilement modulées. En outre les oxydes ternaires présentent une meilleure résistance à la corrosion que les oxydes binaires, ce qui pourrait améliorer la stabilité à long terme des cellules.⁷ Parmi ces oxydes, le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) est particulièrement intéressant en raison de ses propriétés physiques et électriques. En effet, c'est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV, une mobilité élevée des électrons de $10-15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une faible absorption dans le visible ce qui lui confère une plus grande photostabilité que TiO_2 .¹⁰ A ce jour, le meilleur rendement obtenu avec des cellules à base de Zn_2SnO_4 sensibilisé avec le colorant commercial à base de ruthénium N719 est de 4,7 %, ¹¹ et de 3,1 % ¹² pour une cellule sensibilisée avec un colorant organique de type indoline (D131).

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse de nanoparticules de Zn_2SnO_4 et leurs résultats photovoltaïques dans les DSCs. Pour l'application de Zn_2SnO_4 dans des DSCs, il est souhaitable de contrôler la taille des particules (de quelques dizaines de nanomètres) et d'atteindre de grandes surfaces spécifiques pour favoriser l'adsorption de colorant. Pour réunir ces conditions nous avons synthétisé des nanoparticules de Zn_2SnO_4 en utilisant deux types d'amines la tert-butylamine et la diéthylamine, comme base afin d'obtenir deux types de nanoparticules pures. Tout d'abord, les caractéristiques morphologiques et texturales de ces nanoparticules seront décrites puis celles des films poreux de Zn_2SnO_4 élaborés à partir de ces particules. Après sensibilisation, ces films ont ensuite été testés comme photoanodes dans les

DSCs, et l'influence de l'introduction de particules pseudo-octaédriques de $SnO_2(II)$ et de la nature du post-traitement utilisé sur les performances photovoltaïques de ces films a été étudiée. Enfin les phénomènes électriques régissant le fonctionnement de ces cellules ont été étudiées par mesures transitoires de décroissance de V_{co} et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.2 Synthèse des nanoparticules de Zn_2SnO_4

La technique à pression autogène a été largement utilisée pour préparer des nanoparticules de Zn_2SnO_4 car elle offre généralement une procédure simple et met en jeu des températures modérées (< 250 °C). Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour l'obtention de nanoparticules de Zn_2SnO_4 à partir de sels inorganiques de Zn^{2+} et Sn^{4+} dans un rapport de 2 : 1 (Zn : Sn) en présence de différentes bases telles que NaOH,¹² $N_2H_4.H_2O$,¹³ $(NH_4)_2CO_3$,¹¹ ou la *tert*-butylamine.⁷ Nous avons testé ces différents protocoles pour synthétiser des nanoparticules de Zn_2SnO_4 mais une seule de ces méthodes a donné des nanoparticules pures.

Le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et le tétrachlorure d'étain ($SnCl_4.5H_2O$) ont été utilisés comme sources de Zn et Sn, pour la synthèse à pression autogène de Zn_2SnO_4 en présence d'une amine comme base. Le rapport molaire Zn : Sn : base a été fixé à 2 : 1 : 8. La synthèse met en jeu les alcoxydes d'étain et de zinc issus d'une alcoololyse des précurseurs utilisés dans les conditions à pression autogène (200 °C, 20 bars). L'amine joue le rôle de minéralisateur, et la liaison entre oxopolymères d'oxydes est obtenue pendant la réaction.

Ce procédé a tout d'abord été décrit avec la *tert*-butylamine comme base⁷ et nous l'avons adapté à un minéralisateur plus courant et moins cher, la diéthylamine. En effet, leurs valeurs de pK_b sont proches (3,25 pour la *tert*-butylamine et 3,19 pour la diéthylamine), et donc à même concentration leur effet sur la structure du produit doit être similaire. La seule différence attendue est la taille des nanoparticules de Zn_2SnO_4 , en effet, en changeant le type d'amine la taille et la forme des nanoparticules peut varier.

Après lavage, séchage à 80 °C puis calcination sous air à 500 °C pendant 2 heures, deux types de poudres de Zn_2SnO_4 ont été obtenus, $Zn_2SnO_4(I)$ synthétisée en présence de *tert*-butylamine et $Zn_2SnO_4(II)$ synthétisée en présence de diéthylamine.

VI.3 Caractérisation des différentes nanoparticules de Zn_2SnO_4 synthétisées

Notre premier objectif était de vérifier la formation de cristaux de Zn_2SnO_4 lors des différentes synthèses. L'effet des deux amines employées sur la morphologie des particules et sur leur cinétique de croissance sera abordé, au regard des caractérisations effectuées par diffraction des rayons X (DRX), porosimétrie d'adsorption d'azote (BET) et microscopie électronique en transmission (MET).

VI.3.1 Structure cristalline

La Figure IV.1 présente les diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de Zn_2SnO_4 obtenues, après séchage à 80 °C ou calcination à 500 °C. Les particules ont été synthétisées avec succès dans les deux cas. En effet, quelles que soient la température du traitement thermique et la base employée, les diffractogrammes enregistrés sont conformes au fichier JCPDS n° 74-2184 caractéristique de la structure cristalline de type cubique spinelle inverse de Zn_2SnO_4 . En effet, les pics de diffraction à $2\theta = 17.7, 29.2, 34.4, 35.9$ et 41.7° , correspondant respectivement aux plans (111), (120), (311), (222) et (400) de la phase cubique de Zn_2SnO_4 ont ainsi été clairement observés après traitement thermique à 80 et 500 °C. Par ailleurs, les cristaux de Zn_2SnO_4 étaient déjà formés avant le traitement thermique dans l'autoclave.

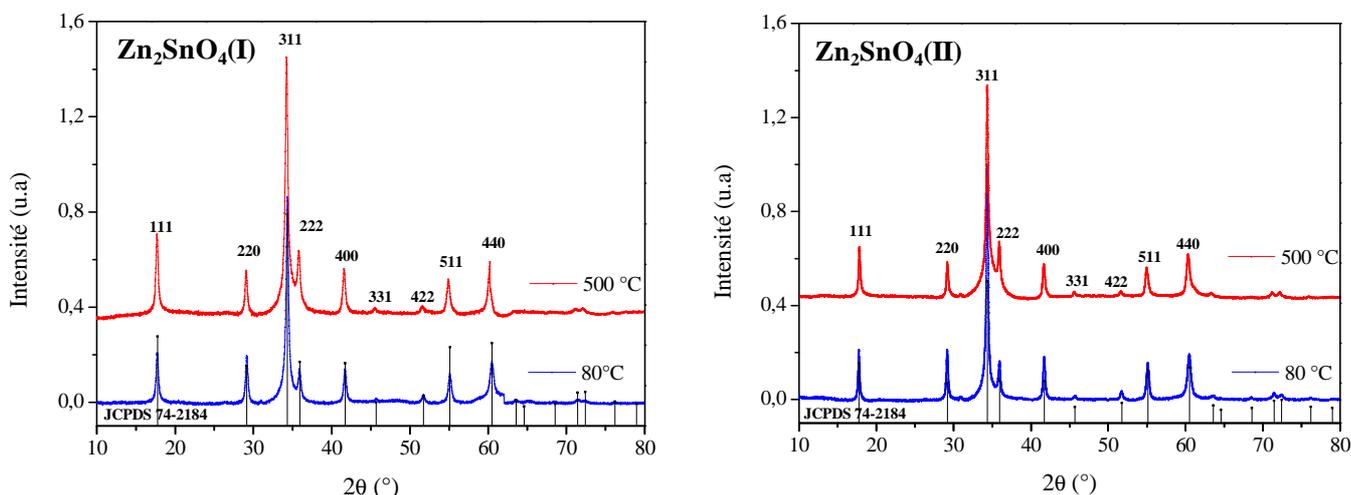


Figure IV.1 : Evolution de la cristallinité des poudres Zn_2SnO_4 (I) et Zn_2SnO_4 (II) après séchage à 80 °C et calcination à 500 °C.

La taille des cristallites dans Zn_2SnO_4 (I) et Zn_2SnO_4 (II) en appliquant la relation de Laue - Scherrer aux raies (111) et (220) a ensuite été estimée à 22 nm pour Zn_2SnO_4 (I) et à 32 nm pour Zn_2SnO_4 (II). L'influence de la base sur la taille des nanocristallites est donc bien

visible, puisque la *tert*-butylamine conduit à des cristallites plus petites que la diéthylamine. Il semble que la croissance de la taille des cristallites soit inhibée par l'augmentation de l'encombrement stérique de la chaîne de l'amine. Il mérite d'être mentionné qu'il a été montré que la taille des cristallites dépendait de la longueur de la chaîne alkyle sur l'amine dans le cas de la synthèse de nanoparticules de TiO_2 et de Zn_2SnO_4 .^{14,15}

IV.3.2 Texture des poudres de Zn_2SnO_4

La surface spécifique et la distribution de la taille de pores des poudres calcinées ont été déterminées par analyse de sorption d'azote. Les mesures réalisées conduisent à des surfaces spécifiques BET de 67,0 et 77,0 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour les nanoparticules de Zn_2SnO_4 (I) et Zn_2SnO_4 (II) respectivement.

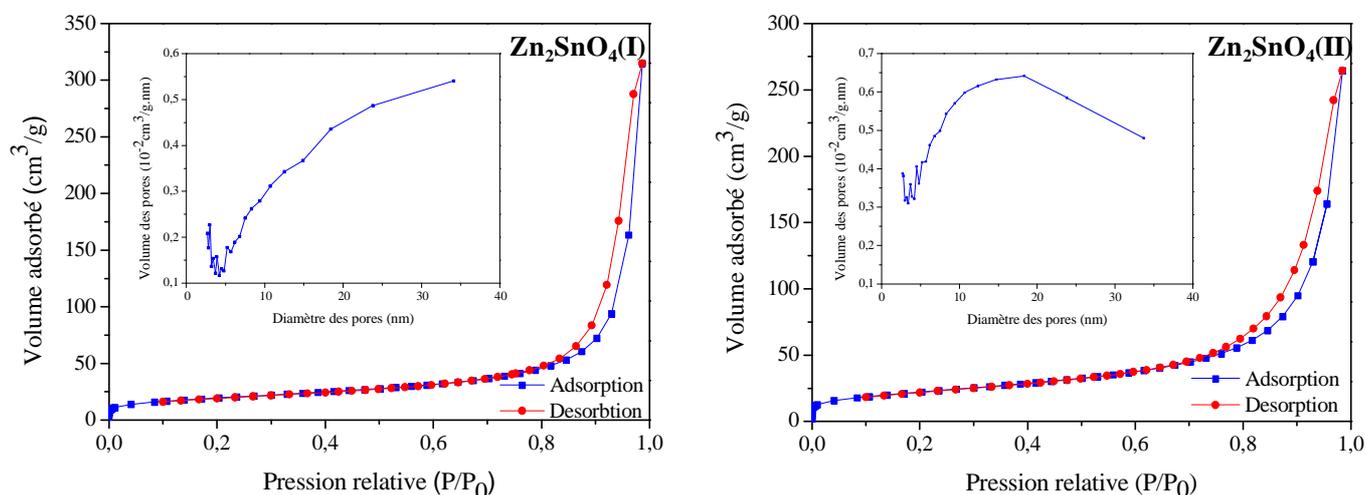


Figure IV.2 : Isothermes d'adsorption –désorption d'azote et distribution de la taille des pores (BJH adsorption) des nanoparticules de Zn_2SnO_4 calcinées.

Les isothermes d'adsorption–désorption d'azote de ces deux types de nanoparticules sont similaires, de type II + IV. La distribution de la taille des pores est très mal définie pour Zn_2SnO_4 (I) (taille moyenne supérieure à 28 nm) et très large pour Zn_2SnO_4 (II) avec une taille moyenne de 21 nm (Figure IV.2). Néanmoins, ces caractéristiques texturales sont compatibles avec l'application visée.

IV.3.3 Etude de la morphologie et détermination des paramètres microstructuraux

Pour obtenir de plus amples informations sur la structure et la morphologie des nanoparticules, la poudre de Zn_2SnO_4 (I) a été examinée à l'échelle du nanomètre par microscopie électronique à transmission en haute résolution (MET-HR). Des images MET des

échantillons de Zn₂SnO₄(I) traités thermiquement à 80 et 500 °C sont présentées dans les Figures IV.3 (A) et (B).

La Figure IV.3 indique que les nanocristaux de Zn₂SnO₄ sont dispersés de manière quasi-homogène et présentent des formes diverses, avec surtout des formes hexagonales et sphériques. Une analyse statistique manuelle de certaines images MET révèle que la taille des particules varie entre 10 et 60 nm. Les clichés MET de la poudre de Zn₂SnO₄(I) séchée à 80 °C (Figure IV.3 A) montrent que les particules sont moins bien cristallisées, plus agglomérées et polydisperses. En revanche, après calcination à 500 °C, les figures de diffraction électronique associées aux clichés MET indiquent que les nanoparticules ont une excellente cristallinité. La poudre est formée de grains constitués de nanoparticules de diverses formes agrégées. Sur une petite partie des images Figure IV.3 (A, B), la transformation de Fourier a conduit à une distance $d_{220} = 0,33$ nm correspondant au plan réticulaire (220) de la structure cubique de Zn₂SnO₄ (A) et à une distance $d_{111} = 0,52$ nm correspondant au plan réticulaire (111) de la même structure (B).¹²

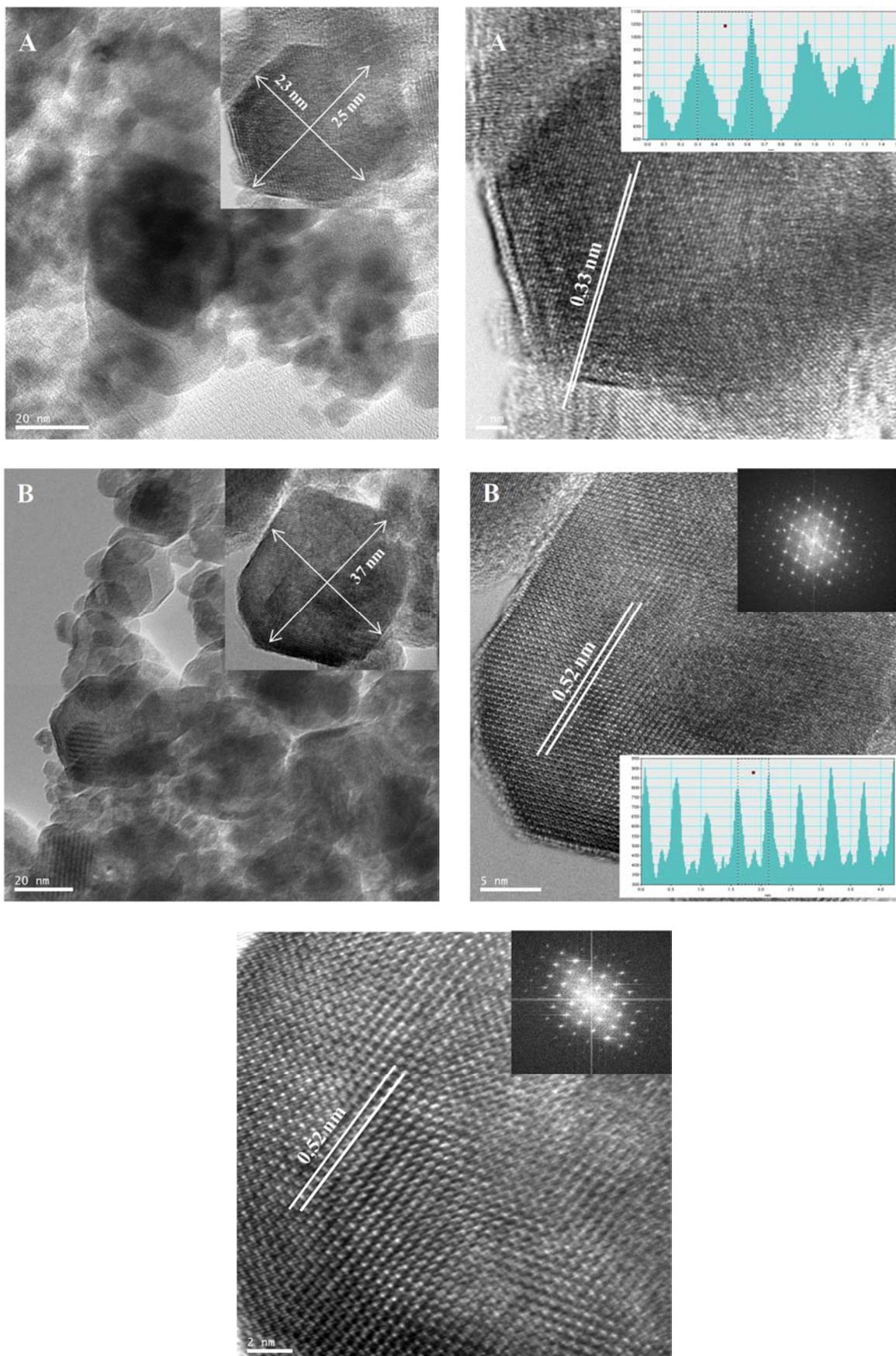


Figure IV.3 : Images MET des poudres $Zn_2SnO_4(I)$ traitées à 80 °C pendant une nuit (A) et à 500 °C pendant 2 h (B).

IV.4 Bilan

Des nanoparticules de Zn_2SnO_4 de structure cubique spinelle inverse ont été synthétisées à pression autogène en utilisant deux amines différentes (*tert*-butylamine et diéthylamine) comme minéralisateur alcalin dans un mélange éthylèneglycol/eau. Les synthèses réalisées ont permis d'obtenir des nanocristaux de Zn_2SnO_4 pur dans les deux cas. Leurs caractéristiques morphologiques et texturales sont résumées dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des matériaux préparés.

| Poudre | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Diamètre des pores (nm) | | Volume poreux ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | Taille NPs (nm) | |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------|--|-----------------|-------|
| | | 4V/A | BJH | | RX | MET |
| $Zn_2SnO_4(I)$ | 69 | $28,0 \pm 0,5$ | $21,0 \pm 0,5$ | $0,48 \pm 0,05$ | 22 ± 1 | 10-60 |
| $Zn_2SnO_4(II)$ | 77 | $21,0 \pm 0,5$ | $15,5 \pm 0,5$ | $0,41 \pm 0,05$ | 32 ± 1 | 10-60 |

Ces données indiquent que nous disposons de nanoparticules (cristallites) de Zn_2SnO_4 de 10 - 60 nm (22 - 32 nm), avec des surfaces spécifiques BET importantes, i.e. $69 m^2 \cdot g^{-1}$ pour $Zn_2SnO_4(I)$ et $77 m^2 \cdot g^{-1}$ pour $Zn_2SnO_4(II)$. Les nanoparticules montrent une bonne cristallinité après un traitement thermique à 500 °C, ceci étant confirmé par l'analyse de microscopie électronique en transmission.

En résumé, les nanoparticules $Zn_2SnO_4(I)$ et $Zn_2SnO_4(II)$ sont pures, chimiquement stables, synthétisées de façon reproductible et présentent les caractéristiques requises pour la réalisation de films minces nanoporeux et nanocristallins performants pour des cellules solaires à colorant.

IV.5 Réalisation et caractérisation de couches poreuses à base de Zn_2SnO_4

IV.5.1. Préparation des couches de Zn_2SnO_4

La composition de la pâte de Zn_2SnO_4 pour les dépôts par sérigraphie est la même que celle présentée dans le Chapitre III pour les nanoparticules de SnO_2 (nanoparticules de Zn_2SnO_4 synthétisées et additifs tels que l'éthyle cellulose et le terpineol), la viscosité de cette pâte étant appropriée pour réaliser des films poreux et épais. Compte tenu du fait que le Zn_2SnO_4 peut être instable dans un environnement acide nous n'avons pas ajouté dans la pâte d'acide acétique glacial pour éviter une pollution de la pâte par des traces de SnO_2 ou de ZnO .

IV.5.2 Caractérisation des couches de Zn_2SnO_4

Dans un premier temps les propriétés morphologiques et texturales des films à base de $Zn_2SnO_4(I)$ ont été déterminées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microscopie électronique en transmission (MET). Ces techniques complémentaires ont permis d'accéder à une caractérisation de la rugosité et de la porosité des couches, mais aussi de la taille et de l'arrangement des grains au sein des films minces.

IV.5.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'étudier leur microstructure, la section transverse et la surface de couches minces de $Zn_2SnO_4(I)$ ont été observées par MEB.

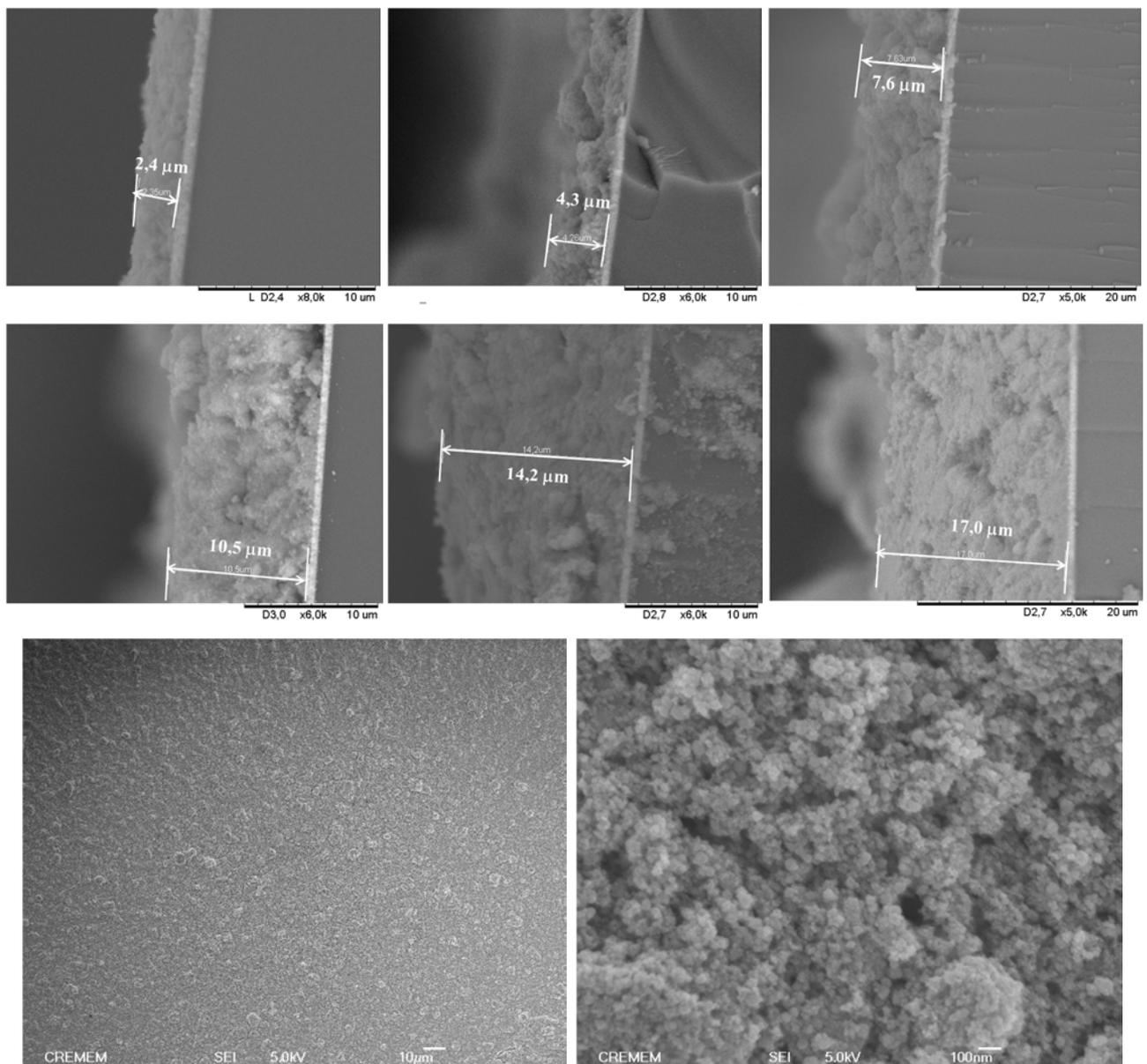


Figure IV.4 : Clichés MEB de la tranche et de la surface de films de $Zn_2SnO_4(I)$ calcinés.

Les images MEB (Figure IV.4) indiquent une dépendance linéaire de l'épaisseur et du nombre de couches déposées par sérigraphie. Ces observations confirment également que la pâte constituée de nanoparticules de $Zn_2SnO_4(I)$ et la méthode de dépôt par sérigraphie sont particulièrement bien adaptées à l'élaboration de films multicouches d'épaisseur contrôlée. Ainsi, l'épaisseur des couches élaborées passe d'environ 2,4 μm pour une couche à 17,0 μm pour six couches. Les clichés obtenus montrent des films avec une surface homogène sans craquelures. Néanmoins la porosité développée reste assez faible. Par conséquent, plusieurs stratégies ont été envisagées afin d'obtenir des couches de Zn_2SnO_4 présentant une porosité adaptée à l'application visée. Notamment, un post-traitement de la couche de $Zn_2SnO_4(I)$ avec de l'eau a été réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre III, ce traitement pouvant ainsi augmenter la porosité des films et activer la surface de $Zn_2SnO_4(I)$ pour faciliter le greffage du colorant. Après ce traitement les films ont été de nouveau calcinés sous air à 500 °C (cf. Annexe AII).

L'utilisation du traitement avec de l'eau a permis d'obtenir des films présentant une bonne homogénéité (Figure IV.5) mais a induit l'apparition de quelques craquelures sur la surface du fait du traitement thermique supplémentaire appliqué.

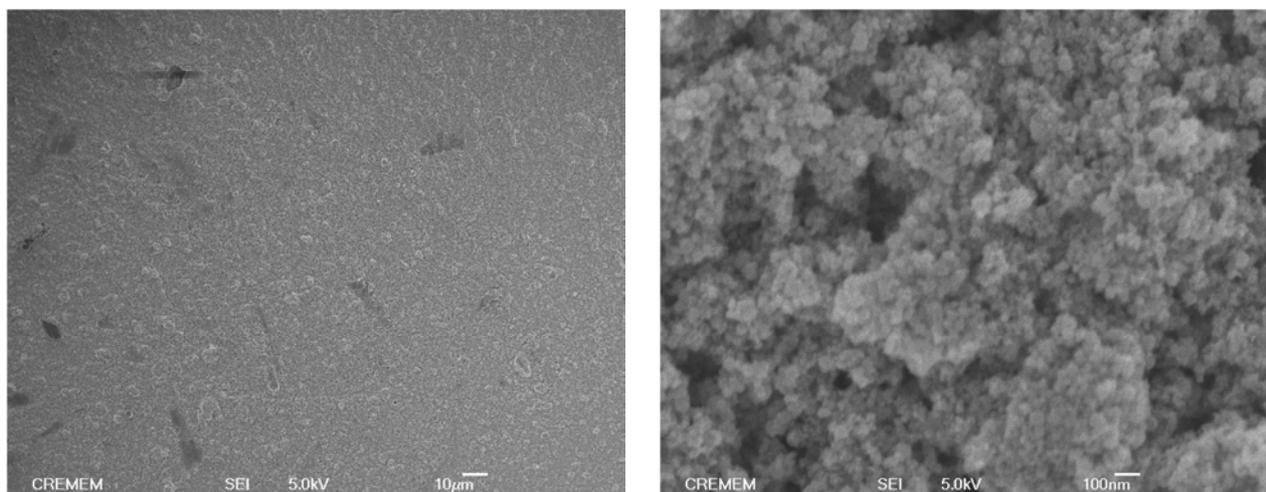


Figure IV.5 : Clichés MEB de la surface d'un film de $Zn_2SnO_4(I)$ traité avec H_2O .

Par ailleurs, à plus fort grossissement (Figure IV.4 (bas, droite) et Figure IV.5 (droite)) la porosité nanométrique des couches est bien visible sur les images MEB ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces électrodes dans des cellules solaires sensibilisées. Cette mésoporosité a été mieux caractérisée par porosimétrie d'adsorption d'azote.

IV.5.2.2 Analyse par BET des films de Zn_2SnO_4

La méthode BET s'avère une technique plus efficace que la microscopie pour obtenir des valeurs quantitatives permettant de comparer la porosité intergranulaire des différents films grattés (sans/avec traitement à l'eau).

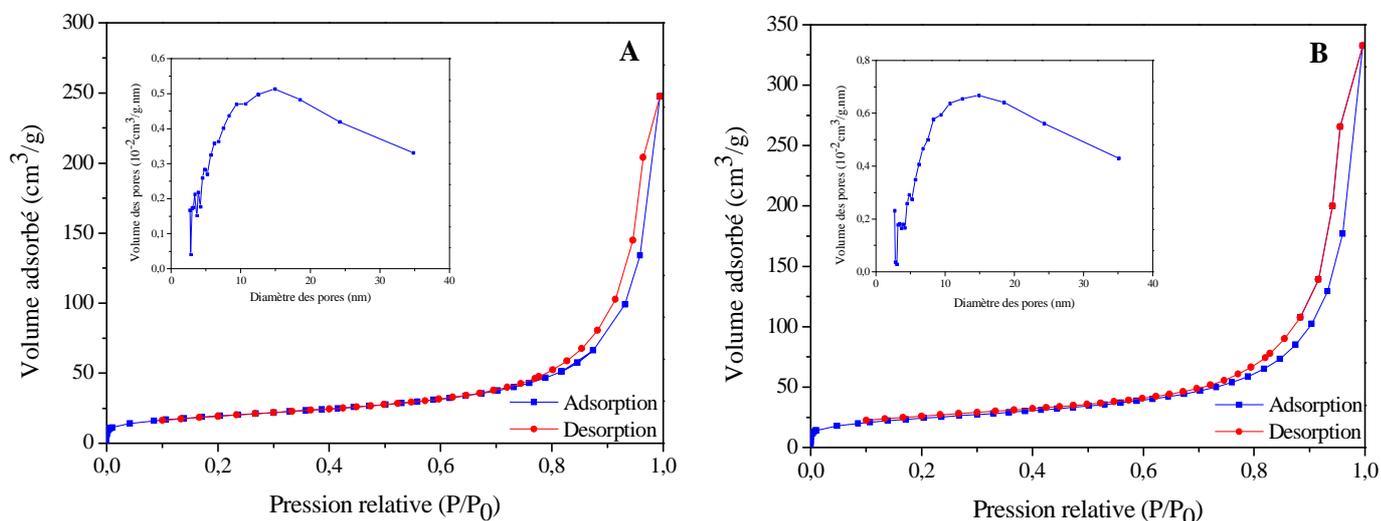


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores de nanoparticules de $Zn_2SnO_4(II)$ (films grattés) sans (A) et avec (B) traitement par H_2O .

Tableau IV.2 : Caractéristiques texturales des matériaux films de $Zn_2SnO_4(II)$ (films grattés) sans (A) et avec (B) traitement par H_2O .

| Poudre | Traitement H_2O | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Diamètre des pores (nm) | | Volume poreux ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $A_{N719}^* \cdot 10^4$ ($mmol \cdot cm^{-2}$) |
|-----------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------|--|---|
| | | | 4V/A | BJH | | |
| $Zn_2SnO_4(I)$ | sans | 69 | $28,0 \pm 0,5$ | $21,0 \pm 0,5$ | $0,48 \pm 0,01$ | - |
| | avec | 77 | $25,0 \pm 0,5$ | $21,0 \pm 0,5$ | $0,39 \pm 0,01$ | - |
| $Zn_2SnO_4(II)$ | sans | 68 | $22,0 \pm 0,5$ | $19,0 \pm 0,5$ | $0,38 \pm 0,01$ | $0,28 \pm 0,02$ |
| | avec | 85 | $24,0 \pm 0,5$ | $23,0 \pm 0,5$ | $0,51 \pm 0,01$ | $0,25 \pm 0,02$ |

* Surface de la photoanode $0,283cm^2$

La surface spécifique des nanoparticules varie de manière significative en fonction des traitements effectués (Tableau IV.2). Ces valeurs sont en accord avec celles généralement citées dans la littérature pour des matériaux de photoanodes pour les DSCs.¹⁶ La surface spécifique des nanoparticules dans les deux cas augmente lorsque le film est traité avec de l'eau, celle-ci passant de 69 à $77 m^2 \cdot g^{-1}$ pour le $Zn_2SnO_4(I)$ et de $68 m^2 \cdot g^{-1}$ à $85 m^2 \cdot g^{-1}$ pour des films $Zn_2SnO_4(II)$ sans et avec traitement à l'eau. Les poudres de $Zn_2SnO_4(II)$ présentent des isothermes d'adsorption d'azote de type II + IV (Annexe AIII) avec une hystérésis à pression élevée ($P/P_0 > 0,8$) typique d'un matériau comportant de grands nanopores (Figure

IV.6), les isothermes pour $Zn_2SnO_4(I)$ (non présenté ici) étant d'allure similaire. Par ailleurs, la quantité de colorant adsorbé sur le film $Zn_2SnO_4(II)$ traité à l'eau est légèrement plus faible que celle sans traitement. La quantité de colorant chimisorbé ne suit donc pas l'augmentation de la surface spécifique.

IV.5.3 Sensibilisation de la couche poreuse de $Zn_2SnO_4(I)$

Le mode d'ancrage du colorant N719 sur les électrodes constituées de nanoparticules de $Zn_2SnO_4(I)$ a été étudié en utilisant la spectroscopie d'absorption IR en mode ATR. Les couches de Zn_2SnO_4 ont été sensibilisées dans des conditions décrites en partie expérimentale. Pour observer le greffage du colorant sur l'oxyde semi-conducteur nous avons mesuré les spectres d'absorption IR du colorant N719 à l'état solide et du colorant greffé sur le $Zn_2SnO_4(I)$ (Figure IV.7). L'attribution des bandes pour chaque échantillon est résumée dans le Tableau IV.3.

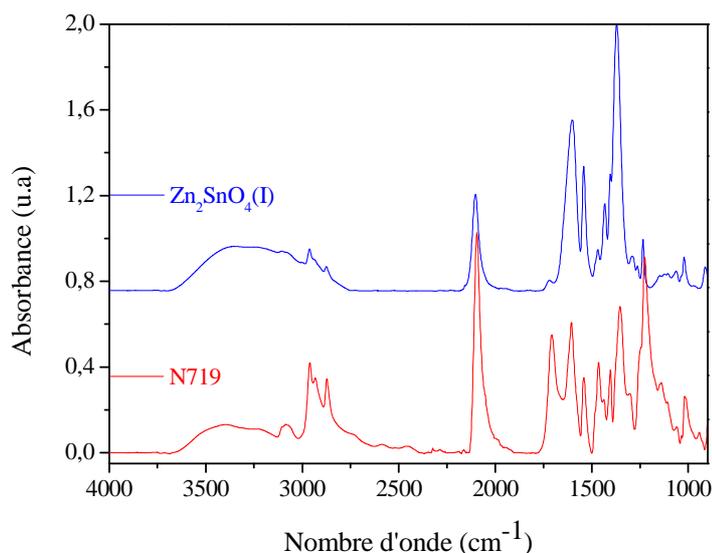


Figure IV.7 : Spectres ATR-FTIR du colorant N719 à l'état solide et greffé sur les photoanodes $Zn_2SnO_4(I)$.

Après chimisorption de N719 adsorbé sur $Zn_2SnO_4(I)$, les bandes caractéristiques des groupes acides carboxyliques $\nu(C=O)$ et $\nu(C-O)$ du N719 libre ont quasiment disparu, tandis que les seules bandes fortes à 1600 cm^{-1} et à 1371 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu(COO^-)_{as}$ et $\nu(COO^-)_s$ ont été détectées.

Tableau IV.3 : Données spectroscopiques ATR-FTIR du N719 avant et après chimisorption sur les films poreux de $Zn_2SnO_4(I)$.

| Composés | $\nu_{as}(COO^-)$ | $\nu_s(COO^-)$ | $\nu(C=O)$ | $\nu(C-O)$ | ** $\Delta\nu$ | ** $\Delta\nu_1$ |
|-----------------------------------|-------------------|----------------|------------|------------|----------------|------------------|
| N719 solide | 1605 | 1352 | 1707 | 1226 | 253 | - |
| N719 greffé sur $Zn_2SnO_4(I)$ | 1600 | 1371 | 1713 | 1234 | 229 | 24 |

* $\Delta\nu = \nu(COO^-)_{as} - \nu(COO^-)_s$; ** $\Delta\nu_1 = \Delta\nu^*_{sol} - \Delta\nu^*_{ads}$

La valeur $\Delta\nu$ pour N719 solide est de 253 cm^{-1} et de 229 cm^{-1} à l'état adsorbé, soit une différence $\Delta\nu_1$ de 24 cm^{-1} quand le colorant est greffé sur $Zn_2SnO_4(I)$ (Tableau IV.3). Ces valeurs de $\Delta\nu$ suggèrent l'existence d'un mode de coordination bidentate ou pontant des groupements carboxylates à la surface des particules de Zn_2SnO_4 . Ces résultats indiquent clairement que le mode d'accrochage de N719 sur Zn_2SnO_4 est similaire à celui décrit pour TiO_2 dans la bibliographie^{17,18} et pour SnO_2 dans le chapitre III.

Ce type de greffage doit favoriser le transfert des électrons entre le complexe et l'oxyde métallique, cette forte interaction entre le semi-conducteur et le colorant conduisant à un bon fonctionnement de la cellule.

IV.6 Elaboration des DSCs à base de Zn_2SnO_4 et optimisation des performances photovoltaïques

Tout d'abord, l'optimisation de plusieurs paramètres de fabrication des DSCs à base de Zn_2SnO_4 a été réalisée de manière à atteindre de bonnes performances photovoltaïques. En particulier, l'influence de différents post-traitements, de la nature des nanoparticules utilisées, de l'épaisseur des couches poreuses et de la durée de la chimisorption.

Dans le chapitre III concernant les photoanodes à base de SnO_2 , nous avons souligné l'intérêt de traiter les substrats FTO par $TiCl_4$ pour former une couche dense de TiO_2 bloquante avant d'effectuer le dépôt de la couche poreuse de SnO_2 . Lors d'essais préliminaires, nous avons reproduit cette démarche dans le cas de Zn_2SnO_4 puis testé les cellules obtenues après photosensibilisation avec le N719 (0,2 mM dans l'éthanol, durée de sensibilisation 6 h) et en présence de l'électrolyte commercial MPN (cf. Annexe AII). De manière inattendue, des efficacités très faibles, i.e. $< 0,1\%$ ont été mesurées principalement du fait de densités de courant de court-circuit très faibles, i.e. $0,26\text{ mA.cm}^{-2}$. Cette couche bloquante de TiO_2 empêche donc la collecte des charges probablement du fait d'un alignement des niveaux d'énergie inapproprié dans les conditions utilisées.¹⁹

Jamais mentionné dans le cas de Zn_2SnO_4 dans la bibliographie,¹² ce traitement par $TiCl_4$ des substrats FTO avant dépôt des couches poreuses de Zn_2SnO_4 a donc été omis par la suite.

IV.6.1 Influence de différents post-traitements des photoanodes de $Zn_2SnO_4(I)$

Dans le cas de SnO_2 , nous avons montré que le post-traitement avec $TiCl_4$ et avec H_2O des films poreux obtenus par sérigraphie permettait d'améliorer l'efficacité de conversion énergétique et la stabilité des DSCs correspondantes.

Si les films poreux de Zn_2SnO_4 sont stables dans l'eau à 70 °C, ils se sont avérés particulièrement instables en présence de $TiCl_4$ dans l'eau probablement en raison de l'acidité élevée de cette solution. Ceci nous a conduits à abandonner ce traitement pour Zn_2SnO_4 . Par ailleurs, nous avons envisagé les post-traitements sous UV à l'air,²⁰ et avec le butoxyde d'aluminium Al(BTO) qui se sont révélés efficaces pour SnO_2 et TiO_2 .^{21,22} Ainsi, le traitement UV sous air élimine les contaminants organiques pouvant se trouver à la surface des particules d'oxyde et favorise la chimisorption du colorant via l'hydroxylation de la surface des nanoparticules.²⁰ Dans le cas du traitement Al(BTO), Perrera et coll.²¹ ont montré que celui-ci conduit à la formation d'une couche mince bloquante d'alumine (Al_2O_3) à la surface des nanoparticules de SnO_2 et TiO_2 ce qui permet de réduire la probabilité de recombinaison et donc d'améliorer l'efficacité globale via une augmentation du J_{cc} et du FF. De même, Durrant et coll.²² ont démontré qu'une amélioration d'environ 30 % des performances des DSCs était atteinte après traitement Al(BTO) du fait de l'abaissement du bas de la bande de conduction de l'oxyde métallique, entraînant une amélioration de l'injection des électrons et une diminution nette des recombinaisons entre les nanoparticules et l'électrolyte.

Dans ce contexte, quatre électrodes à base de $Zn_2SnO_4(I)$ d'épaisseur 3 μm ont été préparées, chacune d'entre elles a ensuite été traitée dans différentes conditions ; i) sans aucun traitement ; ii) traitement sous UV à l'air pendant 30 min ; iii) traitement à 70 °C dans l'eau puis calcination à 500 °C ; iv) traitement au butoxyde d'aluminium (30 min à 70°C) (Al(BTO)) suivi d'une calcination à 500 °C.

Les résultats des mesures J-V pour les DSCs à base de $Zn_2SnO_4(I)$, avec différents post-traitements, sont présentés Figure IV.8 et les performances des cellules sont regroupées dans le Tableau IV.3.

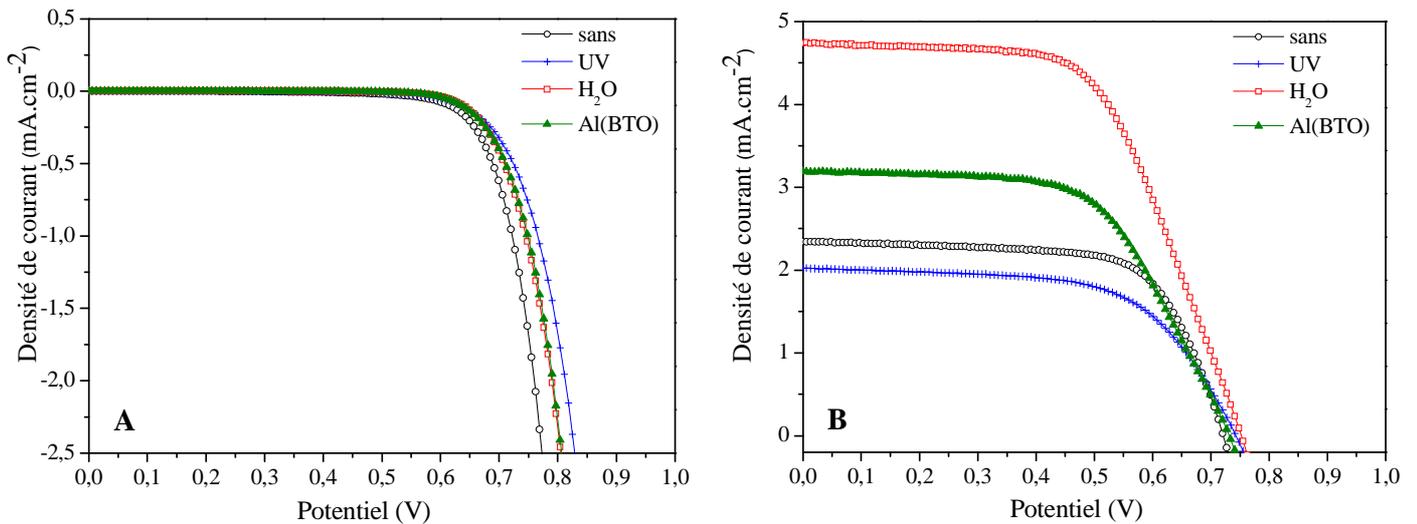


Figure IV.8 : Caractéristiques J-V dans le noir (A) et sous illumination AM1.5G ($100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) (B) en fonction du type de post-traitement ayant subi les films de $Zn_2SnO_4(I)$.

Tableaux IV.3 : Caractéristiques J-V des cellules à base de $Zn_2SnO_4(I)$ (1 couche) après différents post-traitements chimiques de la surface du film (sensibilisation N719, $0,2\text{ mM}$, 6 h).

| Cellule | Traitement | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|----------------|------------------|---|--------------|--------|------------|
| $Zn_2SnO_4(I)$ | sans | 2,3 | 0,73 | 59 | 1,0 |
| | UV | 2,0 | 0,75 | 61 | 0,9 |
| | Al(BTO) | 3,2 | 0,73 | 60 | 1,4 |
| | H ₂ O | 4,7 | 0,76 | 59 | 2,1 |

D'une manière générale, l'utilisation d'un traitement influence peu le potentiel de circuit-ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) des cellules. Cependant, les rendements sans et avec traitement UV sous air sont similaires, $\sim 1\%$, et en retrait par rapport à ce qui a été rapporté pour des couches de $3\ \mu\text{m}$ dans la bibliographie, i.e. $> 2,5\%$.²³

En revanche, le traitement avec butoxyde d'aluminium augmente le courant de court-circuit, i.e. $3,2\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, et, en conséquence, l'efficacité de conversion énergétique, i.e. $1,4\%$. De plus, le traitement à l'eau conduit à une augmentation significative de la densité de courant de court-circuit, i.e. $4,7\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (contre $2,3\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ce qui a fourni un rendement de conversion photovoltaïque dépassant 2% , i.e. $2,1\%$. L'augmentation de la densité de courant de court-circuit est probablement liée à une diminution des recombinaisons et des courants de fuite comme l'attestent la valeur élevées de V_{co} ou la mobilité plus efficace de l'électrolyte dans les pores pour le film traité à l'eau. Par conséquent, comme pour les photoanodes à base de SnO_2 , le simple traitement à l'eau, respectueux de l'environnement, des photoanodes poreuses, de Zn_2SnO_4 a un effet bénéfique sur les performances photovoltaïques des cellules

correspondantes. Dans la suite du chapitre, ce traitement sera donc systématiquement utilisé sauf indication contraire.

IV.6.2 Influence du type de nanoparticules de Zn_2SnO_4

Des cellules solaires à colorant mettant en jeu des photoanodes élaborées à partir des nanoparticules Zn_2SnO_4 (I) ou Zn_2SnO_4 (II) ont ensuite été testées pour déterminer l'influence du type de particules sur l'efficacité. Les courbes J-V correspondantes enregistrées dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 à 100 mW.cm^{-2} sont présentées dans la Figure IV.9 et les paramètres photovoltaïques dans le Tableau IV.4.

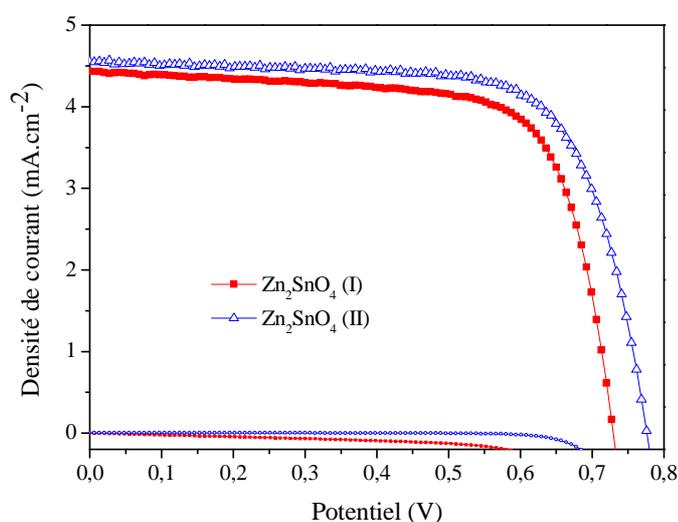


Figure IV.9 : Courbes J-V des cellules constituées d'une couche de Zn_2SnO_4 (I) ou de Zn_2SnO_4 (II) traitée à l'eau, modifiée par N719, sous illumination AM1.5G (100 mW.cm^{-2}).

Tableau IV.4 : Performances des cellules à base de nanoparticules Zn_2SnO_4 (I) et Zn_2SnO_4 (II) traités à l'eau (épaisseur du film $2,4 \mu\text{m}$).

| Cellule | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|------------------|----------------------------------|--------------|--------|------------|
| Zn_2SnO_4 (I) | 4,4 | 0,73 | 71 | 2,3 |
| Zn_2SnO_4 (II) | 4,6 | 0,78 | 71 | 2,5 |

Les performances obtenues sont proches dans les deux cas. Cependant, les nanoparticules de Zn_2SnO_4 (II) conduisent à une efficacité de conversion énergétique légèrement supérieure, i.e. 2,5 % contre 2,3 %, du fait d'une tension de circuit-ouvert (0,78 V contre 0,73 V) et d'une densité de courant de court-circuit (4,6 contre $4,4 \text{ mA.cm}^{-2}$) légèrement plus élevées. Ceci pourrait être du à la surface spécifique plus élevée des nanoparticules Zn_2SnO_4 (II).

IV.6.3 Influence de l'épaisseur de la couche

Un autre paramètre important gouvernant l'efficacité des cellules est l'épaisseur de l'électrode poreuse de Zn_2SnO_4 qui influence à la fois les propriétés optiques d'absorption de la cellule, ainsi que les propriétés de transport des charges. Dans cette partie, plusieurs épaisseurs d'électrodes poreuses ont été utilisées pour optimiser les performances des cellules. La Figure IV.10 représente les spectres d'absorption UV-visible de cellules sensibilisées avec le colorant N719, pour des électrodes de différentes épaisseurs. Les nanoparticules de $Zn_2SnO_4(II)$ ont été utilisées pour préparer les photoanodes, la même tendance en fonction de l'épaisseur du film ayant été observée avec les particules de $Zn_2SnO_4(I)$.

Les deux bandes d'absorption à 390 et 520 nm caractéristiques du N719 sont clairement observables sur la Figure IV.11. Plus la couche de $Zn_2SnO_4(II)$ est épaisse, plus la densité optique des films dans cette région est importante, ce qui confirme que la chimisorption a lieu sur toute l'épaisseur du film et donc que la porosité est très largement accessible.

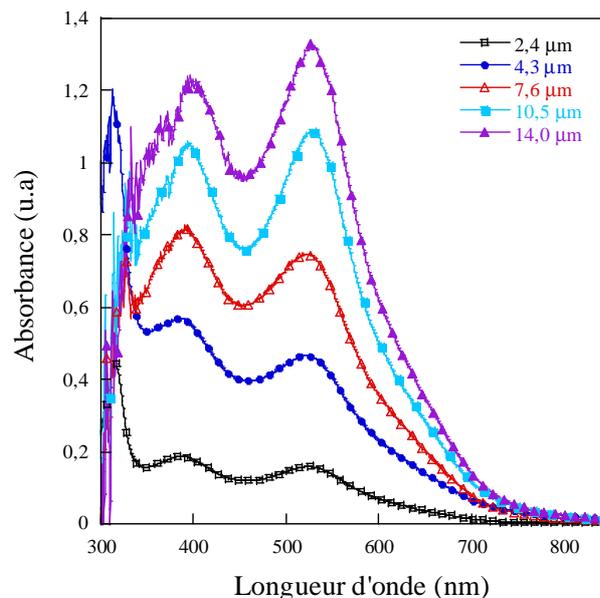


Fig. IV.11 Evolution de l'absorption du film de $Zn_2SnO_4(II)$ poreux avec l'épaisseur.

Les caractéristiques courant-tension des cellules solaires correspondantes enregistrées dans l'obscurité et sous éclairage standard (AM 1.5G, 100 mW.cm^{-2}) sont données Figure IV.12, et les paramètres photovoltaïques associés sont indiqués dans le Tableau IV.5.

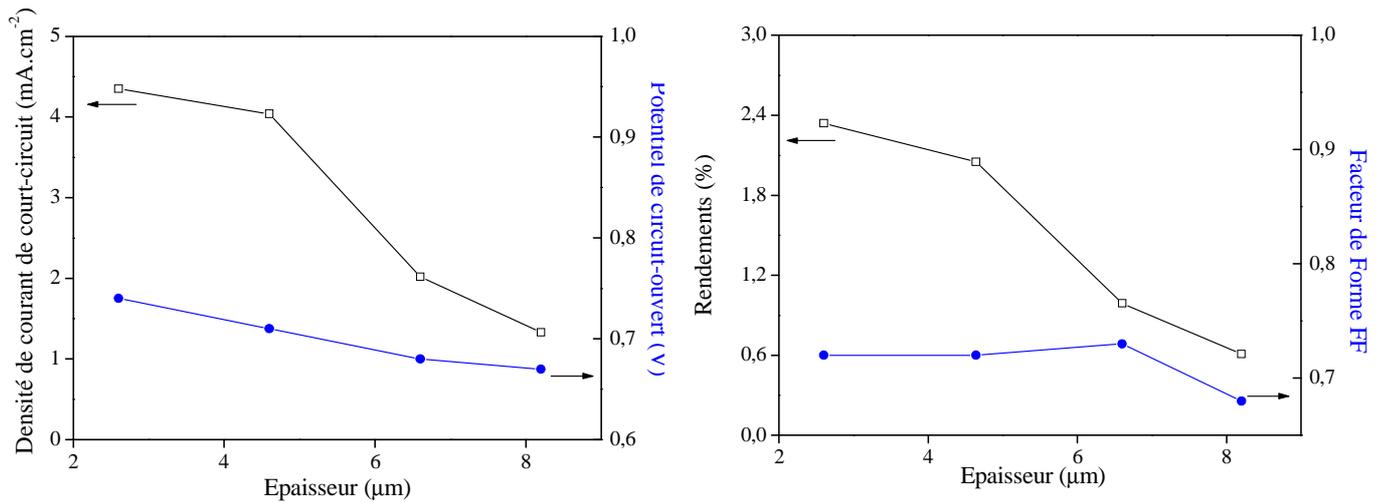


Figure IV.12 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur des couches de $Zn_2SnO_4(II)$ traité à l'eau.

Tableau IV.5 : Performances des cellules solaires à base de $Zn_2SnO_4(II)$ avec des couches poreuses de différentes épaisseurs traitées à l'eau.

| Cellule | Epaisseur (μm) | J_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|-----------------|----------------|------------------------------------|--------------|--------|------------|
| $Zn_2SnO_4(II)$ | 2,4 | 4,4 | 0,74 | 72 | 2,4 |
| | 4,9 | 4,0 | 0,71 | 72 | 2,1 |
| | 7,0 | 2,0 | 0,68 | 73 | 1,0 |
| | 8,3 | 1,3 | 0,67 | 68 | 0,6 |

Une nette diminution des paramètres photovoltaïques (J_{cc} , V_{co} , η) est observée lorsque l'épaisseur des photoanodes poreuses croit. Tandis que le V_{co} ne diminue que faiblement, la diminution de la valeur de la densité de courant de court-circuit est significative ce qui entraîne une chute d'efficacité de conversion énergétique (Tableau IV.5). L'augmentation de la probabilité de recombinaison des électrons photogénérés avec l'épaisseur est probablement à l'origine de ces diminutions de J_{cc} et de V_{co} . Par conséquent, ces résultats montrent qu'une épaisseur d'environ 2,4 μm est optimale pour obtenir des efficacités énergétiques les plus élevées pour des DSCs à base de $Zn_2SnO_4(II)$ et que ces efficacités diminuent pour des épaisseurs plus élevées. Une tendance similaire a été récemment mentionnée par Li et coll.²³ pour des films constitués d'octaèdres de Zn_2SnO_4 mais pour des épaisseurs supérieures à 9 μm. Les limitations observées dans notre cas pourraient être liées à la difficulté de pénétration de l'électrolyte dans la couche d'oxyde, celle-ci n'étant pas assez poreuse.

Pour améliorer la porosité nous avons choisi de préparer une pâte contenant un mélange de 70 % (massique) de particules de Zn_2SnO_4 et 30 % (massique) de particules octaédriques

de $SnO_2(II)$, dont les propriétés texturales et de cristallinité ont été décrites dans le Chapitre III.

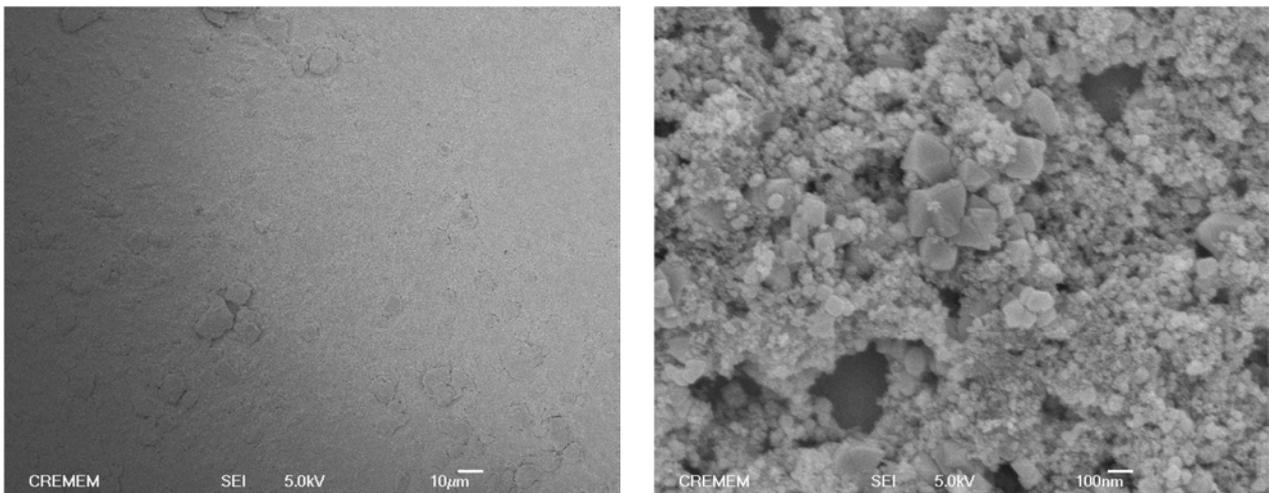


Figure IV.13 : Clichés MEB de la surface d'un film $Zn_2SnO_4&SnO_2$.

Les images MEB de ces films (Figure IV.13) montrent une bonne homogénéité, mais on observe sur la surface de gros agrégats correspondant à des nanoparticules de $SnO_2(II)$. Par comparaison aux films constitués de particules de Zn_2SnO_4 pur (Figure IV.4), la surface de films semble légèrement plus poreuse. Des tests préliminaires en cellules ont montré que l'épaisseur optimale était d'environ 9 μm dans le cas de ce mélange de particules.

IV.6.4 Optimisation des conditions de photosensibilisation

IV.6.4.1 Influence de la concentration du colorant

Compte tenu de l'instabilité potentielle de Zn_2SnO_4 dans les milieux fortement acides, nous avons étudié l'influence de la concentration de la solution de N719 utilisée pour la photosensibilisation sur les performances photovoltaïques, de manière à définir les conditions d'élaboration des cellules les plus efficaces. Dans ce but, des électrodes poreuses de $Zn_2SnO_4&SnO_2(II)$ de 9 μm d'épaisseur traitées à l'eau, ont été sensibilisées avec une solution de N719 de concentration variant de 0,5 à 0,005 mM dans l'éthanol (durée de greffage 6 h).

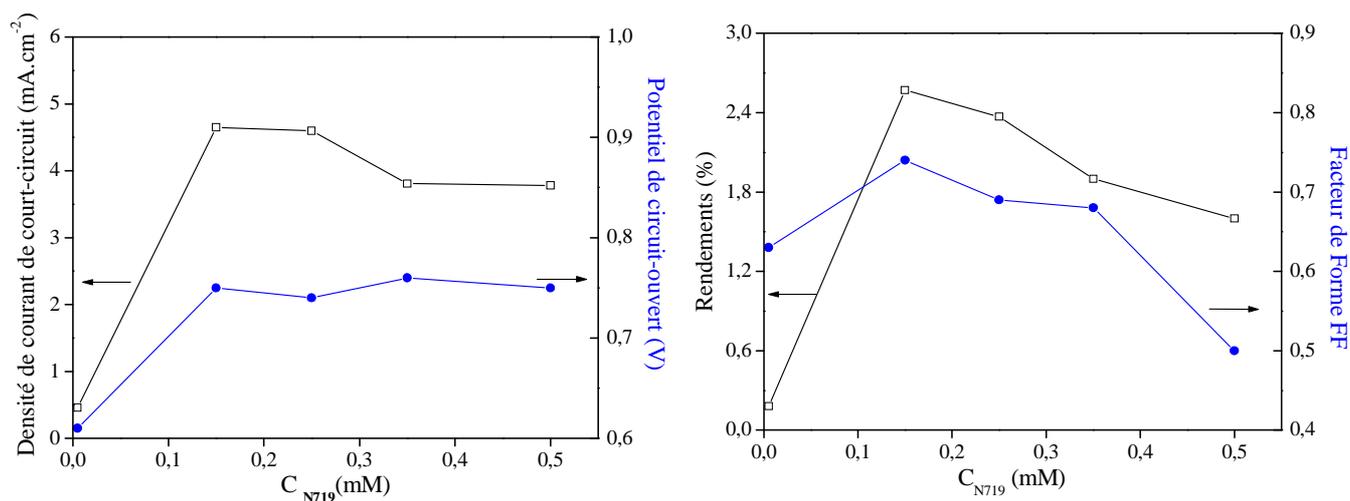


Figure IV.14 : Variation des paramètres photovoltaïques pour des DSCs à base de Zn_2SnO_4 & $SnO_2(II)$ traité à l'eau, en fonction de la concentration du colorant N719. Illumination AM1.5G ($100mW.cm^{-2}$)

Tableau IV.6 : Paramètres photovoltaïques pour des DSCs à base de Zn_2SnO_4 & $SnO_2(II)$, traité à l'eau et sensibilisé par N719 à différentes concentrations. Illumination AM1.5G ($100mW.cm^{-2}$)

| Cellule | C _{N719} (mM) | J _{cc} (mA.cm ⁻²) | V _{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|---------------------------|------------------------|---|---------------------|--------|-------|
| Zn_2SnO_4 & $SnO_2(II)$ | 0,50 | 3,8 | 0,75 | 50 | 1,5 |
| | 0,35 | 3,8 | 0,76 | 71 | 2,1 |
| | 0,25 | 4,6 | 0,74 | 69 | 2,4 |
| | 0,15 | 4,7 | 0,75 | 74 | 2,6 |
| | 0,005 | 0,5 | 0,61 | 63 | 0,2 |

L'évolution des paramètres photovoltaïques (Figure IV.14 et Tableau IV.6) révèle que les meilleures performances sont atteintes pour de faibles concentrations en N719, i.e. entre 0,15 et 0,25 mM.

En particulier, un rendement de conversion de 2,6 % a été obtenu pour une concentration de 0,15 mM, ces conditions permettant d'atteindre un J_{cc} correct, i.e. 4,7 mA.cm⁻², tout en conservant des V_{co} et FF élevés, i.e. 0,75 V et 74 %. L'utilisation de concentrations plus élevées induit une diminution significative du J_{cc}, i.e. 3,8 mA.cm⁻² pour 0,5 mM, et surtout du FF, i.e. 50 %. Cette tendance peut être reliée à l'instabilité de Zn_2SnO_4 en milieu acide conduisant à des phénomènes de chimisorption-reprécipitation affectant la photosensibilisation. Des résultats similaires (non présentés ici) ont été obtenus avec les cellules fabriquées à partir de $Zn_2SnO_4(I)$ et $Zn_2SnO_4(II)$.

IV.6.4.2 Influence de la durée du greffage du colorant N719

Par ailleurs, nous avons cherché à déterminer l'influence de la durée de greffage sur les performances photovoltaïques. Dans ce but, des cellules à base de Zn_2SnO_4 & $SnO_2(II)$ traité à l'eau, d'épaisseur de 9 μm , ont été réalisées avec des photoanodes sensibilisées avec du N719 0,1 mM ou 0,2 mM pendant une durée variable.

Les variations des paramètres photovoltaïques en fonction du temps de greffage sont présentées Figure IV.15.

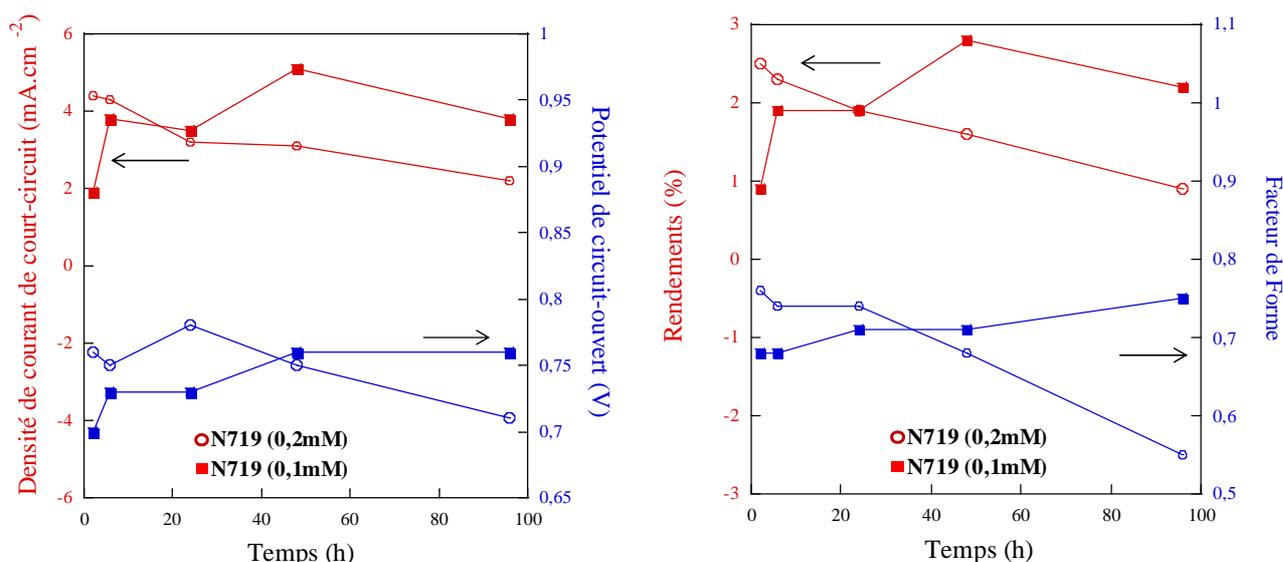


Figure IV.15 : Effet de la durée de la chimisorption du colorant N719 sur les performances photovoltaïques des DSCs à base de photoanodes Zn_2SnO_4 & $SnO_2(II)$ traitées à l'eau. Illumination AM1.5G ($100mW \cdot cm^{-2}$)

Les caractéristiques courant-tension correspondantes montrent que les performances de la cellule sensibilisée avec le colorant N719 (0,1 mM) sont meilleures après 6 h de greffage qu'après 2 h de greffage. Les paramètres électriques FF, V_{co} , et J_{cc} augmentent ce qui induit la croissance du rendement de conversion énergétique. Pour une durée de contact de 48 h, le J_{cc} est de $5,1 mA \cdot cm^{-2}$, les autres paramètres tels que V_{co} et FF ont une valeur de 0,76 V et 71 %, respectivement ce qui fournit une efficacité de conversion de 2,8 % (Tableau IV.7). Par conséquent, le temps du greffage optimal avec une concentration du colorant de 0,1 mM est de 48 h.

Tableau IV.7 : Paramètres photovoltaïques pour des DSCs à base de Zn_2SnO_4 & SnO_2 (II), traité à l'eau, sensibilisé par N719 0,1mM (0,2mM) en fonction du temps du greffage.

| Cellule | Temps (h) | J_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|----------------------------|-----------|---------------------------------|--------------|---------|------------|
| Zn_2SnO_4 & SnO_2 (II) | 2 | 1,9 (4,4) | 0,70 (0,76) | 68 (76) | 0,9 (2,5) |
| | 6 | 3,8 (4,2) | 0,73 (0,75) | 68 (74) | 1,9 (2,3) |
| | 24 | 3,7 (3,2) | 0,73 (0,78) | 71 (74) | 2,0 (1,9) |
| | 48 | 5,1 (3,1) | 0,76 (0,75) | 71 (68) | 2,8 (1,6) |
| | 96 | 3,8 (2,2) | 0,76 (0,71) | 75 (60) | 2,2 (0,9) |

En revanche, les cellules avec la solution de colorant à 0,2 mM montrent le deuxième meilleur résultat après 2 h de greffage. La densité de courant (J_{cc}) est de 4,4 mA.cm⁻² et le facteur de forme (FF) de 76 %, soit un rendement de conversion (η) de 2,5 %. Ces résultats indiquent qu'une concentration du colorant sur les performances de la cellule, en effet il apparaît clairement que pour une concentration de colorant plus élevée conduit à diminuer le temps de greffage pour atteindre de bons rendements. Ceci peut être expliqué par le fait que les nanoparticules de Zn_2SnO_4 présentent une faible stabilité en présence des groupements acides du colorant. Les mêmes tendances pour les électrodes à base de Zn_2SnO_4 (I) et Zn_2SnO_4 (II) purs ont été observées (résultats non présentés ici).

Les images MEB de la surface des films de Zn_2SnO_4 (I) pur photosensibilisés par N719 pendant 5 h et 48 h (Figure IV.16), ont été enregistrées afin de savoir si la morphologie des particules de Zn_2SnO_4 changeait en fonction du temps de greffage.

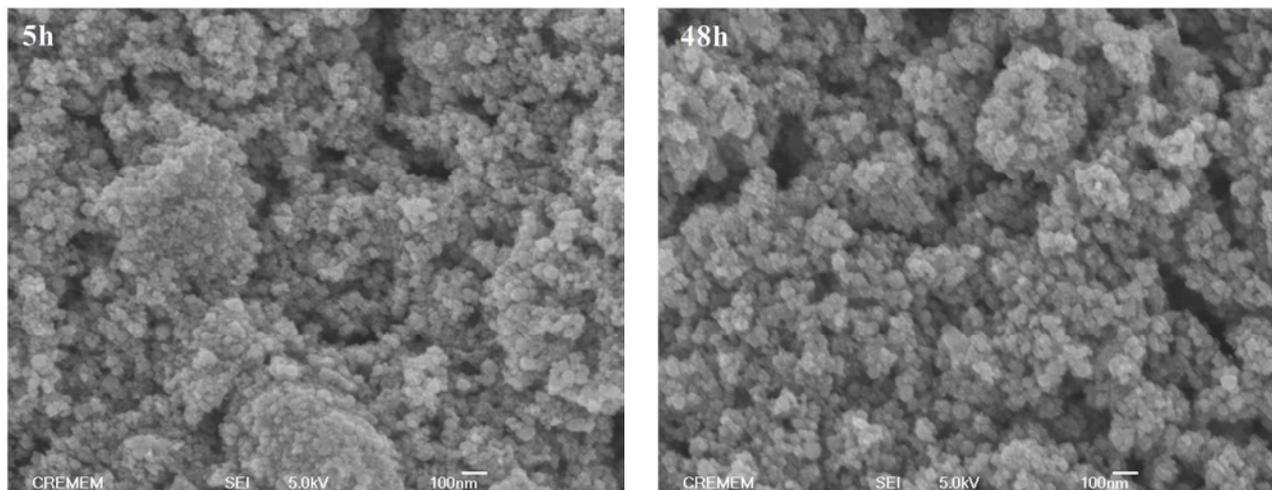


Figure IV.16 : Clichés MEB de films à base de Zn_2SnO_4 (I) pur sensibilisé avec le colorant N719 pendant 5 h et 48 h.

Ces clichés nous donnent un aperçu de l'état général de la surface et de la porosité de la couche. Aucune modification de la structure cristalline et de la morphologie des

nanoparticules n'a pu être mise en évidence, indiquant que ces caractéristiques ne sont pas modifiées en fonction du temps du greffage à l'échelle de la microscopie électronique à balayage.

IV.7 Stabilité des cellules à base de Zn_2SnO_4 sensibilisé avec le colorant N719

La stabilité et la durée de vie des DSCs sont aussi des paramètres à considérer pour qualifier ces cellules. Les paramètres qui peuvent réduire la durée de vie et l'efficacité des cellules sont la photodégradation du colorant, l'instabilité des nanoparticules en présence de l'électrolyte et du colorant, et l'étanchéité des dispositifs.

La stabilité des cellules à base de Zn_2SnO_4 (I), Zn_2SnO_4 (II) et $Zn_2SnO_4&SnO_2$ (II) a donc été étudiée en choisissant les cellules avec les meilleures performances obtenues dans les conditions optimisées. Les cellules ont été conservées dans le laboratoire dans les conditions atmosphériques. Elles ont été mesurées directement après leur fabrication puis après 2, 4 et 6 semaines. L'évolution au cours du temps des performances électriques pour les trois types de cellules avec les photoanodes Zn_2SnO_4 (I), Zn_2SnO_4 (II) et $Zn_2SnO_4&SnO_2$ (II) traitées à l'eau, sont résumées sur la Figure IV.17.

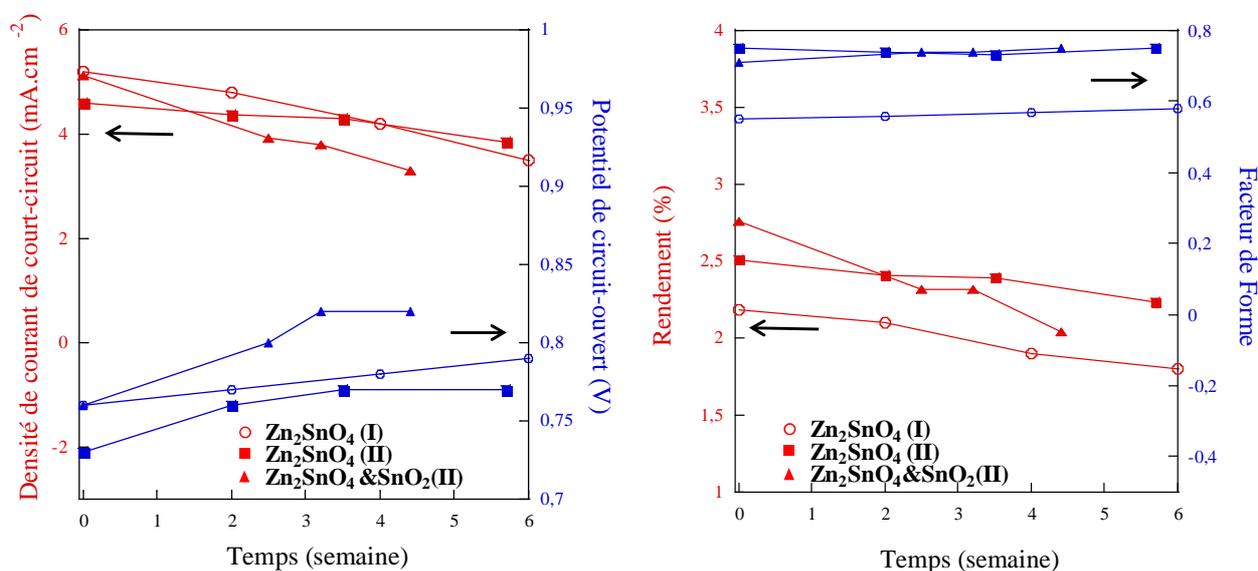


Figure IV.17 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction du temps des DSCs mettant en jeu les trois types de photoanodes de Zn_2SnO_4 traitées à l'eau, sous illumination AM1.5G ($100mW.cm^{-2}$).

Cette étude montre que les cellules restent stables pendant 6 semaines, avec une légère diminution de rendement liée à la diminution de la densité de courant de court-circuit pour toutes ces cellules. Le facteur de forme (FF) reste globalement stable, une légère augmentation pouvant être notée. Le J_{cc} de la cellule $Zn_2SnO_4&SnO_2$ (II) diminue plus que les

autres et son potentiel de circuit-ouvert V_{co} augmente de manière importante en fonction du temps. Ce type d'augmentation de V_{co} pourrait être lié au phénomène d'adsorption d'ions Li^+ sur les nanoparticules de $SnO_2(II)$ comme discuté dans le Chapitre III.

Tableau IV.8 : Evolution en fonction du temps des paramètres photovoltaïques de films $Zn_2SnO_4(I)$, $Zn_2SnO_4(II)$ et $Zn_2SnO_4\&SnO_2(II)$ traités à l'eau, sous illumination AM1.5G (100 mW.cm^{-2}).

| Cellule épaisseur | Temps (jours) | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|---|------------------|-------------------------------------|--------------|--------|------------|
| $Zn_2SnO_4(I)$ $2,4 \pm 0,5$ | 0 | 5,2 | 0,76 | 55 | 2,2 |
| | 14 | 4,8 | 0,77 | 56 | 2,1 |
| | 30 | 4,2 | 0,78 | 57 | 1,9 |
| | 42 | 3,5 | 0,79 | 57 | 1,8 |
| $Zn_2SnO_4(II)$ $2,4 \pm 0,5$ | 0 | 4,6 | 0,73 | 75 | 2,5 |
| | 14 | 4,4 | 0,76 | 74 | 2,4 |
| | 30 | 4,3 | 0,77 | 73 | 2,4 |
| | 42 | 3,9 | 0,77 | 75 | 2,2 |
| $Zn_2SnO_4\&SnO_2(II)$ $9,0 \pm 0,5$ | 0 | 5,1 | 0,76 | 71 | 2,8 |
| | 14 | 3,9 | 0,80 | 74 | 2,3 |
| | 30 | 3,8 | 0,82 | 74 | 2,3 |
| | 42 | 3,3 | 0,82 | 75 | 2,0 |

Les performances initiales les plus élevées, i.e. 2,8 % ont été obtenues avec les films élaborés avec le mélange de particules $Zn_2SnO_4\&SnO_2(II)$, du fait d'une densité de courant de court-circuit et d'une tension de circuit-ouvert relativement élevées (i.e. $5,1\text{ mA.cm}^{-2}$ et 0,76 V). Cependant, bien que le V_{co} et le FF augmentent avec le temps jusqu'à 0,82 V et 75 %, le rendement de conversion énergétique diminue de manière significative du fait d'une chute de J_{cc} . D'autre part, les performances photovoltaïques de ces couches relativement épaisses, i.e. $9\text{ }\mu\text{m}$, ne sont pas largement supérieures à celles de couches plus fines élaborées à partir de nanoparticules de Zn_2SnO_4 pur.

Ainsi, les films élaborés à partir des particules de $Zn_2SnO_4(I)$ conduisent à des efficacités comprises entre 2,2 et 1,8 % après 42 jours, ces valeurs faibles étant dues aux faibles facteurs de forme, i.e. 55 - 57 %. De plus, les particules $Zn_2SnO_4(II)$ conduisent à des performances stables sur plus de 4 semaines avec un rendement de l'ordre de 2,4 - 2,5 %, la légère baisse de J_{cc} étant compensée par l'augmentation concomitante du V_{co} . Bien que moins performantes juste après fabrication que celles incluant un mélange de particules, ces cellules à base de photoanodes de $2,4\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur semblent très prometteuses.

IV.8 Bilan

L'originalité de cette étude réside dans l'élaboration de photoanodes poreuses pour DSCs à partir d'un nouveau type de nanoparticules de Zn_2SnO_4 , synthétisées par une méthode utilisant comme base la diéthylamine. Les conditions d'élaboration des cellules photovoltaïques à base de Zn_2SnO_4 ont été optimisées (type de nanoparticules, épaisseur des couches, concentration de colorant, cinétique de greffage) afin d'obtenir les performances photovoltaïques les plus élevées.

Le traitement à l'eau s'est tout d'abord avéré le plus efficace pour augmenter le rendement de conversion énergétique des cellules. Une épaisseur de film inférieure à $2,4 \mu m$ et un greffage avec une concentration de N719 de $0,2 \text{ mM}$ pendant 6 h ont permis d'atteindre un rendement de $2,3 \%$ avec $Zn_2SnO_4(I)$ et de $2,5 \%$ avec $Zn_2SnO_4(II)$. D'après ces résultats, les nouvelles nanoparticules synthétisées avec la diéthylamine ($Zn_2SnO_4(II)$) montrent les performances photovoltaïques les plus encourageantes, légèrement supérieures à celles de $Zn_2SnO_4(I)$. Pour augmenter la porosité nous avons également préparé des couches de Zn_2SnO_4 en ajoutant des nanoparticules de $SnO_2(II)$ octaédriques (taille $>50 \text{ nm}$), présentant une morphologie et une porosité adaptées pour leur utilisation comme matériaux de photoanode dans les DSCs. L'optimisation des cellules dans cette configuration a permis d'augmenter le rendement jusqu'à $2,8 \%$ pour un greffage pendant 48 h avec une concentration de colorant de $0,1 \text{ mM}$, les nanoparticules de $SnO_2(II)$ ayant un effet bénéfique sur l'augmentation des performances photovoltaïques des cellules juste après fabrication.

Enfin, il mérite d'être mentionné que les cellules à base de $Zn_2SnO_4(II)$ se sont révélées les plus stables dans le temps, les rendements de conversion énergétiques étant constant autour de $2,4 - 2,5 \%$ pendant plus de quatre semaines. Les performances photovoltaïques atteintes avec les matériaux décrits dans ce chapitre, i.e. efficacité de $2,5 - 2,8 \%$, sont dans la gamme de la plupart de celles rapportées pour des couches poreuse de Zn_2SnO_4 , i.e. entre $1,1$ et $3,1 \%$.^{12,23} Cependant, du fait de densités de courant de court-circuit relativement modestes, ces rendements sont en retrait par rapport aux meilleures efficacités décrites par Tan et coll.⁷ et Kim et coll.¹¹ i.e. $3,7$ et $4,7 \%$. Néanmoins, ces résultats sont tout à fait prometteurs car les efficacités sont stables plusieurs semaines et, dans le cas de $Zn_2SnO_4(II)$, ont été obtenues par des couches relativement fines, i.e. $2,4 \mu m$, ce qui permet d'envisager l'utilisation d'autres électrolytes. De plus, des tensions de circuit-ouvert record pour du Zn_2SnO_4 ont été obtenues avec les particules développées dans ce travail, i.e. $0,77$ à $0,82 \text{ V}$ à comparer à $0,68 \text{ V}$.¹²

En revanche, l'utilisation de bi-couche $Zn_2SnO_4-SnO_2(II)$ (1 couche Zn_2SnO_4 et 1 couche $SnO_2(II)$) n'est pas efficace, avec une conversion énergétique de $0,7 \%$, une densité de

courant (J_{cc}) de $2,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, un potentiel en circuit-ouvert (V_{co}) de $0,73 \text{ V}$ et un facteur de forme (FF) de 42% .

IV.9 Etude des phénomènes régissant les performances des DSCs à base de Zn_2SnO_4

A notre connaissance, très peu d'efforts ont été réalisés jusqu'à présent pour étudier les phénomènes physiques régissant les performances des cellules à colorant à base de Zn_2SnO_4 . Dans ce contexte les cellules à base de photoanodes de Zn_2SnO_4 (I), Zn_2SnO_4 (II) et Zn_2SnO_4 & SnO_2 (II) traité à l'eau et sensibilisées par le colorant N719 ont été analysées de la tension de seuil à partir des mesures des courbes J-V dans l'obscurité, déclin de potentiel de circuit-ouvert et spectroscopie d'impédance électrochimique pour essayer de déterminer l'origine des différences de performances photovoltaïques observées pour les trois types de cellules.

IV.9.1 Analyse de la tension de seuil de la courbe d'obscurité J-V

Comme nous l'avons indiqué dans le Chapitre III, les variations de la tension de seuil à partir des courbes J-V enregistrées dans le noir sont reliées aux variations de l'affinité électronique du matériau de l'électrode poreuse modifiant la tension de circuit-ouvert de la cellule. Dans ce contexte les courbes J-V enregistrées sur les cellules à base de Zn_2SnO_4 (I), Zn_2SnO_4 (II) et Zn_2SnO_4 (I)& SnO_2 (II) traitée à l'eau et sensibilisé avec le N719 sont présentées Figure IV.18.

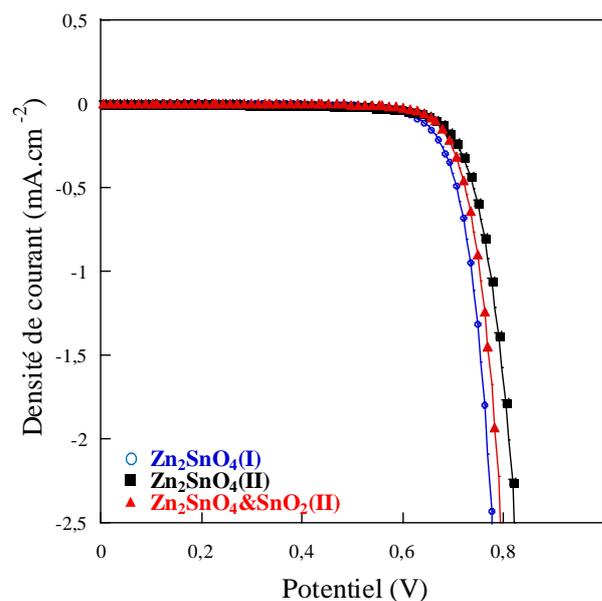


Figure IV.18 : Caractéristiques J-V dans l'obscurité des DSCs à base de Zn_2SnO_4 traités à l'eau, sensibilisé avec le colorant N719.

D'après les courbes J-V enregistrées dans le noir (Figure IV.18) la tension de seuil pour toutes les cellules est quasiment similaire, en bon accord avec des valeurs de potentiel de circuit-ouvert des cellules situé entre 0,77 et 0,82 V.

IV.9.2 Déclin temporel de la tension de circuit-ouvert

La durée de vie des électrons a été déterminée à partir de l'équation présentée dans l'Annexe AIII et des courbes de déclin de V_{co} en fonction du temps, ce qui a conduit aux courbes présentées Figure IV.19.

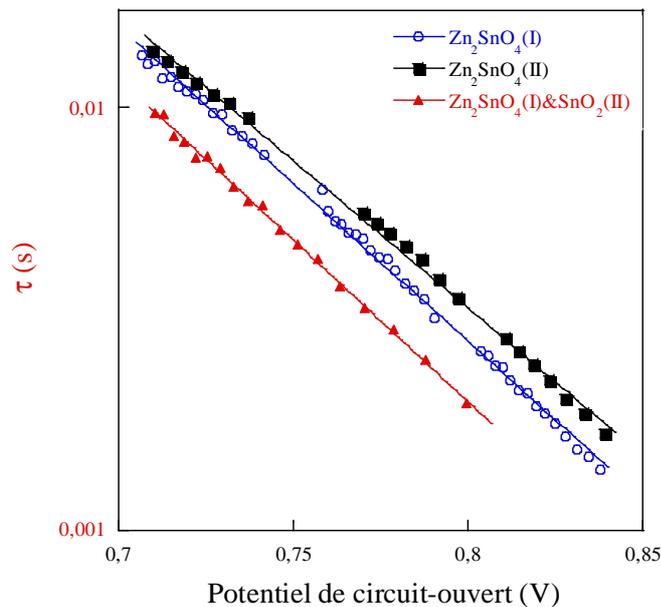


Figure IV.19 : Durée de vie des électrons en fonction du potentiel de circuit-ouvert pour les cellules à base de $Zn_2SnO_4(I)$, $Zn_2SnO_4(II)$ et $Zn_2SnO_4\&SnO_2(II)$ traités à l'eau.

Quelle que soit la tension, la durée de vie des électrons pour les cellules à base de $Zn_2SnO_4(II)$ est plus élevée que celles déterminées dans le cas des cellules à base de $Zn_2SnO_4(I)$ et $Zn_2SnO_4\&SnO_2(II)$. La durée de vie à la tension de circuit-ouvert est de 1,92 ms pour la cellule à base de $Zn_2SnO_4(I)$, de 3,21 ms pour celle à base de $Zn_2SnO_4(II)$ et de 2,96 ms pour celle à base de $Zn_2SnO_4\&SnO_2(II)$. On remarque que la valeur de taux (τ) est similaire pour les cellules constituées de nanoparticules de $Zn_2SnO_4(II)$ et du mélange $Zn_2SnO_4(I)\&SnO_2(II)$. Ces résultats vont dans le même avec l'efficacité plus élevée observés pour les cellules à base de $Zn_2SnO_4(II)$ et $Zn_2SnO_4\&SnO_2$.

IV.9.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a enfin été utilisée pour analyser la résistance interne, la constante de temps (τ_2) et les processus électrochimiques qui opèrent

dans les trois dispositifs fabriqués avec les trois différentes électrodes de Zn_2SnO_4 (sans et avec traitement à l'eau). Les mesures ont été effectuées via l'utilisation du circuit électrique équivalent modèle présenté au Chapitre III et similaire à celui généralement utilisé dans la bibliographie pour les cellules solaires à colorants.²⁴

La Figure IV.20 résume les spectres d'impédance des DSCs à base de Zn_2SnO_4 sensibilisé par le colorant N719.

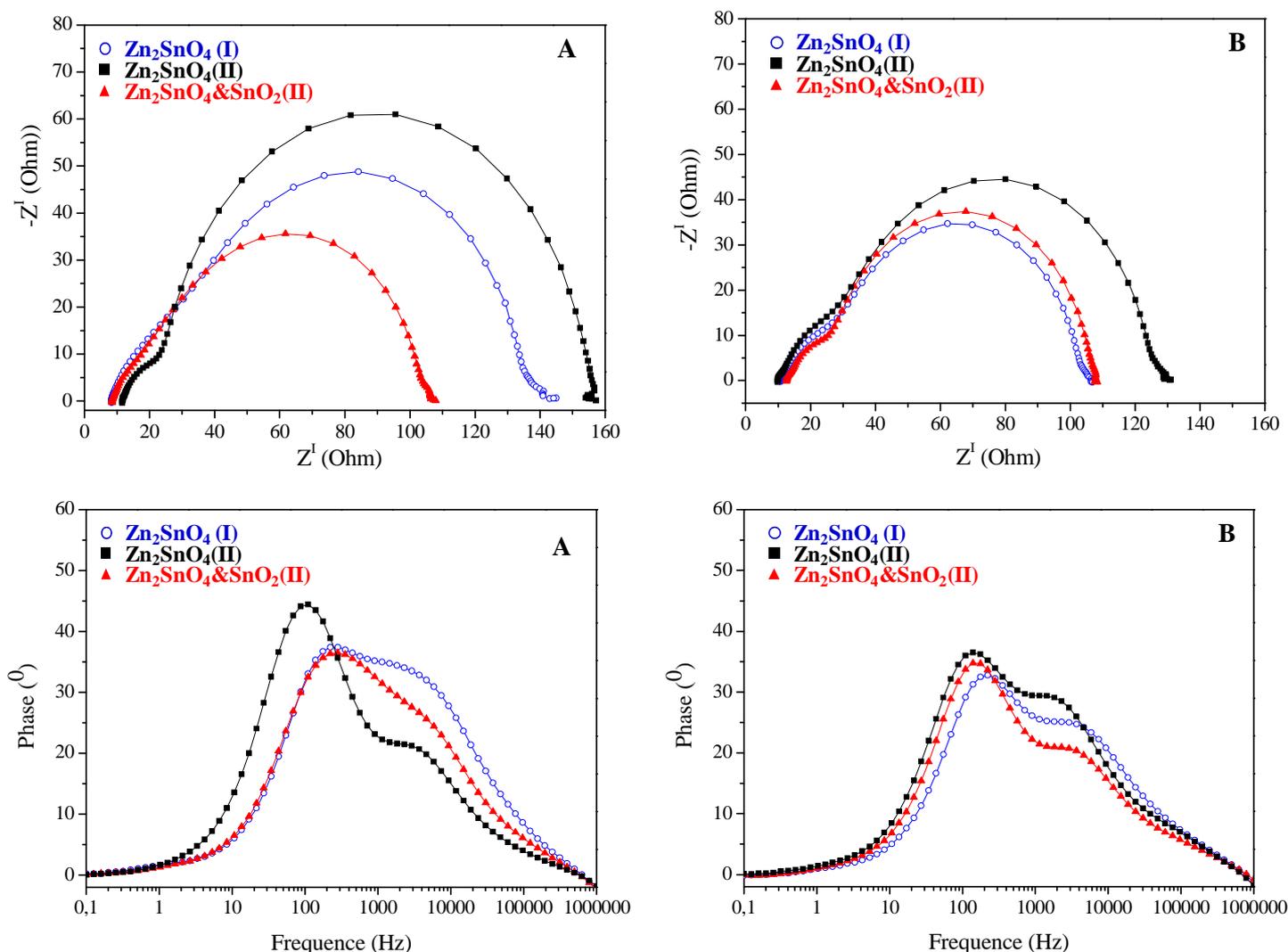


Figure IV.20 : Spectres d'impédance électrochimique des DSCs basées sur trois types de photoanodes de Zn_2SnO_4 sans (A) et avec (B) traitement à l'eau mesurés à tension de circuit-ouvert à 100 mW.cm^{-2} : (en haut) diagramme de phase de Nyquist et (en bas) diagramme Bode

Le diagramme de Nyquist de la plupart des cellules étudiées présente deux demi-cercles principaux, avec dans certains cas un troisième phénomène à basse fréquence. Comme cela a été indiqué au Chapitre III, le premier demi-cercle, à haute fréquence, est attribué aux réactions d'oxydoréduction à la contre-électrode de platine et le second, à moyenne fréquence, est associé aux transferts électroniques ayant lieu à l'interface anode

poreuse/colorant/électrolyte, les phénomènes supplémentaires, à basse fréquence, sont généralement associés à la diffusion de l'électrolyte dans l'espace inter-électrode. Par ailleurs, pour les cellules à base de Zn_2SnO_4 & SnO_2 (II), les demi-cercles correspondant à la contre-électrode et à la diffusion d'électrolyte n'ont pas été observés dans les spectres d'impédance ce qui suggère que leurs impédances étaient plus faibles que celle des photoanodes poreuses sensibilisées.²⁵

Les paramètres électriques (R_s , R_1 , T_1 , P_1 et R_2 , T_2 , P_2) issus de la modélisation des spectres d'impédances de ces cellules sont énumérés dans le Tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Données d'impédance des DSCs fabriquées avec trois électrodes différentes à base de Zn_2SnO_4 sans/avec traitement à H_2O .

(R_s résistance série, R_1 , P_1 , T_1 et CPE1 paramètres associés aux phénomènes à l'interface Pt/électrolyte ; R_2 , P_2 , T_2 et CPE2 paramètres associés aux phénomènes à l'interface Zn_2SnO_4 /N719/électrolyte, τ_2 constante de temps liée aux phénomènes à l'interface Zn_2SnO_4 /N719/électrolyte)

| Oxyde | R_s (Ω) | R_1 (Ω) | T_1 ($*10^5$) | P_1 | R_2 (Ω) | T_2 ($*10^5$) | P_2 | τ_2 (ms) |
|----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------|--------------------|-------------------|-------|---------------|
| Sans | | | | | | | | |
| Zn_2SnO_4 (I) | 8 | 26 | 4,6 | 0,73 | 105 | 3,2 | 0,91 | 1 |
| Zn_2SnO_4 (II) | 12 | 14 | 3,4 | 0,79 | 130 | 4 | 0,96 | 3 |
| Zn_2SnO_4 & SnO_2 (II) | 8 | - | - | - | 102 | 13 | 0,67 | * |
| Avec | | | | | | | | |
| Zn_2SnO_4 (I) | 11 | 22 | 5,5 | 0,70 | 72 | 3,5 | 0,94 | 1 |
| Zn_2SnO_4 (II) | 10 | 33 | 14,8 | 0,64 | 84 | 4 | 0,97 | 2 |
| Zn_2SnO_4 & SnO_2 (II) | 13 | 18 | 0,69 | 0,69 | 76 | 4 | 0,97 | 1,5 |

*calcul de τ_2 impossible dans ce cas.

Quel que soit le post-traitement utilisé, la résistance série calculée pour toutes les cellules est de l'ordre de 10 Ω . Les paramètres correspondants aux phénomènes à l'interface Pt/électrolyte varient fortement d'une cellule à l'autre mais sont peu précis car le demi-cercle associé n'est pas toujours bien différencié de celui caractéristique des phénomènes à moyenne fréquence. De plus, la valeur de P_1 est faible, ce qui traduit un écart à l'idéalité important (un système est purement capacitif lorsque $P_1 = 1$). En ce qui concerne les phénomènes à l'interface Zn_2SnO_4 /N719/électrolyte, la modélisation conduit à des valeurs plausibles et faibles (valeurs de P_2 proches de 1) sauf pour la cellule à base de Zn_2SnO_4 & SnO_2 sans traitement à l'eau. Le traitement à l'eau conduit à une diminution d'un facteur 1,5 de la résistance au transfert de charge R_2 du fait de l'augmentation de la conductivité de l'électrode comme ce qui a été décrit au Chapitre III pour les couches à base de SnO_2 . Ces valeurs de R_2

sont proches de celles rapportées dans la bibliographie pour les cellules à base de micro-octaèdres et de nanofeuillets de Zn₂SnO₄.²³ Dans la série des cellules traitées à l'eau, la constante de temps est légèrement plus élevée pour les cellules à base de Zn₂SnO₄(II) (i.e. 2 ms) que pour celles à base de Zn₂SnO₄(I) et Zn₂SnO₄&SnO₂(II) (i.e. 1 et 1,5 ms) ce qui est en accord avec les performances photovoltaïques. Cependant, il est difficile de tirer des conclusions définitives car les différences sont faibles.

IV.10 Conclusion

Dans ce chapitre, des nanoparticules pures de Zn₂SnO₄ ont été synthétisées par la méthode à pression autogène en adaptant une approche décrite dans la bibliographie avec deux minéralisateurs distincts dont un nouveau, la diéthylamine. Deux types de nanoparticules ont été obtenues, Zn₂SnO₄(I) et Zn₂SnO₄(II). La cristallinité et la morphologie des nanoparticules ont été caractérisées en détails par différentes méthodes, les résultats indiquant que la phase cubique spinelle inverse de Zn₂SnO₄ pure a été obtenue. Les nouvelles nanoparticules de Zn₂SnO₄(II) présentent de meilleures caractéristiques morphologiques et cristallines ce qui a conduit à des résultats photovoltaïques sensiblement plus élevés, i.e. 2,5 % contre 2,2 % pour Zn₂SnO₄(I). En combinant 70 % de nanoparticules de Zn₂SnO₄(I) et 30 % de nanoparticules octaédriques de SnO₂(II) les performances de ces cellules augmentent jusqu'à 2,8 % juste après élaboration des cellules. Ces résultats ont été obtenus en optimisant différents paramètres tels que l'épaisseur de la couche, le traitement à l'eau de photoanode, la concentration de colorant et la durée de greffage du colorant. Les cellules à base de Zn₂SnO₄ pur donnent les meilleurs résultats pour une épaisseur de film faible 2,4 - 3,0 μm. D'autre part, un post-traitement à l'eau s'est avéré le plus efficace ce qui a permis de multiplier par 2,8 l'efficacité de la cellule, i.e. 2,8 % traité contre 1,0 % non traité. Compte tenu de l'instabilité de Zn₂SnO₄ en milieu acide, le rendement énergétique le plus élevé a été obtenu pour une concentration en colorant faible, i.e. 0,2 mM. Nous avons également observé que pour une concentration de colorant de 0,1 mM il faut 48 h de greffage, tandis que pour une concentration du colorant de 0,2 mM, 5 h suffisent pour obtenir des performances photovoltaïques élevées.

Les analyses des courbes J-V dans l'obscurité des cellules Zn₂SnO₄(I), Zn₂SnO₄(II) et Zn₂SnO₄&SnO₂(II) indiquent que la tension de seuil est quasiment la même dans tous les cas. L'utilisation des nanoparticules Zn₂SnO₄(II) et des particules de SnO₂ favorise ainsi la durée de vie des électrons, tendance confirmée par les analyses de décroissance du potentiel de circuit-ouvert en fonction du temps. Enfin, ces cellules à base de Zn₂SnO₄ ont été

caractérisées par spectroscopie d'impédance et les spectres d'impédance obtenus ont été modélisés par un circuit électrique équivalent usuellement employé dans le cas des DSCs. Cette modélisation a permis de montrer que le traitement à l'eau des photoanodes de Zn_2SnO_4 permet de diminuer les résistances au transfert de charge à l'interface $Zn_2SnO_4/N719/électrolyte$ comme dans le cas de SnO_2 . De plus les nanoparticules $Zn_2SnO_4(II)$ conduisent à des constantes de temps légèrement plus élevées.

Des pistes d'amélioration potentielles consisteraient, d'une part, à associer les nanoparticules $Zn_2SnO_4(II)$, qui semblent les plus prometteuses, avec les grosses particules $SnO_2(II)$, et d'autre part, à utiliser un colorant organique adéquat.¹² Des essais préliminaires effectués avec les colorants SD30 et C212 n'ont pour le moment pas donné de résultats concluants.

IV.11 Références bibliographiques

- ¹ D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Solid State Commun.* **1998**, *105*, 399.
- ² L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Levy, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 633.
- ³ Z. L. Wang, *Mater. Today* **2004**, *7*, 26.
- ⁴ C. Klingshirn, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 782.
- ⁵ N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12321.
- ⁶ S. Burnside, J. E. Moser, K. Brooks, M. Graetzel, D. Cahen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9328.
- ⁷ B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4162.
- ⁸ Y. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, W. F. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8553.
- ⁹ X. Wei, G. Xu, Z. Ren, C. Xu, G. Shen, G. Han, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3795.
- ¹⁰ W. B. Jackson, R. L. Hoffman, G. S. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 193503.
- ¹¹ D. W. Kim, S. S. Shin, I. S. Cho, S. Lee, D. H. Kim, C. W. Lee, H. S. Jung, K. S. Hong, *Nanoscale* **2012**, *4*, 557
- ¹² L. Huang, L. Jiang, M. Wei, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 319.
- ¹³ H. Zhu, D. Yang, G. Yu, H. Zhang, D. Jin, K. Yao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7631.
- ¹⁴ Y. B. Ryu, M. S. Lee, E. D. Jeong, H. G. Kim, W. Y. Jung, S. H. Baek, G.-D. Lee, S. S. Park, S. S. Hong, *Catal. Today* **2007**, *124*, 88
- ¹⁵ X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin, X. Fu, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 517.
- ¹⁶ C. J. Barbé, F. A. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- ¹⁷ Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981.
- ¹⁸ C. P. Leon, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8723.
- ¹⁹ M. A. Alpuche-Aviles, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3216.
- ²⁰ Z. Tebby, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugere, L. Hirsch, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1485.
- ²¹ G. R. R. A. Kumara, K. Tennakone, V. S. Perera, A. Konno, S. Kaneko, M. Okuya, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34*, 868.
- ²² E. Palomares, J. N. Clifford, S. A., Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *Chem. Commun.* **2002**, 1464.
- ²³ Z. Li, Y. Zhou, J. Zhang, W. Tu, Q. Tu, Q. Liu, T. Yu, Z. Zou, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1476.

²⁴ J. Bisquert, F. Fabregad-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, S. Giménez, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17278.

²⁵ J. Chen, L. Lu, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *20*, 10841.

Chapitre V :

Systèmes photovoltaïques ou électrochromes à base de WO₃

Ce chapitre concerne l'élaboration de films poreux de WO₃ comme photoanode dans des DSCs et comme matériau d'électrode pour dispositifs électrochromes souples après dépôt sur substrats conducteurs flexibles (PET(ITO) et Papier(Ag)). Dans une première partie, des nanoparticules de WO₃, commerciales ou synthétisées au laboratoire, sont caractérisées par différentes techniques. Les nanoparticules de WO₃ synthétisées présentant des caractéristiques morphologiques et texturales plus intéressantes sont testées dans les cellules solaires à colorant. Puis, une nouvelle voie d'élaboration de films minces de WO₃ sur substrats souples basée sur un traitement UV sous air est présentée et enfin les propriétés électrochromes des films de WO₃ ainsi obtenus sont discutées.

Sommaire Chapitre V :

| | |
|--|-----|
| V.1. Introduction | 205 |
| V.2. Différents types de nanoparticules de WO_3 | 206 |
| V.3 Caractérisation des particules de WO_3 | 207 |
| V.3.1 Structure cristalline | 207 |
| V.3.2 Etude de la morphologie et détermination des paramètres microstructuraux..... | 208 |
| V.3.3 Texture des poudres de WO_3 | 209 |
| V.3.4 Bilan | 210 |
| V.4 Réalisation des films à base de $WO_3(II)$ et leurs performances photovoltaïques | 210 |
| V.4.1 Morphologie des films d'oxyde traités $TiCl_4$ avant et après sensibilisation avec N_3 | 211 |
| V.4.2 Performances photovoltaïques des cellules à base de $WO_3(II)$ | 212 |
| V.4.3 Bilan | 214 |
| V.5 Préparation des films de WO_3 et leurs propriétés électrochromes | 215 |
| V.5.1 Etude de couche mince de WO_3 déposée par la méthode « scalpel » (doctor blade) | 215 |
| V.5.2 Morphologie des films de WO_3 | 216 |
| V.5.3 Etude de la cristallinité des films « doctor blade » de WO_3 | 218 |
| V.5.4 Tests électrochimiques et optiques | 219 |
| V.5.4.1 Propriétés électrochimiques et optiques des films poreux de $WO_3(I)$ sur substrats flexibles..... | 220 |
| V.5.4.2 Propriétés électrochimiques et optiques des films poreux de $WO_3(II)$ sur substrats flexibles..... | 222 |
| V.5.5 Bilan | 224 |
| V. 6 Conclusion | 224 |
| V.7 Références bibliographiques | 226 |

V.1. Introduction

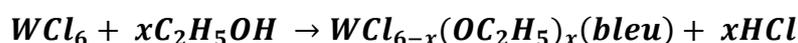
Comme cela a été mentionné dans les chapitres précédents, les photoanodes à base de ZnO , SnO_2 et Zn_2SnO_4 poreux ont été largement étudiées dans les DSCs même si leurs efficacités de conversion énergétique sont encore loin d'atteindre celles des électrodes à base de TiO_2 . Le trioxyde de tungstène (WO_3) est à priori un matériau de photoanode intéressant pour les DSCs du fait de sa bande interdite de 2,6 à 3,25 eV selon la nature de sa phase cristalline,^{1,2} et d'une mobilité électronique se situant dans la gamme de celle de TiO_2 .³ De plus, ce matériau peut être obtenu par voie de chimie douce sous une grande variété de structure et de morphologie, et il présente une excellente stabilité dans différents types d'environnement dur tel que les milieux acides forts, ce qui offre la possibilité d'utiliser un colorant et un électrolyte acides.^{4,5}

Compte tenu de ces propriétés, le WO_3 a le potentiel d'être utilisé comme matériau de photoanode dans les DSCs et de conduire à des efficacités acceptables. Ainsi le premier objectif de cette partie est de développer des nanoparticules de WO_3 avec des propriétés texturales et structurales adéquates pour être utilisées comme matériau de photoanode dans les DSCs. En outre, le WO_3 est un matériau inorganique bien connu pour les applications électrochromes, sa coloration passant de l'incolore au bleu par réduction. Il présente une bonne stabilité de cyclage par rapport aux autres oxydes de métaux de transition et les dispositifs à base de WO_3 nécessitent une faible consommation électrique pour un contraste de couleur élevé.⁶ Traditionnellement, WO_3 est sous forme de film mince sur un substrat conducteur qui sert également d'électrode de travail. A ce jour, comme nous l'avons déjà rappelé dans le Chapitre II, plusieurs méthodes ont été utilisées pour fabriquer des films minces de WO_3 utilisés comme électrodes. L'enjeu actuel est de développer ces films sur substrats souples, ce qui nécessite en général l'emploi de basses températures lors de leur élaboration. Dans ce contexte, nous présentons les résultats obtenus sur la réalisation de matériaux électrochromes en couche mince de WO_3 par la méthode du « scalpel » sur différents substrats (Verre(ITO), PET(ITO) et Papier(Ag)) en utilisant deux types de nanoparticules. L'originalité de l'approche réside dans l'utilisation d'un traitement UV pour densifier la couche, cette méthode ayant révélé son efficacité dans le cas de films poreux de TiO_2 anatase (ou SnO_2 cassitérite) pour les dispositifs électrochromes ou les cellules solaires à colorant sur des substrats ITO-PET.^{7,8,9} La morphologie et la texture de ces électrodes poreuses de WO_3 ont été ensuite caractérisées et leurs performances en électrochromisme ont été déterminées de manière à mettre en évidence les avantages de la méthode UV.

V.2. Différents types de nanoparticules de WO₃

Les performances d'un système photovoltaïque ou électrochrome dépendent des propriétés de tous ses constituants et notamment des propriétés morphologique et structurale du WO₃. Dans ce contexte, deux types de nanoparticules de trioxyde de tungstène ont été utilisés, des nanoparticules commerciales nommées WO₃(I) et des nanoparticules synthétisées par voie sol-gel au laboratoire (nommées WO₃(II)). Compte tenu des caractéristiques des nanoparticules de WO₃ commerciales fournies par la fiche d'Aldrich, leur taille est inférieure à 100 nm. Cette taille étant élevée pour les applications photovoltaïques, nous avons synthétisé par la méthode à pression autogène des nanoparticules de manière à diminuer leur taille et donc augmenter leur capacité à chimisorber un grand nombre de colorants.

La méthode de préparation utilisée met en jeu l'alcoololyse lente de l'hexachlorure de tungstène (WCl₆) par l'éthanol, conduisant après traitement à pression autogène à des nanoparticules de différentes formes. Cette synthèse s'effectue en présence d'urée. La couleur de la solution après hydrolyse évolue du jaune au vert puis au bleu foncé. Plusieurs auteurs ont attribué ce changement de couleur à la formation d'alcoxyde de chlorure de tungstène dans lequel le tungstène est à l'état d'oxydation V, du fait de la réduction de W(VI) par l'hydrogène issu de l'alcool, ce processus pouvant être représenté par la réaction suivante :



Lors du traitement à pression autogène dans l'autoclave, les nanoparticules s'agrègent et croissent par murissement d'Ostwald.

Dans le processus, l'urée joue potentiellement plusieurs rôles. Tout d'abord, l'urée peut agir comme un ligand, ou un agent directeur, efficace dans le système EtOH/WCl₆, en tant que donneur de liaison hydrogène avec les protons des groupements NH, et en tant qu'accepteur de liaison hydrogène grâce aux doublets non-liants présents sur l'atome d'oxygène du groupement C=O.¹⁰ De façon similaire, les protons formés lors de l'alcoololyse du WCl₆ peuvent être adsorbés à la surface des nanoparticules ainsi préparées durant le processus de croissance, et interagir avec l'urée, ce qui influence la morphologie du produit final. L'urée a aussi un rôle de régulateur de pH, influençant le processus de condensation des alcoxydes. Après le traitement à pression autogène la poudre obtenue est récupérée, lavée et isolée par centrifugation, puis séchée à 60 °C une nuit et, enfin, calcinée à 700 °C pendant 2 h sous air. La poudre obtenue, nommée WO₃(II), est de couleur jaune.

V.3 Caractérisation des particules de WO_3

La morphologie et la cristallinité des poudres commerciales et synthétisées au laboratoire ont ensuite été caractérisées à l'aide de différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à haute résolution et la porosimétrie de sorption d'azote.

V.3.1 Structure cristalline

Les diffractogrammes de diffraction de rayons X des échantillons WO_3 (I) et WO_3 (II) séchés et calcinés sont présentés Figure V.1.

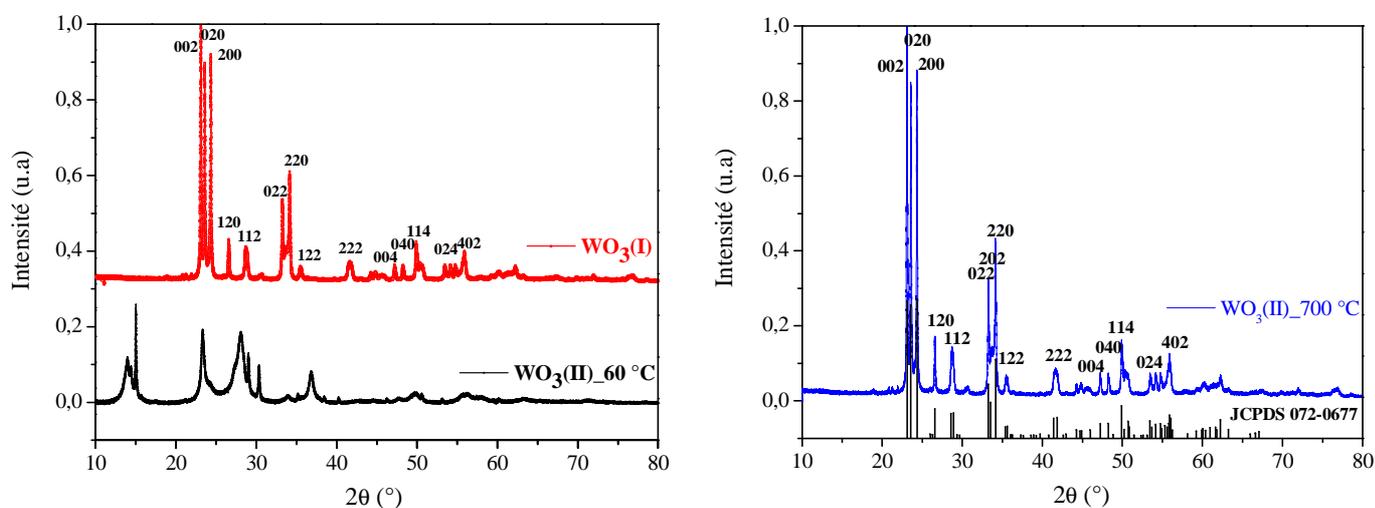


Figure V.1 Evolution de la cristallinité des poudres WO_3 (I) et WO_3 (II) séchées à 60 °C, et calcinées à 700 °C.

Après séchage à 60 °C, la poudre synthétisée est mal cristallisée et présente des pics caractéristiques de l'espèce $H_2W_{1.5}O_{5.5}H_2O$.¹¹ Ce traitement n'étant pas suffisant pour éliminer l'eau et former du WO_3 pur, cette poudre a été calcinée à 700 °C sous air pour conduire à un matériau dont le diffractogramme a pu être indexé à l'aide de la fiche JCPDS n° 072-0677, caractéristique du trioxyde de tungstène monoclinique. Cette calcination conduit donc à une poudre cristallisée, de structure similaire à celle de la poudre commerciale WO_3 (I) (Figure V.1).

Les tailles des cristallites ont été estimées par l'analyse de la largeur des raies de diffraction 120 à l'aide de l'équation de Laue-Scherrer et sont différentes pour les deux types de nanoparticules, i.e. 43 nm pour WO_3 (I) commercial et 28 nm pour le WO_3 (II). Par conséquent, la voie sol-gel utilisée a permis d'obtenir des cristallites de WO_3 de taille plus faible ce qui constitue un avantage pour les applications envisagées.

V.3.2 Etude de la morphologie et détermination des paramètres microstructuraux

Pour avoir une idée de la morphologie des nanoparticules de trioxyde de tungstène WO_3 (I) et WO_3 (II), celles-ci ont été analysées par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure V.2).

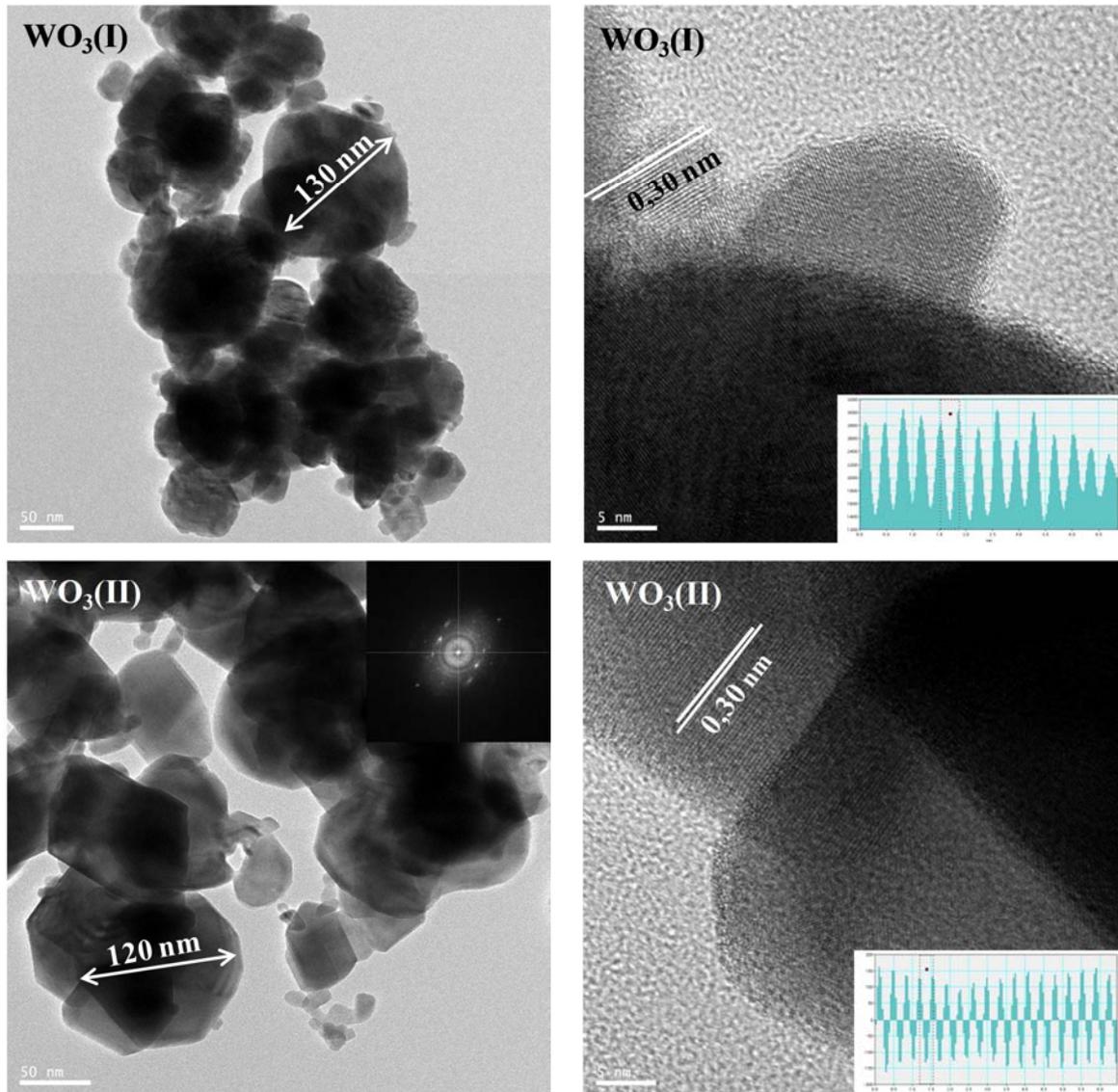


Figure V.2 : Clichés MET des poudres de WO_3 .

Les images MET indiquent que les poudres commerciales et synthétisées sont constituées de particules polydisperses en taille et de forme variées, les particules de WO_3 (II) semblant mieux définies. Sur les images haute résolution une distance interréticulaire $d_{112} = 0,30$ nm a été mesurée correspondant aux plans (112) de la structure monoclinique de WO_3 .

V.3.3 Texture des poudres de WO₃

La surface spécifique BET et la porosité du trioxyde de tungstène ont été évaluées pour les poudres WO₃(I) et WO₃(II) calcinées. Les aires BET ainsi que les volumes poreux obtenus sont rassemblés dans le Tableau V.2 et les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions des tailles de pores sont indiquées dans la Figure V.3

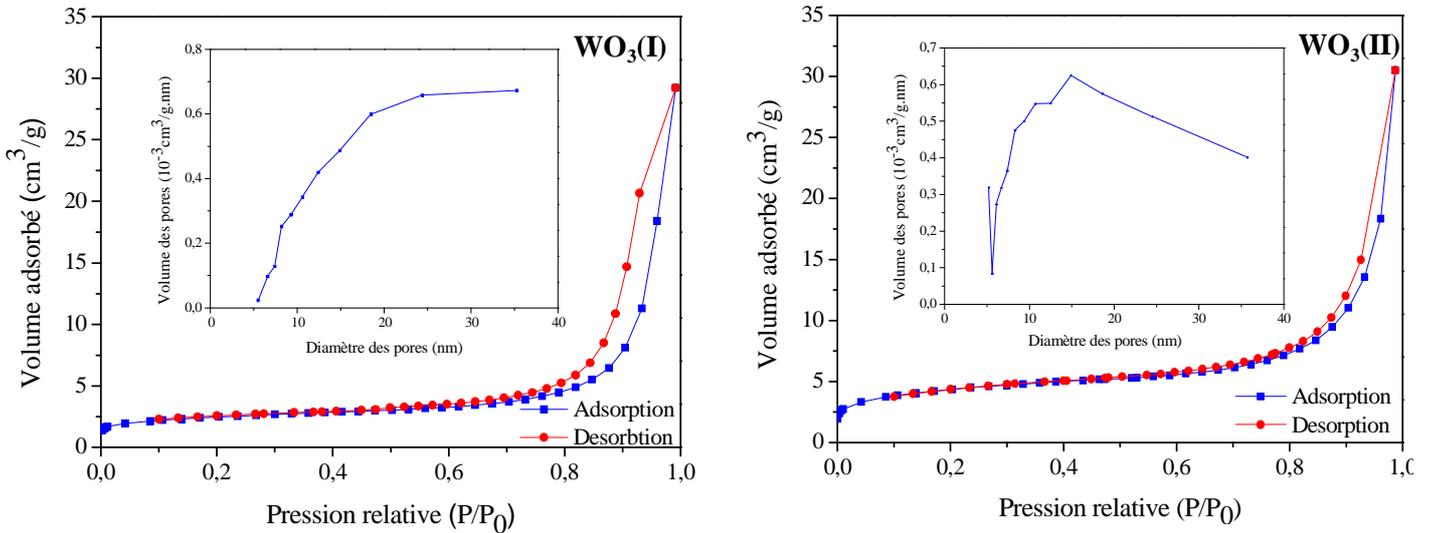


Figure V.3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions des tailles de pores (BJH adsorption) des poudres de WO₃.

Tableau V.2 Surfaces spécifiques et volumes poreux des poudres de WO₃.

| Poudre | S _{BET} (m ² ·g ⁻¹) | Diamètre des pores (nm) | | Volume poreux (cm ³ ·g ⁻¹) |
|----------------------|--|-------------------------|------------|--|
| | | 4V/A | BJH | |
| WO ₃ (I) | 8,0 | 23,0 ± 0,5 | 21,0 ± 0,5 | 0,045 ± 0,005 |
| WO ₃ (II) | 14,0 | 17,5 ± 0,5 | 12,0 ± 0,5 | 0,043 ± 0,005 |

Nous constatons que le volume total poreux pour les deux échantillons est similaire dans les deux cas, i.e. 0,045 cm³·g⁻¹. En revanche, l'aire spécifique BET de la poudre calcinée WO₃(II) est presque deux fois supérieure à celle de la poudre commerciale. De même, le diamètre moyen des pores de la poudre WO₃(II), i.e. 12 nm, est deux fois plus faible que celui de la poudre commerciale WO₃(I), i.e. 21 nm. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont de type II + IV avec une hystérésis de type H2 ou H3 (Annexe AIII), caractéristiques d'échantillons poreux avec de grands mésopores (ici la porosité est interparticulaire).

V.3.4 Bilan

Les caractéristiques texturales, morphologiques et structurales des poudres de WO₃ sont résumées dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Caractéristiques de nanoparticules de WO₃.

| Poudre | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | Diamètre des pores (nm) | | Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | Taille NPs (nm) | |
|----------------------|--|-------------------------|------------|--|-----------------|-----|
| | | 4V/A | BJH | | RX | MET |
| WO ₃ (I) | 8 | 23,0 ± 0,5 | 21,0 ± 0,5 | 0,045 ± 0,005 | 43 ± 2 | 130 |
| WO ₃ (II) | 14 | 17,5 ± 0,5 | 12,0 ± 0,5 | 0,043 ± 0,005 | 28 ± 1 | 120 |

Les analyses DRX ont confirmé la présence de cristallites de trioxyde de tungstène de structure monoclinique pour les deux types de nanoparticules. La principale différence réside dans la taille des cristallites déterminé par MET, estimée à 43 nm pour WO₃(I) et 28 nm pour WO₃(II). Cette dernière est donc légèrement plus faible que celle de la poudre commerciale WO₃(I). Enfin, la surface spécifique BET de la poudre WO₃(II) est plus élevée que celle de WO₃(I). Par conséquent, la poudre WO₃(II) a les caractéristiques texturales et structurales les plus favorables pour les applications visées.

V.4 Réalisation des films à base de WO₃(II) et caractérisation de leurs performances photovoltaïques

Les nanoparticules de trioxyde de tungstène ayant les caractéristiques morphologique et texturale les plus intéressantes (WO₃(II)) ont été utilisées pour réaliser des photoanodes qui ont été testées en cellules solaires à colorant. La taille des cristallites est de 28 nm et la surface spécifique est de 14,0 m².g⁻¹. La préparation de la pâte de WO₃ a été élaborée comme pour le dioxyde d'étain avec de l'éthyle cellulose et du terpinéol. Des couches homogènes de WO₃(II), d'épaisseur de 4,7 µm, ont été obtenues sur les substrats de verre conducteur FTO (Figure V.4).

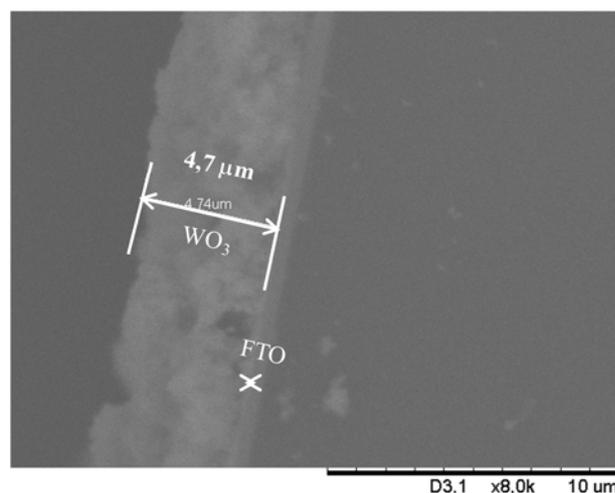


Figure V.4 : Clichés MEB de la tranche du film de $WO_3(II)$.

En raison de la position de la bande de conduction de WO_3 située autour de 0 V,¹² qui est donc plus positive que celle du TiO_2 , le potentiel de circuit-ouvert, qui représente la différence entre la bande de conduction du semi-conducteur et le niveau d'énergie de l'électrolyte (400 mV), est plus faible. Compte tenu de ce faible potentiel, les auteurs proposent de traiter les électrodes à base de WO_3 avec une solution de $TiCl_4$ comme cela a été décrit pour TiO_2 et SnO_2 .¹³ Dans ce cas, le potentiel de circuit-ouvert devrait être amélioré du fait de la formation d'oxyde de titane en surface de WO_3 permettant d'avoir une bande de conduction plus élevée ce qui améliore l'efficacité des cellules. Les électrodes à base de $WO_3(II)$ ont été préparées sans/avec traitement par une solution aqueuse de $TiCl_4$ (40 mM). La sensibilisation des couches a été réalisée avec une solution de 0,3 mM de N3 dans l'éthanol. L'adsorption du colorant à la surface de WO_3 est lente à cause de la faible surface BET ce qui a nécessité une durée de greffage de 48 h pour atteindre une bonne sensibilisation des films. Quelques tests ont été réalisés sur ces types de cellules afin de montrer l'efficacité des nanoparticules synthétisées, $WO_3(II)$.

V.4.1 Morphologie des films d'oxyde traités $TiCl_4$ avant et après sensibilisation avec N3

L'une des principales approches pour améliorer l'efficacité des cellules solaires à colorant est d'augmenter la porosité des films afin d'augmenter le rapport surface/volume et améliorer ainsi le photocourant. La Figure V.5 représente les clichés MEB des films de $WO_3(II)$ avant et après greffage.

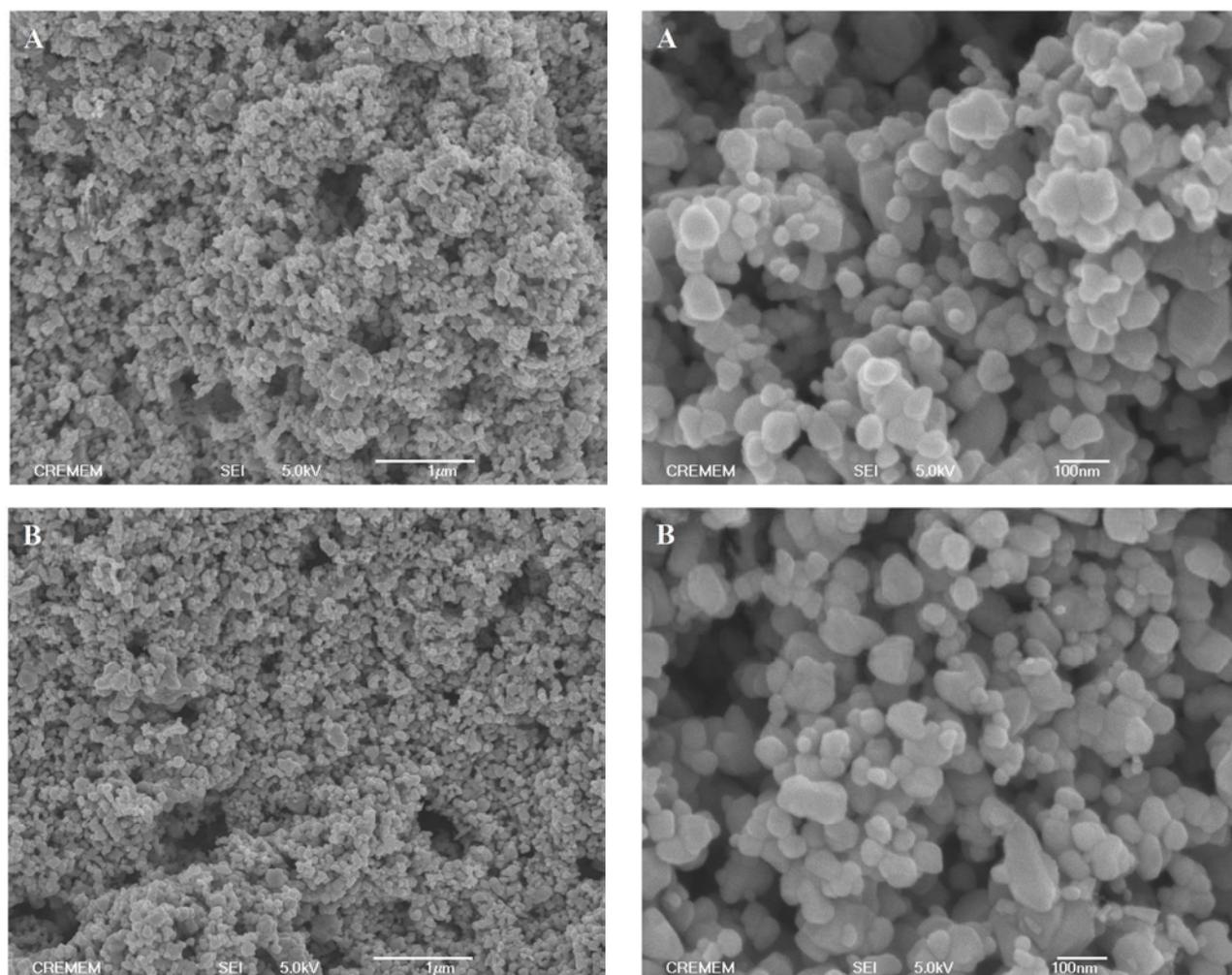


Figure V.5 Clichés MEB de la surface des électrodes à base de $WO_3(II)$ avant (A) et après greffage par le colorant N3 (pendant 48 h) (B).

Sur ces images, on remarque que les couches ont une porosité satisfaisante et homogène. Cette porosité est le résultat de l'élimination par calcination des produits organiques contenus dans la pâte. L'aspect général des nanoparticules greffées avec le N3 est similaire à celui des nanoparticules juste après synthèse ce qui confirme que les nanoparticules sont stables en milieu acide.

V.4.2 Performances photovoltaïques des cellules à base de $WO_3(II)$

Deux cellules de $WO_3(II)$, sans et avec traitement par $TiCl_4$, sensibilisées par le colorant N3, en présence d'un électrolyte contenant un médiateur redox iodure/triiodure ont été testées. La Figure V.6 représente la courbe J-V des deux cellules et le Tableau V.4 liste les paramètres photovoltaïques correspondants.

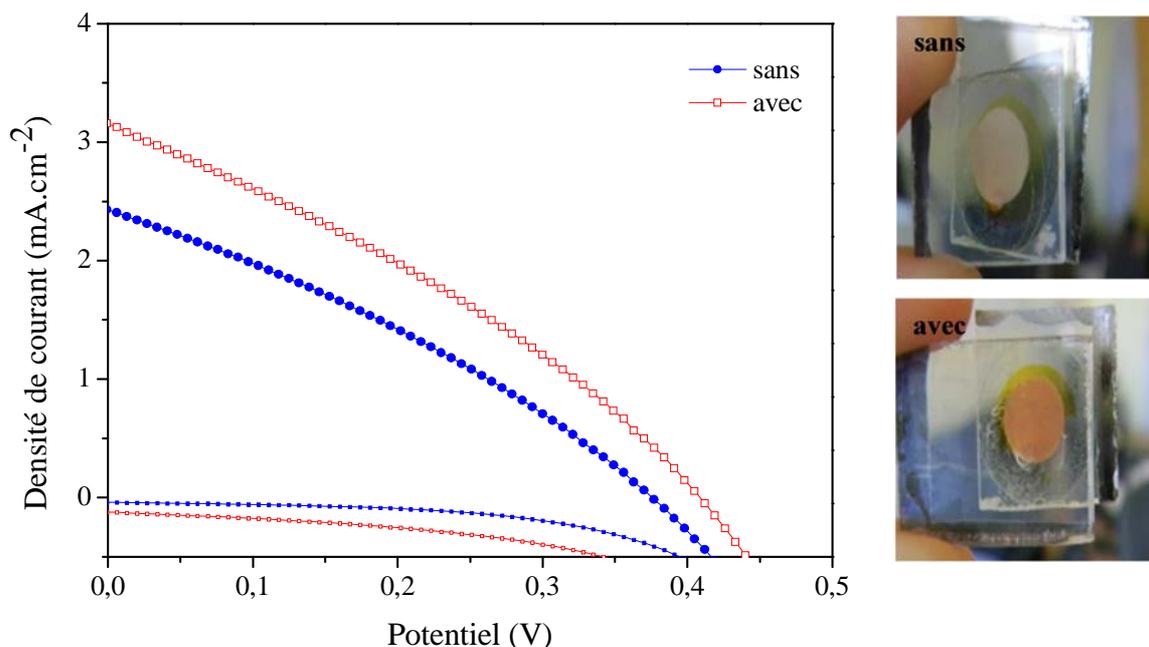


Figure V.6 : Courbes J-V de cellules à base de $WO_3(II)$ (sans/avec traitement $TiCl_4$) sensibilisées avec le N3. Illumination AM1,5G ($100mW.cm^{-2}$).

Tableau V.4 : Caractéristiques photovoltaïques des DSCs à base de $WO_3(II)$ sans/avec traitement $TiCl_4$.

| Oxyde | Traitements $TiCl_4$ | J_{cc} ($mA.cm^{-2}$) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|------------|----------------------|---------------------------|--------------|--------|------------|
| $WO_3(II)$ | Sans | 2,4 | 0,38 | 31 | 0,28 |
| | Avec | 3,1 | 0,42 | 32 | 0,41 |

Les caractéristiques J-V de ces cellules sont encourageantes pour un essai préliminaire, celles de la cellule traitée avec $TiCl_4$ étant légèrement supérieure à celles de la cellule non traitée. Ainsi, le rendement de la première est de 0,41 % tandis qu'il n'est que de 0,28 % pour la seconde. Le potentiel de circuit-ouvert est de 0,38 V pour la cellule non traitée et de 0,42 V pour la cellule traitée avec $TiCl_4$ ce qui confirme l'effet positif du traitement $TiCl_4$ sur le potentiel de circuit-ouvert (V_{co}). Cet effet positif est surtout visible sur la densité de courant de court-circuit qui passe de 2,4 à 3,1 $mA.cm^{-2}$ grâce au traitement $TiCl_4$, les valeurs de facteur de forme étant très faibles dans les deux cas. D'après les photographies des cellules présentées Figure V.6, la quantité de N3 chimisorbé à la surface de $WO_3(II)$ est faible, ce qui favorise un contact direct entre l'électrolyte et la surface de $WO_3(II)$. A l'interface $WO_3(II)$ /électrolyte, les électrons libres qui ont été capturés par le trioxyde de tungstène ont la possibilité d'être transférés à la contre-électrode via la réduction du I_3^- en I^- .¹³

Par conséquent, le nombre de recombinaisons de charges au niveau de la cellule reste encore très élevé, nécessitant une optimisation des différents paramètres d'élaboration, afin d'obtenir une cellule à base de WO₃ plus performante.

Cependant, les performances atteintes lors de ces essais préliminaires sont proches de celles décrites dans la bibliographie. En effet, une efficacité de 0,57 % a été trouvée pour une cellule préparée à partir de nanoparticules de WO₃ commerciales avec une épaisseur de film de 4,5 μm¹³ et 0,29 % pour une cellule à base de nanotubes de WO₃ (nanotubes synthétisés en laboratoire) sensibilisée par un colorant organique avec une épaisseur de film comparable à celles de nos systèmes (environ 5 μm).¹⁴

V.4.3 Bilan

Dans cette partie nous avons caractérisé deux types de nanoparticules de WO₃. Les nanoparticules de WO₃(II) synthétisées en laboratoire ayant les caractéristiques texturales les plus intéressantes, elles ont été testées comme matériau de photoanode dans les DSCs. Une très faible quantité de colorant a pu être adsorbée sur la surface des nanoparticules de WO₃(II), ce qui a conduit à des valeurs de facteur de forme et de densité de courant de court-circuit faibles, et donc à un rendement de conversion photovoltaïque très faible (autour de 0,28 %). Le traitement des photoanodes par TiCl₄, a permis d'augmenter la quantité de colorant adsorbé, ce qui a fourni un rendement de conversion 1,5 fois plus grand, i.e. 0,41 %, que celui des cellules non traitées avec TiCl₄.

V.5 Préparation des films de WO_3 et caractérisation de leurs propriétés électrochromes

V.5.1 Etude de couche mince de WO_3 déposée par la méthode « scalpel » (doctor blade)

Parmi les méthodes existantes dans la littérature pour l'élaboration des couches minces de WO_3 , nous avons utilisé la méthode du « scalpel » (doctor blade) du fait de ses bonnes performances, en utilisant un colloïde moins visqueux que celui utilisé par sérigraphie pour obtenir des couches homogènes. Le principe et le mode de dépôt des couches de WO_3 par la méthode du scalpel sont décrits dans l'Annexe AIV. Après le dépôt, les films ont été traités à l'air sous UV pendant 3 h de manière à éliminer les produits organiques et assurer l'adhésion sur les substrats.

L'efficacité du traitement UV pour éliminer les constituants organiques présents dans le colloïde de départ a été évaluée par ATG couplée à la spectroscopie de masse. Par exemple la Figure V.7 représente l'évolution de la masse entre 30 et 600 °C, de la poudre obtenue en grattant des films de $WO_3(I)$ séchés à 180 °C, ou traités à l'air sous UV.

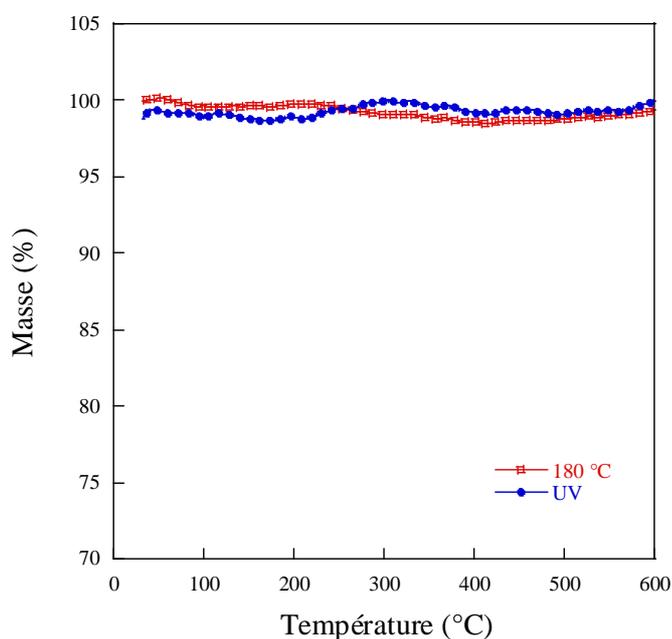


Figure V.7 : ATG sous air des films grattés de $WO_3(I)$ séchés à 180°C ou traités à l'air sous UV pendant 3 h.

Pour les deux types de traitement, la perte de masse est très faible et est quasiment similaire entre 25 et 600 °C. Néanmoins, quelques résidus organiques ont été observés. Ainsi, les principaux fragments détectés par spectroscopie de masse, sont l'eau ($m/z = 18$), le dioxyde de carbone ($m/z = 44$) et la pentane-2,4-dione et ses fragments ($m/z = 42, 43, 58$) et

les fragments du Triton X sous forme de benzène ($m/z = 78$) et d'éthanol ($m/z = 45, 30$). Les pertes d'eau chimisorbée et structurale ont lieu entre 100 et 300 °C, ainsi que les pertes de pentane-2,4-dione tandis que la dégradation du Triton X survient à plus haute température c'est-à-dire entre 300 et 500 °C. Les résultats obtenus pour les échantillons séchés à 180 °C et sous UV confirment que la méthode UV dégrade la majeure partie des résidus organiques présents dans le colloïde permettant de préparer facilement à basse température des films sur substrats flexibles. La méthode UV a ensuite été utilisée pour préparer des dépôts sur les différents types de substrats conducteurs flexibles. Après fabrication, les couches de WO_3 sont transparentes et légèrement jaunes (Verre(ITO) et PET(ITO)) et d'épaisseur 1,6 μm (Figure V.8).

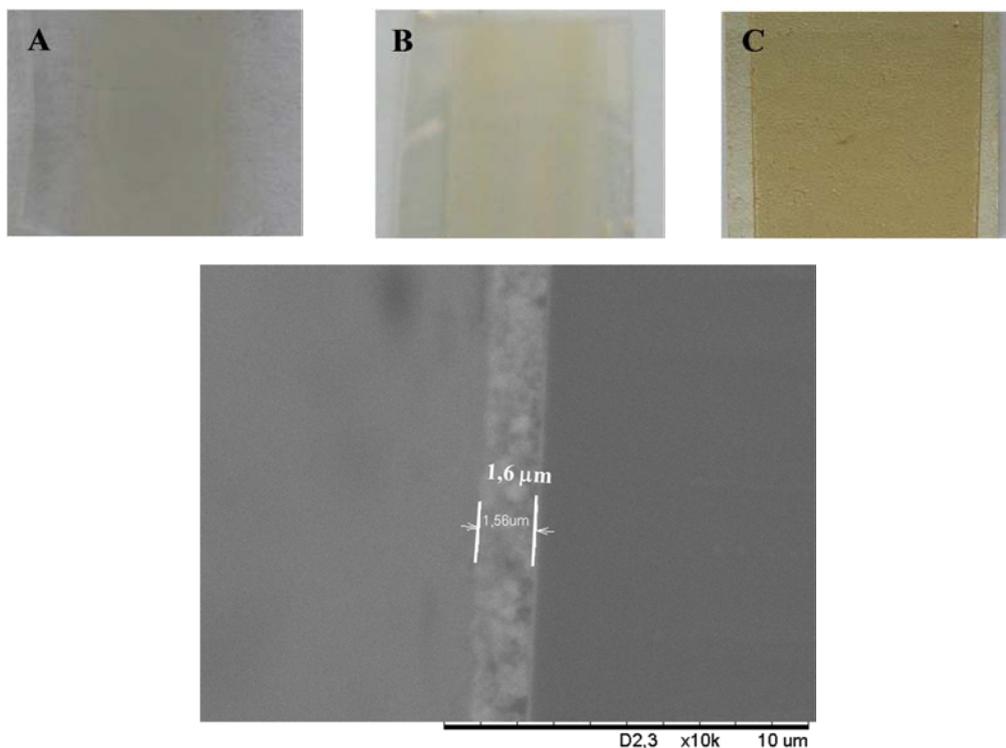


Figure V.8 : Photos des films des WO_3 déposés sur Verre(ITO) (A), PET(ITO) (B), Papier(Ag) (C) et cliché MEB d'une tranche d'un film de WO_3 déposé sur Verre(ITO).

V.5.2 Morphologie des films de WO_3

Une analyse des films préparés à partir de WO_3 (I) et WO_3 (II) par microscopie électronique à balayage (MEB), a permis de déterminer la morphologie des films déposés sur différents substrats flexibles puis traités sous UV (Figure V.9).

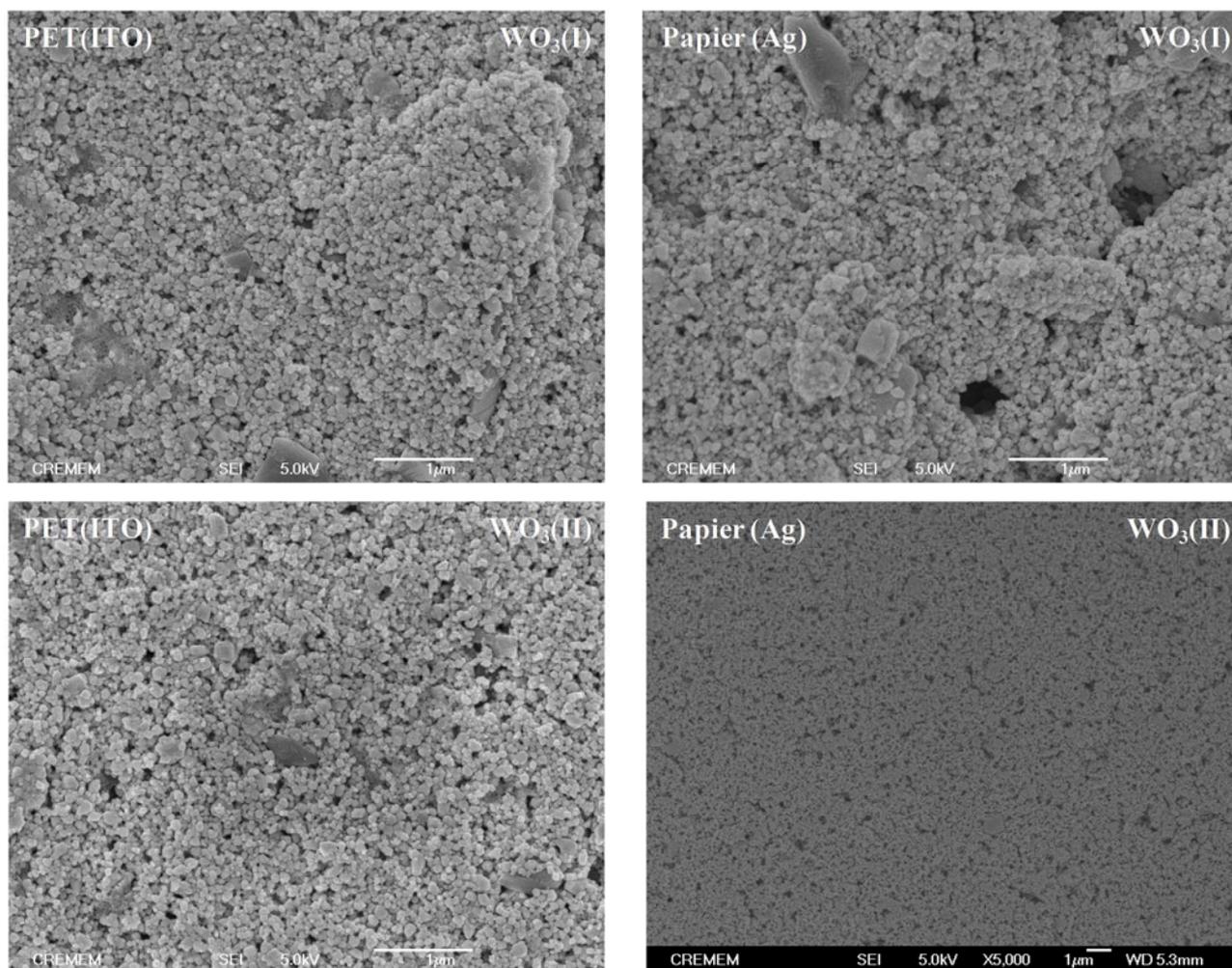


Figure V.9 : Clichés MEB de la surface des films de $WO_3(I)$ ou $WO_3(II)$ déposés sur différent substrats et traités sous UV.

Ces images MEB montrent une dispersion relativement homogène des nanoparticules sur la surface des substrats avec une morphologie poreuse, une agglomération faible des nanoparticules et une morphologie similaire pour chaque substrat employé. D'après les images MEB enregistrées à plus fort grossissement (Figure V.10), les nanoparticules de $WO_3(I)$ et $WO_3(II)$ sont de formes sphériques et de tailles variables.

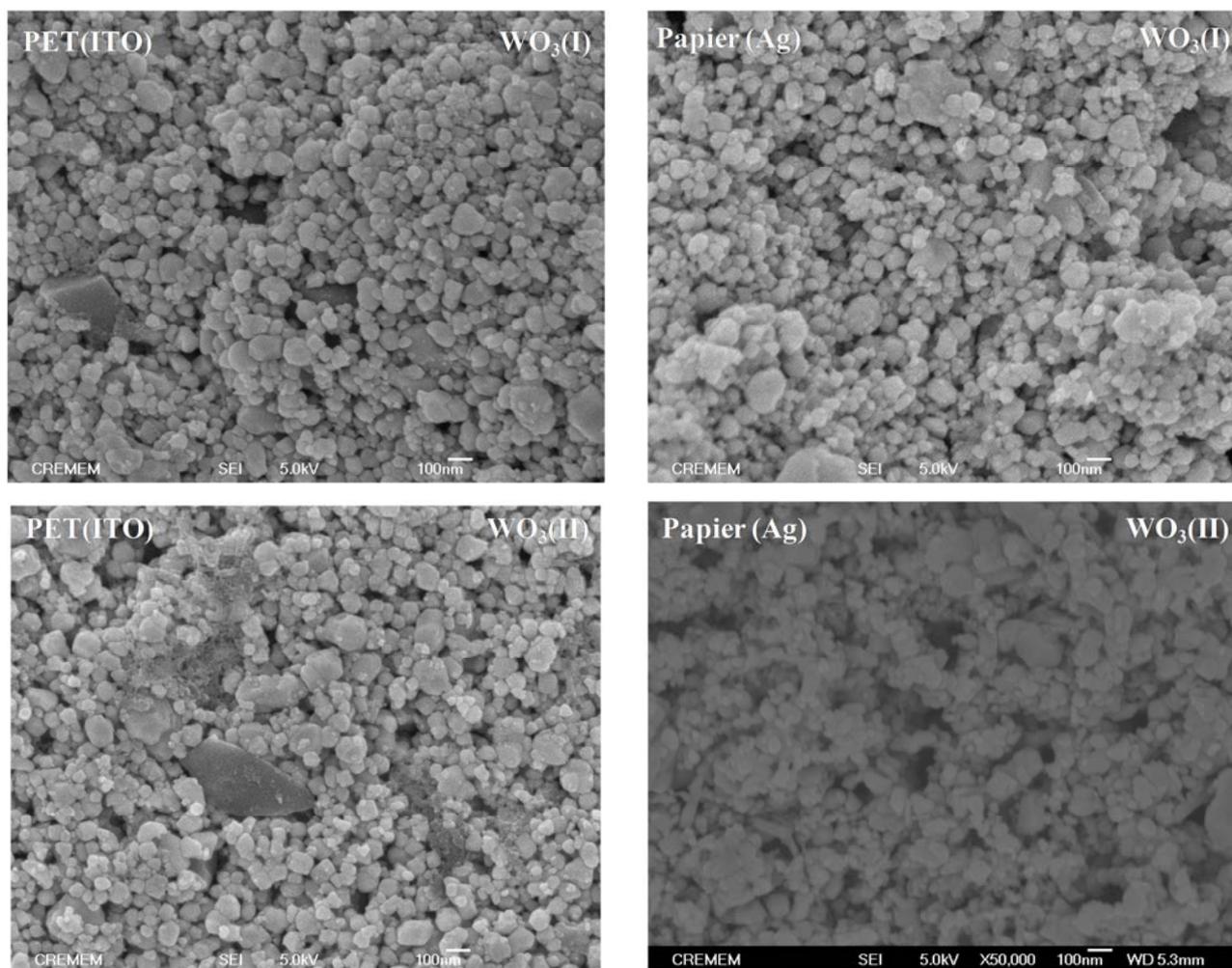


Figure V.10 : Clichés MEB à fort grandissement de la surface des films de $WO_3(I)$ ou $WO_3(II)$ déposés sur différents substrats et traités sous UV.

V.5.3 Etude de la cristallinité des films « doctor blade » de WO_3

Les analyses DRX réalisées sur ces films ont permis d'identifier la structure cristalline du trioxyde de tungstène (Figure V.11). Comme attendu, les diffractogrammes des films traités aux UV sous air présentent les raies caractéristiques de la phase monoclinique de WO_3 (JCPDS n° 072-0677) quelle que soit la nature du substrat utilisé (Verre(ITO) ou Papier(Ag)). Ces diffractogrammes sont donc en accord avec ceux des poudres de $WO_3(I)$ et $WO_3(II)$ utilisées comme précurseur. Par ailleurs, du fait de la faible épaisseur des films, i.e. 1,6 μm , certains pics de diffraction caractéristiques du substrat ITO ou Ag sont détectés.

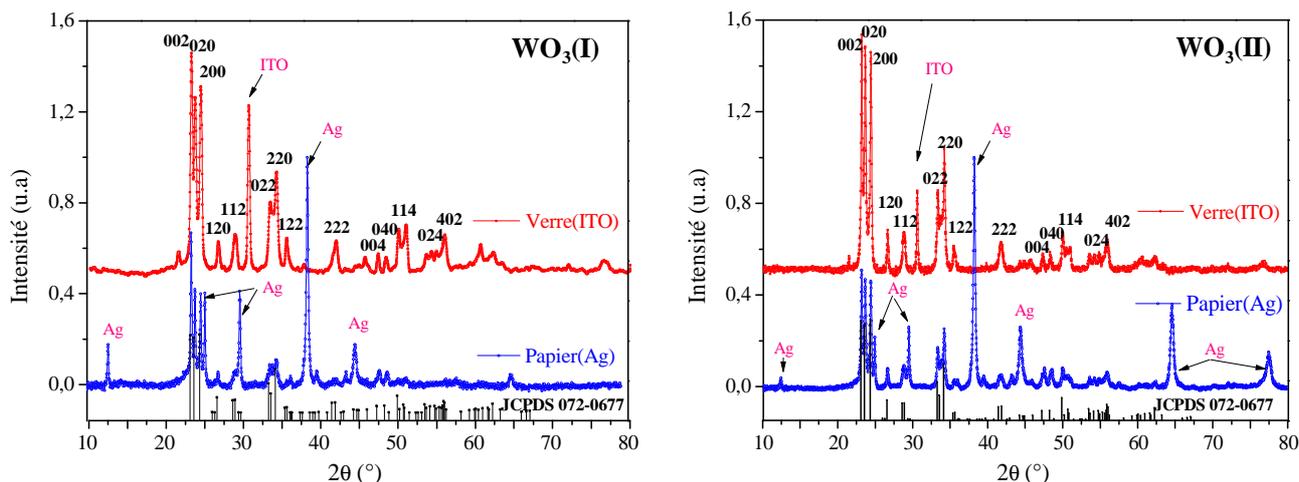


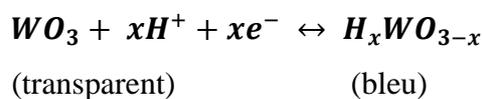
Figure V.11 : Diffractogrammes des films de WO₃ déposé sur Verre(ITO) et Papier(Ag).

En résumé, des films minces poreux de WO₃ de structure monoclinique ont été mis en forme avec succès sur des substrats souples de type PET(ITO) et Papier(Ag) en utilisant un traitement UV sous air pour densifier les couches élaborées par la méthode du « scalpel ». Les propriétés électrochromes de ces films ont donc été ensuite caractérisées.

V.5.4 Tests électrochimiques et optiques

Les propriétés électrochromes des films de WO₃ ont été étudiées par voltampérométrie cyclique en utilisant un montage classique à trois électrodes. Ce système est constitué d'une électrode de travail de WO₃ (film de WO₃(I) ou WO₃(II) d'épaisseur de 1,6 μm déposé sur les substrats conducteurs flexibles PET(ITO) ou Papier(Ag)), d'une contre électrode en platine et d'une électrode de référence Hg/HgO. L'électrolyte est une solution commerciale de HTFSI dans BMITFSI (0,3 M) avec un domaine de stabilité compris entre -150 à +1400 mV mesuré par rapport à Hg/HgO.

La méthode de voltampérométrie consiste à imposer un balayage de potentiel et à enregistrer le courant résultant. Elle permet d'étudier la cinétique d'échange des ions et le comportement du matériau au cyclage répété. La coloration et la décoloration des films de WO₃ sont dues à l'insertion réversible de charges dans le réseau de WO₃, ce qui peut être représenté selon l'équation suivante :



où, e est la charge élémentaire de l'électron, H^+ est le proton présent dans l'électrolyte utilisé. En inversant la polarisation de la tension appliquée, la couche de WO_3 se décolore, la réaction étant réversible.

V.5.4.1 Propriétés électrochimiques et optiques des films poreux de $WO_3(I)$ sur substrats flexibles

Les Figures V.12A et V.12.B représentent respectivement les voltampérogrammes cycliques d'un film de $WO_3(I)$ déposé sur le PET(ITO) et Papier(Ag) entre -100 mV et 700 mV et les voltampérogrammes sur plusieurs cycles pour le WO_3 déposé sur Papier (Ag), dans l'électrolyte HTFSI dans BMITFSI (0,3 M). Le potentiel anodique appliqué pour ces films (Figure V.12 A) a été fixé à -100 mV afin de s'affranchir de la réduction des protons. Au niveau du potentiel cathodique, Figure V.12 (A) révèle qu'une augmentation significative de courant se produit au-delà de 600 mV pour les films déposés sur Papier(Ag) le phénomène est attribué à l'oxydation de l'argent.

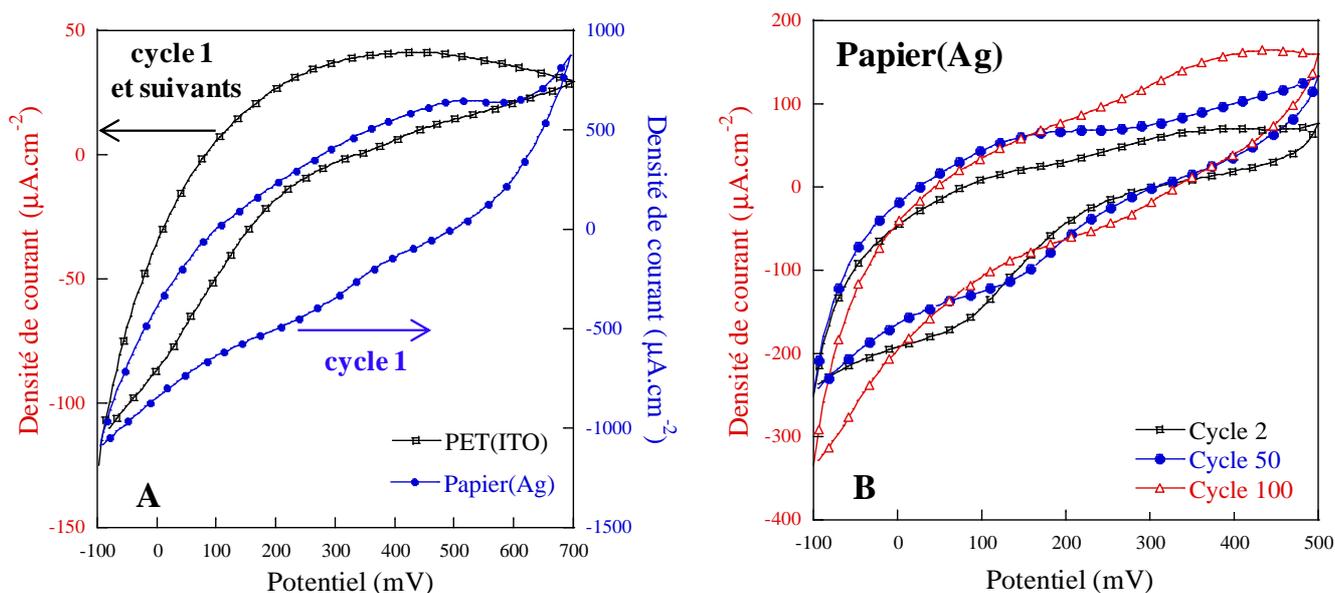


Figure V.12 : Voltampérogrammes de films de $WO_3(I)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag) (A) et voltampérogrammes de films de $WO_3(I)$ déposés sur Papier(Ag) après 2, 50 et 100 cycles (B).

Néanmoins, les voltampérogrammes, des films de $WO_3(I)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag) présentent des formes similaires. Quel que soit le type de substrat, les films de $WO_3(I)$ sont stables au cyclage électrochimique ce qui indique une bonne réversibilité. Celle-ci est illustrée sur la Figure V.12 (B) pour un film déposée sur le Papier(Ag). Par ailleurs, la capacité des films de $WO_3(I)$, calculée à partir des voltampérogrammes, déposés sur Papier(Ag), i.e. $5,1 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Figure V.12 (B), 100^e cycle), est 1,7 fois supérieure à celle des

films déposés sur PET(ITO), i.e. 3 mC.cm^{-2} (Figure V.12 (A)). Cette différence est probablement liée à la quantité de WO_3 déposée sur les substrats, qui est plus grande dans le cas du Papier(Ag) du fait de la plus forte rugosité de ce substrat. En revanche, le substrat PET(ITO) présente une surface lisse et compacte limitant la quantité de matière active déposée.

La figure V.13 montre l'évolution de la réflectance de la cellule à base de $WO_3(I)$ déposé sur PET(ITO) et sur Papier(Ag) en fonction du potentiel appliqué pour des longueurs d'onde comprises entre 350 nm et 700 nm. Le tableau V.5 récapitule les différentes grandeurs caractéristiques issues des mesures électrochimiques et optiques pour le système à base de nanoparticules de $WO_3(I)$ déposées sur substrats conducteurs flexibles.

Un net changement de couleur des films de $WO_3(I)$ a été observé lorsque ces films ont été soumis à un potentiel de -100 mV.

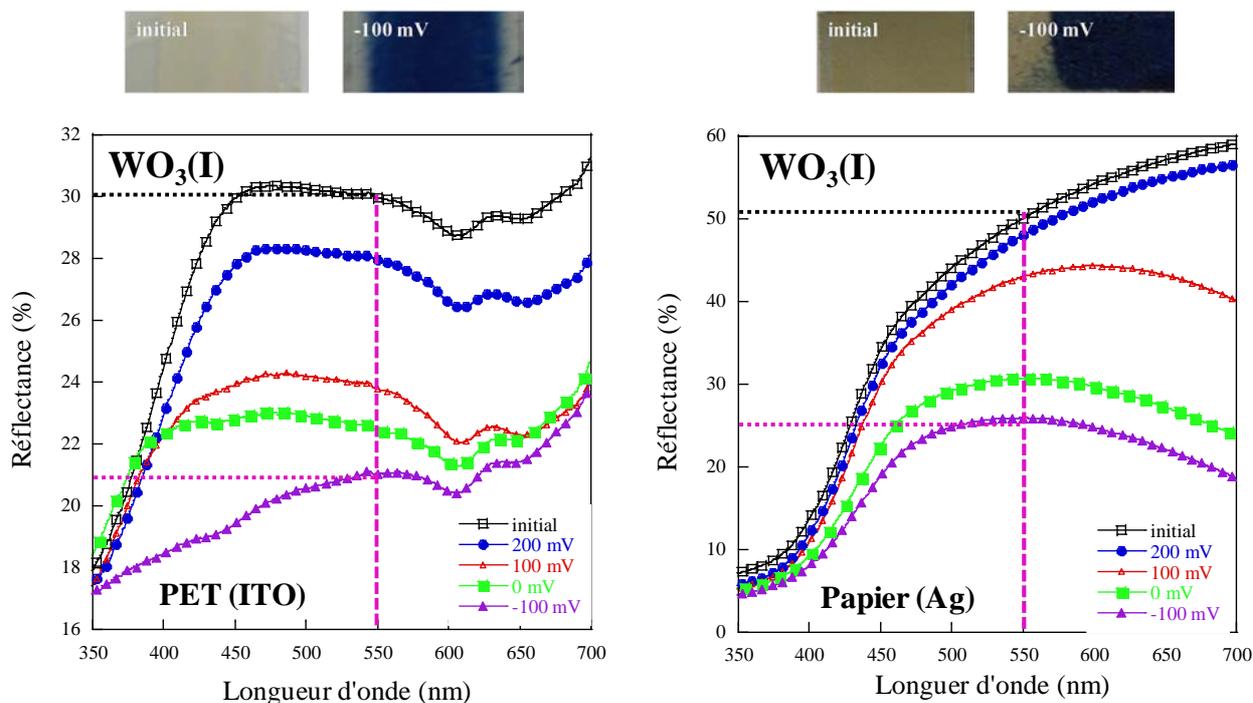


Figure V.13 : Contraste optique de films de $WO_3(I)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag) à différents potentiels.

Tableau V.5 : Variation des paramètres électrochromiques calculés à partir des mesures électrochimiques et optiques des films de $WO_3(I)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag).

| Electrode | Potentiel (mV) | R_{initial} (%) | R_{col} (%) | Contraste | Q (mC.cm^{-2}) |
|-----------------------|----------------|--------------------------|----------------------|-----------|---------------------------|
| $WO_3(I)$ _PET(ITO) | -100 | 30 | 21 | 1,4 | 3,0 |
| $WO_3(I)$ _Papier(Ag) | -100 | 51 | 26 | 1,9 | 5,1 |

Des contrastes optiques à 550 nm de 1,4 et de 1,9 ont respectivement été atteints pour les films déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag). La différence entre les contrastes optiques obtenus est probablement liée aux mesures effectuées « ex situ ». La quantité de matière déposée sur les substrats PET(ITO) et Papier(Ag) étant différentes, il n'est en effet pas surprenant d'observer un écart entre les contrastes optiques obtenus, compte tenu du fait que le $WO_3(I)$ réduit tend à s'oxyder à l'air.

V.5.4.2 Propriétés électrochimiques et optiques des films poreux de $WO_3(II)$ sur substrats flexibles

Les films minces de $WO_3(II)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag) ont été étudiés dans les mêmes conditions pour évaluer leurs performances électrochromes. Le domaine de potentiel appliqué pour ces films est situé entre -100 et 700 mV pour les films déposés sur PET(ITO) et entre -100 et 500 mV pour les films déposés sur Papier(Ag).

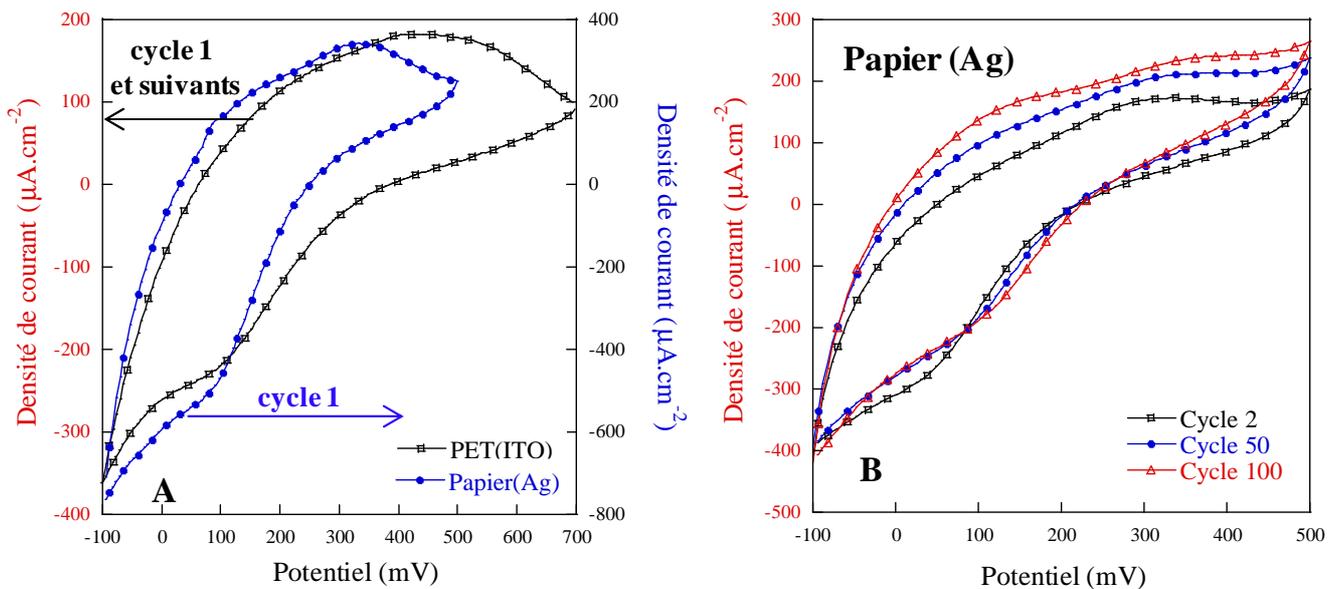


Figure V.14 : Voltampérogrammes de films de $WO_3(II)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag) et voltampérogrammes de films de $WO_3(II)$ déposés sur Papier(Ag) après 2, 50 et 100 cycles.

Quel que soit le substrat, les voltampérogrammes obtenus sont similaires, les capacités déduites de ces voltampérogrammes sont de $10,5 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur PET(ITO) et de $9,3 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur Papier(Ag) (Tableau V.6).

Pour comparer les films constitués des deux types de nanoparticules déposés sur le PET(ITO), les nanoparticules synthétisées de $WO_3(II)$ présente une efficacité 3,5 fois ($10,5/3,0$) plus élevée que les nanoparticules commerciale ($WO_3(I)$). De même les films de $WO_3(II)$ déposés sur Papier(Ag) conduisent à une efficacité de coloration 1,8 fois ($9,3/5,1$)

plus élevée que celle de films constitués de nanoparticules de $WO_3(I)$ déposées sur Papier(Ag). Cette différence est probablement liée à la quantité des nanoparticules déposée sur les substrats, qui est plus importante pour le $WO_3(II)$.

Les mesures optiques en fonction du potentiel appliqué pour des longueurs d'onde allant de 350 nm à 700 nm des films de $WO_3(II)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag) ont également été effectuées (Figure V.15). Comme pour les films à base de $WO_3(I)$, un changement de couleur prononcé des films de $WO_3(II)$ a été détecté lorsque ces films ont été soumis à un potentiel de -100 mV.

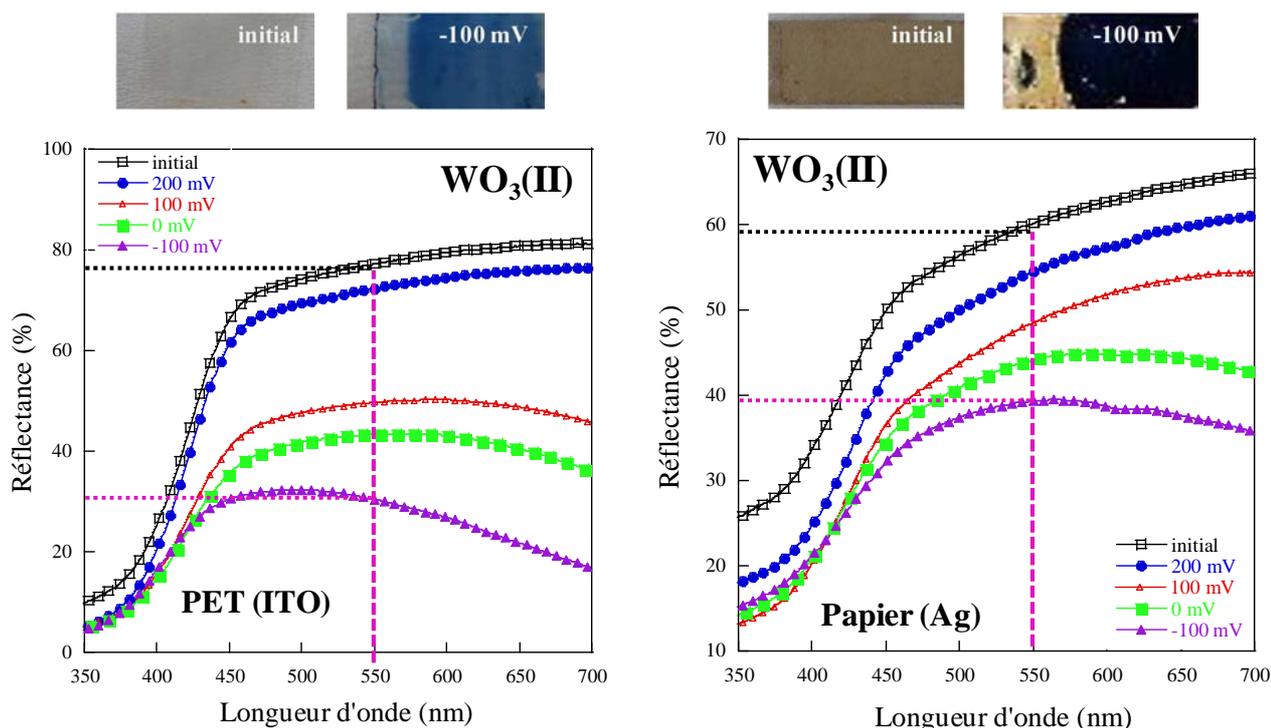


Figure V.15 : Contraste optique de films de $WO_3(II)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag) à différents potentiels.

Tableau V.6 : Variation des paramètres électrochromiques calculés à partir des mesures électrochimiques et optiques des films de $WO_3(II)$ déposés sur PET(ITO) et Papier(Ag).

| Electrode | Potentiel (mV) | $R_{initial}$ (%) | R_{col} (%) | Contraste | Q ($mC.cm^{-2}$) |
|-------------------------|----------------|-------------------|---------------|-----------|--------------------|
| $WO_3(II)_{PET(ITO)}$ | -100 | 78 | 30 | 2,6 | 10,5 |
| $WO_3(II)_{Papier(Ag)}$ | -100 | 59 | 39 | 1,5 | 9,3 |

Le contraste optique à 550 nm aurait tendance à diminuer lorsque l'on passe de 200 mV à -100 mV, les films devenant bleu foncé. Le contraste optique pour le film de $WO_3(II)$ déposé sur PET(ITO) est 2 fois plus élevé (i.e. 2,6) que dans le cas précédent pour le film à

base de WO₃(I) avec un contraste de 1,4. Cette différence pourrait être liée au caractère plus nanocristallin observé dans le cas de WO₃(II). Le plus faible contraste optique observé pour les films déposés sur Papier(Ag) serait lié à une oxydation rapide du matériau à l'air.

V.5.5 Bilan

Dans cette partie nous avons démontré que la méthode UV(O₃) permet d'élaborer des films de WO₃(I) et WO₃(II) à basse température sur les substrats flexibles PET(ITO) et pour la première fois sur Papier(Ag) avec de bonnes performances électrochromes. Les résultats préliminaires obtenus sont en effet tout à fait satisfaisants et montrent l'intérêt des nanoparticules WO₃(II) déposées sur les substrats flexibles. Des dispositifs complets pour l'affichage sont en cours de réalisation en collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

V.6 Conclusion

Les performances photovoltaïques et en électrochromisme de nanoparticules de WO₃(II) préparées selon une voie sol-gel adaptée de la bibliographie ont été déterminées, et les propriétés électrochromes ont été comparées à celles de particules commerciales de WO₃. Après calcination, des nanoparticules de WO₃(II) sphériques ayant une taille plus petite (28 nm), des caractéristiques morphologiques et texturales ($S_{\text{BET}} = 14,0 \text{ m}^2/\text{g}$) plus intéressantes que les nanoparticules commerciales WO₃(I) (taille de cristallite 43 nm et $S_{\text{BET}} = 8,0 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été obtenues. Après formulation, ces nanoparticules WO₃(II) ont été déposées par sérigraphie et les films résultants ont conduit à un rendement de conversion photovoltaïque de 0,28 % en DSCs. Pour améliorer les performances de ces cellules, un traitement avec une solution de TiCl₄ a été effectué, ce qui a permis d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque légèrement supérieur, i.e. 0,41 %. Une étude plus approfondie sur la synthèse de nanoparticules de WO₃ de tailles plus petites et de surfaces spécifiques plus élevées et sur le changement du colorant à base de ruthénium par des colorants organiques seront donc nécessaires à l'avenir pour atteindre de meilleures performances photovoltaïques. Par ailleurs, des films de WO₃ ont été élaborés par méthode du « scalpel » à partir des deux types de nanoparticules sur substrats conducteurs flexibles (PET(ITO) et Papier (Ag)) en utilisant un traitement sous UV à l'air. La méthode UV s'est révélée être très efficace pour densifier les films ce qui constitue un avantage pour la préparation de films sur des substrats souples. Ainsi, la combinaison des nanoparticules WO₃(II) avec un traitement UV a conduit à des performances électrochimiques prometteuses avec des capacités et des contrastes optiques à

550 nm élevés. De plus, les électrodes correspondantes se sont avérées stables au cyclage électrochimique.

Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'intégration des systèmes électrochromes et photovoltaïques. En effet, des systèmes mixtes électrochromes-photovoltaïques, autonomes énergétiquement, permettraient d'éviter l'entrée de la chaleur solaire dans les bâtiments. Il a été montré que les fonctionnements des cellules solaires et des systèmes électrochromes sont généralement compatibles.¹⁵ Par exemple, une petite zone d'une fenêtre constituée d'une cellule photovoltaïque (PV) peut fournir suffisamment d'énergie électrique pour faire fonctionner une grande fenêtre électrochrome (EC). Deux grandes conceptions ont déjà été réalisées : i) côte-à-côte PV et EC ;¹⁶ ii) en tandem PV et EC¹⁷. Cependant, le système le plus simple est de combiner une DSC avec un film de WO₃.¹⁸ Dans ce dernier cas, la photoanode de ce système est à base d'oxyde semi-conducteur (TiO₂) sensibilisé et la contre-électrode est un film de WO₃. La tension produite par l'anode favorise le mouvement des électrons et des ions Li⁺ présents dans l'électrolyte dans la couche de WO₃, et provoque ainsi la coloration du film. Le processus de coloration étant équivalent à charger une batterie, la tension générée par l'électrode sensibilisée est utilisée pour charger la couche de WO₃. Les cellules de ce type ont plusieurs avantages par rapport aux autres (tandem et côte-à-côte). Tout d'abord, il s'agit d'un dispositif simple qui est facilement assemblable et sans risque de court-circuits électriques. Ensuite, la lumière peut être absorbée en utilisant une couche plus fine d'oxyde semi-conducteur et en diminuant la quantité de colorant adsorbé.

V.7 Références bibliographiques

- ¹ R. A. Dixon, J. J. Williams, D. Morris, J. Rebane, F. H. Jones, R. G. Egdell, S. W. Downes, *Surf. Sci.* **1998**, 399, 199.
- ² H. Zheng, Y. Tachibana, K. Kalantar-Zadeh, *Langmuir*, **2010**, 26, 19148.
- ³ M. Gillet, K. Aguir, C. Lemire, E. Gillet, K. Schierbaum, *Thin Solid Films* **2004**, 467, 239.
- ⁴ H. D. Zheng, A. Z. Sadek, K. Latham, K. Kalantar-Zadeh, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 768.
- ⁵ A. Z. Sadek, H. D. Zheng, M. Breedon, V. Bansal, S. K. Bhargava, W. Wlodarski, J. Zhu, M. Yu, Z. Hu, *Sens. Actuators, B.* **2009**, 142, 230.
- ⁶ Y. C. Nah, A. Ghicov, D. Kim, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, 101777
- ⁷ Z. Tebby, O. Babot, T. Toupance, D. H. Park, G. Campet, M. H. Delville, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7260.
- ⁸ Z. Tebby, O. Babot, D. Michau, L. Hirsch, L. Carlos, T. Toupance, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 205,70.
- ⁹ Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugere, L. Hirsch, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 1485.
- ¹⁰ R. Custelcén, *Chem. Commun.* **2008**, 295.
- ¹¹ Z. G. Zhao, Z. F. Liu, M. Miyauchi, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3321.
- ¹² A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- ¹³ H. Zheng, Y. Tachibana, K. Kalantar-Zadeh, *Langmuir*, **2010**, 26, 19148.
- ¹⁴ K. Hara, Z. G. Zhao, Y. Cui, M. Miyauchi, S. Mori, *Langmuir*, **2011**, 27, 12730.
- ¹⁵ Y. Saito, S. Uchida, T. Kubo, H. Segawa, *ECS Transaction*, **2009**, 16, 27.
- ¹⁶ D. Benson, R. Crandall, S. K. Deb, J. L. Stone, *US Patent* **1995**, 5, 384, 653.
- ¹⁷ S. H. Lee, W. Gao, C. E. Tracy, H. M. Branz, D. K. Benson, S. K. Deb, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 3545.
- ¹⁸ C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, B. A. Gregg, *Nature* **1996**, 383, 608.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'élaborer des cellules photovoltaïques hybrides à colorant, et à électrolyte liquide, à base d'oxydes semi-conducteurs plus stables chimiquement ou photochimiquement que le dioxyde de titane (TiO_2) tels que le dioxyde d'étain (SnO_2), le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) ou le trioxyde de tungstène (WO_3) de manière à améliorer leurs performances photovoltaïques et leur stabilité à long terme. Un second objectif consistait à évaluer les performances électrochromes de films flexibles dans le cas de WO_3 . Dans ce but, des électrodes poreuses à base d'oxydes semi-conducteurs ont été développées à partir de différentes combinaisons de nano-objets de manière à moduler leur structure, leur texture et leur morphologie.

Tout d'abord, trois types de nanoparticules de SnO_2 ont été synthétisés par voie à pression autogène de façon reproductible, deux d'entre eux ayant des caractéristiques prometteuses pour l'application photovoltaïque souhaitée. Il s'agit d'une part de nanocristaux sphériques de SnO_2 de 10 à 15 nm de diamètre et de surface spécifique relativement élevée, nommés $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$, et, d'autre part, de nanoparticules pseudo-octaédriques de dimension 100 à 150 nm, nommées $\text{SnO}_2(\text{II})$, pouvant être utilisées comme particules diffusantes. Des pâtes de viscosité adéquate ont ensuite été élaborées avec ces particules afin de déposer, sur des substrats en verre conducteur, des films homogènes par sérigraphie ou « screen printing ». Trois sortes de photoanodes ont ainsi été obtenues avec une architecture monocouche constituée soit de nanoparticules $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$ seules (photoanodes $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$), soit d'un mélange de particules $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$ et $\text{SnO}_2(\text{II})$ (photoanodes $\text{nanoSnO}_2(\text{I})\&\text{SnO}_2(\text{II})$), ou avec une architecture bicouche composée d'une couche de nanoparticules $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$ recouverte d'une couche de particules $\text{SnO}_2(\text{II})$ (photoanodes $\text{nanoSnO}_2(\text{I})\text{-SnO}_2(\text{II})$). Plusieurs paramètres d'élaboration des cellules photovoltaïques à colorant (épaisseur des couches, effet d'un post-traitement, nature de l'électrolyte et de la contre-électrode) ont été ensuite optimisés dans le cas des photoanodes $\text{nanoSnO}_2(\text{I})$ pour atteindre de bonnes performances photovoltaïques. L'utilisation des différentes photoanodes élaborées ($\text{nanoSnO}_2(\text{I})$, $\text{nanoSnO}_2(\text{I})\text{-SnO}_2(\text{II})$ et $\text{nanoSnO}_2(\text{I})\&\text{SnO}_2(\text{II})$) combinée à un post-traitement chimique adéquat (TiCl_4 ou H_2O) a finalement permis d'atteindre des performances photovoltaïques élevées avec différents chromophores (complexe du ruthénium commercial N719, colorants organiques SD30 et C212).

Ainsi, un rendement à l'état de l'art de 3,2 % a été atteint pour les cellules de type $\text{nanoSnO}_2(\text{I})\&\text{SnO}_2(\text{II})$ sensibilisées avec le colorant N719, ces performances étant reproductibles sur plusieurs semaines. Le post-traitement de ces photoanodes avec TiCl_4 a conduit à une amélioration significative des rendements, les photoanodes

nanoSnO₂(I)_SnO₂(II) ayant fourni le rendement le plus élevé, i.e. 4,0 %. Ces performances remarquables pour des photoanodes à base de SnO₂, obtenues par association de deux types de nanoparticules, et combinée (ou non) avec un post-traitement TiCl₄, ont été reliées à une tension de seuil dans l'obscurité et à une durée de vie des porteurs de charge (déduite des mesures de déclin de V_{oc}) plus élevées, ainsi qu'à une résistance au transfert de charge à l'interface SnO₂/N719/électrolyte plus faible. Par ailleurs, un post-traitement à l'eau des photoanodes nanoSnO₂(I) a permis d'obtenir un rendement de conversion énergétique record de 4,3 % du fait de l'augmentation sensible du V_{oc} et du FF. Il faut également souligner que les performances s'améliorent dans les jours qui suivent la fabrication des cellules et sont ensuite relativement stables pendant plusieurs semaines, comportement rarement rapporté dans la bibliographie.^{1,2}

Après sensibilisation avec des colorants organiques, les photoanodes nanoSnO₂(I)&SnO₂(II) sensibilisées par le C212 se sont avérées les plus performantes avec des efficacités de conversion énergétique de 2,6 % et 2,1% avec ou sans post-traitement TiCl₄. Bien que ces valeurs soient légèrement en retrait par rapport à celles rapportées dans la bibliographie pour une cellule à base de SnO₂ sensibilisé par un colorant de la famille des indolines, ces résultats préliminaires montrent que ce colorant est correctement choisi pour sensibiliser les nanoparticules de SnO₂. Par ailleurs, les études physiques réalisées pour caractériser les phénomènes électroniques mis en jeu dans ces systèmes ont conduit à des résultats plus difficilement interprétables. En effet, il est concevable que les conclusions auxquelles nous avons abouti pour SnO₂ sensibilisé par N719 ne soient pas transférables au SnO₂ sensibilisé par un colorant organique.

Lors d'une seconde approche, le stannate de zinc a été utilisé comme matériau d'anode dans les cellules solaires à colorant. Une voie liquide mettant en jeu un minéralisateur de type amine tel que la *tert*-butylamine ou la diéthylamine, couplé à un traitement à pression autogène, a permis l'obtention de nanoparticules pures de stannate de zinc de phase cubique spinelle inverse dont les caractéristiques texturales et cristallines dépendent de l'amine utilisée. Des films de Zn₂SnO₄ ont ensuite été élaborés par sérigraphie à partir de ces deux types de nanoparticules, puis, comme précédemment, différents paramètres d'élaboration des cellules (épaisseur de la couche, nature du post-traitement, conditions de sensibilisation pour le colorant N719) ont été optimisés afin d'obtenir des cellules avec des performances photovoltaïques élevées. Notamment, des épaisseurs faibles (3-9 μm), l'emploi d'un post-traitement à l'eau et une durée de sensibilisation courte se sont avérés essentiels pour atteindre des performances comparables à celles de la bibliographie. Ainsi, grâce à leur surface

spécifique plus élevée, les particules préparées avec la diéthylamine conduisent à de meilleurs rendements, i.e. 2,5 %, que celles obtenues avec la *tert*-butylamine, i.e. 2,2 %. Par ailleurs, en associant un mélange de particules de SnO₂(II) et de Zn₂SnO₄ et un traitement à l'eau, les efficacités de conversion énergétique atteignent 2,8 %. Dans tous les cas, des tensions de circuit-ouvert record pour des photoanodes à base de Zn₂SnO₄ ont été obtenues, ainsi que des facteurs de forme élevés. Ceci a pu être relié à des durées de vie des électrons élevées pour les électrodes contenant un mélange de particules et à des résistances au transfert de charge à l'interface Zn₂SnO₄/N719/électrolyte plus faibles grâce au traitement à l'eau. Ces résultats sont tout à fait prometteurs car les efficacités sont stables plusieurs semaines et ont été obtenues pour des couches relativement fines offrant la possibilité d'utiliser d'autres types d'électrolytes ou conducteurs de trous.

Enfin, des systèmes poreux à base de trioxyde de tungstène ont commencé à être explorés pour des applications dans les cellules solaires à colorant et dans les dispositifs électrochromes. Tout d'abord, des nanoparticules de WO₃ ont été obtenues par voie à pression autogène, et leurs caractéristiques texturales et structurales se sont avérées plus adaptées aux applications visées que celles de poudres commerciales. Les photoanodes élaborées avec ces nanoparticules ont conduit à des efficacités faibles, i.e 0,41 % et 0,28 % avec et sans traitement TiCl₄. En outre, le traitement sous UV de ces nanoparticules de WO₃ a fourni des électrodes poreuses stables sur des substrats divers dont des substrats flexibles tels que PET(ITO) et Papier(Ag). Ces électrodes se sont révélées stables au cyclage électrochimique et ont conduit à des capacités et des contrastes optiques à 550 nm élevés.

Les résultats acquis au cours de ce travail ouvrent la voie à plusieurs perspectives. Tout d'abord, il est essentiel de comprendre l'origine exacte de l'amélioration des performances des cellules à base de SnO₂ durant les premières semaines suivant leur fabrication. Le rôle éventuel du lithium pourrait être mis en évidence d'une part, indirectement, en étudiant les performances de cellules similaires mais dont l'électrolyte ne contient pas de cation Li⁺, et, d'autre part, plus directement par des études d'XPS ou de RMN du ⁷Li. Par ailleurs, l'étude de la relation entre les performances des cellules en fonction du temps et la viscosité de l'électrolyte pourrait permettre de caractériser l'influence de la taille des pores sur les rendements photovoltaïques.

Une autre avancée significative de cette thèse est la découverte qu'un simple traitement à l'eau permettait d'améliorer sensiblement les efficacités des cellules à base de SnO₂ et de Zn₂SnO₄. Néanmoins, il reste encore de nombreux travaux à réaliser pour comprendre

l'origine de cet effet bénéfique. Des études par XPS ou par FTIR devraient permettre de mettre en évidence les modifications chimiques de surface induites par ce traitement, et une quantification plus précise de la photosensibilisation, notamment pour les colorants organiques, devra être réalisée. En outre, il serait intéressant de déterminer si ce type de traitement serait aussi bénéfique pour d'autres oxydes tels que TiO_2 ou ZnO .

Il est également important de souligner que les performances prometteuses obtenues pour Zn_2SnO_4 ont été déterminées pour des couches relativement fines ce qui permet d'envisager l'utilisation d'autres types d'électrolytes tels que ceux à base de cobalt ou des transporteurs de trous. De plus, d'autres colorants organiques plus adaptés au Zn_2SnO_4 devront être testés pour essayer d'améliorer les efficacités.

Enfin, les travaux réalisés sur WO_3 ouvrent de nouvelles perspectives tels que la réalisation de dispositifs complets pour l'affichage et l'intégration des systèmes électrochromes et photovoltaïques. Les résultats les plus prometteurs concernent le dépôt de WO_3 sur papier ce qui permet d'envisager le développement d'afficheurs électrochromes sur ce substrat peu coûteux et flexible.

¹ Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1439.

² E. N. Kumar, R. Jose, P. S. Archana, C. Vijila, M. M. Yusoff, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5401.

Partie expérimentale

Sommaire Partie expérimentale :

| | |
|---|-----|
| <i>Annexe I : Formules de quelques colorants pour les DSCs</i> | 236 |
| <i>Annexe II : Caractérisation des cellules solaires à colorant</i> | 238 |
| AII.1 Protocoles de synthèse des nanoparticules de SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ et WO ₃ | 238 |
| AII.2 Préparation, montage et caractérisation des cellules solaires..... | 240 |
| <i>Annexe III : Méthodes de caractérisation</i> | 244 |
| <i>Annexe IV Préparation et caractérisation des systèmes électrochromes</i> | 253 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 255 |

Annexe I : Formules de quelques colorants pour les DSCs

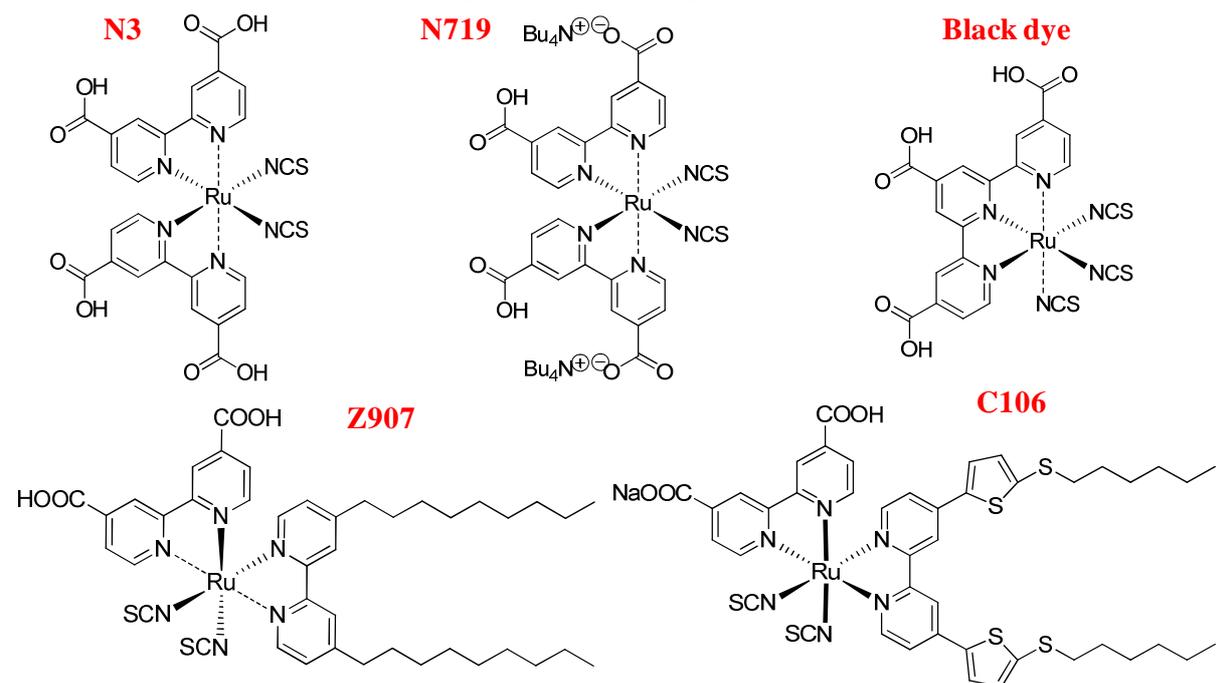


Figure AI.1 : Colorants à base de ruthénium.

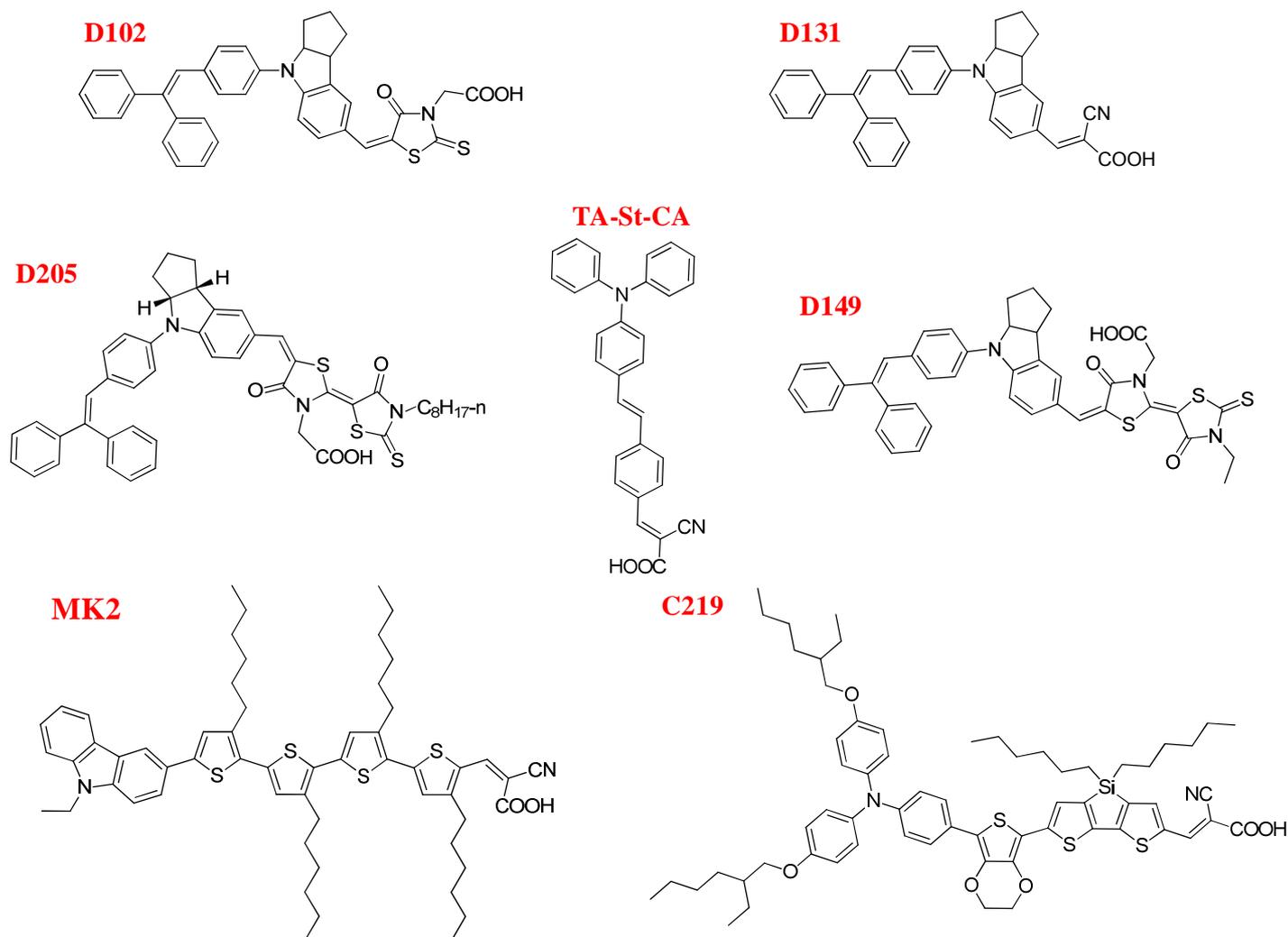


Figure AI.2 : Colorants organiques.

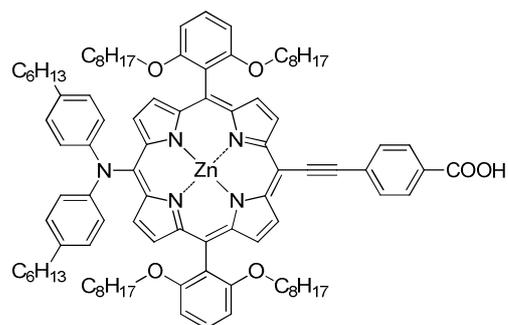


Figure AI.3 : Structure d'une porphyrine de zinc colorant "push-pull" (YD-o-C8) pour les DSCs.

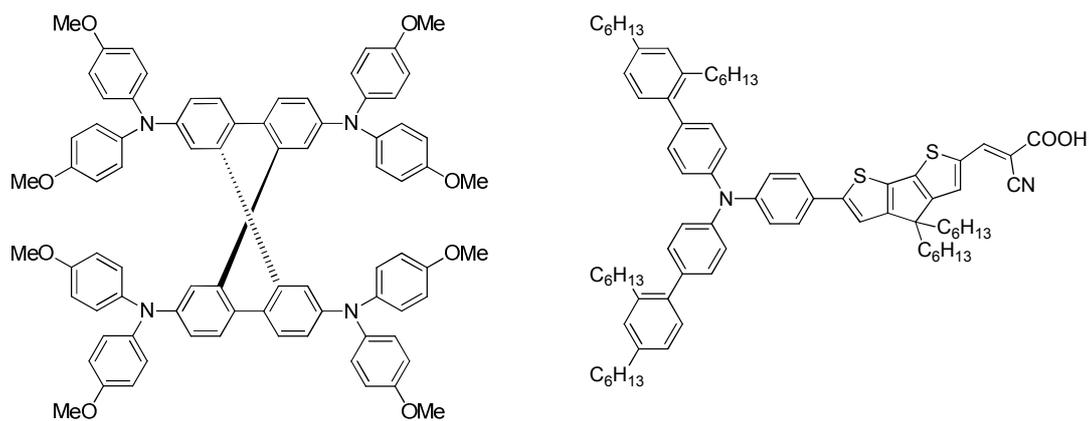


Figure AI.4 : Structures du verre moléculaire transporteur de trous spiro-OMeTAD et du colorant Y123.

Annexe II : Caractérisation des cellules solaires à colorant

AII.1 Protocoles de synthèse des nanoparticules de SnO₂, Zn₂SnO₄ et WO₃

↻ Synthèse de nanoparticules sphériques de SnO₂ (SnO₂ (I))

Dans un flacon, 1g d'acide acétique glacial a été ajouté goutte à goutte à 37 g d'une solution colloïdale de SnO₂ (SnO₂, Alfa Aesar, 15 % en poids dans H₂O, contre-ion K⁺, pH=11,2). Après agitation à température ambiante pendant 40 h, le mélange résultant a été transféré dans un autoclave (capacité totale 300 mL) et chauffé à 240 °C pendant 90 h, la pression dans l'autoclave atteignant 28 bars après 2 h. Après refroidissement, la poudre de SnO₂ a été récupérée, lavée cinq fois à l'eau et à l'éthanol, puis isolée par centrifugation (2500 tr/min pendant 15 min). Après séchage sous air à 90 °C pendant 20 h, cette poudre a été calcinée à 500 °C pendant 2 h pour conduire à 1,2 g de nanoparticules nommées SnO₂(I).

↻ Synthèse de particules pseudo-octaédriques de SnO₂ (SnO₂ (II))

Dans cette synthèse, 0,6 mL d'acide chlorhydrique (37,5%), 0,238 g (1 mmol) de tétrachlorure d'étain anhydre et 0,315 g (0,006 mmol) de polyvinyle pyrrolidone (PVP) (Alfa Aesar, M 8000) ont été ajoutés à un mélange éthanol/eau (v : v = 1 : 1,6 mL). Le mélange obtenu a ensuite été traité aux ultrasons pendant 15 min. La solution résultante a été transférée dans un autoclave (300 mL) et chauffée à 200 °C pendant 20 h (20 bars). Les précipités résultants ont été récupérés, lavés cinq fois à l'éthanol et à l'eau distillée, et une poudre blanche a été isolée par centrifugation (2500 tr/min pendant 15 min). Après séchage à 90 °C pendant 20 h puis calcination sous air à 500 °C pendant 2 h, 0,135 g de nanoparticules octaédriques nommées SnO₂(II) ont été obtenues.

↻ Synthèse de particules de SnO₂ à structure hiérarchique (SnO₂(III))

La méthode de synthèse de ce type de nanoparticules est de type sol-gel, la solution de réaction contenant 1,128 g de SnCl₂.2H₂O (Aldrich, 98%) dissous dans 40 mL de diéthylène glycol et 10 mL d'eau déionisée. Ce mélange a été soumis aux ultrasons pendant 10 min, puis 5 mL de diéthanolamine ont été ajoutés à cette solution goutte à goutte et sous agitation intense, entraînant la formation d'une suspension blanche. Cette suspension a été traitée aux ultrasons pendant 30 min. Le précipité résultant a été recueilli par centrifugation (5000 tr/min pendant 10 min), lavé 5 fois à l'éthanol et à l'eau distillée et séché à 60 °C. Enfin, la poudre a été calcinée sous air à 800 °C pendant 2 h et 0,38 g de nanoparticules à structure hiérarchique nommées SnO₂(III) ont été obtenues.

⇨ Synthèse de particules de stannate de zinc (Zn_2SnO_4)

0,525 g de chlorure de zinc ($ZnCl_2$, 98%, Sigma Aldrich) et 0,675 g de tétrachlorure d'étain pentahydraté $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (98%, Sigma Aldrich) ont été dissous séparément dans un mélange éthylèneglycol/eau (1 : 1 en volume) 25 mL chacun. Les deux solutions ont été versées dans un ballon de 100 mL et le mélange résultant a été agité vigoureusement. Puis, une solution aqueuse de *tert*-butylamine (98%, Sigma Aldrich) (5 mL, 1,3 M) a été ajoutée goutte à goutte à ce mélange. Après agitation pendant 1 h, la suspension obtenue a été transférée dans un autoclave (300 mL) à 200 °C pendant 14 h (20 bars). La poudre obtenue a été lavée 10 fois à l'eau et 10 fois à l'éthanol pour éliminer l'amine résiduelle. Après séchage à 80 °C pendant 20 h puis calcination sous air à 500 °C pendant 2 h, 0,35 g de nanoparticules nommées $Zn_2SnO_4(I)$ ont été obtenues.

D'autres synthèses de Zn_2SnO_4 ont été réalisées, selon un mode opératoire similaire à celui utilisé pour $Zn_2SnO_4(I)$ avec 25 mL d'un mélange éthylèneglycol/eau (1 : 1 en volume) à 200 °C pendant 14 h (19 bars). La diéthylamine (99+%, Acros Organic) 5 mL (1,3M) dans l'eau a été utilisée comme base pour conduire, après lavage et calcination à 500 °C pendant 2 h à 0,38 g de poudre nommée $Zn_2SnO_4(II)$.

⇨ Synthèse de particules de trioxyde de tungstène (WO_3)

0,4 g (1 mmol) de chlorure de tungstène (Aldrich) et 0,6 g d'urée (99,0-100,5%, Sigma Aldrich) (10 mmol) ont été ajoutés à 40 mL d'éthanol absolu. Le mélange a été agité à température ambiante pendant 10 min puis transféré dans un autoclave (300 mL) et chauffé à 180 °C pendant 12 h (19 bars). Le précipité bleu résultant a été recueilli et rincé à l'eau et à l'éthanol (5 fois chaque lavage) puis isolé par centrifugation (2500 tr/min pendant 10 min). La poudre obtenue a été séchée à 60 °C pendant 20 h, sa couleur restant bleue. Afin d'obtenir du WO_3 monoclinique, une partie de cette poudre a été calcinée en utilisant une rampe de température (de 20 à 450 °C en 6 h puis un plateau à 450 °C pendant 3 h) ce qui a conduit à un produit jaune (WO_3) avec une légère nuance bleue. D'après le diffractogramme des rayons X (DRX), cette poudre contenait encore des impuretés ou des structures sous forme de bâtonnets de WO_3 , une calcination à 700 °C pendant 2 h a donc été réalisée pour fournir 0,21 g d'une poudre jaune, identifiée comme du trioxyde de tungstène monoclinique pur (WO_3).

AII.2 Préparation, montage et caractérisation des cellules solaires

⇨ Préparation des substrats

Lors de cette thèse, des substrats de verre, recouverts d'une fine couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO, Solaronix) ont été utilisés. Ces substrats de verre FTO ont été nettoyés par sonification. Deux lavages successifs ont été effectués, avec une solution aqueuse de détergent (Deconex 50 (0,5 %)), puis avec de l'éthanol pendant 30 min. Après traitement UV-O₃ pendant 18 min, les plaques de verre ont été immergées pendant 30 min dans une solution aqueuse de TiCl₄ (40 mM) chauffée à 70 °C puis lavées à l'eau. Ce traitement a été effectué dans le cas de la préparation des photoanodes à base de SnO₂ et de WO₃.

A ce stade les substrats étaient prêts pour le dépôt des couches d'oxyde semi-conducteur (SnO₂, Zn₂SnO₄ et WO₃).

⇨ Dépôt des films par la méthode de sérigraphie (« Screen Printing »)

Les pâtes utilisées pour le dépôt par sérigraphie ont été élaborées à partir d'un modèle défini dans la bibliographie pour SnO₂.¹ Ces pâtes ont été obtenues de la manière suivante : 1g de poudre d'oxyde semi-conducteur (SnO₂ ou ZTO ou WO₃) a été agité pendant 40 min dans 8 mL d'un mélange eau/éthanol en présence d'acide acétique (0,2 mL). Différents additifs ont ensuite été ajoutés à cette suspension, tels que du terpinéol (3,0 g) et de l'éthyle cellulose (0,5 g), et le mélange a été agité pendant une nuit. L'évaporation du solvant a conduit à une pâte visqueuse, qui a été déposée sur le substrat conducteur par la méthode de sérigraphie. Cette méthode a permis d'obtenir des films de différentes épaisseurs en effectuant plusieurs dépôts successifs.

La technique de sérigraphie ou « Screen Printing » est illustrée dans la Figure AII.1 :

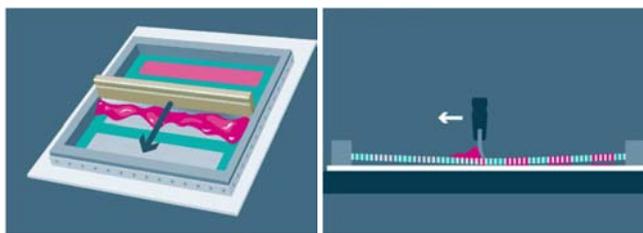


Figure AII.1 : Schéma de principe d'un dépôt par sérigraphie (« Screen Printing »).

⇨ Calcination de la couche déposée

Une fois les films déposés, un recuit thermique a été effectué afin d'améliorer l'adhésion du film sur le substrat et la cristallinité des particules. Les films d'oxyde ont été calcinés sous air en utilisant la rampe de température représentée sur la Figure AII.2 :

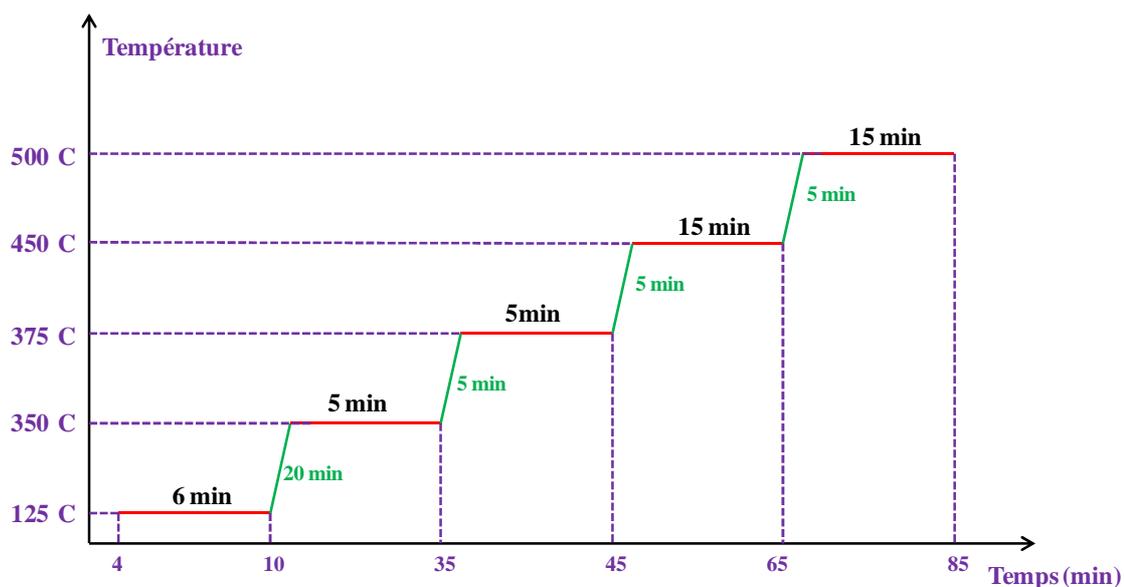


Figure AII.2 : Rampe de température utilisée pour la calcination des photoanodes poreuses à base d'oxydes semi-conducteurs.

↻ Sensibilisation de la couche poreuse

Les couches obtenues après calcination ont été immédiatement trempées dans une solution du colorant préparée préalablement. La durée de sensibilisation à l'obscurité et à température ambiante, a été de 24 h pour les photoanodes à base de dioxyde d'étain (SnO_2), comprise entre 1 et 6 h pour les photoanodes à base de stannate de zinc (Zn_2SnO_4) et de 48 h pour les électrodes à base de trioxyde de tungstène (WO_3). Une fois la sensibilisation terminée, chaque électrode a été rincée avec le solvant utilisé pour la sensibilisation afin d'éliminer l'excès de colorant non adsorbé.

Dans le cas des photoanodes à base de SnO_2 , le colorant N719 (Ruthénium 535-bis TBA, Solaronix) a été dissous dans un mélange d'acétonitrile et de *tert*-butanol dans un rapport 1:1 pour atteindre une concentration de 0,5 mM. Les solutions de colorants organiques ont été préparées en diluant SD30 ($M = 884,0 \text{ g.mol}^{-1}$) ou C212 ($M = 615,7 \text{ g.mol}^{-1}$) dans du dichlorométhane anhydre afin d'obtenir une solution à 0,3 mM. Pour limiter l'agrégation des colorants organiques à la surface de l'oxyde semi-conducteur, du Cheno (acide chenodeoxycholique, $M=392,6 \text{ g.mol}^{-1}$) a été ajouté à ces solutions afin d'obtenir une concentration en Cheno de 2 mM.

Pour les photoanodes à base de Zn_2SnO_4 , le colorant N719 (Ruthénium 535-bis TBA, Solaronix) a été dilué dans l'éthanol absolu et les colorants organiques (SD30 et C212) dans

le CH_2Cl_2 . Les concentrations en colorant et en Cheno des solutions ont été optimisées au cours de ce travail.

Enfin, pour les photoanodes à base de WO_3 , le colorant N3 (Ruthénium 535, Solaronix) a été dilué dans l'éthanol afin d'obtenir une concentration de 0,3 mM.

↻ *Préparation des contre-électrodes*

CE1 : Quelques gouttes d'une solution à 0,5 mM de H_2PtCl_6 dans l'éthanol (10 mL) ont été déposées sur un substrat de verre FTO préalablement nettoyé. Le dépôt obtenu a ensuite été calciné à 500 °C pendant 30 min sous air pour conduire à une couche grise de platine. Cette opération a été effectuée deux fois pour former les contre-électrodes de type CE1.

CE2 : Ces contre-électrodes ont été préparées en étalant sur un substrat de verre FTO par la méthode du scalpel (1 scotch, 1 dépôt), une pâte commerciale (Platisol T/SP, Solaronix) contenant un précurseur de Platine dans un polyester. Le film obtenu a ensuite été calciné à 500 °C pendant 30 min sur une plaque chauffante, afin d'éliminer les produits organiques présents dans la pâte et conduire directement à une couche transparente de platine sur le substrat en verre.

↻ *Assemblage des cellules*

Du fait de l'utilisation d'un électrolyte liquide, le solvant peut couler et/ou s'évaporer hors du dispositif. Pour éviter ces problèmes, des cellules scellées ont été élaborées en utilisant un joint thermo-fusible de 25 μm d'épaisseur (Meltonix 1170-25PF, Solaronix). Un anneau constitué de ce joint a été déposé sur la photoanode, puis la contre-électrode percée d'un petit trou a été déposée au dessus et une pression a été appliquée tout en chauffant à 125 °C pour faire fondre le joint et assurer ainsi l'étanchéité des cellules (Figure AII.3).

L'étape suivante est l'injection de l'électrolyte. Une goutte d'électrolyte a été déposée sur le trou présent dans la contre-électrode, puis l'introduction de cette goutte dans l'espace inter-électrode a été effectuée à l'aide d'une pompe à pression. Cette opération a été répétée plusieurs fois jusqu'au remplissage complet de l'espace inter-électrode.

Deux types d'électrolytes commerciaux, EL-HPE (DyeSol) noté AN/VN et EL-HSE (DyeSol) noté MPN et un électrolyte préparé au laboratoire, noté Z960, ont été utilisés pour réaliser les DSCs. La composition de ces différents électrolytes est présentée dans le Tableau AII.1.

Tableau AII.1 : Composition des électrolytes utilisés.

| Z960 | AN/VN | MPN |
|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Acétonitrile/Valéronitrile (85/15) | Acétonitrile/Valéronitrile | 3-methoxypropionitrile |
| Iodure de diméthylimidazolium (1,0M) | Iodure de sel organique | I_3^-/I^- |
| I_2 (0,03M) | Iodure de sel inorganique | Iodure de sel inorganique |
| t Bu-Pyridine (0,5M) | Dérivé de la pyridine | Composé imidazolium |
| Thiocyanate de guanidinium (0,1M) | | |
| LiI (0,05M) | | |

La dernière étape a consisté à fermer le trou permettant l'injection de l'électrolyte, à l'aide d'une petite lame de verre circulaire et d'un joint thermo-fusible. Un dépôt d'un alliage métallique d'aluminium et étain (Cerasolzer) a été enfin effectué sur les bords des électrodes de manière à établir de bons contacts électriques avec le circuit extérieur.

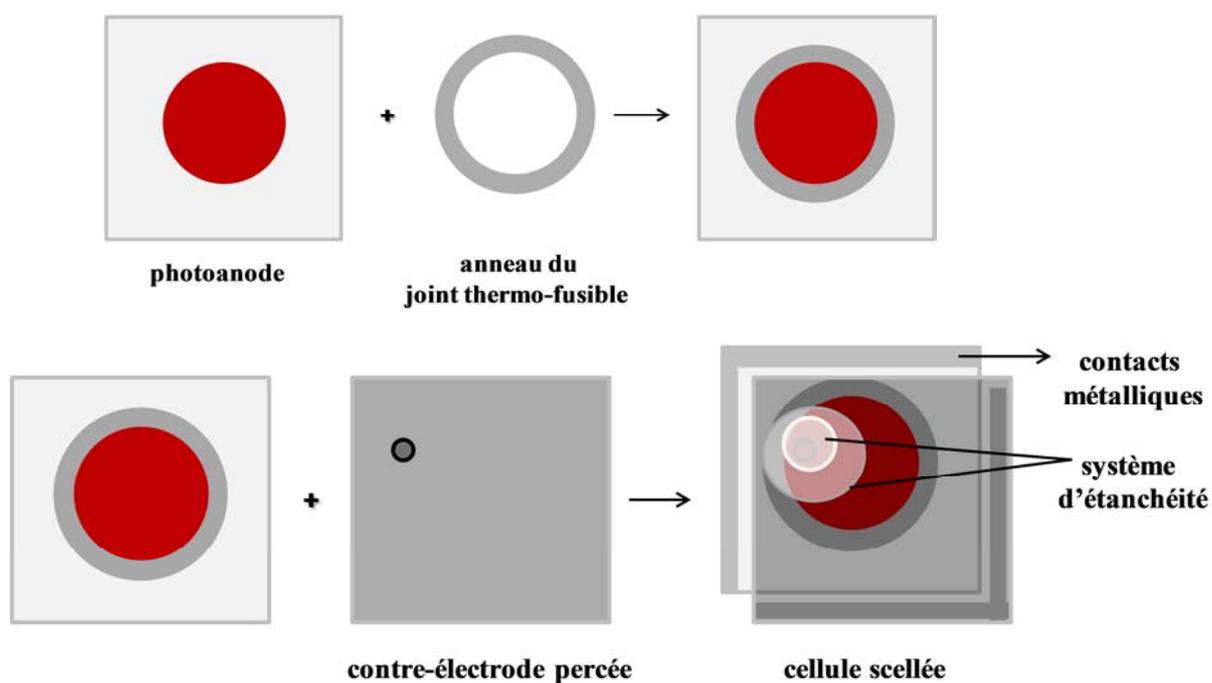


Figure AII.3 Schéma des différentes étapes d'assemblage des cellules.

Annexe III : Méthodes de caractérisation

↗ Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650PC) couvrant la gamme de longueurs d'ondes de 180 nm à 1010 nm. Des cellules en quartz de 1 cm ont été utilisées pour mesurer les spectres en solution.

↗ Quantité de colorant adsorbée par les photoanodes

La quantité de colorant adsorbée (N719) à la surface des films poreux de SnO₂ et de Zn₂SnO₄ a pu être estimée par désorption du colorant à l'aide d'une solution de NaOH 0,1 M dans un mélange éthanol/eau (1 : 1). La mesure de l'absorbance de la solution obtenue après désorption du colorant, à la longueur d'onde maximale d'absorption, a permis d'estimer la concentration en colorant en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon Cl$$

Avec :

l : longueur du chemin optique (1 cm)

C : concentration molaire du colorant désorbé (mol.L⁻¹)

ε : coefficient d'absorption molaire du colorant (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

C du colorant désorbé : déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage établie pour 7 solutions de concentration différente et connue du colorant employé.

↗ Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier non seulement les phases cristallines présentes dans le matériau, mais aussi, dans le cas de couches minces, leur éventuelle orientation préférentielle par rapport à la surface du substrat. Nous avons utilisé la configuration $\theta/2\theta$. Dans cette configuration, la surface de l'échantillon est éclairée par un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle θ variable. Le faisceau incident est diffracté par les plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

où d_{hkl} représente la distance interréticulaire entre les plans (hkl), θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plan avec la direction du faisceau incident et λ la longueur d'onde des rayons X. Le détecteur mobile est placé selon un angle 2θ avec le faisceau incident. Il détecte les pics de diffraction caractéristiques des phases cristallines. Pour nos mesures expérimentales, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker AXS D2 Phaser avec la radiation $K_{\alpha 1}$ de l'anticathode

en cuivre. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. Les conditions de travail sont $U = 30$ kV et $I = 10$ mA.

La taille des domaines cristallins peut être estimée à partir des largeurs à mi-hauteur des principaux pics à l'aide de la relation de Laue-Scherrer :

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec :

d : taille des cristallites (nm)

λ : longueur d'onde de la source ($\lambda_{Cu}(K_{\alpha 1}) = 0,15406$ nm)

β : largeur à mi-hauteur du pic (rad) (largeur de la raie (110) pour SnO_2 , (110) et (220) pour Zn_2SnO_4 , et (120) pour WO_3).

θ : abscisse du pic (rad)

↻ **Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission a été principalement utilisée pour caractériser la morphologie des nanoparticules après leur synthèse et les différents traitements qu'elles ont subis.

Pour ce faire, des grilles d'observation ont été préparées en déposant quelques gouttes d'une suspension de nanoparticules dans l'éthanol sur une grille de carbone. Les analyses de MET ont été réalisées au CREMEM sur un microscope JEOL JEM-2200FS.

↻ **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les morphologies de surface et en section des films ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Le principe consiste à utiliser un faisceau très fin d'électrons, monocinétiques, pour balayer une surface. La surface est bombardée par des électrons donnant lieu à plusieurs phénomènes : émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés, de rayons X, d'électrons Auger... Sous l'impact des électrons, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par le détecteur qui va transmettre le signal à l'écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. L'échantillon (substrat+film) est coupé, métallisé (Au+Pd) pour le rendre conducteur, et ensuite posé sur un support qui sera placé dans l'appareil sous vide et enfin analysé.

Les analyses MEB basse résolution ont été effectuées au laboratoire sur un appareil Hitachi TM-100 et les images MEB haute résolution ont été enregistrées au CREMEM avec un microscope JEOL - 6700F.

➤ Adsorption-désorption d'azote (BET)

La surface spécifique et la taille des pores d'un matériau peuvent être évaluées par la quantité d'azote adsorbé par ce matériau à la température d'ébullition de l'adsorbat. L'échantillon est placé à 77,35 K et la quantité d'azote adsorbé à la surface de l'échantillon est mesurée en fonction de la pression d'azote introduit entre 0 et P_0 , la tension de vapeur de l'azote. Les isothermes d'adsorption-désorption physiques de l'azote adsorbé en fonction de la pression à température constante sont caractéristiques de la texture de l'adsorbant. Il existe 6 grands types d'isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC (ou cinq selon Brunauer, Emmet et Teller) (Figure AIII.1).^{2,3,4}

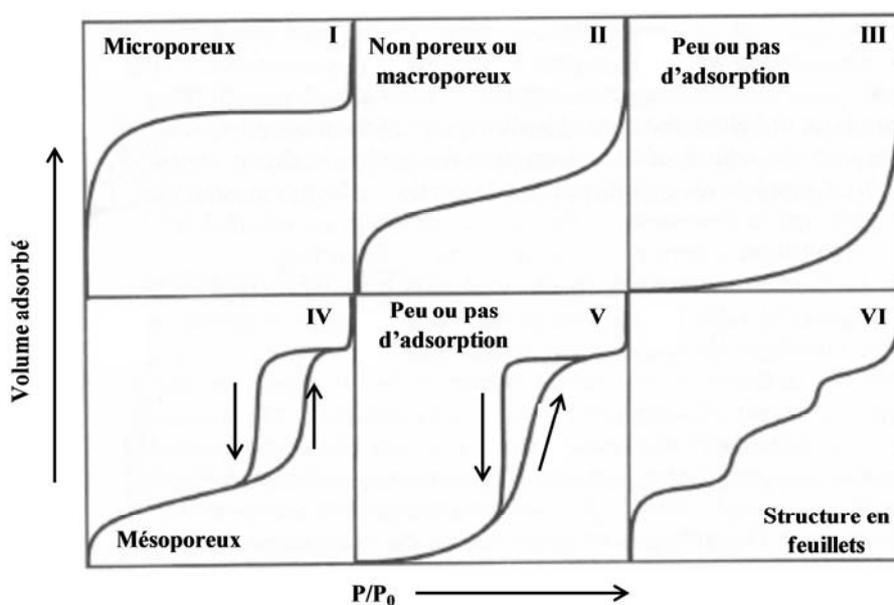


Figure AIII.1 : Les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.

Les principaux types d'isothermes sont les suivants :

- Le type I concerne les solides possédant des micropores de taille inférieure à 2 nm.
- Les types II et III sont observés sur des solides macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm. Le type II est relativement courant tandis que le type III est assez rare, c'est un type théorique caractéristique d'une mauvaise affinité de l'azote pour l'adsorbant.

➤ Les types IV et V présentent un palier de saturation et correspondent à des solides mésoporeux, c'est-à-dire de taille comprise entre 2 et 50 nm.

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption et l'isotherme de désorption ne coïncident pas. C'est le phénomène d'hystérésis observable sur les isothermes de type IV et V. Ce phénomène est associé à la condensation capillaire dans les pores et est caractéristique de la forme des pores. Les différents types de boucles d'hystérésis sont schématisés et classés dans la Figure AIII.2.⁵

➤ L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, est observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

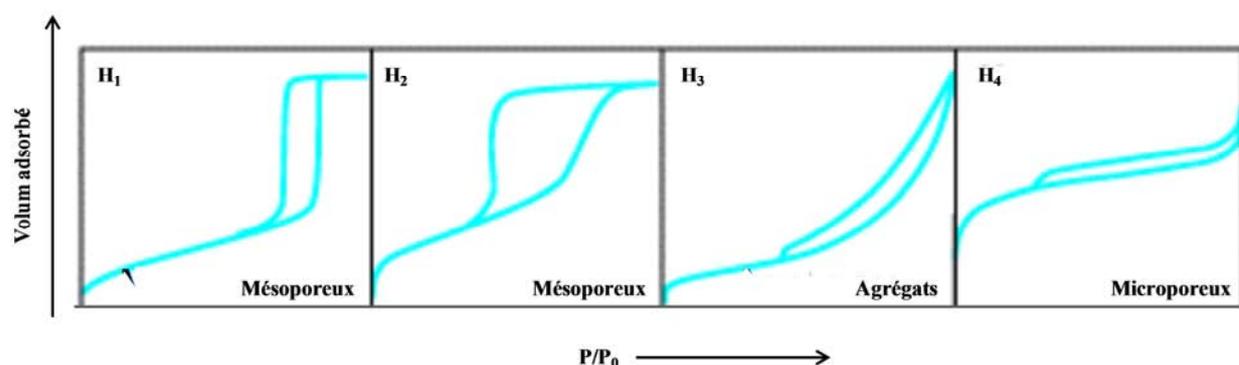


Figure AIII.2 : Classification des différentes boucles d'hystérésis observées.

La boucle d'hystérésis H_1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales, elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.

La boucle d'hystérésis H_2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores interconnectés entre eux.

Les boucles d'hystérésis H_3 et H_4 apparaissent généralement sur les isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. La boucle H_3 est observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, elle peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et est caractéristique d'une mésoporosité pas ou mal définie.

La boucle d'hystérésis H_4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

Dans ce travail, les mesures d'adsorption-désorption d'azote et les déterminations de surface spécifique ont été enregistrées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Avant

chaque analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide à 150 °C pendant une durée suffisamment longue pour atteindre une pression très faible et constante. Les calculs de la surface spécifique par modèle BET (Brunauer, Emmett, Teller)² et les distributions poreuses par la méthode BJH (Barett, Joyner, Halenda)³ appliquée à la boucle d'adsorption ont été réalisés en utilisant la suite de logiciels Micromeritics.

↻ **Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)**

La spectroscopie XPS consiste à analyser l'énergie des électrons émis par un matériau soumis à un rayonnement X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des orbitales profondes (niveaux de cœur dont l'énergie est inférieure à 20 eV) et des orbitales de valence.

Les photons incidents subissent une absorption par effet photoélectrique. En effet, les photons interagissent avec les électrons atomiques en cédant la totalité de leur énergie à ces électrons qui sont éjectés de leur atome. L'énergie des photoélectrons émis est analysée à l'aide d'un spectromètre, elle se répartit entre l'énergie de liaison E_L correspondant à l'éjection d'un électron d'une orbitale de cœur de l'atome et l'énergie cinétique E_{cin} .

$$E_{cin} = h\nu - \phi_e - E_L$$

Φ_e est le travail d'extraction de l'électron pour quitter la surface de l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre VG Escalab 220i XL, avec une énergie de résolution de 0,01 eV. L'anode utilisée est en magnésium émettant des rayons X de longueur d'onde 1 nm.

↻ **Analyses thermiques (ATD/ATG)**

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG/ATD) ont été réalisées en utilisant un appareil Netzsch STA409 avec un régulateur de température Netzsch TASC 414/T3 couplé à un spectromètre de masse Balzers Instruments, Thermo Star, GSDD 300 T3. Les thermogrammes ont été enregistrés sous air entre 30 à 650 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/minute.

↻ **Caractéristiques courant-tension (J-V)**

Une fois les cellules solaires à colorant élaborées les tests photovoltaïques ont été effectués. Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'une source de courant-tension KEITHLEY 2400 piloté par un ordinateur interfacé via Labview.

Les caractéristiques J-V ont été réalisées dans un premier temps dans l'obscurité, puis sous éclairage à l'aide d'un simulateur solaire, calibré avec une photodiode au silicium de réponse spectrale connue. Les cellules ont été testées sous illumination standard de type AM1,5G (100 mW.cm⁻²).

↻ Mesures du rendement quantique de conversion photovoltaïque (IPCE)

Les analyses ont été réalisées entre 300 et 800 nm avec un pas de 5 nm, en relevant pour chaque longueur d'onde le courant produit. L'appareil est constitué d'une lampe Xénon et d'un monochromateur Triax 180, Jobin Yvon. Le courant produit a été mesuré avec un picoampèremètre Keithley 6487. Les spectres ont été enregistrés dans trois conditions : tout d'abord sans filtre, puis avec un filtre à 385 nm et enfin avec un filtre à 630 nm. Une sphère d'intégration, SphèreOptique, a permis de déterminer le nombre de photons émis par chaque réseau avec et sans filtre pour chaque longueur d'onde. Le rendement quantique de conversion est le rapport entre le nombre d'électrons produits et le nombre de photons incidents ($n_{photons} = P/(h\nu t)$ et $n_{electrons} = It/q$, avec P : puissance d'éclairage, h : constante de Planck, ν : fréquence des photons, t : temps, I : courant et q : charge de l'électron).

↻ Spectroscopie d'impédance

Les phénomènes dynamiques de transferts de charges dans une DSC peuvent être étudiés par mesures d'impédance, ou spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique a permis l'élucidation de plusieurs mécanismes électroniques et ioniques importants dans les DSCs.⁶⁻⁹ Elle consiste à appliquer au système une tension sinusoïdale $U(t) = A\cos(\omega t)$ (par exemple sous éclairage) et à enregistrer le courant traversant le système. Ce courant, de même fréquence ($f = \omega/2\pi$) que la tension imposée, possède une amplitude et une phase différentes et s'exprime tel que $I(t) = B\sin(\omega t + \varphi)$. Le rapport $I(\omega)/U(\omega)$ est alors la réponse du système. En régime stationnaire ou linéaire, cette réponse est l'admittance (Y) ou l'inverse de l'impédance (Z) s'exprimant par la formule $Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\Phi\omega}$ ou $Z = Z^I(\omega) + jZ^{II}(\omega)$ où $Z^I(\omega)$ et $Z^{II}(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance.

En général, lorsque la valeur de l'impédance sous éclairage d'une DSC en circuit-ouvert est représentée dans un diagramme de Nyquist (resp. Bode) jusqu'à trois demi-cercles (resp. trois pics) sont obtenus qui ont été attribués à : i) la diffusion de Nernst de l'électrolyte (processus à basses fréquences 0,01 – 1 Hz) ; ii) le transfert d'électrons à l'interface oxyde/colorant/électrolyte (phénomène à fréquences intermédiaires 1 - 100 Hz) ; iii) le

transfert d'électrons à la contre-électrode de platine (processus à hautes fréquences $10^3 - 10^5$ Hz).

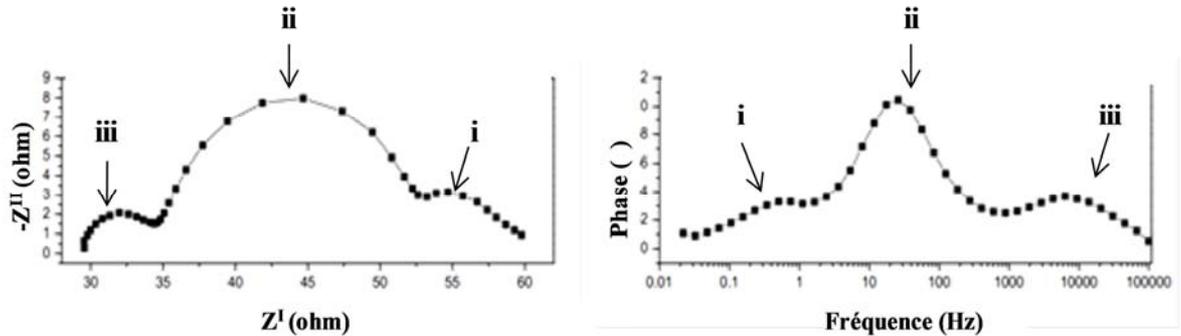


Figure AIII. 4 : Diagramme de Nyquist et diagramme de Bode d'une cellule sensibilisée par N719 caractérisée par spectroscopie d'impédance.

L'interprétation de ces spectres d'impédance a été soigneusement discutée dans la bibliographie.^{7,10,11,12} Plusieurs circuits électriques équivalents ont été proposés dont un exemple est indiqué Figure AIII.3.

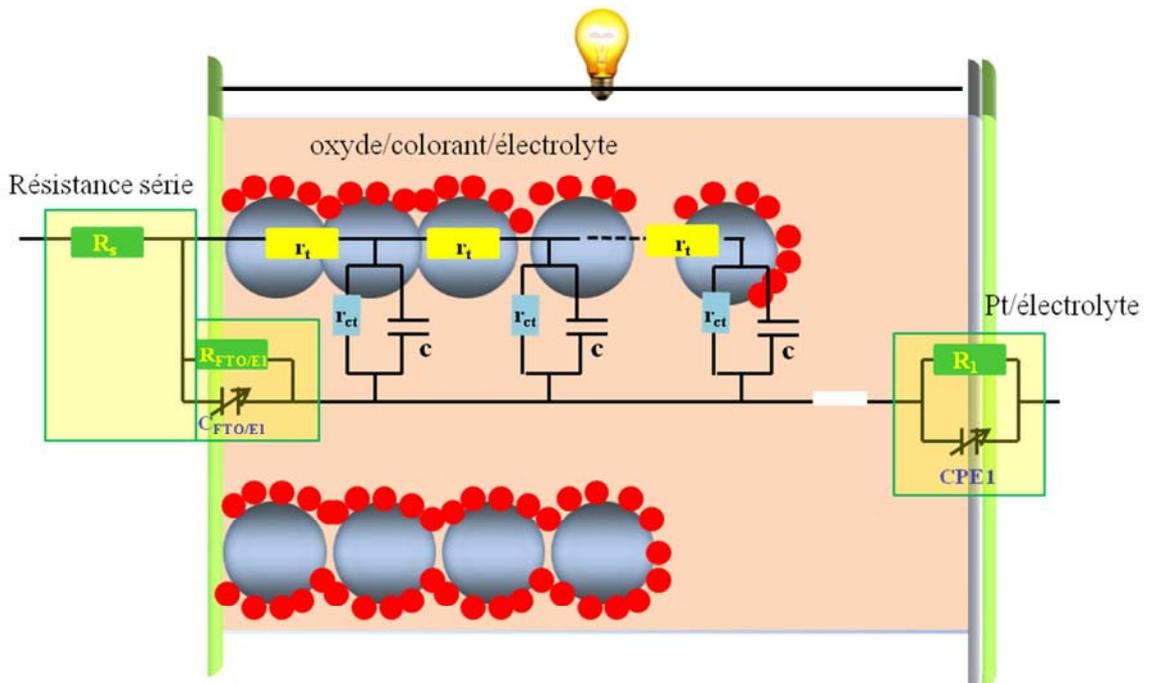


Figure AIII.3 : Circuit électrique modèle caractéristique d'une cellule DSCs. (d'après ref.11)

Dans la plupart des cellules élaborées dans ce travail de thèse, seuls deux demi-cercles ont été observés, celui à basses fréquences correspondant à la diffusion de l'électrolyte, étant masqué par la contribution de la photoanode. Un circuit électrique équivalent simplifié a donc été utilisé pour modéliser les spectres expérimentaux (Figure AIII.4).

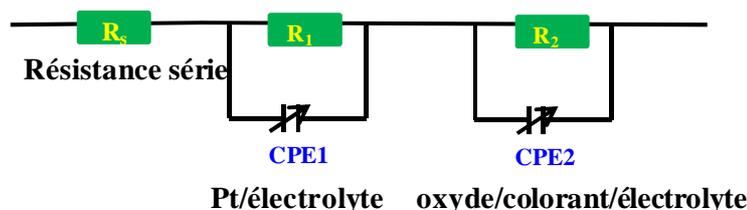


Figure AIII. 4 : Circuit équivalent d'une cellule étudiée dans notre travail.

Ce circuit est composé d'une résistance série (R_s) due aux contacts et de deux systèmes de résistance CPE en parallèle caractérisant les transferts électroniques associés aux phénomènes à la contre-électrode (résistance R_1 et élément de phase constante CPE1) et à l'interface oxyde/colorant/électrolyte (résistance (R_2) et élément de phase constante CPE2). Les éléments de phase constante CPE1 et CPE2 ont été préférés à des capacités pures C_1 et C_2 pour tenir compte de la non-idéalité du système.

L'impédance de l'élément de phase constante est donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = 1/T (j\omega)^{-p}$$

où $j^2 = -1$, p est un nombre compris entre 0 et 1, ω est la pulsation, T une constante de dimension $F.s^{p-1}$.

La modélisation des courbes expérimentales avec ce circuit équivalent a été réalisée avec le logiciel Zview, Scribner Associates Inc.

Dans les cellules étudiées, le paramètre P_2 est proche de 1 et l'élément de phase constante CPE2 est une capacité presque pure. La capacité du système à l'interface oxyde/colorant/électrolyte peut alors être évaluée avec la relation $C_2 = (R_2^{1-P_2} T)^{1/P_2}$.^{13,14} La durée de vie des électrons à l'interface oxyde/colorant/électrolyte s'exprime alors de la manière suivante :¹⁵

$$\tau = 2\pi R_2 C_2$$

Les analyses d'impédance ont été effectuées avec un potentiostat galvanostat Bio-Logic CP3C, en utilisant le logiciel Bio-Logic.

↻ Mesures de la décroissance de la tension de circuit-ouvert

C'est une méthode qui est très largement utilisée pour déterminer la durée de vie des porteurs de charges excédentaires dans une cellule solaire à colorant.^{16,17,18} Elle est très simple, non-destructive et permet d'observer et d'analyser la décroissance de la tension de circuit-ouvert aux bornes d'une cellule solaire initialement excitée par un flux lumineux. Le potentiostat enregistre la diminution de potentiel (V_{co}) au cours du temps après interruption de l'éclairage. Cette technique ne tient cependant pas compte des recombinaisons vers le colorant

oxydé puisque l'analyse est effectuée dans le noir. La décroissance de tension reflète la diminution de la concentration en électrons à la surface de FTO, qui est la principale voie de recombinaison des charges. Lors de ces mesures on mesure le déclin de potentiel en fonction du temps (Figure AIII.4 A) et enfin le τ est déduit de la dérivée de la courbe de décroissance V_{co} en utilisant l'équation :

$$\tau = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{co}}{dt} \right)^{-1}$$

ou k_B est la constante de Boltzman, e la charge électrique élémentaire et T la température et enfin traçant la courbe ($\tau(V)$) Figure AIII.4 B. Dans ce travail, toutes les courbes de décroissance de potentiel sont représentées sous la forme $\tau = f(V_{co})$ avec une tension comprise entre 0,25 et 0,65 V pour les cellules à base de SnO_2 et entre 0,7 et 0,85 V pour les cellules à base de Zn_2SnO_4 .

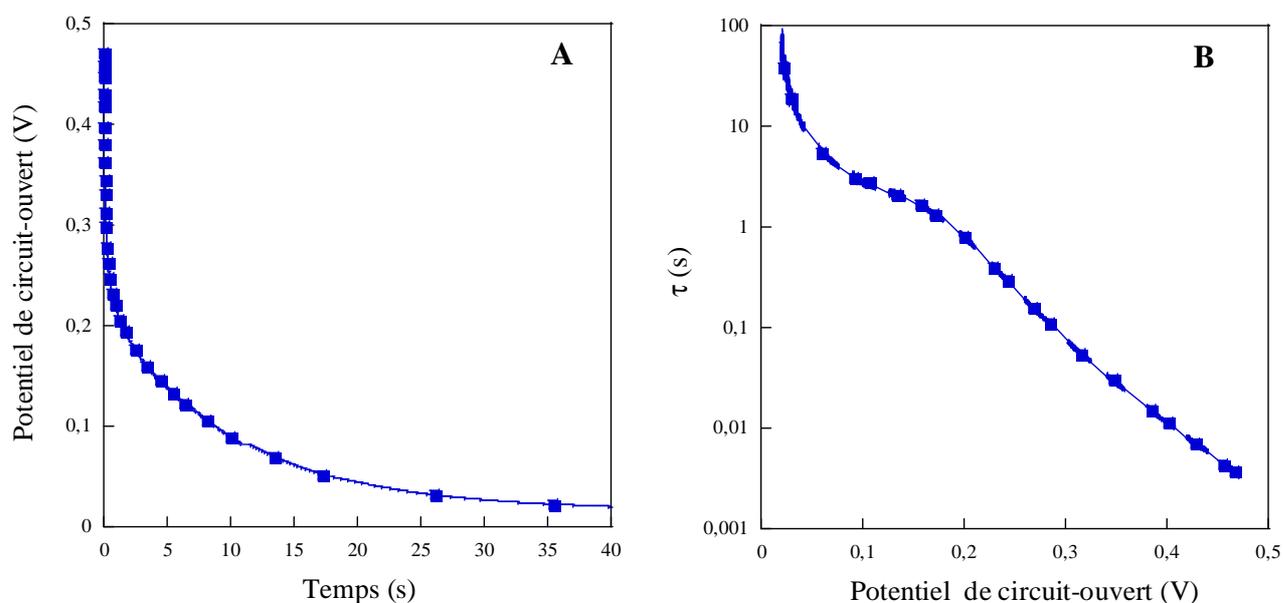


Figure AIII.4 : Déclin temporel du potentiel d'une DSC en conditions de circuit-ouvert (A) et dérivée de la courbe de déclin temporel du potentiel (B).

Les mesures de décroissance de tension ont été effectuées en éclairant une cellule dans le noir avec une diode bleue (460 nm) commandée par un générateur de tension à fréquence variable (Keithley 3390). La réponse a été enregistrée avec un oscilloscope Gentrad, GF266.

Annexe IV Préparation et caractérisation des systèmes électrochromes

↻ **Préparation des substrats** : Verre(ITO) (Solems, 80 Ω), PET(ITO) (100 Ω), Papier(Ag) (CTP Grenoble)

Les substrats de Verre(ITO) et PET(ITO) ont été préalablement lavés (détergent et éthanol) dans les mêmes conditions que celles mises en œuvre pour les substrats employés pour l'application photovoltaïque. En revanche, les substrats de papier/Ag n'ont pas été nettoyés à cause de leur fragilité.

↻ **Dépôt des films par la méthode de scalpel (« Doctor Blade »)**

Les solutions de précurseurs ont été préparées en introduisant dans un ballon 0,725 g de trioxyde de tungstène WO_3 et 2,5 mL d' H_2O . La suspension résultante a été agitée pendant 2 h à température ambiante. Après ajout de 0,5 mL de pentan-2,4-dione (99%, Lancaster) et de 3 gouttes de Triton X, l'agitation a été maintenue pendant une nuit. Le dépôt par la méthode du scalpel (ou « doctor blade ») a ensuite été réalisé de la manière suivante. Deux bandes de ruban adhésif ont été collées sur les bords d'un substrat transparent conducteur de manière à définir une zone rectangulaire de 1,5 cm par 4 cm. Quelques gouttes de la solution colloïdale de particule de WO_3 ont été alors déposées à l'aide d'une pipette à une des extrémités de cette zone rectangulaire puis ces gouttes sont étalées sur l'ensemble de cette zone à l'aide d'une lame de verre (ou d'une baguette cylindrique). Après séchage à l'air pendant 15 min et retrait des bandes de ruban adhésif, le dépôt obtenu a été traité thermiquement à 180 °C pendant 1 h ou sous UV pendant 3 h.

La technique de scalpel ou « Doctor Blade » est illustrée Figure A.IV.1 :



Figure A IV.1 : Schéma de principe d'un dépôt par scalpel (« Doctor Blade »).

↻ **Assemblage des cellules**

La cellule électrochimique utilisée consiste en un système à trois électrodes (Figure AIV.2) : une électrode de travail (film de WO_3 sur substrat conducteur), une électrode de référence (Hg/HgO) et une contre-électrode (lame de platine). Ce montage est plongé dans

une solution d'électrolyte. L'électrolyte utilisé est une solution commerciale (0,3 M) de (HTFSI) Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide dans bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMITFSI) (Solvionics).

Le potentiostat utilisé est un PG201 (Voltalab). Un spectromètre UV/visible 6-NIR a permis de mesurer la réflectance des films soumis à des cycles de chronoampérométrie.

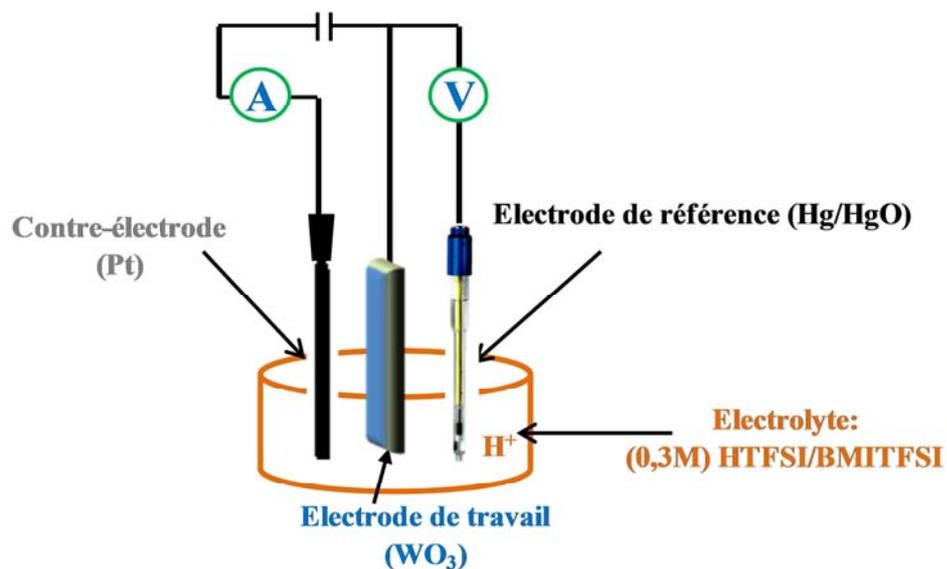


Figure AIV.2 : Représentation d'un système à trois électrodes.

Références bibliographiques

- ¹ Y. F. Wang, J. W. Li, Y. F. Hao, X. Y. Yu, C. Y. Su, D. B. Kuang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8620.
- ² S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- ³ S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
- ⁴ S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapor*, Vol 1, Physical Adsorption, Princeton University Press, Princeton, **1943**.
- ⁵ W. S. K. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- ⁶ M. J. Ross, K. R. William, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*; John Wiley & Sons: New York, **1987**.
- ⁷ R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4213.
- ⁸ J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, P. Bogdanoff, E. C. Pereira, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2287.
- ⁹ A. Zaban, A. Meier, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7985.
- ¹⁰ J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 325.
- ¹¹ F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Sol. Cells* **2005**, *87*, 117.
- ¹² F. Fabregat-Santiago, E. M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar, C. A Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11316.
- ¹³ G. J. Brug, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluters, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *176*, 275.
- ¹⁴ T. Pauporté, J. Finne, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 33.
- ¹⁵ V. M. Guérin, C. Magne, T. Pauporté, T. le Bahers, J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3677.
- ¹⁶ J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, S. Giménez, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17278.
- ¹⁷ A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *ChemPhysChem.* **2003**, *4*, 859.
- ¹⁸ J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. M. Sero, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13550.

Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides

Dans le contexte de la mise au point de dispositifs photovoltaïques efficaces, bon marché et respectueux de l'environnement, la synthèse d'oxydes métalliques semi-conducteurs tels que SnO_2 , Zn_2SnO_4 et WO_3 de morphologies et textures diverses a été développée afin d'élaborer des photoanodes poreuses pour cellules solaires à colorant. D'après les études réalisées par différentes méthodes (MEB, MET, DRX et BET), les matériaux obtenus présentent des caractéristiques texturales, morphologiques et structurales appropriées pour l'application visée. Des cellules solaires à colorant ont donc été réalisées à partir de ces oxydes, puis différents paramètres influençant leurs performances ont été optimisés afin d'améliorer l'efficacité de la conversion photovoltaïque. Notamment l'influence positive de différents traitements des photoanodes (i.e. solution aqueuse de TiCl_4 ou traitement à l'eau) sur les rendements de conversion énergétique et la stabilité des dispositifs a été démontrée. Ainsi, des performances comparables ou supérieures à l'état de l'art ont été atteintes pour les systèmes à base de SnO_2 . Ces performances ont ensuite été interprétées en déterminant les processus électroniques et ioniques ayant lieu dans ces cellules par différentes méthodes physiques (mesures de tension de seuil et de décroissance de circuit-ouvert, spectroscopie d'impédance). Enfin, des électrodes réalisées à partir de WO_3 déposé sur substrats flexibles ont démontré des propriétés électrochromes très prometteuses ce qui ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de l'affichage.

Mots clefs: Cellules solaires à colorant, oxydes semi-conducteurs, nanoparticules, photosensibilisation, électrochromisme, substrats flexibles.

In the context of the development of efficient, low-cost and environmentally friendly photovoltaic devices, the synthesis of metal-oxide semiconductors such as SnO_2 , Zn_2SnO_4 and WO_3 with various textures and morphologies have been developed in order to achieve nanoporous photoanodes for dye-sensitized solar cells. According to studies carried out by different characterization methods (SEM, TEM, XRD and BET), the resulting materials show interesting features for the expected application. Dye solar cells were then fabricated from photoanodes processed with these oxides and several parameters influencing their performance were optimized to improve the overall conversion efficiency. In particular, the beneficial effect of different treatments of the photoanodes (ie aqueous TiCl_4 or water treatment) on the power conversion efficiency and the stability of the devices has been evidenced. Thus, state-of-the art or, even, record efficiencies were reached in the case of SnO_2 -based systems. These performances were then rationalized by determining the electronic and ionic processes occurring in these devices by various physical methods (threshold voltage and open-circuit photovoltage decay measurements, electrochemical impedance spectroscopy). Finally, electrodes based on WO_3 and deposited on flexible substrates have shown very promising electrochromic properties, which opens up new prospects in the field of smart displays.

Key-Words: Dye-sensitized solar cells, metal-oxide semiconductors, nanoparticles, photosensibilisation, electrochromism, flexible substrates.