



UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni Mellal



Centre d'Etudes Doctorales en Sciences et Techniques

Formation doctorale : Mathématiques et Physique Appliquées

THÈSE

Présentée par

ABOULOARD Abdelkhalk

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité :

Physique

Option :

Matériaux, énergétique et énergies renouvelables

ELABORATION, CARACTERISATION ET ÉTUDE DES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES À COLORANT

Soutenue le 19/10/2019 à 11h, devant la commission d'examen composée de :

Pr. R. LBIBB	PES	UH2C, FST, Mohammedia	Président
Pr. A. LIBA	PES	USMS, FST, Béni Mellal	Rapporteur
Pr. M. BOULGHALLAT	PES	USMS, FST, Béni Mellal	Rapporteur
Pr. A. ESSOUMHI	PH	USMS, FP, Béni Mellal	Rapporteur
Pr. S. DEMIC	PES	Université d'Izmir Katip Çelebi, Turquie	Examineur
Pr. A. JOUAITI	PES	USMS, FST, Béni Mellal	Co-directeur de thèse
Pr. B. ELHADADI	PES	USMS, FP, Béni Mellal	Directeur de thèse

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes chers parents, que Dieu les garde, symboles de la bonté par excellence, sources de tendresse et exemples du dévouement qui n'ont pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

À mon cher frère et ma chère soeur, qui se sont toujours montrés disponibles pour m'aider et m'apporter leur soutien.

À mes amis et mes collègues.

À tous ceux qui m'aiment ...

Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon amour et de ma gratitude.

Abdelkhalk.

Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette recherche, il m'est agréable d'exprimer ma reconnaissance auprès de toutes les personnes dont l'intervention a favorisé l'aboutissement de ce travail.

Ce travail a été réalisé dans deux établissements : la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal sous la direction des professeurs **Benachir ELHADADI** et **Ahmed JOUAITI** et la Faculté d'Ingénierie de l'Université Izmir Katip Celebi, Turquie sous la direction de Professeur **Sharefftin DEMIC**.

Le bon déroulement de cette thèse, jusqu'à son dénouement, est en grande partie imputable aux Professeurs **Benachir ELHADADI** et **Ahmed JOUAITI** qui m'ont accordé d'être l'un des membres du laboratoire de développement durable. Je les remercie du fond du cœur, aussi bien pour avoir dirigé mes travaux avec talent, que pour m'avoir accompagné amicalement et fraternellement dans ce cheminement. Leurs énergies, leurs compétences et leur constante disponibilité sont autant de qualités sans faille que j'apprécie chez eux et qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien ce travail. Ce fut un réel plaisir de leurs avoirs comme mes encadrants et j'espère encore apprendre à leurs contacts.

Je remercie chaleureusement les professeurs **Sharefftin DEMIC** et **Mustafa CAN**, de m'avoir accueilli au sein de l'Université Izmir Katip Celebi, Turquie, et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour réaliser la partie expérimentale. Je les remercie pour leur sympathie et pour les nombreuses discussions sur mon sujet.

J'adresse mes vifs remerciements aux Professeurs **Ceylan ZAFER** et **Burak GULTEKIN** de l'Université Ege, l'institut de l'énergie solaire à Izmir Turquie d'avoir m'accorder de fabriquer et caractériser les cellules solaires au sein de l'institut de l'énergie solaire.

Je présente mes sincères remerciements aux rapporteurs et examinateur de cette thèse, qui ont mis à ma disposition leurs compétences et ont contribué par leurs remarques à l'amélioration de ce travail de recherche.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de laboratoire de développement durable, et à mes collègues notamment.

Enfin, pour leur soutien non-scientifique mais non moins significatif, je tiens à remercier mes parents, mon frère, ma soeur pour leurs soutien inconditionnel, sans que ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Que tous ceux qui m'ont apporté leurs aides, de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit traite les paramètres influençant les performances des cellules solaires à colorant.

Dans un premier temps, l'effet de la température et l'épaisseur d'électrode sur les performances des cellules solaires à colorant ont été étudiés, en utilisant un modèle de diffusion d'électrons dans un film mince à semi-conducteur poreux (TiO_2). La température n'affecte pas la densité du photocourant, aussi elle est proportionnelle par rapport au rendement suite aux résultats constatables. Certes, le rendement et la densité du photocourant augmentent concomitamment avec l'augmentation de l'épaisseur d'électrode, mais ils commencent à diminuer à partir de certaines valeurs de l'épaisseur.

Dans un deuxième temps, les nanoparticules de dioxyde de titane ont été synthétisées par la méthode pyrolyse de flamme et la méthode sol-gel hydrothermale pour déterminer l'effet de la synthèse sur les performances photovoltaïques des cellules solaires à colorant. Les nanoparticules ont été caractérisées par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Les nanoparticules synthétisées par la technique pyrolyse de flamme présentent une agglomération et des tailles plus grandes par rapport à celles synthétisées par le sol gel hydrothermale.

De multiples cellules solaires ont été réalisées à base de ces nanoparticules, en utilisant le colorant commercial N719 et les contre-électrodes du platine. Après notre analyse des différentes caractéristiques de ces cellules; nous avons constaté que la densité de courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement de conversion des cellules à base des nanoparticules produites par sol gel hydrothermale sont supérieurs à celles réalisées à base de pyrolyse de flamme. Cette amélioration est due à l'agrégation et à la taille des particules selon les analyses faites aux MEB et la diffraction DRX.

Les rendements maximaux pour les deux séries des cellules élaborées dans les conditions standard sont $\eta : 2,44\%$, $\eta : 3,94\%$, respectivement pour les méthodes pyrolyse de flamme et sol-gel hydrothermale.

Mots clés : Cellule solaire à colorant, TiO_2 , pyrolyse de flamme, sol-gel hydrothermale, diffusion, simulation.

Abstract

The work presented in this manuscript concerns the parameters influencing the performance of dye sensitized solar cells.

In a first step, the effect of temperature and electrode thickness on the performance of dye sensitized solar cells were studied, using an electron diffusion model in thin porous semi-conductor film (TiO_2). The temperature does not affect the current density, as it is proportional to the efficiency following the results observed. While, the increasing of the electrode thickness affect positively the efficiency and the current density, however, they start to decrease from certain values of the thickness.

In a second step, and to determine the effect of the synthesis on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cells, the titanium dioxide nanoparticles were synthesized using both the flame spray pyrolysis and the hydrothermal sol-gel methods. Then the synthesized nanoparticles have been characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. As result, the nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis have shown agglomeration and larger sizes compared to those synthesized by the hydrothermal gel sol.

Multiple solar cells were made based on these nanoparticles. N719 and platinum have been used as a dye and counter-electrodes. After our analysis on its characteristics ; we have found that the short-circuit current density, the fill factor and the conversion efficiency of the cells based on the particles produced by hydrothermal gel sol are higher than those made based on flame spray pyrolysis. This improvement is due to aggregation and particle size according to SEM analysis and XRD diffraction.

The maximum conversion efficiency for both series of cells elaborated under standard conditions are $\eta : 2,44\%$, $\eta : 3,94\%$, for nanoparticles synthesized via flame spray pyrolysis method, hydrothermal sol-gel method, respectively.

Keywords : Dye sensitized solar cells, TiO_2 , flame spray pyrolysis, hydrothermal sol-gel, diffusion, simulation.

Table des matières

Dédicace	ii
Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
Notations, symboles et abréviations	xiii
Avant-Propos	xv
Introduction générale	1
Chapitre I: Energie solaire et cellules solaires à colorant	3
1. Introduction	3
2. Différents types de cellules solaires	10
2.1. Première génération des cellules solaires	10
2.1.1. Cellules solaires monocristallines	11
2.1.2. Cellules solaires polycristallines	11
2.2. Deuxième génération des cellules solaires	11
2.2.1. Cellules solaires au silicium amorphe	12
2.2.2. Cellules solaires au tellure de cadmium	12
2.2.3. Cellules solaires au cuivre-indium-Sélénium	12
2.2.4. Cellules solaires au cuivre-indium-gallium-séléniure	12
2.3. Troisième génération des cellules solaires	13

2.3.1.	Cellules solaires organiques ou polymères	13
2.3.2.	Cellules solaires à pérovskites	13
2.3.3.	Cellules solaires à colorant	13
3.	Cellules solaires à colorant	15
3.1.	Architecture d'une cellule solaire à colorant	15
3.2.	Composants d'une cellule solaire à colorant	16
3.2.1.	Electrode	16
3.2.2.	Semi-conducteur TiO_2 comme photoélectrode	17
3.2.3.	Colorant comme photo sensibilisateur	17
3.2.4.	Electrolyte redox	18
3.2.5.	Contre-électrode	19
4.	Principe de fonctionnement des cellules solaires à colorant	20
4.1.	Absorption de la lumière et injection d'électrons	21
4.2.	Transport et collection d'électrons	22
4.3.	Régénération du colorant	22
4.4.	Cinétique d'injection des charges, transport, recombinaison	27
5.	Paramètres clés de la cellule solaire à colorant	28
5.1.	Spectre solaire	28
5.2.	Densité de courant de court-circuit	30
5.3.	Tension de circuit-ouvert	30
5.4.	Puissance maximale	30
5.5.	Facteur de forme	30
5.6.	Rendement de conversion de puissance	31
5.7.	Efficacité quantique externe IPCE	31
6.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	31
6.1.	Diagramme de Nyquist	32
6.2.	Diagramme de Bode	34
7.	Conclusion	34
Chapitre II: Appareillage, produits, techniques d'analyses et d'élaborations		35
1.	Introduction	35
2.	Colorants	35
3.	Méthode sol-gel	37
4.	Méthode hydrothermale	38
5.	Méthode pyrolyse de flamme	38
6.	Technique de Doctor blade	40
7.	Techniques de caractérisation	41
7.1.	Diffraction des rayons X	41
7.2.	Microscopie électronique à balayage	43

7.3. Profilomètre à stylet	45
8. Simulateur solaire	46
9. Mesures courant-tension (J-V)	47
10. Mesure de l'efficacité quantique externe (IPCE)	48
11. Conclusion	49
Chapitre III: Modélisation des cellules solaires à colorant	50
1. Introduction	50
2. Processus cinétiques dans DSSC	50
3. Modèle de diffusion	51
4. Effet de la température et l'épaisseur d'électrode sur la densité de courant (J), puissance (P), rendement (η)	54
4.1. Densité de photocourant	55
4.2. Puissance	55
4.3. Rendement	58
5. Conclusion	61
Chapitre IV: Partie expérimentale	62
1. Introduction	62
2. Préparation des nanoparticules de dioxyde de titane	63
2.1. Sol gel hydrothermale (HT)	63
2.2. Pyrolyse de flamme (Flame Spray Pyrolysis : FSP)	66
3. Préparation des DSSCs	67
3.1. Préparation des électrodes	67
3.2. Préparation d'électrolyte	69
3.3. Préparation des contre électrodes	70
4. Analyse physico-chimique	72
4.1. Diffraction des rayons X	72
4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
5. Caractérisation des échantillons	79
5.1. Caractéristique J(V)	79
5.2. Efficacité quantique externe (IPCE)	82
6. Conclusion	83
Conclusion générale et perspectives	84
Bibliographie	86

Liste des tableaux

III.1 Les paramètres et facteurs internes de DSSC utilisés dans l'analyse.	54
IV.1 Paramètres cristallins et volume des mailles.	75
IV.2 Paramètres DRX des nanoparticules synthétisées par FSP et HT.	76
IV.3 Les performances des cellules solaires à colorant sous l'irradiation solaire globale AM 1,5.	79
IV.4 Les DSSCs qui ont des valeurs de performances maximales.	80

Liste des figures

I.1	Émissions totales de dioxyde de carbone provenant de la consommation d'énergie (en milliards de tonnes métriques).	5
I.2	L'énergie fossile mondiale (1 Btu = 1055 Joules).	5
I.3	La part estimée des énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie finale mondiale, 2016.	6
I.4	Cartes d'irradiation horizontale globale du monde(GHI).	8
I.5	Carte d'irradiation horizontale globale (GHI) au Maroc.	8
I.6	Projection de la consommation annuelle mondiale d'électricité en milliard de KWh.	10
I.7	L'évolution des meilleurs rendements des cellules photovoltaïques en laboratoire.	15
I.8	Une représentation schématique d'une cellule solaire à colorant (DSSC). . .	16
I.9	Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant.	21
I.10	Le digramme d'énergie de la cellule solaire à colorant.	23
I.11	Schéma d'un DSSC.	25
I.12	Contact métal-semiconducteur(N) avec $\phi_m < \phi_s$	26
I.13	Représentation des niveaux d'énergies des composants de DSSC.	26
I.14	Schéma de la cinétique à l'interface $TiO_2 / N_3 / \text{électrolyte}$	27
I.15	Spectres solaires AM0(rouge) et AM1.5G(noir).	29
I.16	Courbe J(V) d'une cellule photovoltaïque.	29
I.17	Résistances dans un DSSC.	33
II.1	Structure moléculaire de N719.	36
II.2	Schéma du processus de polymérisation sol-gel a) solution avant hydrolyse b) sol c) gel d) aérogel d') xérogel.	37
II.3	Représentation des éléments de la table périodique qui existent sous forme d'alcoxydes (éléments grisés dans la table).	38
II.4	Schéma de pyrolyse de flamme.	39
II.5	Processus de formation des nanoparticules à l'aide d'une flamme de pyrolyse.	40

II.6	Méthode de doctor blade.	41
II.7	Principe de la diffraction des rayons X.	42
II.8	Diffraction des rayons X Rigaku Ultima IV.	43
II.9	Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.	44
II.10	Microscope électronique à balayage Zeiss/Supra 55 FE-SEM.	44
II.11	Principe de fonctionnement du profilomètre stilet.	45
II.12	Profilomètre stilet Ambios XP 1.	46
II.13	Keithley 2400 et simulateur solaire.	48
II.14	La réponse spectrale par QE-R- Enlitech.	49
III.1	Diagramme d'énergie du DSSC.	51
III.2	Variation de caractéristique J-V de DSSC sous différentes températures et différentes épaisseurs d'électrodes.	56
III.3	Variation de la puissance sous différentes températures et différentes épaisseurs d'électrodes.	57
III.4	Effet de la température sur le rendement de conversion avec différentes épaisseurs d'électrodes.	59
III.5	Effet des épaisseurs d'électrodes sur le rendement de conversion.	60
IV.1	Organigramme de la préparation des électrodes à base de TiO_2 synthétisé par les techniques FSP et HT.	68
IV.2	Electrodes à base de TiO_2	69
IV.3	Les contres électrodes de Platine.	70
IV.4	Assemblage géométrique des cellules solaires à colorant.	71
IV.5	Les cellules solaires à colorant réalisées.	71
IV.6	Spectres DRX des poudres produites via FSP et HT.	72
IV.7	MEB des poudres produites via FSP ($a= 20\mu m, c=10 \mu m, e=2 \mu m$) et HT ($b=20\mu m, d=10\mu m, f=2\mu m$).	78
IV.8	Caractéristiques (J-V) sous éclairement (AM1.5 ($100mW/cm^2$)) des DSSCs.	80
IV.9	Caractéristiques (J-V) des DSSCs qui ont des valeurs de performances maximales sous éclairement (AM1.5 ($100mW/cm^2$)) et sous obscurité.	81
IV.10	Spectres d'IPCE des cellules FSP, HT et REF.	82

Notations, symboles et abréviations

<i>DSSCs</i>	: Dye sensitized solar cells	<i>TCO</i>	: Oxyde conducteur transparent
<i>REF</i>	: Cellule de référence	<i>FTO</i>	: Oxyde d'étain dopé au fluor
<i>N719</i>	: Colorant ($C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$)	<i>ITO</i>	: Oxyde d'indium dopé à l'étain
<i>N3</i>	: Colorant ($C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$)	<i>Pt</i>	: Platine
<i>S</i>	: Colorant à l'état fondamentale	<i>E_{redox}</i>	: Potentiel rédox
<i>S*</i>	: Colorant excité	<i>FSP</i>	: Pyrolyse de flamme
<i>S⁺</i>	: Colorant oxydé	<i>P_{in}</i>	: Puissance incidente
<i>D</i>	: Coefficient de diffusion des électrons	η	: Rendement de conversion de puissance
<i>e</i>	: Charge d'électron	<i>HT</i>	: Sol-gel hydrothermale
ε	: Coefficient d'extinction	<i>EIS</i>	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
<i>M</i>	: Concentration molaire	<i>V</i>	: Tension
<i>PEDOT</i>	: 3,4-éthylènedioxythiophène	<i>V_{OC}</i>	: Tension de circuit-ouvert
<i>J</i>	: Densité de courant		
<i>J_{SC}</i>	: Densité de courant de court-circuit		
<i>n</i>	: Densité des électrons		
<i>n₀</i>	: Densité des électrons dans l'obscurité		
<i>DRX</i>	: Diffraction des rayons X		
<i>TiO₂</i>	: Dioxyde de titane		
τ	: Durée de vie des électrons		
<i>IPCE</i>	: Efficacité quantique externe		
<i>eV</i>	: Electrons-volts		
<i>FF</i>	: Facteur de forme		
ϕ	: Flux de photons incidents		
<i>Z</i>	: Impédance		
<i>I⁻</i>	: Ions iodure		
<i>I₃⁻</i>	: Ions triiodure		
<i>L</i>	: Longueur de diffusion des électrons		
λ	: Longueur d'onde		
μ_n	: Mobilité des électrons		
<i>E_F</i>	: Niveau de Fermi		
<i>LUMO</i>	: Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse		
<i>HOMO</i>	: Orbitale moléculaire occupée la plus haute		

Avant-Propos

Informations sur la thèse

- **Auteur de la thèse :** Abdelkhalk ABOULOUARD
- **Intitulé de la thèse :** Elaboration, caractérisation et étude des performances des cellules solaires à colorant.
- **Directeur de thèse :** Pr. Benachir ELHADADI.
- **Co-directeur de thèse :** Pr. Ahmed JOUAITI.
- **Structure de recherche où les travaux ont été réalisés :**
 - Laboratoire de développement durable (L2D), FST de Béni-Mellal.
 - Département de science des matériaux et de l'ingénierie, Faculté d'Ingénierie de l'Université Izmir Katip Celebi, Turquie.
- **Formation doctorale :** Mathématiques et Physique Appliquées (MPA), Centre d'Etudes Doctorales en Sciences et Techniques (CED-ST), Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal.

Publications

- **Abdelkhalk Aboulouard**, Ahmed Jouaiti & Benachir Elhadadi , *Modelling and Simulation of the Temperature Effect in Dye Sensitized Solar Cells*, Der Pharma Chemica, 2017, 9(21) :94-99.

- Eyyup Yalcin, Duygu Akin Kara , Caner Karakaya , Mesude Zeliha Yigit , Ali Kemal Havare , Mustafa Can , Cem Tozlu , Serafettin Demic , Mahmut Kus & **Abdelkhalk Aboulouard**, *Functionalized organic semiconductor molecules to enhance charge carrier injection in electroluminescent cell*, Optical Materials 69 (2017) 283-290.

- **A. Aboulouard**, A. Jouaiti & B. Elhadadi, *Theoretical modelling of the temperature effect in dye sensitized solar cells*, Materials Research Proceedings 1 (2016) 234-237.

- **Abdelkhalk Aboulouard**, Burak Gultekin, Mustafa Can, Mustafa Erol, Ahmed Jouaiti, Benachir Elhadadi, Ceylan Zafer & Serafettin Demic , *Dye Sensitized Solar Cells based on Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis and Hydrothermal Sol-Gel Methods : A Comparative Study on Photovoltaic Performances*, Journal of Materials Research and Technology, soumis pour publication.

- Hajar Atmani, Siham Lakrih, Mustafa Can, **Abdelkhalk Aboulouard**, Ahmed Jouaiti & Latifa Laallam, *DFT and TDDFT theoretical study of organic semiconductor molecules based on terphenyl for organic Electroluminescent applications*, Chemical Physics, soumis pour publication.

Communications

- **Abdelkhalk Aboulouard**, Ahmed Jouaiti, Benachir Elhadadi, *Improved efficiency of dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by sol gel hydrothermal*, 1^{er} congrès National en Physique Fondamentale et ses Applications 2019 (1CNPFA'19), Beni Mellal, Maroc, 19-20 Avril 2019.
- **Abdelkhalk Aboulouard**, Siham Lakrikh, Ahmed Jouaiti, Eyyup Yalcin, Mustafa Can, Benachir Elhadadi, Serafettin Demic, *DFT theoretical study of organic semiconductor molecules based on terphenyl for organic photovoltaic and solar cell applications*, International Conference on Photovoltaic Science and Technologies, Ankara, Turquie, 04-06 Juillet 2018.
- **Abdelkhalk Aboulouard**, Youssef Najih, Abderrahim Barroug, Ahmed Jouaiti, Benachir ELHADADI, *Photovoltaic performances of dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by sol gel hydrothermal*, Third International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA'2018), Beni Mellal, Maroc, 18-20 Avril 2018.
- Youssef Najih, **Abdelkhalk Aboulouard**, Nouredine Kouider, Jamaa Bengourram, Mustapha Mabrouki, *Structural and physicochemical study of ZNO thin films under different oxygen percentage*, Third International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA'2018), Beni Mellal, Maroc, 18-20 Avril 2018.
- **Abdelkhalk Aboulouard**, Ahmed Jouaiti, Benachir Elhadadi, *Dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis*, 5th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'17), Tanger, Maroc, 04-07 Décembre 2017.
- **Abdelkhalk Aboulouard**, Ahmed Jouaiti, Benachir Elhadadi, *Theoretical modelling of the temperature effect in dye sensitized solar cells*, First International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA 2016), Kenitra –Rabat, 04-06 Mai 2016.
- **Abdelkhalk Aboulouard**, Ahmed Jouaiti, Benachir Elhadadi, *Numerical study of temperature effects on dye sensitized solar cells*, First International Conference on Solar Energy and Materials (ICSEM'16), Marrakech, Maroc, 21-23 Mars 2016.
- **Abdelkhalk Aboulouard**, Mohamed Jouaiti, Ahmed Jouaiti, Benachir Elhadadi, *Dye sensitized solar cells*, Journées Doctoriales (JDoc'15), Beni Mellal, Maroc, 26-28 Mars 2015.

Introduction générale

La conversion de l'énergie solaire en électricité est devenue un besoin très sollicité au cours des dernières années. La croissance démographique à l'échelle mondiale et la quantité limitée de combustibles fossiles ont accru l'intérêt pour les sources d'énergie alternatives.

Les cellules solaires sont les dispositifs qui permettent la conversion de l'énergie solaire. Les cellules les plus utilisées dans ce sens sont celles à l'état solide. Ces dernières sont caractérisées par une jonction entre un semi-conducteur dopé p et un autre dopé n. Cette jonction crée une zone d'appauvrissement dans laquelle des excitons sont créés et les électrons sont séparés du trou grâce à la variation au niveau des bandes d'énergie entre les deux semi-conducteurs. Malgré leur rendement élevé, le coût des matériaux et le coût de fabrication restent des inconvénients de ce type de dispositifs.

Les dispositifs à base des matériaux organiques, comme les cellules solaires à colorant, sont une alternative aux dispositifs précédents. Malgré leur rendement faible en comparaison avec les cellules à semi-conducteurs, les cellules à colorant présentent un grand intérêt en raison de leur faible coût, de la disponibilité des matériaux et de la facilité de leur préparation.

Bien que des progrès ont été accomplis dans l'élaboration des cellules à colorant et leur mise à l'échelle, de nombreux problèmes restent à résoudre pour la production et l'industrialisation de ces dispositifs. Les principaux problèmes rencontrés comme : la stabilité, l'efficacité, et le rendement, sont dû aux méthodes de synthèse de semi-conducteur dioxyde de titane. Nous précisons ici que le problème de stabilité de la température affecte l'électrolyte liquide qui est l'une des composantes principales de la cellule. A basse température, l'électrolyte peut geler, rendant ainsi la cellule solaire complètement inutilisable. Tandis qu'à haute température, l'électrolyte liquide se dilate, ce qui pose un problème majeur lors de l'assemblage des cellules solaires.

C'est dans ce cadre que rentre notre travail de recherche. D'une part, nous allons étudier les effets de la température et de l'épaisseur d'électrode sur les cellules solaires à colorant

et d'autre part, nous allons synthétiser le dioxyde de titane par deux méthodes différentes, à savoir la pyrolyse de flamme et le sol-gel hydrothermale. Cette synthèse a pour but de déterminer la méthode qui garantit un bon rendement avec un coût de revient et un délai de réalisation des expériences les plus minimisés.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre décrit l'état de l'art sur les énergies photovoltaïques et les cellules solaires à colorant. Dans ce chapitre nous allons étudier les différentes composantes des cellules solaires à colorant et leur fonctionnement ainsi que les processus qui se produisent pendant le fonctionnement.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation des méthodes et techniques utilisées, que ce soit les techniques de synthèses ou de caractérisations. Nous allons présenter les principes de ces techniques et les appareils utilisés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des effets de la température et de l'épaisseur d'électrode sur les cellules solaires à colorant à l'aide d'un modèle de diffusion.

Dans le quatrième chapitre, nous allons réaliser les cellules solaires à colorant à base des nanoparticules synthétisées par pyrolyse de flamme et sol-gel hydrothermale et tout en comparant leurs performances.

Nous allons finir notre travail par donner une conclusion générale et des perspectives sur les futurs travaux en soulignant les points importants qui n'ont pas été développés.

Chapitre I

Energie solaire et cellules solaires à colorant

1. Introduction

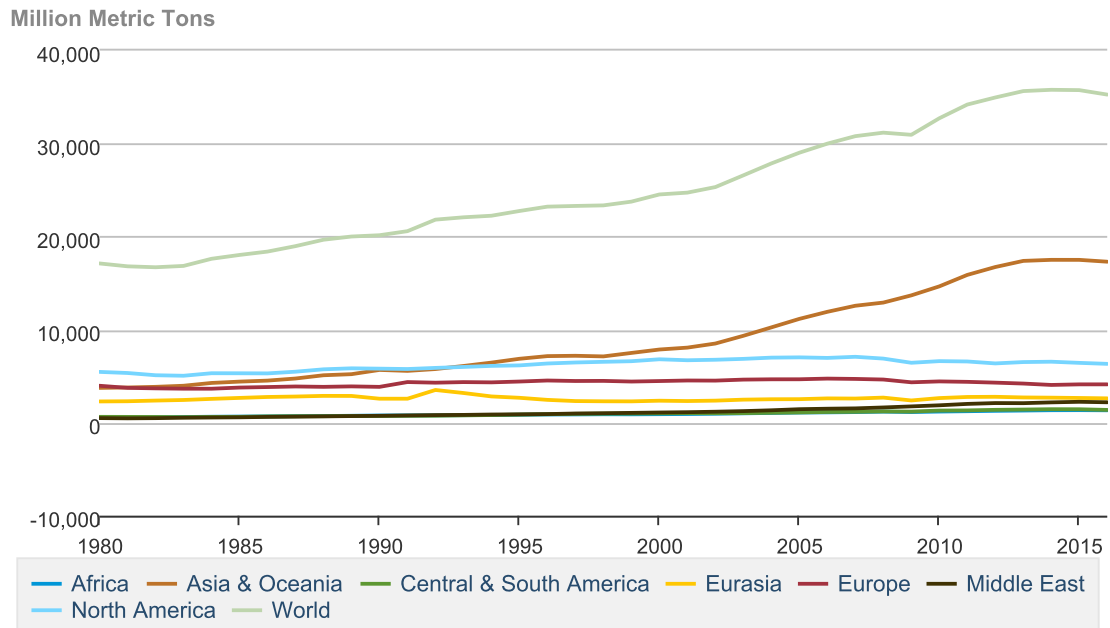
La demande mondiale d'énergie augmente de façon significative en raison de la croissance démographique et de l'évolution industrielle. Il est important de noter que la population a augmenté de 2 milliards en une seule génération et que les pays en développement ont apporté une contribution majeure. Prévenir une crise énergétique est l'un des problèmes les plus décontractés du 21ème siècle. La demande d'énergie augmente donc rapidement pour répondre aux besoins d'une population croissante dans le monde.

En ce qui concerne les initiatives de croissance et de développement de la population, les ressources disponibles dans le monde s'épuisent [1]. Les sources d'énergie sont donc très importantes, car elles jouent un rôle clé dans la satisfaction des besoins du monde et de la population vivante. L'énergie accessible n'est pas suffisante pour les gens, en raison de plusieurs facteurs tels que le profil de développement d'un pays, le statut économique des personnes et la nature des progrès technologiques du pays. L'écosystème est fortement pollué en raison de l'émission de divers gaz générés par la combustion de combustibles fossiles qui sont facilement disponibles et couramment utilisés pour satisfaire la demande énergétique du monde [2].

Les pays en voie développement sont maintenant soumis à des pressions pour rechercher des sources d'énergie nouvelles, car leur croissance démographique est élevée et ils cherchent à ce que le développement économique devienne économiquement viable [3]. Avec le développement économique, la demande d'énergie augmente également, car elle est proportionnelle à la croissance économique. Bien que de nombreuses techniques soient proposées pour accroître la capacité de production d'énergie pour des nombreuses personnes vivant encore dans des zones non électrifiées.

L'introduction de sources d'énergie non renouvelables ne répondrait pas définitivement à la demande d'énergie, étant donné qu'elles sont épuisables et que leur source d'énergie est limitée [4]. Tous les pays devraient être en mesure d'utiliser les ressources pour récupérer l'énergie afin de créer un environnement propice à la survie humaine pendant longtemps.

Pour l'instant, cette pratique n'est pas correctement mise en œuvre, car de nombreux pays utilisent des sources d'énergie épuisables plutôt que des sources d'énergie renouvelables. C'est le fait connu que de nombreux problèmes controversés, qui mènent à des graves catastrophes, se produisent entre les pays parce que les parties dominantes ont tendance à accéder aux endroits qui sont abondants dans les réserves de combustibles fossiles. En outre, l'utilisation continue de sources d'énergie non renouvelables peut conduire au changement climatique, qui peut à son tour se terminer par de lourdes catastrophes naturelles endommageant les écosystèmes de la planète [5]. En raison de l'augmentation de la demande d'énergie, les réserves des sources d'énergie non renouvelables seront épuisées en 2300. Cependant, son utilisation a déjà créé une émission de CO₂ importante avec une tendance croissante de 1980 à 2016, comme l'indique la figure I.1. Comme le montre la figure I.2, l'énergie du combustible se développe considérablement. Par conséquent, il y a un besoin de source d'énergie renouvelable pour répondre à la demande croissante [6]. Il est donc essentiel d'opter pour d'autres sources d'énergie respectueuses de l'environnement comme des énergies renouvelables pour l'amélioration du monde futur [7].



Source: U.S. Energy Information Administration

FIGURE I.1 – Émissions totales de dioxyde de carbone provenant de la consommation d’énergie (en milliards de tonnes métriques)[8].

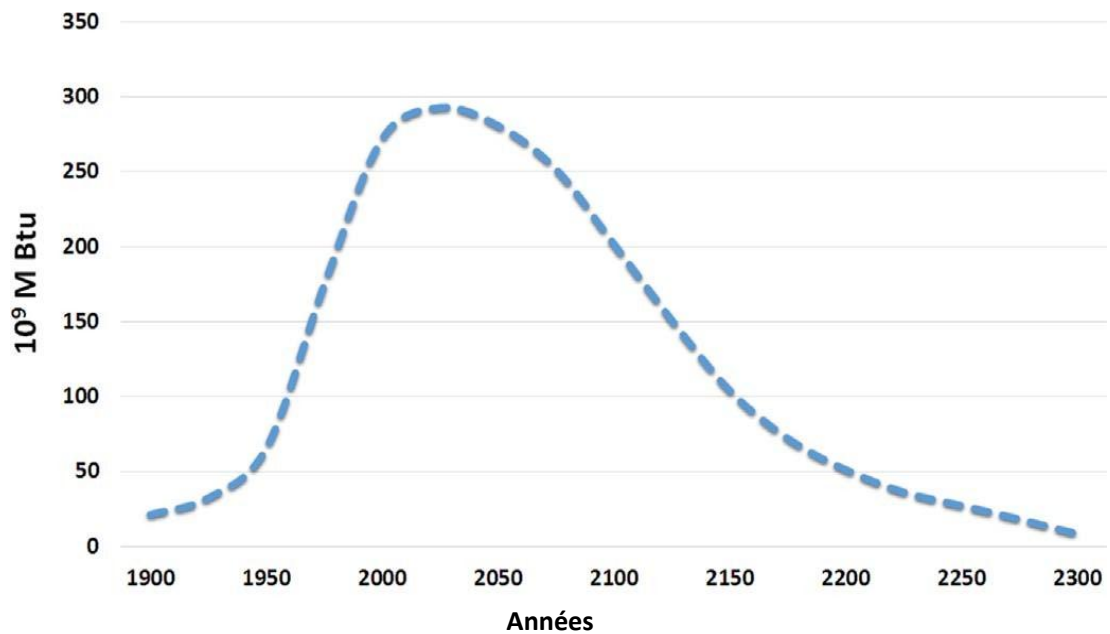


FIGURE I.2 – L’énergie fossile mondiale (1 Btu = 1055 Joules)[9].

Au niveau mondial, les énergies renouvelables ont mis en bonne place dans une grande partie des contributions internationales. Lors de la conférence des parties des nations unies sur les changements climatiques (COP 21) en 2015 à Paris. Un accord a été signé par les leaders mondiaux pour limiter le changement climatique à 1.5°C. Dans la continuité de l’ac-

cord de Paris, le Maroc a organisé le COP 22 en 2016 à Marrakech. L'objectif de ce COP est d'obtenir les engagements des pays sur des actions concrètes à mettre en place pour lutter contre le changement climatique. En 2017, une nouvelle conférence (COP 23) a été organisée aux Iles Fidji. Cette conférence a permis de clarifier les règles d'application de l'accord de Paris. La dernière conférence (COP24) a été organisée à Katowice en Pologne du 3 au 14 décembre 2018. La réunion a examiné ces éléments : le processus, l'adaptation et l'application de l'accord de Paris, ainsi que le soutien financière Nord-Sud.

Le réseau renouvelable de la politique de l'énergie pour le 21 siècle (Renewable energy policy network for the 21st century (REN21)) est constitué des gouvernements, des organisations non gouvernementales et des universités. Ce réseau lance chaque année des rapports globaux sur les énergies renouvelables dans le monde. Le début de rapport du 2018 montre la part estimée des énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie dans le monde en 2016. Les énergies renouvelables représentaient environ 18,2% de la consommation d'énergie finale mondiale. De cette part totale, la biomasse traditionnelle, utilisée principalement pour la cuisson et le chauffage dans les zones rurales et reculées des pays en développement, représentait environ 7,8%, et les énergies renouvelables modernes (à l'exclusion de la biomasse traditionnelle) ont augmenté leur part par rapport à 2015 à environ 10,4%. En 2016, l'hydroélectricité représentait environ 3,7% de la consommation totale d'énergie finale, les autres sources d'énergie renouvelables 1,7%, l'énergie thermique renouvelable environ 4,1% et les biocarburants pour le transport environ 0,9% (Figure I.3).

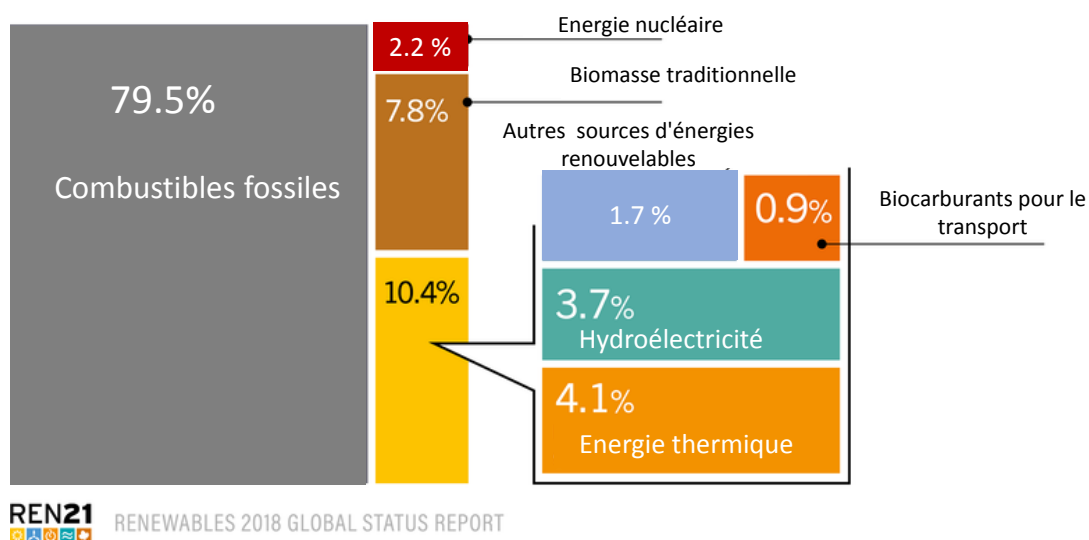


FIGURE I.3 – La part estimée des énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie finale mondiale, 2016 [10].

Les sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'hydroélectricité et la géothermie sont très importantes, car elles sont respectueuses de l'environnement [11]. Cependant, l'énergie solaire pourrait être une meilleure option pour le

monde futur pour plusieurs raisons :

Premièrement, l'énergie solaire est la source d'énergie renouvelable la plus abondante et le soleil émet au taux de $3,8 \sim 10^{23}$ kW, dont environ $1,8 \sim 10^{14}$ kW est intercepté par la terre [12]. L'énergie solaire atteint la terre sous diverses formes comme la chaleur et la lumière. Au fur et à mesure que cette énergie circule, la plus grande partie de sa portion est perdue par diffusion, réflexion et absorption par les nuages [13]. Des études ont révélé que la demande énergétique mondiale peut être satisfaite en utilisant l'énergie solaire de manière satisfaisante, car elle est abondante dans la nature et disponible gratuitement [14]. Il est important de noter que dans de nombreux pays, en particulier dans les pays en développement, le rayonnement solaire est intrinsèquement quantitatif, ce qui en rend l'utilité bénéfique [15].

Deuxièmement, c'est une source d'énergie prometteuse dans le monde parce qu'elle n'est pas épuisable, donnant des rendements de production solide et croissante par rapport aux autres sources d'énergie [16]. La distribution du rayonnement solaire et son intensité sont deux facteurs clés qui déterminent l'efficacité de l'industrie photovoltaïque solaire. Ces deux paramètres sont très variables selon les pays.

Il a été clairement indiqué sur la figure I.4 que les pays asiatiques ont le plus fort potentiel de rayonnement solaire par rapport à d'autres pays tempérés, car la durée d'ensoleillement dans ces pays est élevée en un an.

Le Maroc est le 9^{ème} pays au monde en taux d'ensoleillement : ses $710\,000\text{ Km}^2$ bénéficient d'un ensoleillement compris entre 2 800 et 3 400 heures par an ; le potentiel technique solaire national est évalué à 20 000 MW. La carte de l'irradiation horizontale globale au Maroc est présentée dans la figure I.5.

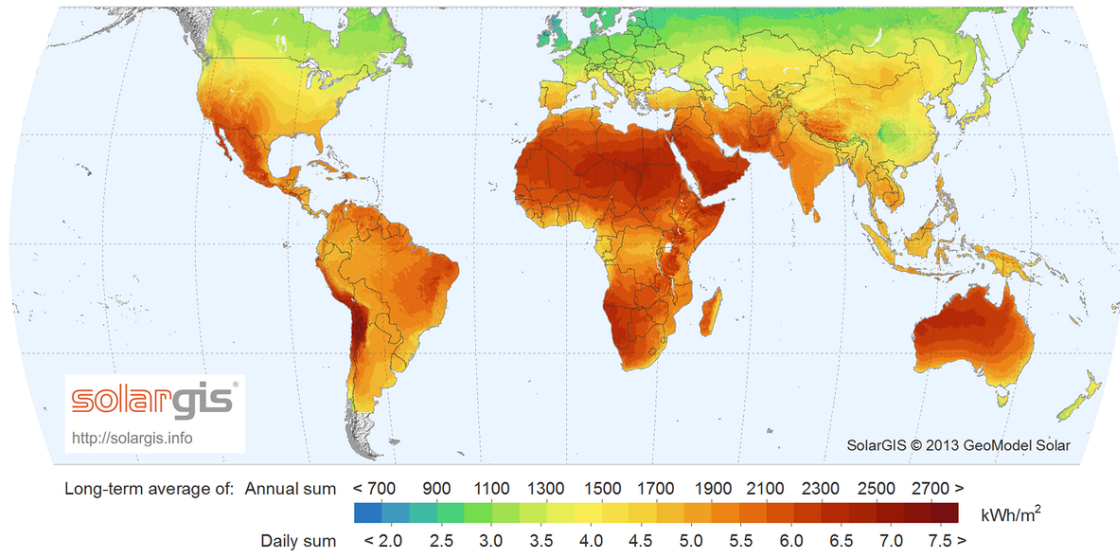


FIGURE I.4 – Cartes d’irradiation horizontale globale du monde (GHI)[17].

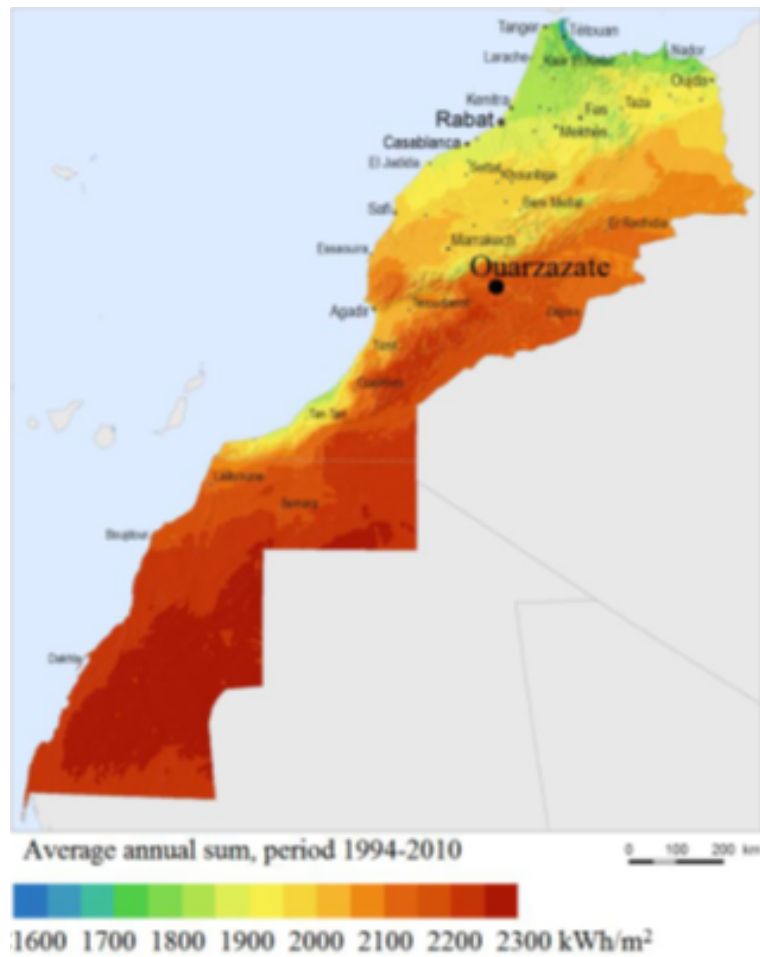


FIGURE I.5 – Carte d’irradiation horizontale globale (GHI) au Maroc [17].

Troisièmement, l'utilisation et le suivi de l'énergie solaire n'ont aucun impact nuisible sur l'écosystème dans lequel l'équilibre naturel est maintenu cohérent pour l'amélioration des organismes vivants. L'exploitation des combustibles fossiles entraîne des dommages aux écosystèmes qui, à leur tour, nuisent à l'équilibre naturel [18].

Quatrièmement, le système solaire peut effectivement être utilisé pour le système de village, les opérations industrielles et les maisons, car il est facilement abordable et applicable. En outre, le monde est maintenant dans un curry à la recherche de l'énergie solaire en raison de l'indépendance croissante de la population mondiale sur les combustibles fossiles pour la récupération d'énergie afin d'effectuer diverses activités. L'utilisation de cette technologie d'une manière appropriée serait une meilleure option pour le monde futur pour éviter les conséquences non désirées découlant de la crise énergétique.

La conversion de l'énergie solaire en électricité est le but primordial des chercheurs à cause de la forte croissance de la demande d'électricité.

Selon l'Agence d'information sur l'énergie des États-Unis (en anglais U.S. Energy Information Administration, EIA), la consommation mondiale d'électricité a été estimée à 19,1 milliards de KWh en 2008 et devrait atteindre 35,2 milliards de KWh en 2035 (figure I.6), ce qui comprend une augmentation de 85% dans les pays de l'organisation de coopération et de développement économiques (OCDE, en anglais Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD).

La consommation d'électricité devrait augmenter de 1,7% par an entre 2008 et 2035 dans les pays de l'OCDE (46% dans l'ensemble). Dans les pays non membres de l'OCDE, le système électrique doit être développé pour répondre à la demande d'énergie, et la consommation d'électricité devrait augmenter de 4,7% par an au cours de cette période. La consommation d'électricité augmentera plus rapidement en Inde et en Chine (5% par an, soit une augmentation totale de 154%) que la moyenne des pays non membres de l'OCDE au cours de cette période. L'amélioration de la technologie solaire à grande échelle est très importante pour avoir de l'électricité dans le monde entier [19].

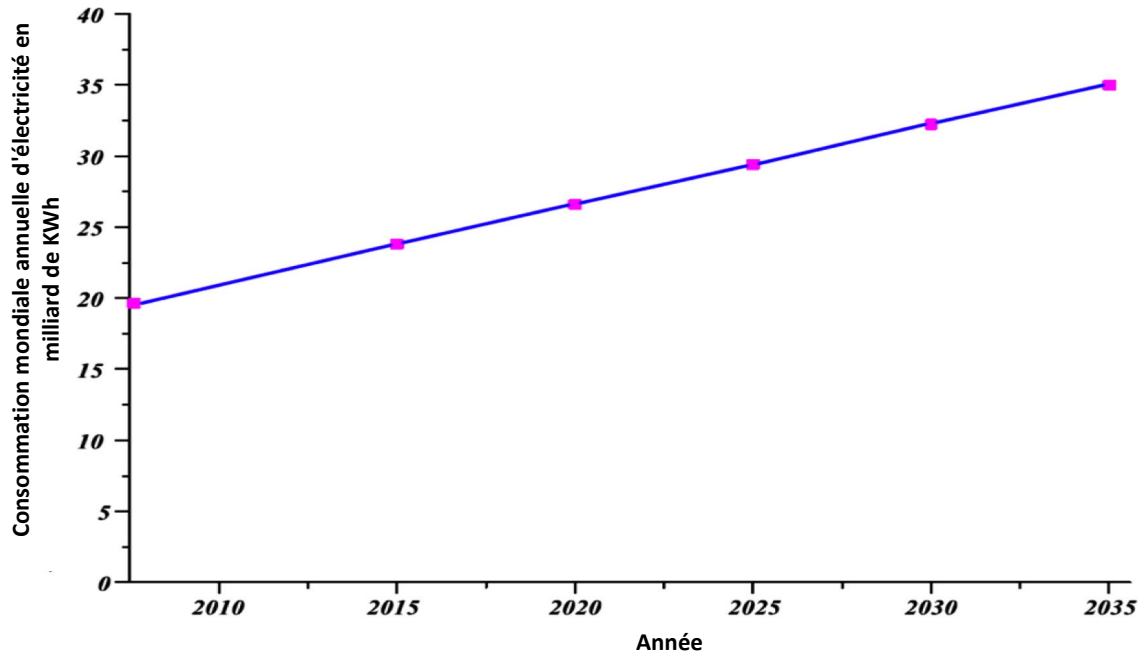


FIGURE I.6 – Projection de la consommation annuelle mondiale d'électricité en milliards de KWh[9].

2. Différents types de cellules solaires

Les cellules solaires sont une technologie prometteuse et potentiellement importante et représentent l'avenir de l'énergie durable pour la civilisation humaine. Ces cellules sont basées sur l'effet photovoltaïque qui a été découvert en 1839 par le physicien français, Alexandre Edmond Becquerel.

Dans cette section, nous avons traité les différents types de technologie photovoltaïque présents aujourd'hui dans le monde. Actuellement sur ce marché existe une large gamme des cellules utilisant différents types de matériaux, et un nombre encore plus important sera disponible dans l'avenir.

Les technologies des cellules photovoltaïques sont généralement classées en trois générations, en fonction du matériau de base utilisé et du niveau de commercialisation.

2.1. Première génération des cellules solaires

Cellules au silicium cristallin

Les Laboratoires Bell ont mis au point le premier système solaire au silicium en 1954 avec un rendement de 6%. Les cellules solaires à base de silicium sont actuellement les cel-

lules solaires les plus efficaces et représentent environ plus de 80 % de tous les panneaux solaires vendus dans le monde. Le silicium est l'élément le plus abondant sur terre, juste derrière l'oxygène. Il est un matériau semi-conducteur adapté aux applications PV, avec un écart de bande d'énergie de 1,12 eV.

Les cellules au silicium cristallin sont classées en deux types principaux selon le type de silicium utilisé, spécifiquement : Monocristallin (Mono *c-Si*) et Polycristallin (Poly *c-Si*).

2.1.1. Cellules solaires monocristallines

Les cellules solaires monocristallines sont les plus populaires. La production commerciale de modules *c-Si* a commencé en 1963 lorsque Sharp Corporation of Japan a commencé à produire des modules PV commerciaux. Par rapport aux autres types de panneaux solaires photovoltaïques, ils ont un rendement plus élevé (jusqu'à 26%) [20]. Les plaquettes (fine tranches) monocristallins sont fabriqués par le procédé de Czochralski. Elle représente environ 30 % du marché.

2.1.2. Cellules solaires polycristallines

Le silicium polycristallin est beaucoup moins pur que le silicium monocristallin. La raison pour laquelle les panneaux solaires polycristallins sont moins chers que les panneaux solaires monocristallins est la façon dont le silicium est fabriqué. L'efficacité la plus élevée enregistrée pour les cellules au silicium polycristallin est de 21 % [20].

Les cellules solaires au silicium ont généralement deux couches : une couche positive (type *P*) et une couche négative (type *N*). La couche positive est habituellement faite en dopant le silicium avec du bore pour créer des trous supplémentaires dans le réseau de silicium, et la couche négative est habituellement faite en dopant le silicium avec du phosphore pour avoir des électrons supplémentaires disponibles dans le réseau de silicium.

2.2. Deuxième génération des cellules solaires

Cellules solaires en couche mince

Les cellules solaires de deuxième génération sont également connues sous le nom de cellules solaires en couche mince car elles sont constituées de couches de quelques micromètres d'épaisseur. Ces cellules sont déposées sur un substrat large et peu coûteux comme le verre, le polymère ou le métal. Les cellules solaires en couche mince pourraient potentiellement fournir de l'électricité à moindre coût que les cellules solaires à base de wafers *c-Si*.

Deuxième génération des cellules solaires représente environ 20 % du total des panneaux vendus dans le monde. Les principaux types de cellules solaires en couche mince qui ont été mises au point commercialement sont : Silicium amorphe (*a-Si*), Tellure de cadmium (*Cd-Te*), Cuivre-indium-gallium (*CIS*) et Cuivre-indium-gallium-sélénium (*CIGS*).

2.2.1. Cellules solaires au silicium amorphe

Le silicium amorphe (*a-Si*) est la forme allotrope non cristalline du silicium. Il absorbe plus de lumière de la partie rouge et du proche infrarouge du spectre lumineux. En raison de leur fabrication simplifiée et moins coûteuse, les cellules solaires *a-Si* ont été principalement utilisées pour des appareils électroniques nécessitant très peu d'énergie, comme les montres et les calculatrices. Toutefois, ces dernières années, l'amélioration des techniques de production et les progrès réalisés en matière d'efficacité énergétique ont permis d'élargir la gamme d'applications des modules *a-Si*, y compris les applications photovoltaïques intégrées aux bâtiments.

2.2.2. Cellules solaires au tellure de cadmium

La cellule solaire au tellure de cadmium (*CdTe*) est une combinaison du tellure et du cadmium, qui sont combinés pour produire du tellure de cadmium (*CdTe*). Le matériau est moins cher que le silicium mais aussi moins efficace. L'avantage de *CdTe* réside dans la forte absorption de la lumière. Cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie. Les cellules *CdTe* ont une efficacité de 21 % [20].

2.2.3. Cellules solaires au cuivre-indium-Sélénium

Les cellules *CIS* sont fabriquées avec une fine couche de $CuInSe_2$ sur un support en verre ou en métal flexible. Cellule *CIS* offre un rendement allant jusqu'à 20 % et une durabilité similaire à celle des cellules solaires en silicium. Comme il s'agit d'une technologie en couche mince, elles peuvent être moins coûteuses que les cellules *Si* [20].

2.2.4. Cellules solaires au cuivre-indium-gallium-sélénium

Les cellules solaires au cuivre-indium-gallium-sélénium (*CIGS*) sont constituées d'une fine couche de cuivre, d'indium, et de sélénium de gallium $Cu(In,Ga)Se_2$. Les cellules *CIGS* ont une efficacité allant jusqu'à 23% et une durabilité similaire à celle des cellules solaires en silicium. Ce type de cellule présente un inconvénient majeur du fait que le cuivre, l'indium, et le sélénium de gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées [20].

2.3. Troisième génération des cellules solaires

En raison des coûts élevés des cellules solaires de première génération, de la toxicité et de la disponibilité limitée de matériaux pour les cellules solaires de deuxième génération, une nouvelle génération de cellules solaires est apparue. Cette génération est appelée les cellules solaires de troisième génération.

Cette nouvelle génération de cellules solaires est fabriquée à partir d'une grande variété de nouveaux matériaux. L'objectif de la troisième génération est d'améliorer l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en utilisant des méthodes de fabrications simples et des matériaux moins chers.

2.3.1. Cellules solaires organiques ou polymères

Les cellules organiques ou polymères sont constituées de matériaux entièrement organiques. La couche active des cellules solaires organiques est composée de matériaux donneurs et accepteurs pour la séparation et le transport des charges.

Ces cellules peuvent avoir une structure bicouche ou une structure à hétérojonction, mais le mécanisme des deux modèles est le même. Leur succès au cours des dernières années est attribuable à de nombreuses améliorations importantes qui ont permis de réaliser des rendements plus importants. Le rendement de ce type de cellule peut atteindre 11.2% [20].

2.3.2. Cellules solaires à pérovskites

Une cellule solaire à pérovskite est un type de cellule solaire qui comprend un composé structuré de pérovskite en halogénures de métaux. Les matériaux à base de pérovskite tels que les halogénures de plomb de méthylammonium ou formamidinium sont les plus simples à fabriquer. Les pérovskites possèdent des propriétés intrinsèques comme un large spectre d'absorption, une séparation rapide des charges, une longue distance de transport des électrons et des trous, une longue durée de vie de séparation des porteurs. Les matériaux à base de pérovskite sont très prometteurs pour les cellules solaires à l'état solide.

Les cellules solaires à pérovskites sont encore confrontées à plusieurs défis, mais beaucoup de travail est fait pour les relever et certaines entreprises envisagent déjà de les commercialiser dans un avenir proche. Le record rendement a atteint 22.7% dans le laboratoire [21].

2.3.3. Cellules solaires à colorant

Les cellules solaires à colorant (DSSCs) sont des dispositifs uniques qui convertissent la lumière visible en électricité grâce à la sensibilisation des semi-conducteurs à large bande interdite, ces structures appartiennent au groupe de cellules à couche mince [22, 23]. L'histoire des cellules solaires à colorant a commencé en 1972 avec le développement d'une électrode

en oxyde de zinc (ZnO) sensibilisée à la chlorophylle. Carlson et Pankove ont rapporté la première cellule solaire amorphe en 1976; elle avait un rendement de 2,4 %, qui a ensuite été augmenté à 4% [24]. Dans les années suivantes, les DSSCs sont devenus un sujet intéressant pour la recherche, tant d'un point de vue pratique que fondamental. Le principal inconvénient était qu'une seule couche de molécules de colorant sur une surface permettait d'absorber 1% de la lumière solaire incidente [25].

En 1990, Grätzel et ses collègues de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanna (EPFL) ont réussi à développer un nouveau type de cellule solaire connue sous le nom de cellule DSSC ou Grätzel [26]; cette cellule ressemble à la photosynthèse des plantes en sensibilisant les couches nanoparticulaire de dioxyde de titane (TiO_2) avec un nouveau complexe de ruthénium (Ru) bipyridyle. La séparation des charges dans les DSSCs est similaire à la photosynthèse naturelle, tandis que la séparation des charges des cellules solaires se produit par le mouvement des porteurs de charge ou des courants de dérive dans la jonction $P-N$ [27]. De plus, le colorant dans un DSSC remplace la chlorophylle, la couche semi-conductrice nanostructurée substitue le nicotinamide adénine dinucléotide phosphate et le dioxyde de carbone agit comme accepteur d'électrons. En outre, l'électrolyte se substitue à l'eau, tandis que l'oxygène agit comme donneur d'électrons et produit d'oxydation [28, 29, 30].

La performance d'un DSSC dépend principalement du colorant sensibilisateur. Le spectre d'absorption du colorant et l'ancrage à la surface du semi-conducteur TiO_2 sont des paramètres importants pour déterminer l'efficacité du DSSC [31]. Actuellement, les dispositifs de jonction inorganiques à l'état solide qui sont généralement faits de silicium, dominent l'industrie photovoltaïque en raison de leur efficacité. Toutefois, la domination des dispositifs de jonction à l'état solide est maintenant remise en question par l'émergence des DSSCs. Ces dispositifs à base de matériaux nanocristallins et des couches minces conducteurs peuvent potentiellement remplacer les dispositifs à l'état solide [32]. Le rendement des DSSCs sensibilisés par les composés de Ru adsorbés sur les semi-conducteurs TiO_2 a atteint 11-13% [33, 34].

Le rendement maximum pour toutes les technologies solaires est présenté dans la figure I.7.

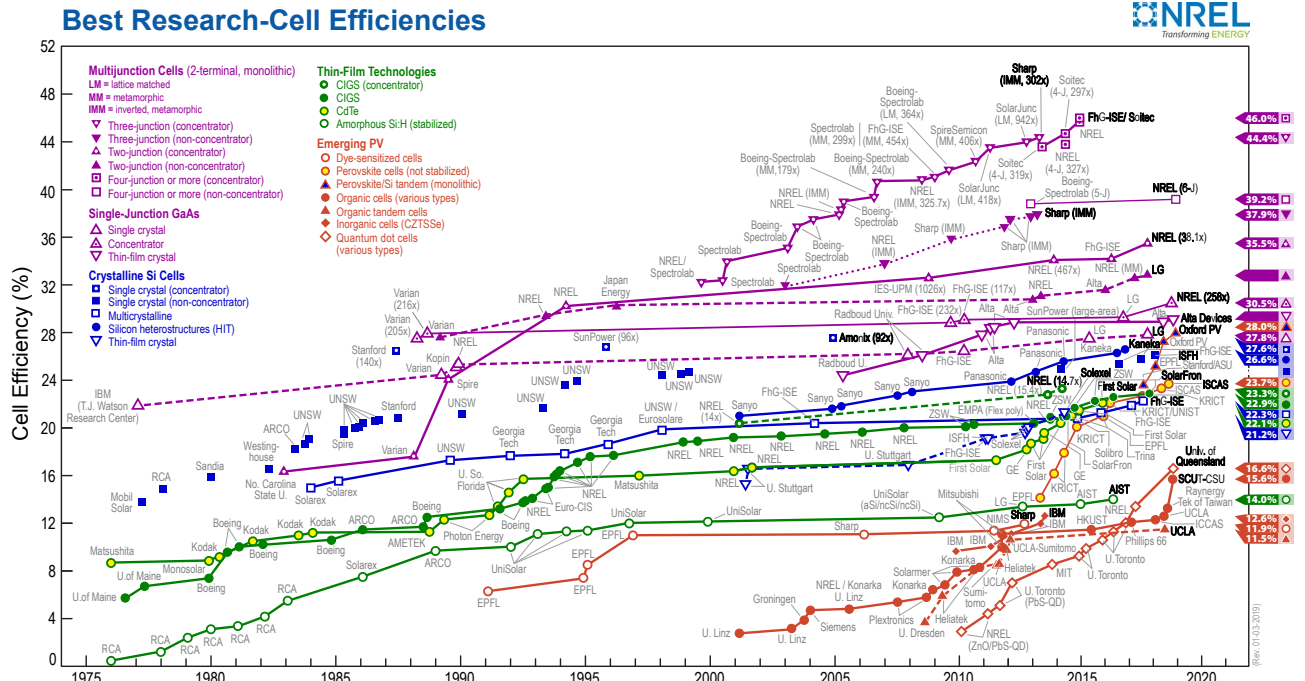


FIGURE I.7 – L'évolution des meilleurs rendements des cellules photovoltaïques en laboratoire [35].

3. Cellules solaires à colorant

Le DSSC est constitué de différents matériaux, conçus au niveau moléculaire (colorant), à l'échelle nanométrique (film de TiO_2) et dans une vue macroscopique (électrolyte). Dans un premier temps, nous présentons les cellules solaires à colorant (DSSCs) et leur composant. Dans un deuxième temps nous traitons le principe de fonctionnement du DSSC, les processus qui se produisent pendant le fonctionnement de la cellule et la mise en évidence toutes les étapes, de l'absorption des photons à l'extraction du courant.

3.1. Architecture d'une cellule solaire à colorant

DSSC appartient à la troisième génération de cellules photovoltaïques. Il utilise des molécules pour absorber les photons et sépare les deux fonctions de récolte (harvesting) de lumière et de transport de charge. L'un des avantages les plus importants de ce type de cellules solaires est leur adéquation à de nombreux matériaux et la possibilité de production dans des conditions douces, ce qui la rend nettement moins chère par rapport aux autres cellules.

Les DSSCs sont réalisés en sandwich avec deux substrats de verre conducteur. La représentation schématique d'un DSSC est présenté dans la figure I.8.

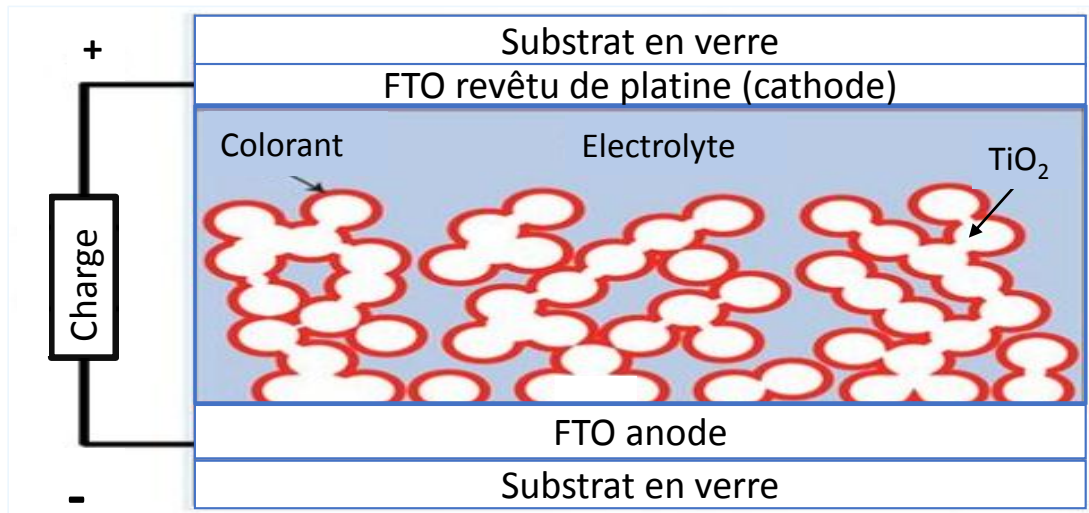


FIGURE I.8 – Une représentation schématique d'une cellule solaire à colorant (DSSC).

3.2. Composants d'une cellule solaire à colorant

Les composants principaux de la cellule sont : un semi-conducteur à large bande interdite auquel le colorant est adsorbé et déposé sur une électrode transparente (photoanode), un électrolyte avec un médiateur redox et une contre-électrode.

3.2.1. Electrode

Comme mentionné précédemment, la structure en sandwich du DSSC comprend deux substrats en verre conducteur transparent. De plus, dans le cas d'un éclairage frontal, le substrat de verre joue le rôle d'une fenêtre pour la lumière incidente et doit donc être très transparent dans la région IR visible. Le blocage de la lumière UV peut être souhaitable pour empêcher la photo décomposition du colorant en raison de l'excitation de la bande interdite du semi-conducteur.

Le substrat de l'électrode sert à collecter le courant et doit être donc un conducteur bien transparent. De plus, l'éclairage du côté arrière à travers la contre-électrode doit avoir un substrat photo électrode réfléchissant (reflecting photoelectrode) pour améliorer l'absorption de la lumière en réfléchissant la lumière transmise dans le colorant. Le substrat est également le support mécanique où la couche de semi-conducteur est déposée, qui devrait y adhérer fortement. Le substrat est constitué d'un verre rendu conducteur par dépôt d'une couche d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conductive Oxide -TCO) de résistance carrée d'environ $5-15 \Omega/\square$ et une transmission moyenne dans le visible d'environ 80% [36].

Deux types d'oxydes conducteurs sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ($In_2O_3 : Sn$) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ($SnO_2 : F$). Néanmoins,

le substrat *ITO* est plus conducteur que le *FTO*, ce dernier possède une meilleure stabilité thermique. Cette caractéristique est très important pour la fabrication des cellules solaires à colorant, parce que le semi-conducteur TiO_2 , nécessite plusieurs étapes de recuit à haute température (450- 500°C). Du fait de cette contrainte de stabilité thermique, les substrats conducteurs des cellules solaires à colorant sont donc généralement constituées d'un substrat de verre conducteur de type *FTO*. L'épaisseur de la couche conductrice de *FTO* est environ 600 nm.

3.2.2. Semi-conducteur TiO_2 comme photoélectrode

Un semi-conducteur est un matériau dans lequel de faibles concentrations de porteurs de charge peuvent être produites soit par thermique, soit par photo-excitation, soit par dopage chimique. Les semi-conducteurs intrinsèques se caractérisent par une bande de valence entièrement occupée et une bande de conduction vide. L'absorption intrinsèque des photons, dont l'énergie est supérieure à la bande interdite, produit des paires électron-trou. Certains oxydes de métaux tels que TiO_2 , SnO_2 ou ZnO avec une bande interdite supérieure à 3 eV, appelés semi-conducteurs à large bande interdite et qui n'absorbent pas la lumière visible, ont été examinés comme accepteurs potentiels d'électrons pour les DSSCs.

Le TiO_2 est un semi-conducteur de type *N* à large bande interdite et largement utilisé dans la photoanode des DSSCs. La révolution du DSSC a commencé en réalité à partir de l'application de la couche de TiO_2 mésoporeuse constituée de nanoparticules de taille 20 nm [37]. Sa bande de conduction se situe légèrement en dessous du niveau d'énergie à l'état excité de nombreux colorants, ce qui est l'une des conditions pour une injection d'électrons efficace. En 1985, Desilvestro et al [38] ont montré que le rendement s'améliore une fois le TiO_2 est utilisé sous forme de nanoparticules.

Le TiO_2 présente de nombreux avantages, notamment une photosensibilité élevée, une stabilité élevée de la structure sous irradiation solaire et dans les solutions, non toxique et à faible coût. Le TiO_2 se présente sous la forme de trois regroupements cristallines, à savoir le rutile, l'anatase et la brookite. L'anatase est le plus utilisé pour les DSSCs, en raison de sa plus grande largeur de bande interdite (eg $\approx 3,2eV$ pour l'anatase comparé à 3 eV pour le rutile, correspondant à des longueurs d'ondes d'absorptions $\lambda \sim 390nm$ et $\lambda \sim 410nm$, respectivement). Cela conduit à un niveau de Fermi supérieur dans les DSSCs [39].

3.2.3. Colorant comme photo sensibilisateur

En raison de la largeur de la bande interdite, le TiO_2 absorbe les photons jusqu'à 390 nm. Pour récolter le maximum de spectre solaire atteignant la surface de la terre, des molécules de colorant se lient chimiquement à la surface de TiO_2 agissant comme des antennes. Afin de choisir une molécule de colorant, quelques critères doivent être remplis pour garantir une

sensibilisation efficace.

- Le colorant doit avoir un large spectre d'absorption afin de capturer le plus possible le rayonnement solaire.
- Le coefficient d'extinction (ϵ) du colorant doit être élevé sur tout le spectre d'absorption, pour absorber la plus grande partie de la lumière avec un minimum de colorant.
- L'état excité du colorant doit se trouver énergiquement au-dessus du bord de la bande de conduction du semi-conducteur, afin de garantir une injection rapide des électrons.
- La durée de vie du colorant à l'état excité doit être assez longue pour une injection efficace des électrons.
- Le colorant oxydé doit avoir un potentiel plus positif que le couple redox l'électrolyte, afin d'empêcher la recombinaison de l'électron injecté avec le colorant oxydé. Par contre, le potentiel redox de l'électrolyte devrait être plutôt positif, car il détermine le potentiel de la contre-électrode et donc la photo voltage de la cellule.
- Le colorant a besoin de groupes de fixation ($-COOH$, $-H_2PO_3$, $-SO_3H$, etc.) pour améliorer la liaison chimique avec la surface du semi-conducteur et éventuellement servir de pont pour l'injection d'électrons.
- Le colorant doit être soluble dans certains solvants pour l'adsorption sur l'électrode et ne doit pas être désorbé par le redox d'électrolyte.
- Le photosensibilisateur doit avoir une stabilité chimique, thermique et électrochimique lors de l'exposition au rayonnement solaire et dans le milieu électrolytique.

3.2.4. Electrolyte redox

L'électrolyte joue un rôle très important dans le DSSC en facilitant le transport de la charge entre les électrodes (photo anode et contre électrode). La fonction de l'électrolyte est de régénérer le colorant oxydé et de transférer la charge positive à la contre-électrode, où le couplage redox est lui-même régénéré par un électron circulant dans le circuit externe. L'électrolyte peut être présent à la fois à l'état liquide et à l'état solide. Néanmoins, certains aspects sont essentiels pour tout électrolyte :

- Le couple redox doit avoir un potentiel électrochimique plus négatif que le colorant oxydé, de sorte que la réduction puisse avoir lieu.
- D'autre part, le potentiel redox doit être aussi positif que possible, car la tension en circuit ouvert dépend du potentiel de la contre-électrode et donc de l'électrolyte.
- Le couple redox doit être réversible à la contre-électrode mais ne doit pas réagir sur l'électrode TiO_2 .
- L'électrolyte ne doit pas absorber fortement dans le spectre visible.

- L'électrolyte doit pouvoir supporter un courant allant jusqu'à 20 mA/cm^2 sans limitation de diffusion ou pertes ohmiques significatives.
- L'électrolyte devrait avoir une stabilité chimique, thermique et électrochimique à long terme.

L'électrolyte le plus couramment utilisé dans les DSSCs est l'iodure / triiodure (I^-/I_3^-) dissout dans un solvant organique tel que l'acétonitrile (ACN), qui produit également les cellules les plus efficaces, en raison de sa capacité rapide de transfert des charges et de la stabilité de la molécule de sensibilisation dans l'électrolyte [40].

Le couple I^-/I_3^- possède en effet un potentiel standard adapté à la régénération d'une majorité des colorants utilisés pour les DSSCs. La durée de vie des électrons observée avec I^-/I_3^- est très longue comparée aux autres systèmes rédox utilisés en DSSC, ce qui explique le succès de ce couple rédox.

L'utilisation de ce système rédox présente néanmoins quelques inconvénients : une fraction significative de la lumière est absorbée au-dessous de 500 nm , d'autre part il est corrosif à long terme pour certains constituants de la cellule et il peut réagir avec le colorant. D'autres électrolytes ont également été développés pour les DSSCs, on retrouve ainsi des électrolytes à base de ferrocène (Fc/Fc^+), de cobalt ($CoII/III$), ou encore de brome (Br^-/Br_3^-). Le potentiel d'oxydation de ces systèmes rédox étant plus élevé que celui du couple I^-/I_3^- , les recherches menées sur ces différents types d'électrolytes visent principalement (comme nous le verrons par la suite) à augmenter le V_{CO} des cellules développées et de ce fait le rendement de conversion de ces dernières [41, 42].

3.2.5. Contre-électrode

La contre-électrode est une autre composante critique du DSSC dans laquelle le médiateur est réduit. On peut utiliser par exemple le *FTO* comme une contre électrode mais il a une très grande résistance de transfert de charges, plus que $10^6 \Omega \text{cm}^2$, dans un électrolyte iodure / triiodure. La cinétique de transfert d'électrons pour la réduction du triiodure en iodure est très lente à la surface du *FTO*.

Pour ces raisons, une contre-électrode efficace devrait avoir une bonne conductivité et présenter une activité catalytique élevée pour la réduction du couple rédox et le transfert d'électrons.

Les nanoparticules de platine possèdent excellentes propriétés caractéristiques comme une grande surface spécifique, une transmission élevée, une faible résistance au transfert des charges, une conductivité électrique et une résistance à la corrosion élevées, mieux que tout autre métal noble.

Les contres électrodes utilisées dans ce travail sont constituées de verre *FTO* revêtu de platine (*Pt*) et achetés chez Solaronix S.A.(Suisse). La résistance de transfert de charges de *Pt* est d'environ $1 \Omega \text{cm}^2$ dans un électrolyte standard iodure / triiodure.

Afin de limiter les coûts de fabrication des cellules, il suffit d'utiliser quelques nanomètres de *Pt*.

D'autres matériaux comme le graphite, le charbon actif, or et le polymère conducteur dopé aux ions organiques du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (*PEDOT*) ont été déposés sur les substrats *ITO* ou *FTO* et utilisés comme contre-électrode dans les DSSCs mais aucun de ces matériaux ne peut atteindre les rendements obtenus avec le platine [43].

La fonction de la contre-électrode est de transférer les électrons provenant du circuit externe vers l'électrolyte redox. Par conséquent, il doit être bien conduit et présente une faible surtension pour réduire le couple redox. En outre, il peut servir de miroir, reflétant la lumière transmise par la photo électrode pour la parcourir une seconde fois, améliorant ainsi l'absorption de la lumière avec une quantité donnée de colorant.

4. Principe de fonctionnement des cellules solaires à colorant

Le DSSC diffère des autres types de cellules solaires à la fois par sa construction de base et par les processus physiques derrière son fonctionnement. Contrairement aux première et deuxième génération des cellules photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs solides, la configuration DSSC typique combine des phases solides et liquides. La principale différence avec les cellules solaires à base de Si réside dans la séparation entre la génération des charges (molécule de colorant), le transport des charges (TiO_2) et la séparation des charges se produit. De plus, les espèces photo excitées initiales dans les molécules organiques sont différentes de celles du silicium. Les processus clés du mécanisme d'exploitation d'un DSSC peuvent être divisés en quatre étapes de base :

- Absorption de la lumière (Light absorption).
- Séparation des charges (Charge separation).
- Collection des charges (Charge collection).
- Régénération du colorant (Dye regeneration).

L'efficacité du DSSC dépend de l'optimisation de chacun des processus de transfert interfacial d'électrons. Le principe de fonctionnement d'un DSSC est assez simple, comme le montre le schéma de la figure 1.9. L'idée cruciale est de séparer le processus d'absorption de la lumière du processus de collecte des charges, en imitant les procédures de récolte de la lumière naturelle dans la photosynthèse, en combinant des sensibilisateurs de colorants avec des semi-conducteurs.

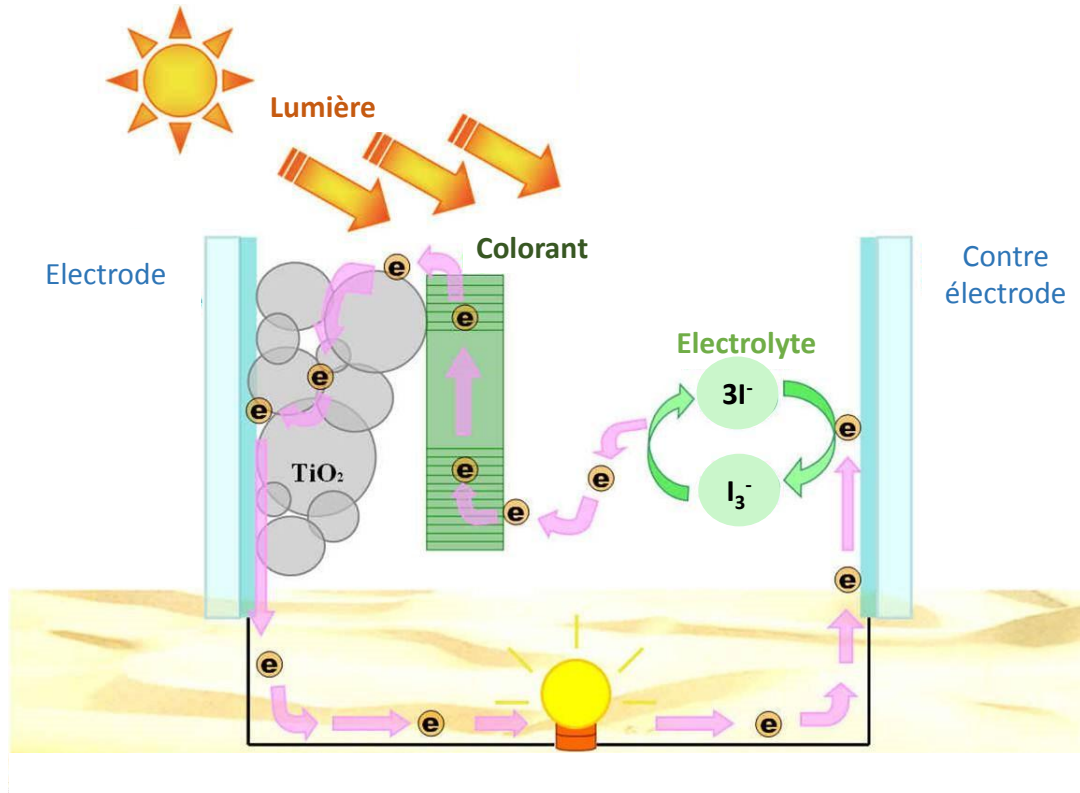


FIGURE I.9 – Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant.

Les processus qui se produisent pendant le fonctionnement de la cellule sont présentés dans la figure I.9 et ils sont brièvement décrits ci-dessous.

4.1. Absorption de la lumière et injection d'électrons

Des photons de différentes énergies dans la lumière du soleil arrivent à la cellule, pénétrant dans la couche de colorant en raison de la transparence de la couche de *FTO* et des nanoparticules de *TiO₂* à la lumière visible. Si l'énergie photonique est proche du déficit énergétique de la molécule de colorant, à savoir la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (Highest Occupied Molecular Orbital-*HOMO*) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - *LUMO*), elle sera absorbée par le colorant à *LUMO*. Cet électron excité peut être injecté à partir de l'état excité de la molécule de colorant dans la bande de conduction du semi-conducteur *TiO₂* à travers les liaisons interfaciales entre le colorant et le *TiO₂*. Ce processus d'injection d'électrons est l'un des phénomènes physiques les plus rapides et il se produit à l'échelle femto seconde. C'est une étape cruciale, car c'est le moment où la séparation des charges a lieu [44].

4.2. Transport et collection d'électrons

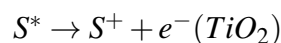
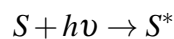
Afin de générer de l'énergie électrique, les électrons photo-injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur doivent être transportés à travers le réseau mésoporeux par diffusion jusqu'au *FTO*. Les électrons atteignent la contre-électrode à travers la charge externe. L'échelle de temps à laquelle se produit le transport se situe dans la gamme de millisecondes.

4.3. Régénération du colorant

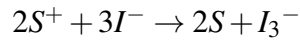
Après l'injection d'électrons, la molécule de colorant s'oxyde et doit donc être réduite pour assurer le fonctionnement continu du dispositif. Cela se fait par la forme réduite du médiateur redox présent dans l'électrolyte. Par conséquent, les molécules de colorant oxydées sont régénérées en recevant des électrons du médiateur d'oxydo-réduction des ions I^- qui se sont oxydés en ions I_3^- (ions tri-iodures). Pour un fonctionnement efficace du DSSC, le colorant oxydé doit être réduit à son état initial après l'injection d'électrons aussi rapidement que possible. La forme oxydée du médiateur redox I_3^- doit être réduite et cela se produit à la contre-électrode, qui substitue l'électron donneur interne par celui provenant de la charge externe et réduit à l'ion I_3^- . Par conséquent, à partir de ce cycle, la génération de puissance électrique dans le DSSC ne provoque aucun changement ou transformation chimique permanent [45].

Le cycle de fonctionnement du DSSC peut être résumé dans le digramme d'énergie au-dessous (figure I.10) et par les réactions chimiques suivantes :

- Les photosensibilisants adsorbés sur la surface de TiO_2 absorbent le flux photonique incident.
- Les photosensibilisateurs sont excités de l'état fondamental (S) à l'état excité (S^*). Les électrons excités sont injectés dans la bande de conduction de l'électrode en TiO_2 , ce qui entraîne l'oxydation du photosensibilisateur.



- Les électrons injectés dans la bande de conduction de TiO_2 sont transportés par le phénomène de diffusion vers le contact arrière (*TCO*) et atteignent par conséquent la contre-électrode via la charge externe et le câblage.
- Le photosensibilisateur oxydé (S^+) accepte les électrons du médiateur redox de l'ion I^- , régénérant l'état fondamental (S), et I^- s'oxyde jusqu'à l'état oxydé I_3^- .



- Le médiateur redox oxydé, I_3^- , diffuse vers la contre-électrode et est réduit en ions I^- .

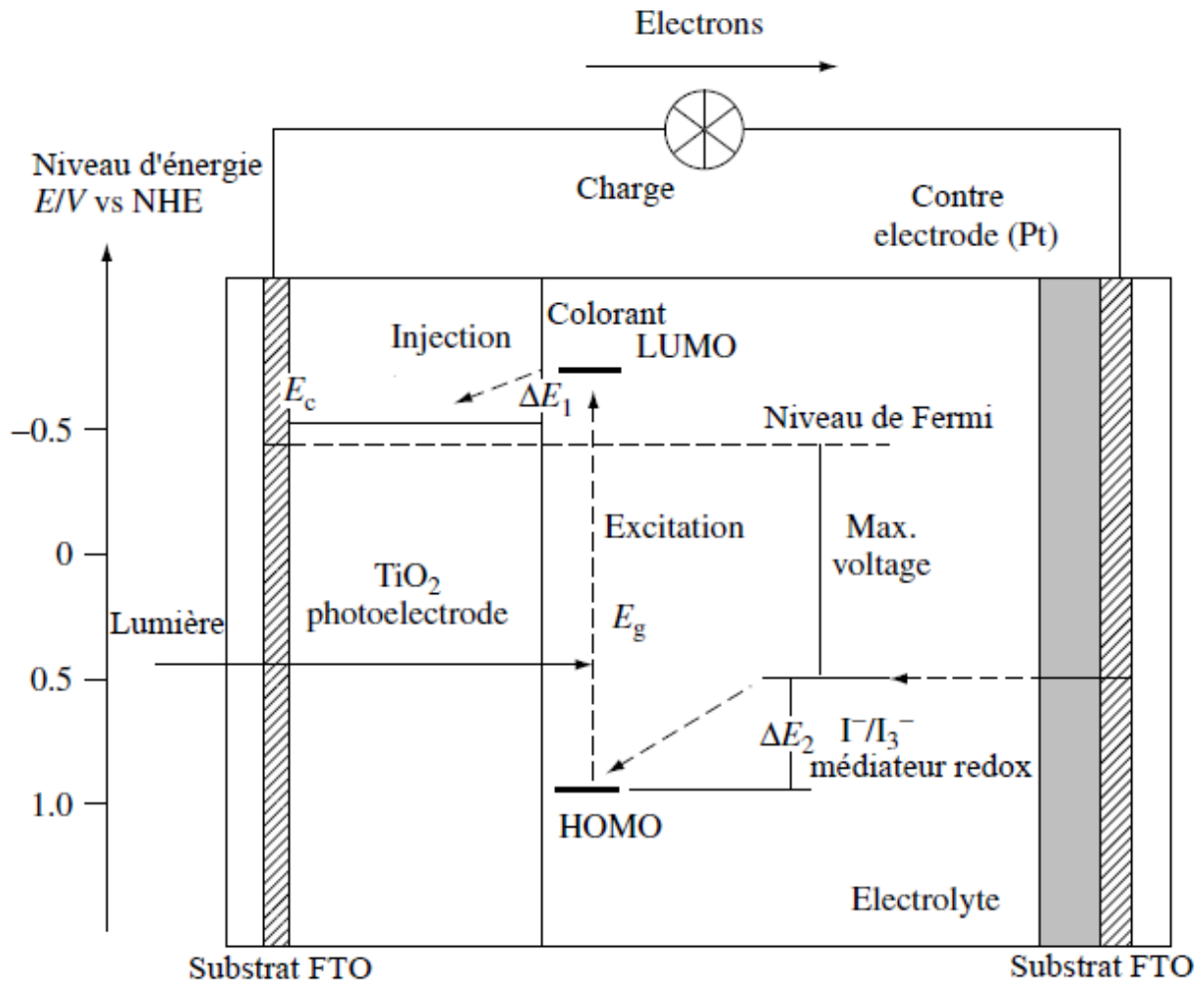
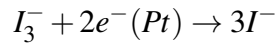


FIGURE I.10 – Le diagramme d'énergie de la cellule solaire à colorant [46].

La performance d'un DSSC est principalement basée sur quatre niveaux d'énergie : l'état excité (*LUMO*) et l'état fondamentale (*HOMO*) du photosensibilisateur, le niveau de Fermi de l'électrode de TiO_2 et le potentiel rédox du médiateur I^-/I_3^- . Le photocourant est obtenu à partir de la différence d'énergie entre l'*HOMO* et le *LUMO*. Plus la bande interdite *HOMO* – *LUMO* est faible, plus le photocourant sera grand en raison de l'utilisation de la région des longues longueurs d'onde dans le spectre solaire. L'écart d'énergie ΔE_1 entre le niveau *LUMO* et le niveau de la bande de conduction de TiO_2 est important. Le niveau d'énergie du *LUMO* doit être suffisamment négatif par rapport à la bande de conduction de TiO_2 pour injecter efficacement des électrons. Le niveau *HOMO* du complexe doit être suffisamment

plus positif que le potentiel redox du médiateur I^-/I_3^- redox pour accepter efficacement les électrons (ΔE_2). Les écarts d'énergie, ΔE_1 et ΔE_2 , doivent être supérieurs à environ 200 mV comme force motrice pour que chacune des réactions de transfert d'électrons se produise avec une efficacité optimale [46].

Les principaux processus de perte dans un DSSC sont les suivants :

- La relaxation de l'électron excité à l'état fondamental du colorant.
- La recombinaison de l'électron injecté avec le colorant oxydé.
- La perte de l'électron injecté dans la bande de conduction du triiodure dans l'électrolyte (également appelé courant d'obscurité).

Les caractéristiques générales d'un DSSC sont résumées dans les schémas de la figure I.11.

Sous l'obscurité, c'est-à-dire à l'état d'équilibre le niveau de Fermi de TiO_2 est aligné avec le potentiel redox de l'électrolyte (figure I.11a).

Lors de l'éclairage (figure I.11b), les électrons photogénérés dans le colorant sont injectés dans la bande de conduction (BC) du TiO_2 vont augmenter la densité des électrons et décaler le niveau de Fermi (E_F) plus près du bord (BC). La différence entre le niveau de Fermi de TiO_2 et le potentiel redox de l'électrolyte, correspond à $eV_{OC} = E_{Fn}^* - E_{redox}$.

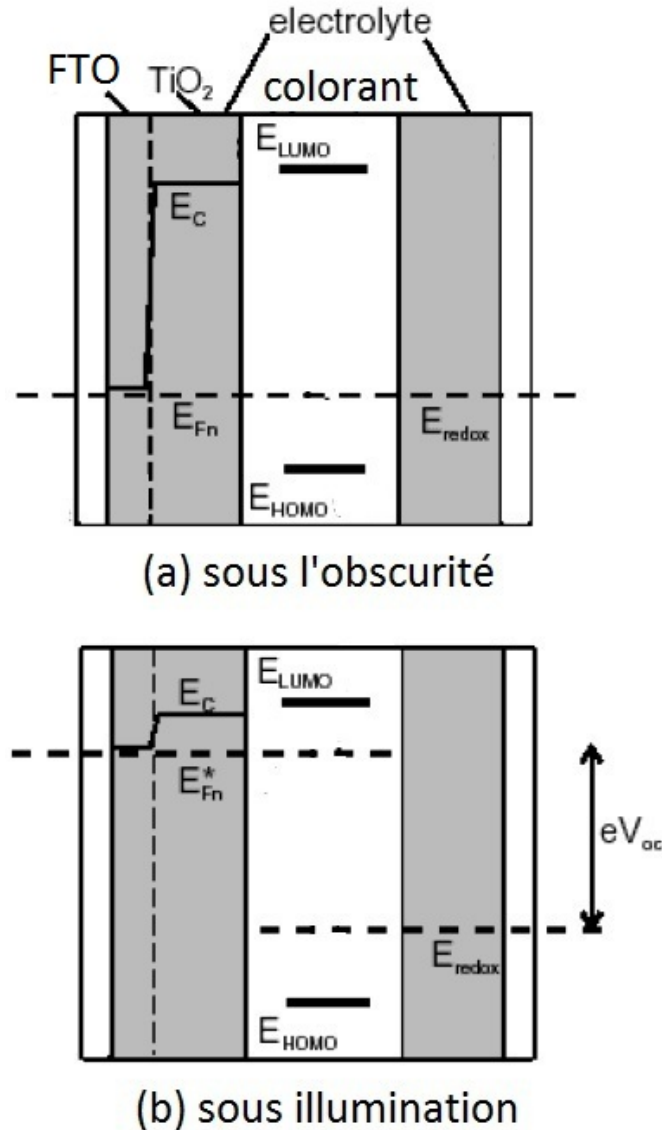


FIGURE I.11 – Schéma d'un DSSC.

Le *FTO* est un semi-conducteur hautement dopé ($N_d = 10^{21} cm^{-3}$), et se considère comme un semi-conducteur dégénéré (comportement métallique). Son travail de sortie égale à $4,8eV$.

Le travail de sortie de TiO_2 égale à $7,9 eV$. On peut considérer que le contact *FTO / TiO₂* comme un contact *métal / semiconducteur (N)*.

Tout électron qui arrive à l'interface dans le semiconducteur passe librement dans le métal. Le contact *FTO / TiO₂* est un contact ohmique.

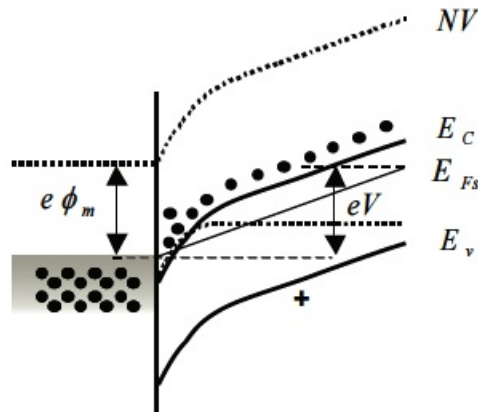


FIGURE I.12 – Contact métal-semiconducteur(N) avec $\phi_m < \phi_s$.

Pour avoir un bon fonctionnement des cellules solaires à colorant, il faut prendre en compte les niveaux d'énergies des bandes. L'orbitale moléculaire inoccupée la plus faible (LUMO) du colorant doit être supérieure ($\approx 0,3eV$) au bord de la bande de conduction du TiO_2 pour assurer une injection d'électrons efficace et son orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) doit être inférieure à l'énergie chimique du couple rédox dans l'électrolyte pour la régénération du colorant oxydé.

La contre électrode sert à collecter les électrons circulant de l'anode à la charge externe. Dans ce sens, le platine est non réactif avec d'autres composants, il sert à accélérer la réduction du couple rédox.

Les niveaux d'énergies des composants utilisé dans ce travail sont présentés sur la figure I.13.

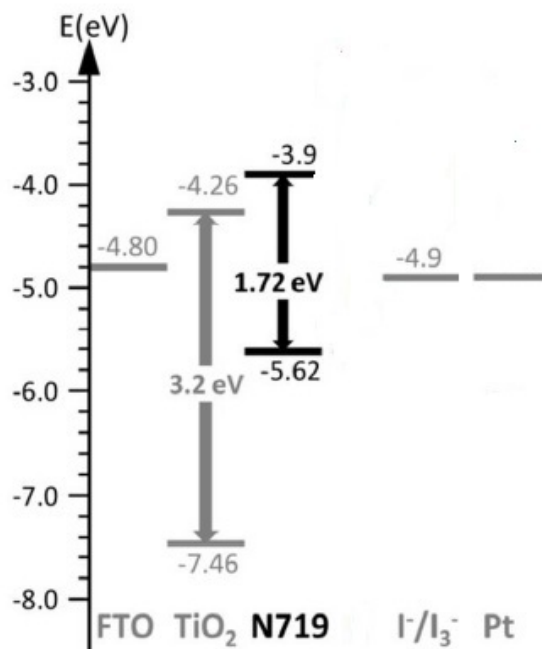


FIGURE I.13 – Représentation des niveaux d'énergies des composants de DSSC.

L'efficacité de la séparation des charges et de la conversion d'énergie dépend de la concurrence cinétique entre les différentes étapes citées précédemment et les processus de recombinaison des charges.

4.4. Cinétique d'injection des charges, transport, recombinaison

De nombreux chercheurs ont étudié la cinétique d'injection d'électrons dans la photo-électrode semi-conductrice après avoir été excité par le photosensibilisateur à l'aide de la spectroscopie laser à résolution temporelle (time-resolved laser spectroscopy) [47]. Il a été constaté que la configuration du matériau photosensibilisateur et la séparation d'énergie entre le niveau de bande de conduction du semi-conducteur à large bande interdite et le niveau *LUMO* du photosensibilisateur affectent grandement le taux de transfert d'électrons vers le semi-conducteur à large bande interdite. La figure I.14 montre une illustration schématique de la cinétique dans le DSSC.

Les flèches illustrées indiquent : l'excitation du colorant du niveau *HOMO* au niveau *LUMO*, la relaxation de l'état excité (60 ns), injection d'électrons du niveau *LUMO* du colorant à la bande de conduction de TiO_2 (50 fs-1,7 ps), recombinaison de l'électron injecté avec le trou dans le niveau *HOMO* du colorant (ns -ms), recombinaison de l'électron dans la bande de conduction du TiO_2 avec un trou I_3^- dans l'électrolyte (10 ms) et régénération du colorant oxydé par I^- (10 ns) [48].

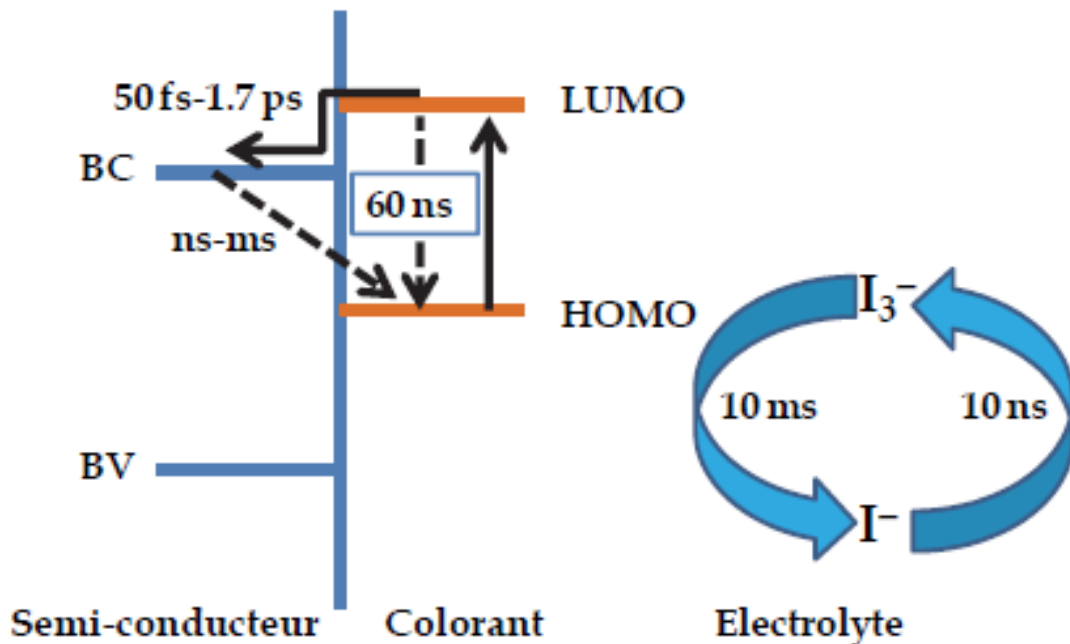


FIGURE I.14 – Schéma de la cinétique à l'interface TiO_2 / N3 / électrolyte [48].

Il a été confirmé que l'injection d'électrons du colorant excité tel que le colorant N3 ou

le complexe $RuL_2(NCS)_2$ dans la bande de conduction TiO_2 est un processus très rapide à l'échelle femtoseconde. La réduction du colorant oxydé par les ions I^- de l'électrolyte rédox se produit en environ 10 à 8 secondes. La recombinaison des électrons de la bande de conduction photo injectée avec des molécules de colorant oxydées ou avec la forme oxydée du couple rédox électrolytique (ions I_3^-) se produit en microsecondes [47].

Pour obtenir un bon rendement quantique, la constante de vitesse pour l'injection de charge doit se situer dans la marge des picosecondes. En outre, la séparation de longue durée des charges est un facteur très important pour la performance des cellules solaires. En conclusion, la récupération rapide du sensibilisateur est importante pour la stabilité à long terme.

5. Paramètres clés de la cellule solaire à colorant

Les performances du DSSC sont principalement caractérisées par les paramètres suivants, tels que l'efficacité quantique externe ($IPCE$), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit-ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance (η).

5.1. Spectre solaire

En premier lieu, l'éclairement sous lequel la cellule solaire est exposée doit être connu et contrôlé. Aux latitudes tempérées, le spectre solaire de référence correspond au spectre solaire global $AM\ 1.5G$, 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 $1000\ W.m^{-2}$). Le sigle AM signifie « masse d'air » (en anglais, Air Mass), le chiffre 1.5 indique la quantité relative de couche atmosphérique que le rayonnement lumineux doit traverser avant de toucher le sol et la lettre G signifie « Global », indiquant ainsi que l'ensemble des radiations, qu'elles soient directes ou diffusées, sont prises en compte. Le spectre solaire $AM0$ correspond alors 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 $AM1.5$ pour un rayonnement solaire arrivant à $48,2^\circ$ sur la surface de la terre, ce qui correspond à l'éclairement reçu aux latitudes tempérées (Europe, Amérique du Nord).

Les différences que l'on observe entre le spectre $AM0$ et le spectre $AM1.5G$ (figure I.15) correspondent essentiellement aux raies d'absorption des constituants de notre atmosphère ($O_3, H_2O, O_2, CO_2, \dots$). Le profil du spectre $AM1.5G$ est ainsi recréé de façon artificielle à l'aide d'un filtre présent dans le simulateur solaire servant à caractériser les cellules photovoltaïques.

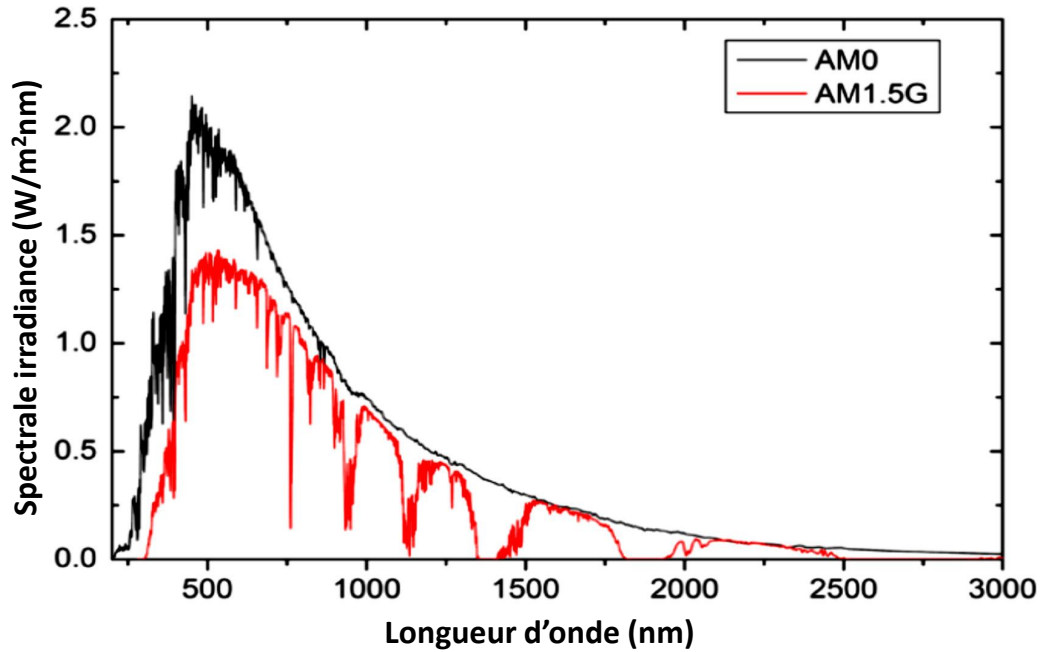


FIGURE I.15 – Spectres solaires AM0(rouge) et AM1.5G(noir)[49].

Les principales caractéristiques d'une cellule solaire sont ensuite extraites de la courbe de densité de courant/tension, notée $J(V)$ (figure I.16), obtenue en faisant varier la tension électrique aux bornes de la cellule quand celle-ci est placée sous le simulateur solaire.

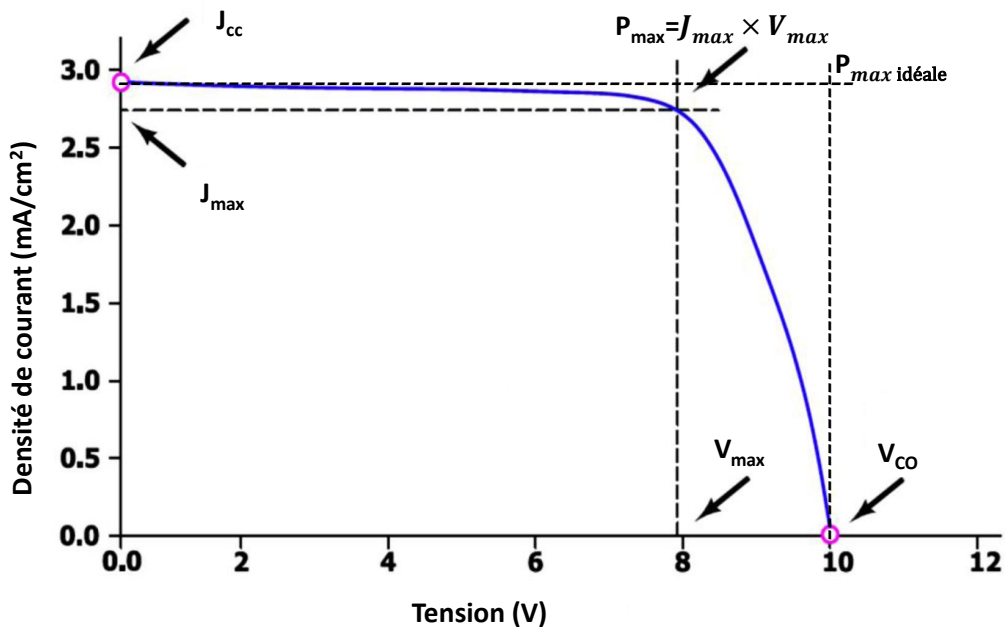


FIGURE I.16 – Courbe $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque.

5.2. Densité de courant de court-circuit

La densité de courant de court-circuit (Short Circuit Photocurrent Density), notée J_{SC} , correspond à la valeur du courant traversant une unité de surface de la cellule lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée aux bornes de celle-ci. Ce courant, qui est le courant photogénéré dans la cellule, est proportionnel à l'intensité lumineuse, la surface éclairée, et la mobilité des porteurs de charges.

5.3. Tension de circuit-ouvert

La tension de circuit-ouvert V_{oc} (Open Circuit Photovoltage) est mesurée lorsque le circuit est ouvert ou qu'aucune charge externe n'est connectée. Dans cette condition, aucun courant externe ne circule entre les deux terminaux, i.e. $I = 0$ et $V = V_{oc}$. Cela dépend à la fois du niveau de Fermi du semi-conducteur et du niveau de courant d'obscurité. Le maximum théorique du V_{oc} de la cellule est déterminé par la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel redox de l'électrolyte.

5.4. Puissance maximale

La puissance maximale délivrée par la cellule a pour expression :

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max}$$

Graphiquement, P_{max} correspond à la surface du rectangle qui est défini à partir de l'origine du repère (0 ; 0) et du point de puissance maximale ($V_{max}; J_{max}$). Tandis que la puissance maximale idéale de la cellule (P_{max} idéale) correspond graphiquement à la surface du rectangle défini à partir de l'origine du repère (0 ; 0) et du point de puissance maximale idéale ($V_{oc}; J_{SC}$).

5.5. Facteur de forme

Le facteur de forme (Fill factor - FF), nommé aussi facteur de remplissage est le rapport entre la surface de puissance maximale réelle (P_{max}) et idéale (P_{max} idéale) définies précédemment. Il est donc défini par la relation suivante :

$$FF = J_{max} \times V_{max} / J_{sc} \times V_{oc} = P_{max} / P_{max\text{idéale}}$$

Plus la cellule solaire montre un comportement idéal, plus les surfaces des deux rectangles sont proches, et plus la valeur du facteur de forme augmente. L'écart par rapport au cas idéal provient des résistances aux contacts, de la faible mobilité des porteurs de charges au sein du semi-conducteur, ou encore aux courants de fuite dans la cellule.

5.6. Rendement de conversion de puissance

Le rendement de conversion de puissance, noté η , 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 :

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

P_{in} est déterminé par les propriétés du spectre lumineux incident sur la cellule. Des conditions de mesure standard ont été développées pour faciliter les tests comparables de cellules solaires dans différents laboratoires. Pour tester les cellules solaires terrestres dans des conditions standard, les conditions suivantes sont appliquées. L'intensité lumineuse est de 1000 W/m^2 . La distribution spectrale de la source de lumière est celle du spectre solaire standard mondial *AM1.5*.

5.7. Efficacité quantique externe IPCE

La réponse spectrale de la cellule solaire sensibilisée au colorant dépend des propriétés d'absorption du colorant. Le rendement de conversion photon en courant incident (en anglais Incident Photon to Current Conversion Efficiency-*IPCE*), également appelé rendement quantique externe (en anglais External Quantum Efficiency *EQE*), est l'un des paramètres clés de la caractérisation quantitative de la performance de la cellule solaire car il montre la réponse spectrale des cellules solaires à divers longueurs d'onde incidentes. Il mesure l'efficacité avec laquelle la lumière incidente d'une longueur d'onde spécifique est convertie en paires électron / trou, en mesurant le rapport entre le nombre d'électrons générés par la cellule solaire et collectés sur le circuit externe et le nombre de photons d'une longueur d'onde donnée émettant de la lumière la cellule solaire [50, 51].

L'IPCE se calcule selon l'équation :

$$IPCE = ((h \times c)/e) \times (J_{sc}/\lambda \times P_{in}) = 1240 \times (J_{sc}/\lambda \times P_{in})$$

où λ est la longueur d'onde (*nm*), J_{sc} le courant de court-circuit (A.cm^{-2}), P_{in} puissance incidente (mWatt.cm^{-2}), h la constante de Planck (J.s), c la vitesse de la lumière (m.s^{-1}) et e la charge électronique (C).

6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures JV à l'état stable ne fournissent que des informations limitées sur le transport d'électrons et taux de recombinaison. Une technique dynamique est nécessaire pour étudier la cinétique de transfert de charge, caractérisée principalement par les coefficients

de diffusion et les durées de vie des différents porteurs de charge, tels que la spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy- *EIS*). Les *EIS* peuvent être utilisés pour obtenir des informations sur la résistance et la capacité de différents composants de cellules solaires. Les DSSCs ont des résistances différentes : FTO provoque la résistance en série ; l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte fournit la résistance de recombinaison ; l'électrolyte provoque une diffusion par couple redox, et la contre-électrode du transfert d'électrons fournit également une résistance.

Les capacités à double couche se produisent dans les DSSC en raison des surfaces chargées au niveau des électrodes de travail et des contre-électrodes. Les électrons injectés entraînent une charge de surface négative au niveau de l'électrode de travail, tandis que les cations chargés positivement sont rétrécis dans l'électrolyte et une couche de Helmholtz est créée et provoque une capacité de double couche. Le même phénomène se produit à la contre-électrode et crée une capacité à double couche [52].

La résistance peut être définie comme la capacité d'un circuit électrique à résister au courant électrique ou à des électrons. La relation entre la tension, le courant et la résistance est donnée par la loi d'Ohm :

$$R = V/I$$

L'impédance est importante lors de l'utilisation de signaux alternatifs, en particulier pour la réalisation des mesures de la cellule solaire. Dans ce cas, le courant peut traverser un condensateur, qui dépend de la fréquence alternative. En appliquant un potentiel alternatif sinusoïdal au système électrochimique et en mesurant la sortie, qui est un courant sinusoïdal, on peut obtenir l'impédance. La tension d'entrée et le courant de sortie étant déphasés, il est pratique de décrire l'impédance avec des nombres complexes :

$$Z = X + jY \text{ où } j = \sqrt{-1}$$

L'impédance est représentée par des parties réelles et imaginaires. On peut décrire la partie réelle comme la magnitude $|Z|$ et la partie imaginaire comme phase q .

$$\begin{aligned} Z &= |Z| \times e^{j\Theta} \\ Z &= |Z| \cos(x) + |Z| j \sin(x) \\ Z &= \text{réel}(Z) + \text{img}(Z) \end{aligned}$$

6.1. Diagramme de Nyquist

Lors de la mesure de l'impédance d'un DSSC, la partie réelle est tracée en abscisse x , tandis que la partie imaginaire est tracée en ordonnée y . C'est ce qu'on appelle un complot de

Nyquist. Lors de la mesure d'un DSSC standard, le spectre contiendra des demi-cercles. Un diagramme standard de DSSC de Nyquist est présenté sur la figure I.17.

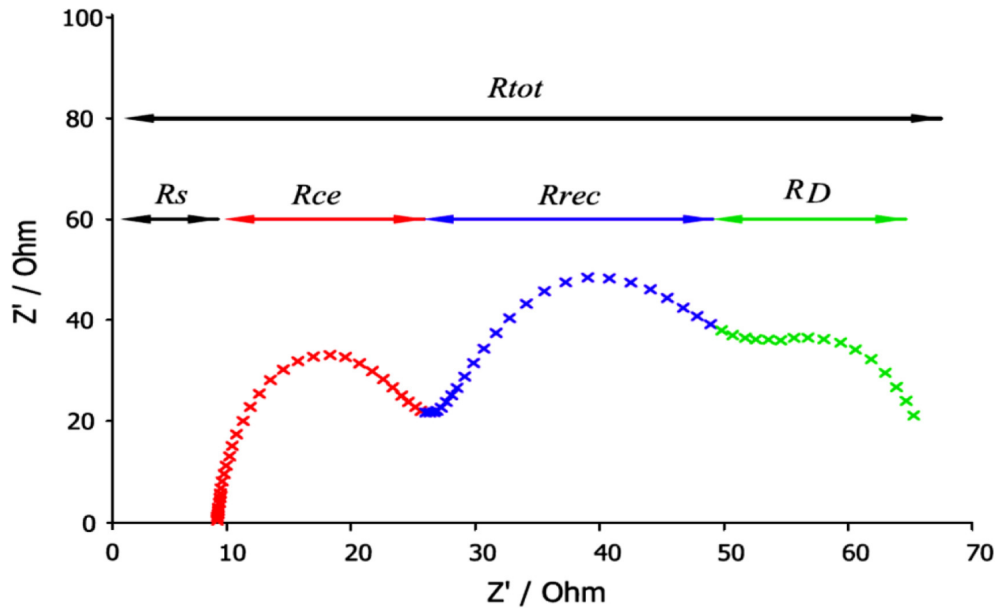


FIGURE I.17 – Résistances dans un DSSC [53].

Dans le diagramme de Nyquist, l'axe des x représente la partie réelle de l'impédance (la valeur $|Z|$), tandis que l'axe des y est la partie imaginaire (la phase q). On balaye à partir des basses fréquences aux hautes fréquences. La R_s est la première résistance apparaissant dans un DSSC ; la résistance est entre ceux du FTO et du TiO_2 . Cette résistance est réelle et c'est le point de départ des mesures dans le spectre. Le premier demi-cercle apparaît après l'émergence de R_s , appelé R_{ce} . L'impédance contient à la fois les résistances du transfert d'électrons et la capacité à double couche de la contre-électrode ; il contient à la fois une partie réelle et une partie imaginaire. Quand on démarre les mesures à basses fréquences, la capacité est égale à zéro, ce qui signifie qu'elle agira comme une résistance. Lorsque la fréquence augmente, le condensateur commence à être utilisé comme condensateur lors du chargement et du déchargement. Ceci détermine l'angle de phase q , qui est la partie imaginaire. Le maximum q est atteint à une certaine fréquence et l'angle diminue à nouveau. Le deuxième demi-cercle qui apparaît est dû à l'interface $TiO_2 / \text{colorant} / \text{électrolyte}$, ou R_{rec} . Ici, la partie réelle donne la résistance de recombinaison et la durée de vie des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 peut être calculée au maximum q . Le troisième demi-cercle donne la R_D du couple redox dans l'électrolyte. Si une contre-électrode poreuse est utilisée, un dernier demi-cercle peut apparaître, fournissant des informations sur la résistance à la diffusion dans la contre-électrode du couple redox [53, 54].

6.2. Diagramme de Bode

Comme discuté précédemment, les spectres d'impédance sont souvent représentés dans des diagrammes complexes d'impédance ou de Nyquist accompagnés de représentations de Bode dans lesquelles l'angle de phase est présenté en fonction de la fréquence. A partir de ce diagramme on peut estimer la durée de vie des électrons [55].

7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit l'évolution de l'énergie solaire et les cellules photovoltaïques. Nous avons décrit l'architecture et les composants d'une cellule solaire à colorant, ainsi que le principe de fonctionnement et les paramètres clés de la cellule. Par la suite, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été étudié pour préciser les raisons physiques pour lesquelles une cellule fonctionne efficacement.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les différentes techniques d'analyse et d'élaboration utilisées dans ce travail.

Chapitre II

Appareillage, produits, techniques d'analyses et d'élaborations

1. Introduction

Nous allons proposer dans ce chapitre de faire une description des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse. Tout d'abord, nous allons décrire le colorant utilisé et ses caractéristiques, ainsi que les différentes méthodes de synthèses : sol-gel, hydrothermale, et pyrolyse de flamme. Ensuite, nous allons décrire la méthode *doctor blade* utilisée pour déposer l'oxyde de titane.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir la diffraction des rayons X (*DRX*), la microscopie électronique à balayage (*MEB*), le profilomètre à stylet, la technique de mesure de courant-tension (J-V) des cellules et de l'efficacité quantique externe (*IPCE*).

2. Colorants

Il existe deux types de pigments utilisés dans la fabrication des cellules solaires. Ils sont différents dans leur capacité à absorber la lumière visible ; y compris colorant industriel et naturel. Un aspect clé de l'optimisation du sensibilisateur utilisé pour la conversion de l'énergie solaire consiste à augmenter le rapport des taux de transfert d'électrons direct (injection) et inverse (recombinaison)[56].

Dans une photo-électrode sensibilisée par un colorant, les molécules de colorant jouent un rôle essentiel dans l'absorption des photons incidents, puis dans la génération d'électrons photo-excités, qui sont finalement transférés vers l'oxyde par une injection d'électrons.

Pour remplir correctement ces fonctions, les molécules de colorant doivent simultanément satisfaire à plusieurs exigences, notamment (1) la formation de liaisons de chimisorp-

tion avec l'oxyde, (2) le coefficient d'extinction élevé et le large spectre d'absorption dans le domaine visible, (3) le niveau d'énergie de l'état excité approprié à la bande de conduction de l'oxyde, (4) durée de vie suffisante à l'état excité pour permettre un transfert d'électrons efficace, et (5) stabilité à long terme pendant plusieurs millions de cycles [57].

Pour les cellules solaires à colorant, le type de colorant le plus utilisé est le celui à base des complexes de Ruthénium que l'on dissout dans un solvant (alcool). Parmi les colorants, les plus prometteurs sont :

- Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), synonyme *N3* ($C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$) qui est le colorant pionnier pour ce type de cellule.
- Cis-Bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl) ruthenium(II), synonyme *Z907* ($C_{42}H_{52}N_6O_4RuS_2$).
- Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II), synonyme *N719* ($C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$).

Le colorant utilisé pour la présente étude est *N719* qui absorbe jusqu'à 534nm et de masse moléculaire de 1188,7g/mole [58]. Comme le montre la figure II.1.

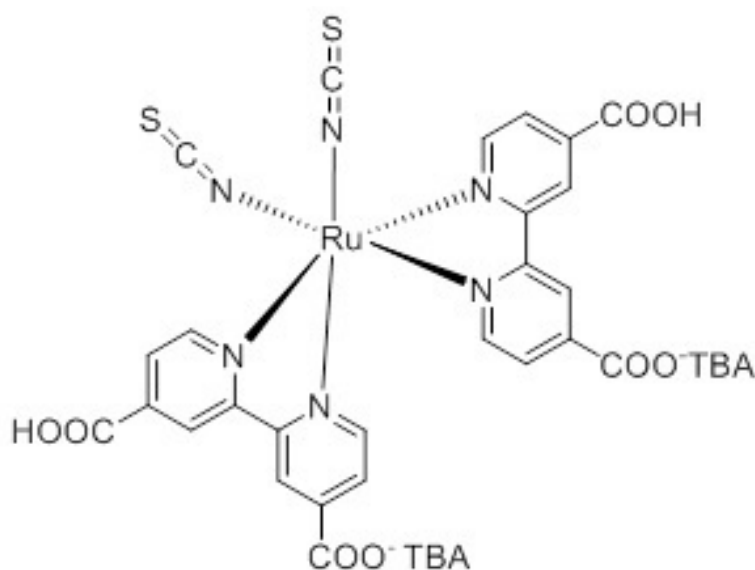


FIGURE II.1 – Structure moléculaire de N719.

Les groupes carboxyles permettent au colorant de s'ancrer à la surface de TiO_2 , et les groupes $-NCS$ améliorent l'absorption de la lumière visible. C'est une formule modifiée de *N3* pour augmenter l'efficacité des cellules. Pour qu'un colorant soit efficace pour des applications photovoltaïques, il doit pouvoir absorber sur une large bande du spectre solaire.

N719 est disponible dans le marché chez Solaronix S.A (célèbre entreprise dans le domaine du photovoltaïque en Suisse) sous forme de poudre pourpre foncé et est hygroscopique. Ainsi, il doit être stocké dans un endroit sombre et sec.

3. Méthode sol-gel

La méthode sol gel a pour but de créer des espèces en solution (a sur la figure II.2) qui vont avoir pour conséquences une suite de réactions d'hydrolyse et de condensation accédant à la formation d'un réseau d'oxydes. Les alcoxydes métalliques sont les plus fréquemment utilisés comme précurseur (figure II.3). Néanmoins, d'autres précurseurs peuvent être utilisés en tant que sels inorganiques [59]. En amont du processus, les particules solides colloïdales en suspension dans un liquide se forme quand l'hydrolyse des précurseurs débute. Ces particules sont assez discrètes pour que les forces gravitationnelles ne s'exercent pas et que les seules des interférences faibles demeurent. Cette émulsion est nommée sol (b sur la figure II.2). Ces particules vont se condenser en créant des liaisons chimiques ce qui va permettre l'augmentation de la viscosité du sol jusqu'à la formation d'un réseau d'oxyde dans lequel le solvant sera piégé. Ce fonctionnement contenant une phase solide continue (le réseau d'oxyde) entremêlés dans une phase liquide continue (le solvant) est appelé le gel (c sur la figure II.2). Après polymérisation le solvant est éliminé par séchage afin de garder que le réseau d'oxydes. Deux modes de séchage principaux sont mis en avant : le séchage en phase atmosphérique qui mène principalement à un effondrement du réseau est nommé xérogel (d' sur la figure II.2); en condition supercritique le solvant est enlevé sans effondrement du réseau est appelé aérogel (d sur la figure II.2) [60].

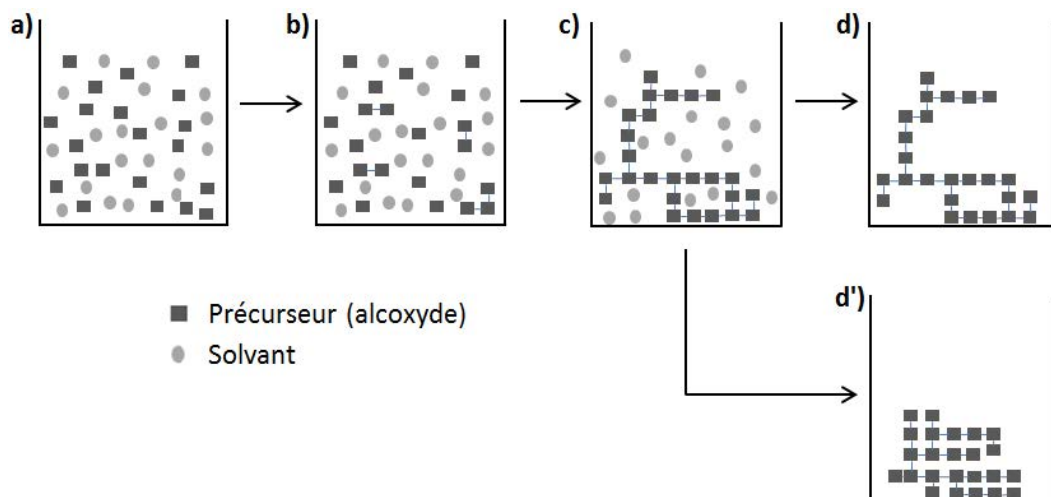


FIGURE II.2 – Schéma du processus de polymérisation sol-gel a) solution avant hydrolyse b) sol c) gel d) aérogel d') xérogel [60].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

FIGURE II.3 – Représentation des éléments de la table périodique qui existent sous forme d'alcoxydes (éléments grisés dans la table)[60].

4. Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale est l'une des voies de synthèse les plus courantes et les plus efficaces pour fabriquer le nanomatériau avec une variété de morphologies. Dans ce procédé, les réactifs sont placés dans un autoclave en présence des solutions aqueuses pour effectuer la réaction dans des conditions de température et de pression élevées [61, 62].

Différents types d'autoclaves et leurs fonctions sont discutés en détail dans la littérature [63, 64]. En règle générale, les autoclaves revêtus de téflon sont capables de fonctionner à des températures et pressions élevées. En outre, il supporte les milieux alcalins et présente une forte résistance à l'acide fluorhydrique par rapport aux autoclaves de verre et de quartz. Par conséquent, l'autoclave revêtu de téflon est choisi comme contenant idéal pour réaction dans les conditions souhaitées. Un contrôle précis dans les processus hydrothermaux est le facteur clé qui permet la synthèse de divers matériaux nanostructurés [65]. Cette méthode peut faciliter et accélérer la réaction entre les réactifs, favoriser l'hydrolyse, suivie d'une croissance cristalline conduisant à l'auto-assemblage de nanomatériaux dans la solution. De plus, les propriétés, la morphologie, la taille et la structure des nanomatériaux peuvent être facilement adaptées en faisant varier les différents paramètres de réaction, tels que le temps de réaction, la température, le milieu réactionnel, la pression, le PH et la concentration des réactifs et le volume rempli de l'autoclave.

5. Méthode pyrolyse de flamme

La pyrolyse de flamme (Flame Spray Pyrolysis : FSP) est une méthode de synthèse par combustion en phase gazeuse permettant de produire une large gamme de matériaux sous forme de poudres nanostructurées à surface spécifique élevée et taille de particule primaire de l'ordre de quelques nanomètres.

Le principe de cette méthode est illustré sur la figure II.4.

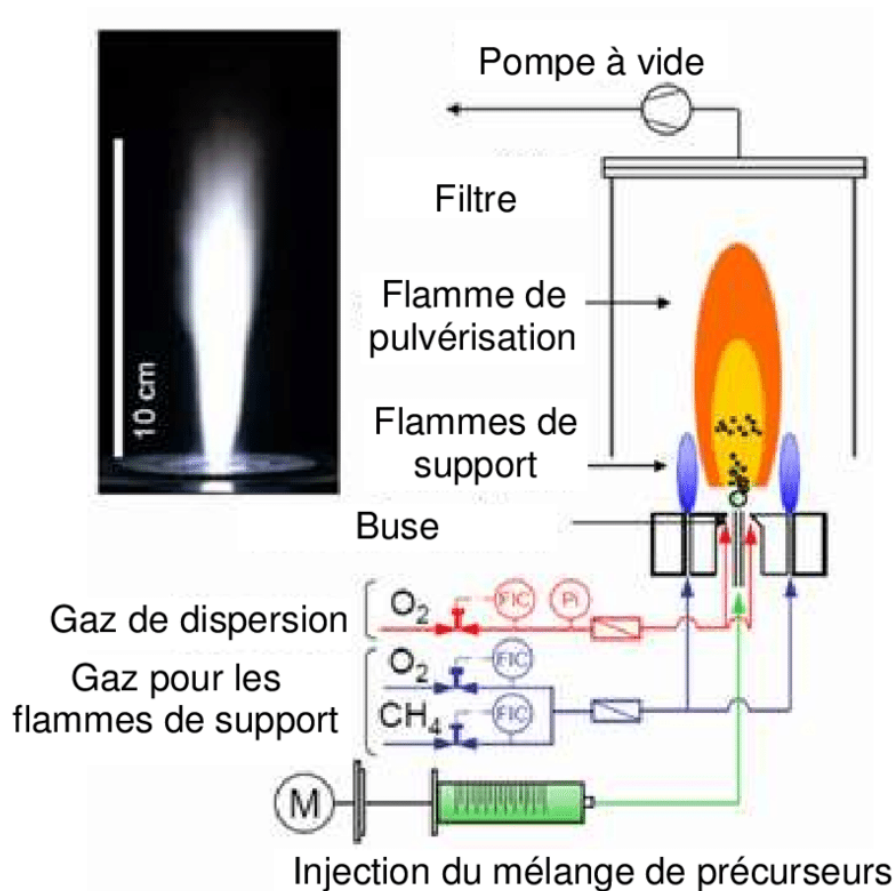


FIGURE II.4 – Schéma de pyrolyse de flamme [66].

Tout d'abord on prépare le mélange en dissolvant le précurseur organométallique de métal noble et le précurseur du support dans du xylène ou de la pyridine. Le mélange solution est injecté par une buse devant des flammes de méthane/oxygène par un système de seringue et est dispersée par un courant gazeux d'oxygène formant un jet fin. La flamme de pulvérisation est entourée et initiée par les petites flammes de support.

Au niveau de la flamme de pulvérisation, plusieurs phénomènes se produisent comme le montre la figure II.5.

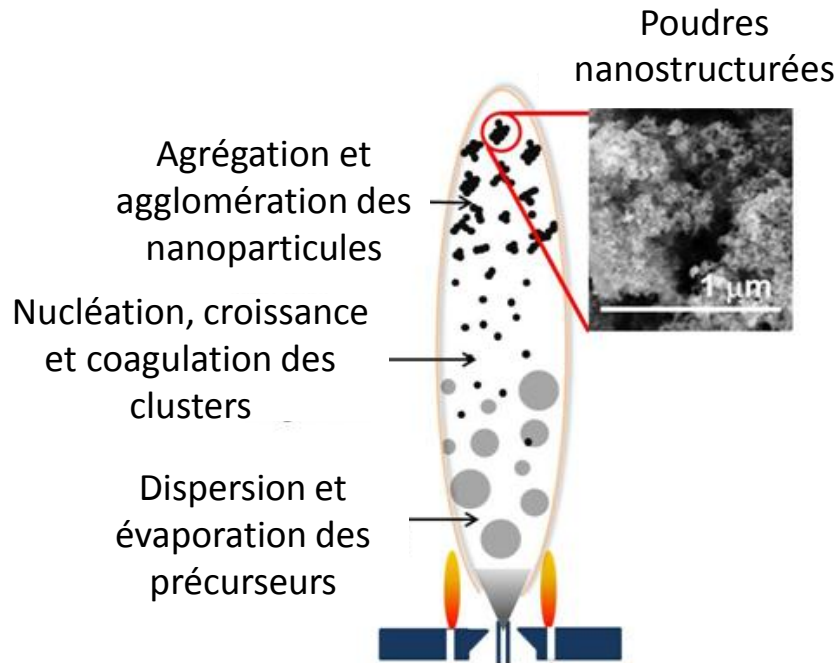


FIGURE II.5 – Processus de formation des nanoparticules à l'aide d'une flamme de pyrolyse [67].

Le processus de formation des particules est décomposé en quatre étapes : nucléation, condensation, coalescence et coagulation. A la fin de la flamme les nanoparticules de métal noble sont formées et se déposent immédiatement à la surface de support [66].

6. Technique de Doctor blade

Cette technique manuelle consiste à étaler uniformément de la suspension sur le substrat bien nettoyé. Sur le substrat, nous fixons préalablement le scotch fin sur les bords du substrat puis ensuite déposons la pâte de TiO_2 qui est délicatement étalée avec une baguette de verre bien poli. Le nivellement se fait de façon à avoir une couche assez optiquement homogène.

Les paramètres influant sur l'épaisseur de la couche déposée sont la viscosité de la solution, la vitesse et l'écartement de la baguette de verre.

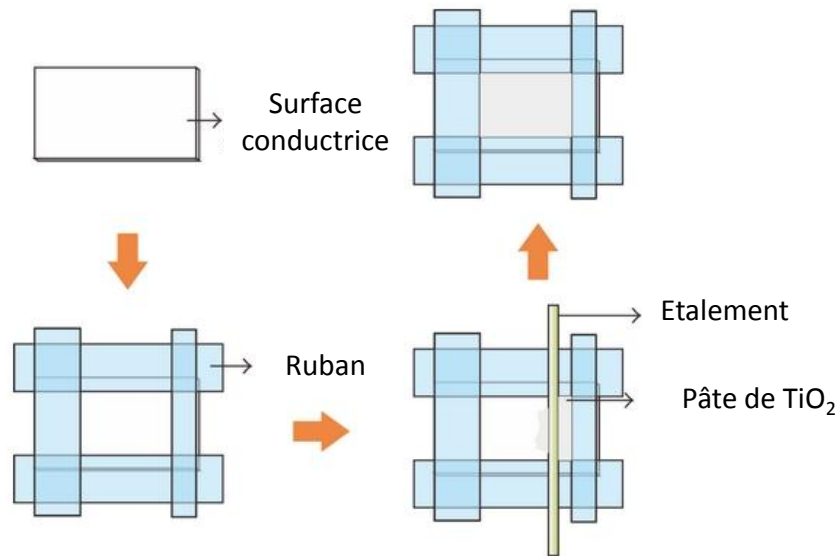


FIGURE II.6 – Méthode de doctor blade [68].

7. Techniques de caractérisation

7.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (*DRX*) est une technique d'analyse rapide principalement utilisée pour l'identification de phase d'un matériau cristallin et peut fournir des informations sur les dimensions des cellules. Le matériel analysé est finement broyé, homogénéisé. La méthode consiste à enregistrer les intensités de diffraction pour chaque groupe de rayon ayant le même plan réticulaire. Le faisceau de longueur d'onde tombe sur un échantillon et sera diffracté par des plans (*hkl*) de distance réticulaire $d(hkl)$ suivant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

où n : ordre de réflexion, λ : longueur d'onde du rayonnement incident, d : distance inter-réticulaire, θ : angle d'incidence.

La figure II.7 représente le schéma de principe de cette technique

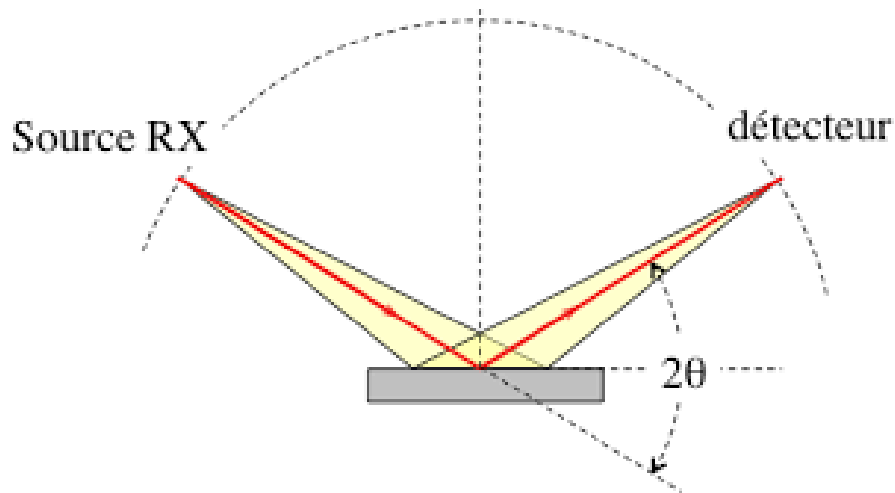


FIGURE II.7 – Principe de la diffraction des rayons X.

La détection et l'enregistrement des rayons diffractés sont réalisés à l'aide d'un compteur. Le dispositif expérimental est conçu de telle façon que le compteur tourne autour d'un cercle centré sur le porte échantillon (le cercle goniométrique). L'échantillon est déposé sur une plaque tangente à un cercle passant par la source de RX et le compteur, de manière que la plaque porte échantillon reste toujours bissectrice des rayons incidents et diffractés. Les pics correspondant aux conditions de Bragg nous informent sur les phases présentes.

Les analyses par la diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku Ultima IV, de l'institut de l'énergie solaire à Izmir Turquie (Figure II.8). Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.54056\text{\AA}$, en utilisant la radiation CuK_{α} dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 15° à 80° .

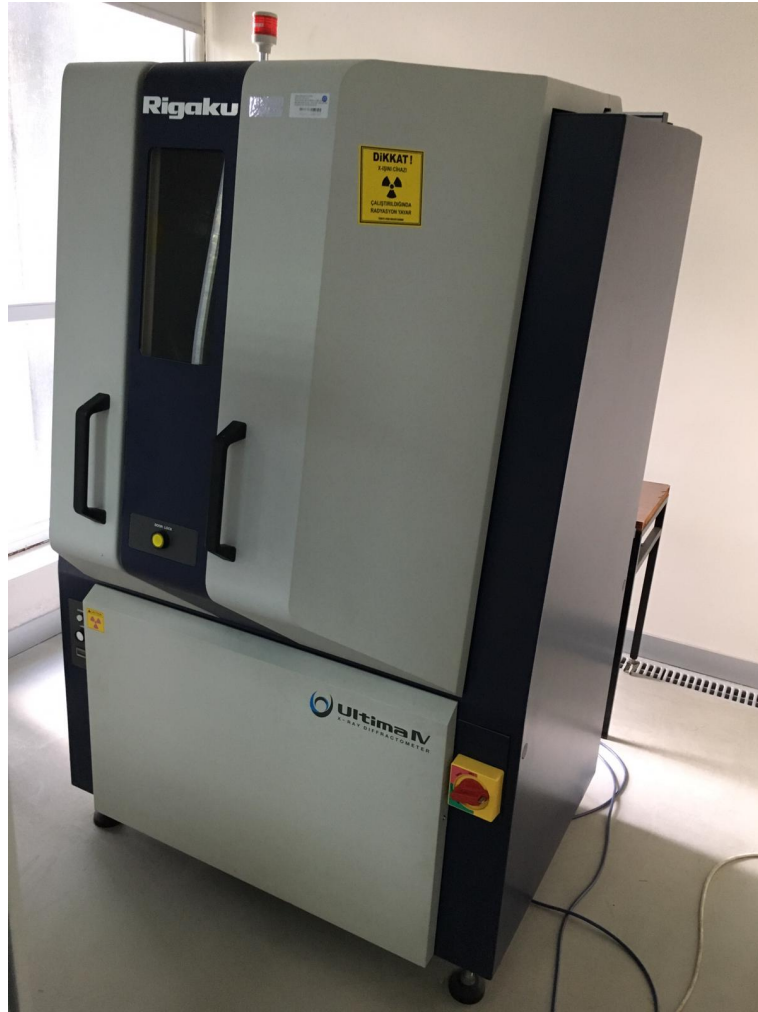


FIGURE II.8 – Diffraction des rayons X Rigaku Ultima IV.

7.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou scanning electron microscopy (SEM) en anglais, est une technique de microscopie qui utilise un faisceau d'électrons accélérés comme source d'éclairage pour produire l'image d'un échantillon.

Un filament chauffé au rouge produit un faisceau quasi-monochromatique d'électrons, concentré par un système de trois lentilles électromagnétiques de focalisation placées en série. Suivant la tension d'accélération appliquée entre le filament "source d'électrons" et le porte-échantillon, le diamètre du faisceau varie de 3 à 20 *nm*. Cette tension réglée peut varier progressivement de 0 à 45 *kV*. La meilleure résolution est obtenue aux hautes tensions. La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par le faisceau d'électrons. L'ensemble est maintenu sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} *Pa*. Un dispositif de traitement d'image assure la visualisation sur écran du relief de la surface de l'échantillon balayée (Figure II.9).

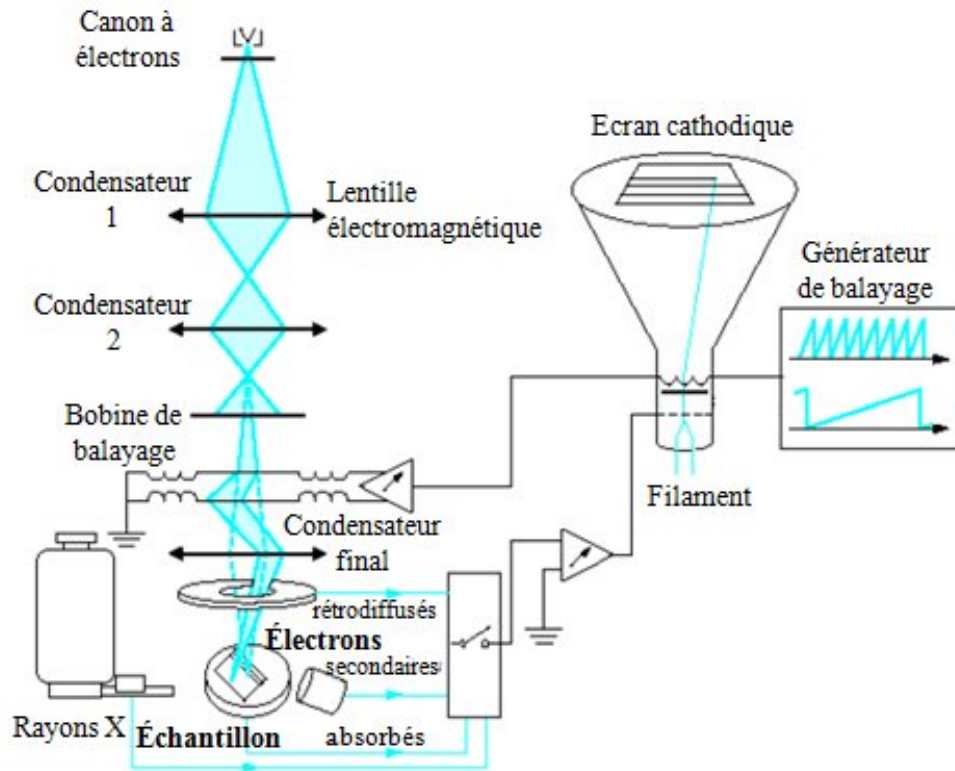


FIGURE II.9 – Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage [69].

Dans notre travail, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage Zeiss/Supra 55 FE-SEM, de l'Université Izmir Katip Celebi, Izmir, Turquie, pour observer la morphologie des couches (figure II.10).



FIGURE II.10 – Microscope électronique à balayage Zeiss/Supra 55 FE-SEM.

7.3. Profilomètre à stylet

Le principe de base d'un profilomètre à stylet est l'utilisation d'un stylet de petit diamètre se déplaçant le long de la surface. Ce stylet est généralement constitué d'une pointe en diamant, mais d'autres matériaux peuvent également être utilisés dans d'autres cas. Pendant un scan, le stylet est en contact direct avec la surface, cette méthode est donc destructive. Il enregistre les données, c'est-à-dire tous les sommets et les creux présents en surface, avec une grande précision, mais sa précision est limitée par le diamètre de la pointe du stylet [70].

Le principe de base du profilomètre à stylet est illustré dans la figure ci-dessous.

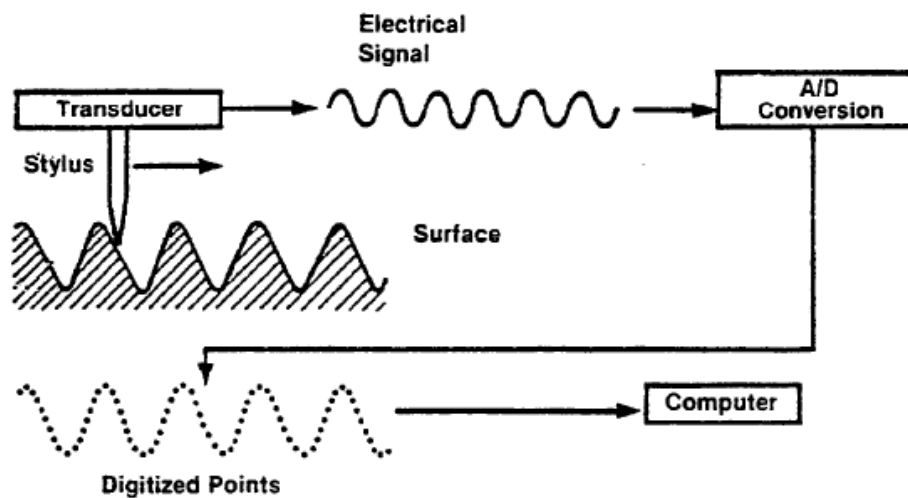


FIGURE II.11 – Principe de fonctionnement du profilomètre stylet [70].

La figure II.11 montre le principe de fonctionnement d'un profilomètre à stylet. Le diamètre de ce dernier est généralement dans la plage de $2 \mu m$ et il peut enregistrer chaque sommet et chaque vallée présents à la surface, comme illustré à la figure II.11. Le transducteur convertit les mouvements verticaux et horizontaux du stylet en signaux électriques et l'envoie vers un convertisseur analogique-numérique où il est converti sous forme numérique, puis envoyé vers le PC pour tracer les données et enregistrer les valeurs de rugosité de la surface [70].

Au cours de cette thèse, un profilomètre à stylet «Ambios XP 1» a été utilisé (Figure II.12).



FIGURE II.12 – Profilomètre stylet Ambios XP 1.

8. Simulateur solaire

Un simulateur solaire est une source de lumière avec une sortie optique à large bande similaire à celle du soleil. Les simulateurs solaires peuvent être utilisés pour la caractérisation électrique des cellules solaires ainsi que pour l'exposition à l'irradiation des matériaux et des appareils. Un simulateur solaire fonctionne soit en mode continue, soit en mode pulsé.

Les simulateurs solaires pulsés fonctionnent avec des lampes à arc électrique (par exemple : les lampes à arc au xénon, les lampes à arc à quartz tungstène-halogène) qui créent une impulsion lumineuse d'une durée bien inférieure à 1s, tandis que les simulateurs solaires continus (par exemple : les diodes électroluminescentes) utilisent des lampes qui fournissent une lumière constante pendant plusieurs heures.

La lampe à arc au xénon est la source de lumière la plus largement utilisée. Principalement en raison de ses qualités spectrales stables. Mais il a de fortes lignes d'émission dans l'infrarouge entre 800-1000 nm, qui peuvent être filtrées par des verres filtrants. Un autre avantage de la lampe au xénon est que la variation de puissance n'entraîne pas de décalage appréciable de son équilibre spectral. Cela réduit le besoin de stabilité de l'alimentation en tension [71].

En outre, les lampes au xénon à arc court et à haute pression peuvent fournir une source plus brillante que les autres sources lumineuses, ce qui est nécessaire pour produire un faisceau lumineux collimaté de haute intensité [72].

Cependant, les lampes au xénon présentent des inconvénients qui limitent leur applica-

tion dans tous les types de simulateurs solaires :

- La lampe au Xénon nécessite une alimentation électrique plus complexe et plus coûteuse, ce qui en fait presque la source de lumière commerciale la plus chère.
- Comme pour la lampe au xénon au mercure, la pression du gaz xénon dans la lampe au xénon est d'environ 10 bars et peut atteindre 40 bars pendant son fonctionnement, ce qui entraîne un risque élevé pour la sécurité.
- Les pics d'éclairement énergétique se décalent légèrement de l'*UV* vers l'*IR* au fur et à mesure que la lampe vieillit.
- Les instabilités d'amplitude de la sortie de la lampe causées par les instabilités d'alimentation électrique [71, 72, 73].

Malgré ces avantages et inconvénients, les lampes *Xe* sont les plus courantes. Dans notre travail, nous avons utilisé un simulateur solaire équipé d'une lampe Xénon 750W avec une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 AM1,5. Ce simulateur est développé par l'Institut Fraunhofer pour les systèmes d'énergie solaire à Freiburg, Allemagne (voir la figure II.13).

9. Mesures courant-tension (J-V)

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley 2400. Ce dernier est piloté par un ordinateur sous un programme Labview, permettant de choisir les valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrémentacion (Figure II.13).

Ce programme nous donne aussi accès aux paramètres photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF, η) par un ajustement polynomial des points de mesure (J, V).

Les caractéristiques J-V sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairement. Les mesures sous éclairement ont été réalisées avec un simulateur solaire (750 W lampe au Xénon) sous une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 et dans des conditions AM 1,5 (Figure II.13)

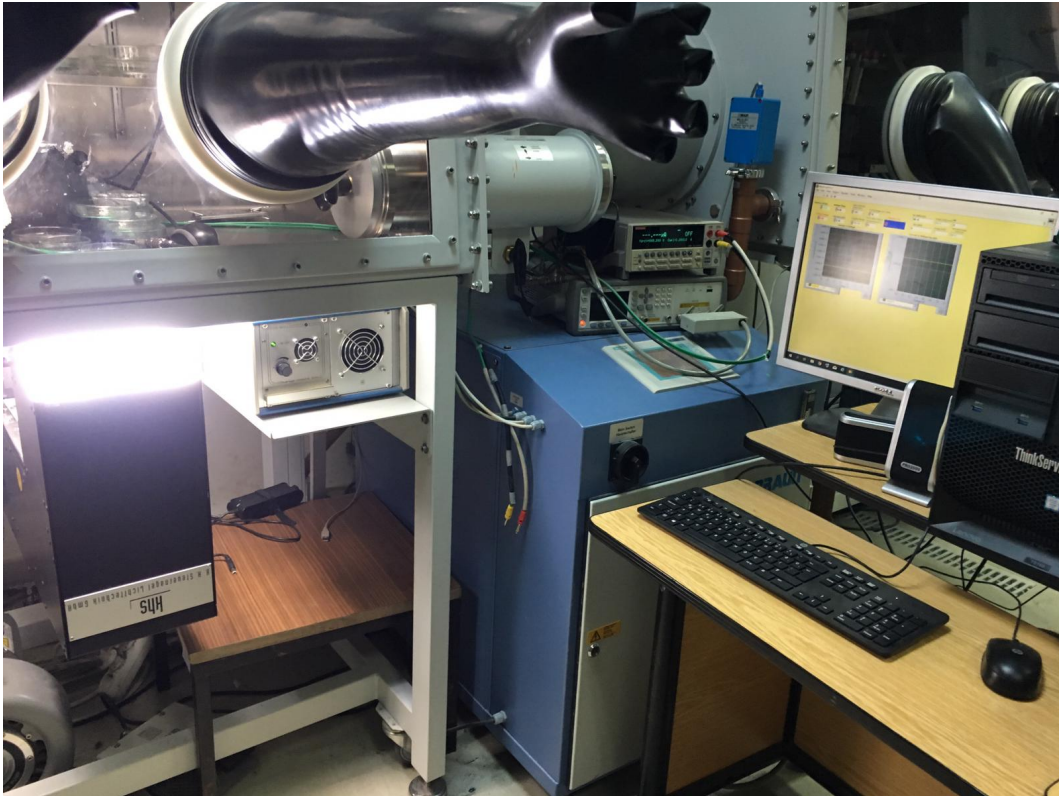


FIGURE II.13 – Keithley 2400 et simulateur solaire.

10. Mesure de l'efficacité quantique externe (IPCE)

QE-R- Enlitech est utilisé pour mesurer la réponse spectrale des cellules solaires à divers longueurs d'onde incidentes, il est constitué de :

- Système de collecte de lumière à haute efficacité et fournit une mesure précise et stable.
- Deux amplificateurs à verrouillage double phase DSP exclusifs, qui surveillent la puissance optique et mesurent le signal de l'appareil simultanément.
- Un commutateur de signal intégré exclusif contrôlé par un ordinateur.
- Gamme de longueur d'onde : 300-1100 *nm* (peut être étendue).
- Lampe au xénon très stable de 75 *W* avec un système de réflecteur elliptique et système de refroidissement.



FIGURE II.14 – La réponse spectrale par QE-R- Enlitech.

11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons traité les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Nous avons défini en premier lieu les méthodes de synthèses, à savoir le sol-gel, l'hydrothermale et la pyrolyse de flamme. Nombreuses techniques de caractérisation ont été définies dans ce chapitre. La diffraction des rayons X a été utilisée pour l'identification de la phase et l'étude structurale. Le *MEB* a été appliqué pour l'étude des propriétés morphologiques.

Nous avons décrit les appareils pour mesurer le courant-tension (*J-V*) des cellules ainsi que l'efficacité quantique externe (*IPCE*).

Dans le chapitre suivant, nous allons modéliser les cellules solaires à colorant afin d'étudier l'effet de la température et les épaisseurs d'électrodes sur ces cellules.

Chapitre III

Modélisation des cellules solaires à colorant

1. Introduction

La température et l'épaisseur d'électrode sont parmi les paramètres importants qui affectent les performances des cellules. Dans ce chapitre, nous allons étudier ces effets en se basant sur un modèle de diffusion défini dans la littérature [74]. Ce modèle est basé sur la diffusion d'électrons dans le film semi-conducteur poreux (TiO_2).

2. Processus cinétiques dans DSSC

DSSC présente de nombreux avantages notamment écologique, économique et facile à produire. Il est généralement composé de deux électrodes, qui agissent comme une photoélectrode et une contre électrode.

La première électrode est généralement constituée de matériau semi-conducteur (TiO_2) déposé sur le substrat d'oxyde conducteur transparent (TCO) sensibilisé au colorant. La deuxième électrode, qui est une contre électrode, est formée de Pt déposé sur le substrat TCO . Ensuite, l'électrolyte iodure / triiodure (I^-/I_3^-) est pris en sandwich entre ces électrodes [75, 76].

L'injection des molécules de colorant entraîne la formation des électrons qui s'écoulent ensuite sur la photoélectrode à partir d'une couche mince de semi-conducteur poreux jusqu'au TCO . Dans cette condition, il y a un lissage du piège qui dépend de l'intensité de l'injection. Les molécules de colorant oxydées sont régénérées par un médiateur redox (réduction-oxydation). Pour avoir une distribution complète du DSSC, ce médiateur redox oxydé est transporté vers la contre électrode où il se régénère. En raison de la très petite taille des particules semi-conductrices et du fort effet de filtrage électrolytique, la valeur du champ

électrique macroscopique n'est pas significative. Ainsi, les électrons et le milieu redox sont transportés par le processus de diffusion [77, 74].

La photoinjection électronique du colorant excité sur la bande de conduction TiO_2 augmente la densité électronique dans le film mince d'électrode poreuse, décalant le niveau de Fermi (E_F) plus près du bord de la bande de conduction (E_C). Dans les modèles théoriques, nous supposons que la différence entre E_F de TiO_2 et le potentiel rédox de l'électrolyte (E_{redox}) correspond au photovoltage induit [74, 78]. À la fin, il y aura une condition de circuit ouvert dans laquelle aucun courant ne circule à travers l'interface photoélectrode et l'interface électrolyte / contre électrode. Néanmoins, dans des conditions de puissance maximale, la différence de potentiel augmentera entre les deux interfaces du DSSC.

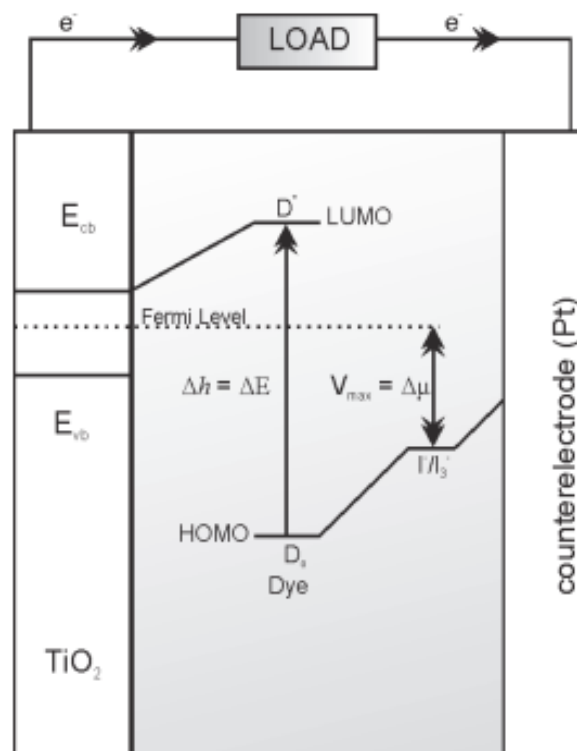


FIGURE III.1 – Diagramme d'énergie du DSSC [79].

3. Modèle de diffusion

Ce travail a été initié à partir des équations existantes qui décrivent le fonctionnement du DSSC. Ces équations ont été modélisées sous MATLAB, en ajoutant des paramètres internes du DSSC dans la programmation. La modélisation consistait à simuler la variation de performance J - V , la puissance, le rendement en fonction de la température et de l'épaisseur de l'électrode du DSSC.

En 1994, Sven Södergren et al ont analysé théoriquement le comportement photo- électrochimique dans DSSC [74]. L'équation résultante concerne le transport d'électrons, la recombinaison d'électrons et la photogénération d'électrons dans DSSC est décrit par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J}{\partial x} + G - R \quad (\text{III.1})$$

où n est la densité électronique sous illumination, J est la densité de courant dans le film et G et R sont respectivement le taux de génération de porteurs et le taux de recombinaison.

Dans le film de TiO_2 poreux sensibilisé par un colorant, le taux de génération peut être écrit sous la forme suivante :

$$G = \phi \alpha \exp(-\alpha x) \quad (\text{III.2})$$

où ϕ est le flux de photons incidents et α le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde du film sensibilisé au colorant.

Cela implique que la concentration de colorant est uniforme dans tout le film. La recombinaison est censée être proportionnelle à la concentration des électrons et peut être écrite :

$$R = \frac{(n - n_0)}{\tau} \quad (\text{III.3})$$

où n_0 est la densité électronique dans l'obscurité et τ la durée de vie des électrons indépendante de la position.

La dérive et la diffusion des électrons peuvent contribuer à la densité de courant :

$$J = en\mu_n \frac{\partial \Gamma}{\partial x} + eD \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{III.4})$$

où μ_n est la mobilité des électrons, Γ le potentiel électrique du film, et D est le coefficient de diffusion des électrons.

Étant donné que les particules de TiO_2 sont trop petites pour supporter une énergie de liaison significative, la densité de courant devrait être dominée par le terme de diffusion. La reconfiguration des électrons dans le film de TiO_2 conduira à un champ électrique qui n'est pas lié à l'énergie de liaison dans les particules individuelles.

À des intensités lumineuses relativement faibles où la densité électronique n'est pas trop élevée, le champ électrique dans le film de TiO_2 peut être négligé.

L'équation de transport dépendant du temps pour les électrons est obtenue en substituant l'équation (III.4) en équation (III.1) . En absence de migration d'électrons, l'équation de continuité devient :

$$D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} - \frac{n(x,t) - n_0}{\tau} + \phi \alpha \exp(-\alpha x) = 0 \quad (\text{III.5})$$

Les deux premiers termes représentent respectivement le flux d'électrons et la variation de concentration d'électrons avec le temps. Le troisième terme représente le taux de recombinaison et se caractérise par la constante de temps τ . Le quatrième terme est le taux d'injection d'électrons à partir du processus de photoexcitation. L'équation (III.5) est résolue analytiquement par séparation des variables et transformation de Fourier.

Dans les conditions de régime permanent et d'après le modèle de Södergren et al, le photocourant en régime permanent est proportionnel à l'intensité lumineuse, donc l'équation (III.5) devient :

$$D \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \frac{n(x) - n_0}{\tau} + \phi \alpha \exp(-\alpha x) = 0 \quad (\text{III.6})$$

$n(x)$ est la concentration en excès d'électrons photo-générés dans le film mesurée à l'interface TiO_2 / oxyde transparent conducteur (TCO), n_0 est la concentration d'électrons dans des conditions d'équilibre dans l'obscurité, τ est la durée de vie des électrons libres dans la bande de conduction, D est le coefficient de diffusion des électrons, ϕ est le flux de photons incidents, α est le coefficient d'absorption lumineuse du film poreux.

La possibilité de piéger des électrons n'a pas été prise en compte dans l'équation (III.6) car elle n'est importante que dans des conditions non stables [78].

Dans des conditions de court-circuit, les électrons sont extraits facilement sous forme de photocourant et aucun des électrons n'est directement dessiné sur la contre-électrode. Par conséquent, les deux conditions aux limites sont :

$$n(0) = n_0 \quad (\text{III.7})$$

$$\left(\frac{dn}{dx} \right)_{x=d} = 0 \quad (\text{III.8})$$

où d est l'épaisseur d'électrode.

La densité de courant de court-circuit J_{SC} peut ainsi être obtenue sous la forme :

$$J_{SC} = \frac{e\phi L\alpha}{1 - L^2\alpha^2} \left[-L\alpha + \tanh\left(\frac{d}{L}\right) + \frac{L\alpha e^{-d\alpha}}{\cosh\left(\frac{d}{L}\right)} \right] \quad (\text{III.9})$$

où, e est la charge d'électron égale à $1,60218 \times 10^{-19} C$ et L est la longueur de diffusion des électrons donnée par :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (\text{III.10})$$

Les DSSCs fonctionnent sous une différence de potentiel V entre le niveau de Fermi du (TiO_2) et le potentiel rédox de l'électrolyte, alors la densité des électrons à l'interface TiO_2 / TCO ($x = 0$) augmente jusqu'à n , donnant une nouvelle condition aux limites :

$$n(0) = n \quad (\text{III.11})$$

Une autre condition limite à $x = d$ reste inchangée, comme indiqué dans l'équation (III.8). La résolution de l'équation (III.6) donne la relation entre J et V :

$$V = \frac{KTm}{e} \ln \left[\frac{L(J_{SC} - J)}{eDn_0 \tanh\left(\frac{d}{L}\right)} + 1 \right] \quad (\text{III.12})$$

où K est la constante de Boltzmann égale à $1,38066 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ et m est le facteur d'idéalité.

TABLEAU III.1 – Les paramètres et facteurs internes de DSSC utilisés dans l'analyse.

Paramètres	Valeurs	Références
Densité électronique dans l'obscurité $n_0 (cm^{-3})$	10^{16}	[80, 81]
Durée de vie des électron τ (ms)	10	[82, 83]
Coefficient de diffusion des électrons $D (cm^2s^{-1})$	5×10^{-4}	[84]
Intensité lumineuse $\phi (cm^{-2}s^{-1})$	10^{17}	[82, 85]
Coefficient d'absorption $\alpha (cm^{-1})$	5000	[82, 85]
Facteur d'idéalité m	4,5	[82, 85]

4. Effet de la température et l'épaisseur d'électrode sur la densité de courant (J), puissance (P), rendement (η)

La conversion photovoltaïque est une fonction de la température qui dépend fortement de l'énergie. Dans les applications terrestres, les cellules solaires sont généralement exposées à des températures de fonctionnement comprises entre 283,15 K et 328,15 K. Les paramètres caractéristiques de la cellule solaire, à savoir la densité de courant, la puissance et le rendement η sont influencés par la température et l'épaisseur d'électrodes. Pour étudier la dépendance de ces paramètres avec la température et l'épaisseur d'électrodes, nous utilisons la valeur d'intensité lumineuse $1 \times 10^{17} cm^2s^{-1}$ représente 1 condition d'ensoleillement 1000 Wm^{-2} [83, 86], ainsi que les paramètres internes dans le DSSC qui ont été obtenus à partir des travaux précédents (Tableau III.1).

4.1. Densité de photocourant

Les caractéristiques J - V des DSSCs sous différentes températures et différentes épaisseurs d'électrodes sont tracées sur la figure (III.2).

Comme présenté, l'augmentation de la température n'affecte pas la densité du photocourant J . Néanmoins, les différentes épaisseurs d'électrodes fournissent des valeurs différentes de J . Les épaisseurs $1 \mu m$, $5 \mu m$, $10 \mu m$, $15 \mu m$ et $20 \mu m$ donnent des valeurs de la densité de courant $6,3 \text{ mAcm}^{-2}$, $14,54 \text{ mAcm}^{-2}$, $15,44 \text{ mAcm}^{-2}$, $15,3 \text{ mAcm}^{-2}$ et $15,12 \text{ mAcm}^{-2}$ respectivement.

Nous constatons que lorsque l'épaisseur augmente, la densité de courant augmente mais au-delà de $15 \mu m$ la densité diminue. Par conséquent, une électrode plus épaisse peut absorber plus de photons, ce qui conduit à une valeur de densité de courant plus élevée. Toutefois, si l'épaisseur de l'électrode est supérieure à la profondeur de pénétration de la lumière, le nombre de photons utiles pour la photogénération d'électrons atteindra la limite cela produit plus de recombinaison qui entraîne une plus grande perte d'électrons, et par conséquent, une réduction progressive de la densité de courant.

4.2. Puissance

Les caractéristiques de puissance en fonction de la tension avec différentes températures et différentes épaisseurs d'électrodes sont montrées à la figure (III.3).

Tel que présenté à la figure 3.3, les épaisseurs de l'électrode affectent la puissance. Pour une température maximale $T = 328,15 \text{ K}$, l'épaisseur de l'électrode $1 \mu m$ donne une valeur maximale de $2,94 \text{ mWcm}^{-2}$, l'épaisseur $5 \mu m$ donne une valeur maximale de $5,63 \text{ mWcm}^{-2}$, l'épaisseur $10 \mu m$ donne à $5,07 \text{ mWcm}^{-2}$, l'épaisseur $15 \mu m$ donne $4,51 \text{ mWcm}^{-2}$ et l'épaisseur $20 \mu m$ donne $4,16 \text{ mWcm}^{-2}$.

A partir de ces résultats, nous constatons que la puissance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui signifie que la résistance interne de la cellule augmente. La puissance optimale obtenue par ce modèle convient à la valeur de l'épaisseur de l'électrode de $5 \mu m$.

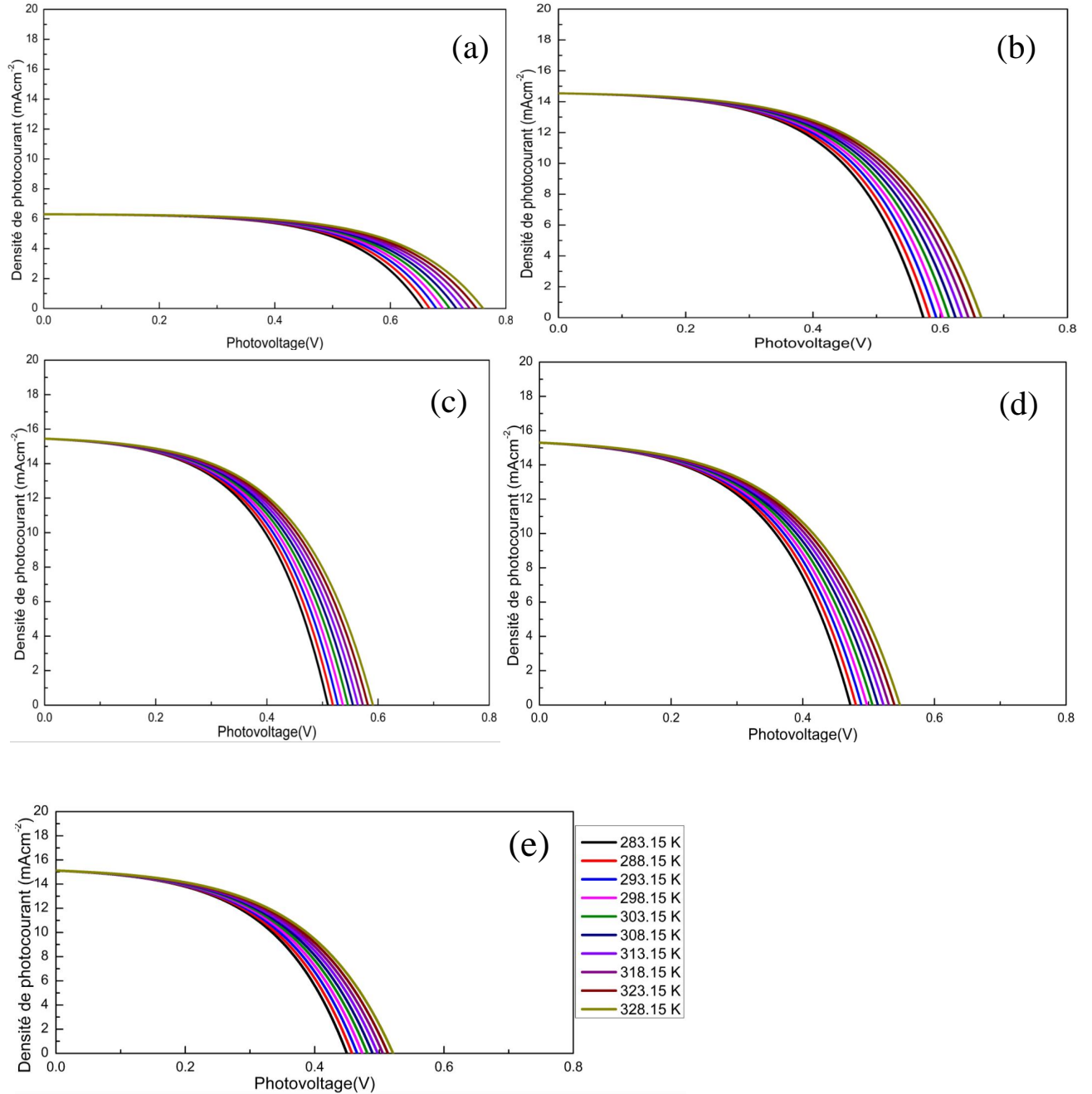


FIGURE III.2 – Variation de caractéristique J-V de DSSC sous différentes températures et différentes épaisseurs d'électrodes : (a) pour $d= 1 \mu\text{m}$, (b) pour $d= 5 \mu\text{m}$, (c) pour $d= 10 \mu\text{m}$, (d) pour $d= 15 \mu\text{m}$, (e) pour $d= 20 \mu\text{m}$.

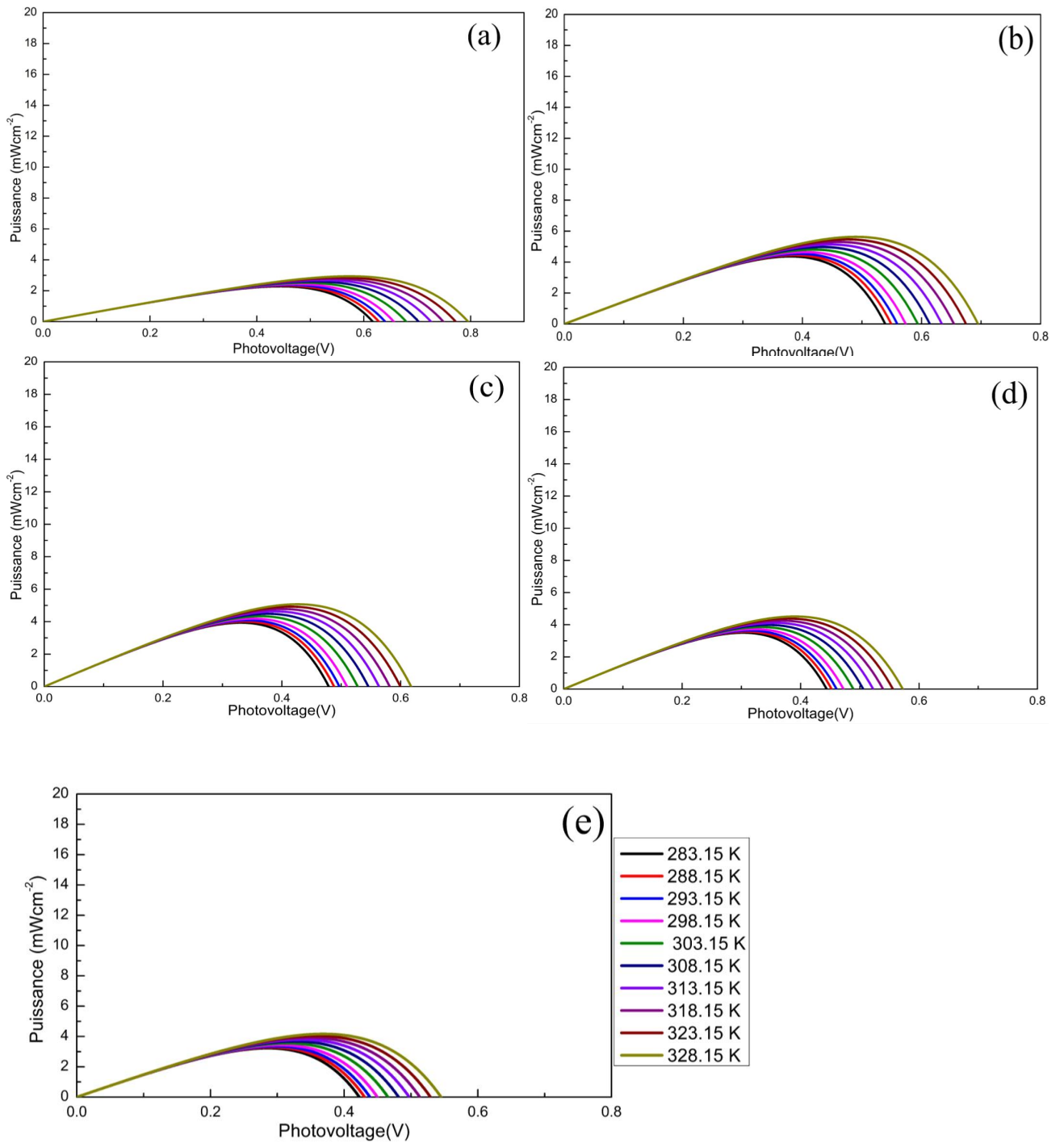


FIGURE III.3 – Variation de la puissance sous différentes températures et différentes épaisseurs d'électrodes : (a) pour $d = 1 \mu\text{m}$, (b) pour $d = 5 \mu\text{m}$, (c) pour $d = 10 \mu\text{m}$, (d) pour $d = 15 \mu\text{m}$, (e) pour $d = 20 \mu\text{m}$.

4.3. Rendement

Les effets de la température et les épaisseurs d'électrodes sur le rendement de conversion d'énergie sont illustrés sur la figure (III.4,III.5).

L'épaisseur de l'électrode de $1 \mu m$ présente les valeurs de rendement de conversion d'énergie les plus faibles. Nous notons aussi que le rendement est proportionnel par rapport à la température et l'épaisseur, sauf que le rendement commence à diminuer à partir de la valeur de l'épaisseur ($d=5 \mu m$).

Ceci est également expliqué dans la caractéristique de puissance en fonction de la tension. L'épaisseur de l'électrode $5 \mu m$ donne les valeurs les plus optimales du rendement de conversion d'énergie en fonction de la température.

La combinaison des variations de la densité de courant, la puissance et le rendement impliquent que l'épaisseur de l'électrode $5 \mu m$ donne des résultats optimaux. Notre résultat est en accord avec celui de Meng et al [86] qui ont présenté une étude sur l'effet de l'épaisseur des électrodes sur le point de puissance maximum en variant le coefficient de diffusion des électrons D , le flux de photons incidents ϕ , le coefficient d'absorption lumineuse α et le facteur d'idéalité m .

Des nombreux travaux de recherche sur les DSSCs ont été publiés dans la littérature, les études sur l'effets de la température et l'épaisseur des électrodes sont limitées. Certains travaux expérimentaux pertinents antérieurs sont présentés dans cette section pour les comparer avec les résultats de modélisation de la présente étude.

Keis et al [87] ont expérimenté la performance du DSSC en utilisant le ZnO sensibilisé par le complexe bipyridyle de ruthénium comme matériau photoélectrode. Ils ont trouvé que l'épaisseur $8 \mu m$ donne le meilleur rendement de conversion.

Dai et al [88] ont étudié les performances des DSSCs à base de TiO_2 (sensibilisés par $N3$) préparé par la méthode sol-gel, en utilisant des précurseurs avec des valeurs de pH différentes et températures d'autoclavage différentes. Lorsque le PH de la solution de précurseur était entre 1-2 et que la température d'autoclavage était de $250^\circ C$, l'épaisseur optimale des électrodes était d'environ $9 \mu m$.

Wang et al [89] ont étudié le DSSC à base de TiO_2 sensibilisé par les molécules de l'hémicyanine et ont rapporté que l'épaisseur optimale était de $5 \mu m$.

Fukai et al [90] ont examiné la variation de la densité de courant de court-circuit avec l'épaisseur d'électrode. Ils ont réalisé les cellules à base de dioxyde d'étain comme photoélectrode et N719 comme colorant. Ils ont observé que la densité de courant de court-circuit augment de façon significative avec l'épaisseur de l'électrode et atteint son maximum avec une épaisseur d'électrode d'environ $11 \mu m$. Une augmentation supplémentaire de l'épaisseur entraîne une diminution de la densité de courant de court-circuit.

Sonia R. Raga et al [91] ont analysé l'effet de la température (entre $-7^\circ C$ et $40^\circ C$) sur

les cellules solaires à colorant. Ils ont trouvé que l'efficacité de la cellule reste pratiquement constante, avec des petites diminutions lorsque la température augmente, ce qui peut être attribué à une cinétique de recombinaison plus rapide atteinte à des températures plus élevées.

Finalement, il convient de souligner que les différentes valeurs trouvées par les différents groupes de recherche sont dues à des molécules de colorant différentes ayant des coefficients d'absorption de lumière différents. Les paramètres de microstructure, tels que la porosité, la taille des particules de TiO_2 et le facteur de rugosité, ont des effets significatifs sur la durée de vie des électrons, le coefficient de diffusion des électrons, la surface spécifique ainsi que le coefficient d'absorption de la lumière, ce qui entraîne des différences apparentes dans la performance de la cellule.

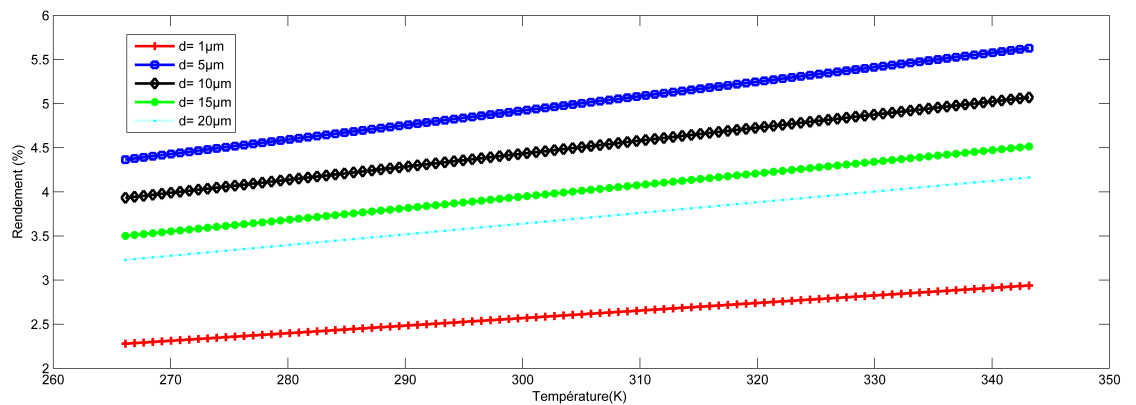


FIGURE III.4 – Effet de la température sur le rendement de conversion avec différentes épaisseurs d'électrodes.

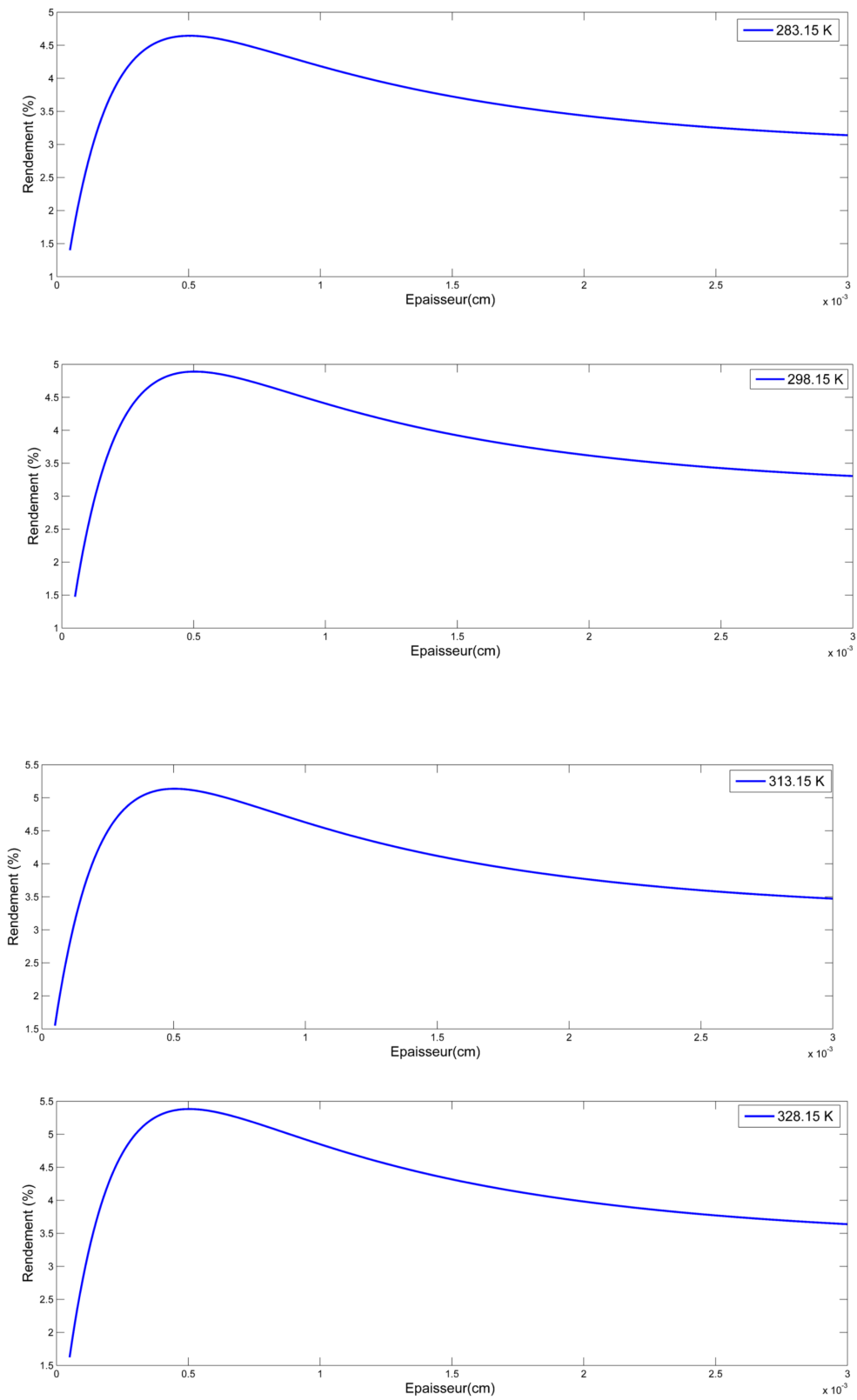


FIGURE III.5 – Effet des épaisseurs d'électrodes sur le rendement de conversion.

5. Conclusion

Cette simulation de modélisation a pour but de prédire les performances du DSSC via l'approche théorique en fonction des paramètres et des facteurs internes qui améliorent ses performances. Cette approche est basée sur l'analyse du comportement photoélectrochimique du DSSC basée sur le processus de diffusion d'électrons, de manière à évaluer l'effet de la température et les épaisseurs d'électrodes sur les caractéristiques J-V, la puissance et l'efficacité de la conversion d'énergie.

Nous avons remarqué que l'augmentation de la température n'affecte pas la densité du photocourant J. Par contre, lorsque l'épaisseur augmente, la densité de courant augmente mais à partir d'une certaine valeur ($15 \mu m$), elle commence à diminuer. Nous avons signalé que l'augmentation de l'épaisseur entraîne la diminution de la puissance. Nous avons aussi noté que le rendement est proportionnel par rapport à la température, même chose par rapport à l'épaisseur, sauf que le rendement commence à diminuer à partir d'une certaine valeur de l'épaisseur ($d=5 \mu m$).

Les résultats de simulation montrent que l'épaisseur d'électrode optimale est $5 \mu m$.

Le chapitre suivant est réservé à la partie expérimentale. Tout d'abord, nous allons détailler les étapes de synthèse de titanium dioxide à base de deux méthodes de synthèse différentes. Ensuite, nous allons décrire les procédures de fabrication des cellules solaires à colorant. Enfin, nous allons interpréter les analyses physico-chimiques des poudres de titanium dioxide synthétisées et nous caractérisons les cellules fabriquées.

Chapitre IV

Partie expérimentale

1. Introduction

Le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour les cellules solaires à colorant est le dioxyde de titane en raison de son abondance, de son faible coût et de sa non-toxicité. La phase cristalline anatase du TiO_2 , dont la taille moyenne des particules varie de 10 à 20 nm de diamètre, est généralement plus efficace en termes de conductivité et de surface spécifique. Ces deux derniers facteurs permettent d'obtenir une forte charge de colorant et par conséquent, une forte densité optique, ce qui permet d'avoir une absorption efficace de la lumière.

Pour que la cellule solaire à colorant soit très efficace, le TiO_2 doit avoir certaines propriétés telles que la taille, la forme, la cristallinité et un bon rapport anatase sur rutile des particules. C'est la raison pour laquelle la plupart des chercheurs ont utilisé différentes méthodes de synthèses pour obtenir des nanoparticules ayant des caractéristiques appropriées pour l'adsorbant de colorant sur le TiO_2 . Il existe plusieurs méthodes pour produire la poudre de TiO_2 sous forme des nanoparticules. Cela comprend le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la pulvérisation magnétron, la méthode hydrothermale, la méthode sol-gel et la pyrolyse de flamme (FSP) [92, 93, 94, 95]. En variant le précurseur, les solvants, le PH et la température, chaque méthode donne des résultats différents au niveau de la morphologie, la structure cristalline, la taille des particules et la surface spécifique. Le sol-gel et l'hydrothermale sont les plus utilisés dans la littérature grâce à leur capacité à contrôler la morphologie, la taille des particules et la cristallinité des produits [96, 97, 98, 99].

Parmi ces méthodes nous allons focaliser sur la méthode sol gel hydrothermale et la méthode pyrolyse de flamme pour réaliser les cellules solaires à colorant fait à base de TiO_2 synthétisé par ces deux méthodes. Par rapport à d'autres techniques synthétiques, ces deux méthodes présentent une diversité d'avantages distinctifs. La technique pyrolyse de flamme est une méthode économique, surtout en raison de la simplicité de son équipement et de sa disposition expérimentale. L'avantage de la synthèse sol gel hydrothermale est la production directe de produit cristallin à basse température, cet avantage est considéré comme l'incon-

venient majeur de la méthode pyrolyse de flamme. Néanmoins, les inconvénients majeurs de sol gel hydrothermale s'incarnent dans la longue procédure et le coût élevé des solvants afin de produire les nanoparticules [100, 101]. De plus, la morphologie et la taille des particules peuvent être contrôlées efficacement en variant les conditions de préparation des particules. De nombreux chercheurs ont réalisé les cellules solaires à colorant à base de ces deux méthodes en utilisant le colorant *N719*. Les rendements de conversion achevés sont : par la méthode sol gel hydrothermale entre 2,21% et 8,37% [102, 103, 104, 105, 106]; par la méthode de pyrolyse de flamme entre 2,74% et 6,91% [107, 108].

L'objectif de ce chapitre est de contribuer à ces activités en présentant une première étude portant sur les performances photovoltaïques des DSSCs à base des nanoparticules de TiO_2 produit par le sol-gel hydrothermale (HT) et la pyrolyse de flamme (FSP) dans les mêmes conditions. Les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). La quantité de poudre de TiO_2 et de solvants chimiques sont fixés pour élaborer des films nanocristallins. De plus, les surfaces actives des cellules solaires et l'épaisseur des films de TiO_2 sur FTO sont fixées. Pour valoriser l'étude, un DSSC de référence (REF) a été fabriqué en utilisant l'électrode de titane de référence (Solaronix SA) pour comparer sa performance photovoltaïque avec celles des cellules fabriquées à base des nanoparticules synthétisées par FSP et HT.

Précisément, les performances photovoltaïques des cellules solaires à colorant (DSSCs) à base des nanoparticules de dioxyde de titane synthétisées par *FSP* et *HT* ont été comparées, tout en fixant la quantité du poudre TiO_2 et les solvants nécessaires pour fabriquer des photoélectrodes, ainsi que les surfaces actives des cellules solaires et l'épaisseur des films de TiO_2 .

L'importance de cette étude réside dans l'économie du coût de retour et aussi dans le temps nécessaire à la réalisation des expériences. Ce travail, tel que décrit précédemment, serait utile aux chercheurs et aux industriels dans le domaine pour savoir la méthode de synthèse qui donne les meilleures performances.

2. Préparation des nanoparticules de dioxyde de titane

2.1. Sol gel hydrothermale (HT)

La méthode de sol gel hydrothermale est l'une des techniques importantes pour préparer des nanoparticules de TiO_2 de la taille, de la forme, de l'homogénéité, de la composition et d'un degré élevé de cristallinité à une température de traitement relativement basse. Les caractéristiques importantes sont lesquelles qui favorisent une diminution de l'agglomération entre les particules, une distribution granulométrique étroite, une homogénéité de phase

et une morphologie contrôlée des particules. La méthode permet également d'obtenir une composition uniforme, une grande pureté du produit, un contrôle de la forme et de la taille des particules.

Il existe différents paramètres qui influencent la taille et les propriétés des particules de TiO_2 produites par le procédé sol gel hydrothermale. Pour obtenir des nanoparticules de TiO_2 ayant des propriétés souhaitables, les paramètres qui influencent les réactions d'hydrolyse et de condensation du procédé sol-gel doivent être contrôlés. Il a été établi que certains paramètres sont les plus importants que d'autres. Les paramètres comprennent le PH, la nature et la concentration du précurseur, le rapport molaire eau/précurseur, température de réaction, type de solvant et type de précurseur, température d'autoclave.

Nous citons l'effet de ces paramètres afin de savoir leur influence sur le produit final. Premièrement, la concentration de précurseur ; la taille des particules augmente avec l'augmentation de la concentration des précurseurs en raison d'une coagulation accrue résultant de la forte concentration de noyaux de TiO_2 générés à des concentrations élevées de précurseurs *TTIP*. L'augmentation de la concentration des précurseurs augmente la cristallinité de l'anatase et améliore la transformation de l'anatase en rutile [109, 110]. Deuxièmement, le pourcentage de l'eau ; la quantité d'eau est un paramètre crucial dans le contrôle de la réaction d'hydrolyse. Xiaobo et al rapportent que le développement des chaînes $Ti-O-Ti$ par alcoxylation est favorisé lorsque la teneur en eau est faible, avec des faibles taux d'hydrolyse et un excès d'alcoxyde de titane dans le mélange réactionnel [111]. Troisièmement, le *PH* ; le *PH* du système est un facteur clé pour contrôler la taille et la forme finales des particules du produit. La taille des particules de TiO_2 augmente généralement avec l'augmentation du *PH* du sol. Lorsque la concentration des ions hydrogène est élevée, les particules se développent rapidement pour former de gros grains car les ions hydrogène interfèrent dans la réaction et diminuent le taux de nucléation [112, 113, 114]. Quatrièmement, la température du sol-gel est un paramètre critique dans le contrôle des propriétés des nanoparticules de TiO_2 obtenues. Vorkapic et al ont étudié l'effet de la température d'hydrolyse sur la taille des particules où ils ont fait varier la température entre 0 et 50°C et ont découvert que les basses températures d'hydrolyse favorisaient la formation de particules plus grosses [115]. Lorsque la température augmentait, la taille diminuait et atteignait un minimum qui est compris entre 25 et 50°C. Les températures élevées augmentent l'énergie thermique du colloïde, diminuent la viscosité et la constante diélectrique du solvant [116]. Cinquièmement, le type de précurseur ; Vorkapic et al ont étudié l'effet de différents alcoxydes sur la taille des nanoparticules de TiO_2 et ont découvert que la taille finale diminue avec l'augmentation de la longueur du groupe alcoxy [115]. Leurs résultats ont montré que la taille des particules diminuait dans l'ordre éthoxyde > propoxyde \geq isopropoxyde > butoxyde, correspondant à l'ordre de réactivité décroissante de l'alcoxyde. Sixièmement, le type et concentration de solvant ; en général, après la nucléation, les particules se développent par addition ou agrégation moléculaire et cette croissance de particules est affectée par les types de solvants utilisés car

le potentiel d'interaction des particules est différent dans chaque solvant. L'augmentation de la quantité et du poids moléculaire de l'alcool ont augmenté la taille des particules et la plus petite taille a été obtenue lorsqu'aucun alcool n'est utilisé [115]. Ceci est dû au fait qu'une augmentation de la concentration et du poids moléculaire entraîne une diminution de la constante diélectrique du solvant, ce qui entraîne une diminution de la stabilité et une augmentation du taux de réaggrégation et de la taille des particules. Septièmement, la température d'autoclave; la cristallinité des particules de TiO_2 a été progressivement augmentée avec l'élévation de la température de réaction jusqu'à $230^\circ C$. Cependant, lorsque la température de la réaction a dépassé $260^\circ C$, les particules ont commencé à être agrégées. On considère donc que $230 - 260^\circ C$ est la marge optimale de température de réaction [117].

Après une étude bibliographique sur l'influence de chaque paramètre sur la cristallinité et la taille des particules, nous avons travaillé avec des valeurs optimales afin de synthétiser notre nanoparticules.

Les nanoparticules d'anatase ont été obtenues par le sol-gel hydrothermale à partir de titanium isopropoxide $Ti(OPr^i)_4$ modifié avec l'acide acétique afin de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation avec une fraction molaire (1 :1). Pour cela, on dissocie 58,6 g (0,2 mol) de titanium isopropoxide de titane $Ti(OPr^i)_4$ dans 12 g (0,2 mol) d'acide acétique glacial. La modification de $Ti(OPr^i)_4$ avec l'acide acétique permet de contrôler à la fois le degré de condensation et l'oligomérisation du précurseur et conduit à la cristallisation préférentielle du TiO_2 en phase anatase grâce à la formation d'un complexe stable dont la structure déterminée comme étant $Ti(OCOCH_3)(OPr^i)_2$. Le précurseur modifié a été agité pendant environ 15 minutes et versé dans 290 ml d'eau déionisée sous une agitation vigoureuse (700 tr/min) pour avoir une condensation avec l'eau. Un précipité blanc s'est formé instantanément. 5,4 ml d'acide nitrique (HNO_3 à 65%) a été ajouté à la suspension colloïdale pour ajuster le PH 1-2. Le PH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation, ce qui va favoriser la croissance de réseau. Pour peptiser le sol, le mélange a été chauffé sur une plaque chauffante à $78^\circ C$ pendant 75 minutes. Ensuite, l'eau a été ajoutée au sol colloïdal transparent résultant pour ajuster le volume à 370 ml, par la suite le mélange total a été conservé dans un autoclave à température $235^\circ C$ pendant 12 h dans le four afin d'activer la croissance hydrothermale des particules et d'obtenir des particules de TiO_2 pures et homogènes. 2,4 ml d'acide nitrique (65% de HNO_3) a été ajouté à la suspension autoclave, ici le HNO_3 joue le rôle d'un minéralisateur pour obtenir des nanoparticules monodispersées et de composition homogène. La solution colloïdale résultante est concentrée avec un évaporateur rotatif pour contenir 16,5% de TiO_2 . Dans la suite, la solution a été centrifugé pour éliminer l'acide nitrique et l'eau échangée avec l'éthanol pour obtenir une pâte contenant 40% de TiO_2 . 79 g d' α -terpinéol anhydre et 4,5% d'éthylcellulose dans de l'éthanol ont été ajoutés à la pâte. Le composant α -terpinéol anhydre est ajouté pour avoir une stabilité à long terme et l'éthylcellulose est utile pour la morphologie du TiO_2 . Après, la pâte de dioxyde de titane

a été soumise sous le sonicateur pendant 10 *min* à 200 *W* pour favoriser la dispersion des petites particules de TiO_2 [118]. Afin d'éliminer tout l'éthanol, un évaporateur rotatif a été utilisé. Finalement, la pâte a été placée dans le four pendant 1 heure à 530°C pour obtenir les nanoparticules de TiO_2 .

2.2. Pyrolyse de flamme (Flame Spray Pyrolysis : FSP)

Le principe du procédé FSP comme déjà décrit dans le chapitre II, est basé sur la décomposition et l'oxydation des précurseurs métalliques évaporés dans une flamme. Ce processus entraîne la formation de monomères d'oxydes métalliques stables, suivie de la nucléation, de l'agrégation/agglomération et de la coalescence de nanoparticules agrégées. Aujourd'hui, un nombre énorme de matériaux, y compris des métaux, des oxydes métalliques, des oxydes mixtes dans plusieurs compositions de phases, tailles, formes, etc. ont été synthétisés par FSP, ce qui démontre la grande applicabilité de ce procédé. Néanmoins, les mécanismes qui déterminent la formation de la phase cristalline du TiO_2 par le FSP n'ont pas encore été élucidés.

Dans notre étude nous avons cherché dans la littérature une description plus détaillée sur la production de TiO_2 pour les applications solaires, malheureusement nous avons trouvé de nombreuses études du dopage de catalyseurs.

En général, la taille des particules, la morphologie et la forme peuvent être influencées par l'évolution temporelle de la température et des additifs chimiques. Les mécanismes de réaction, la cinétique dépendent fortement de la température et des pressions partielles des espèces gazeuses. Par conséquent, les différences de température ou de pressions partielles peuvent favoriser une voie différente, par ex. décomposition des précurseurs, réaction de combustion. L'idée de cette technique est de contrôler la fréquence des collisions, car une concentration plus faible de précurseur conduit à la formation des particules de faible taille, due à la croissance des particules par coalescence.

Mädler et al [119, 120] ont produit les particules de TiO_2 à différents taux de production en augmentant le débit d'alimentation de la solution de précurseur tout en maintenant constants les autres paramètres de la flamme de pulvérisation, c.-à-d. les niveaux de gaz de dispersion de la flamme de support. Ceci augmente la concentration de TiO_2 et la quantité d'énergie libérée à l'intérieur de la flamme, ce qui à son tour augmente la température de la flamme, le temps de séjour des particules et leur concentration. En général, l'augmentation du débit d'alimentation des précurseurs tout en maintenant le débit d'oxygène constant entraîne des temps de séjour plus longs et des flammes plus chaudes. Lorsque le débit d'alimentation du précurseur augmente, la concentration de Ti et donc de particules dans la flamme augmente également. Ceci, combiné à l'augmentation du temps de séjour des particules et de la température de la flamme, ce qui entraîne une augmentation de la coalescence et l'agglomération des particules. Les temps de séjour courts sont obtenus par des débits de gaz

élevés, de sorte que les particules se coalescent généralement moins, ce qui entraîne une diminution de la taille des particules primaires .

Grossmann et al [121] ont étudié l'effet du débit de gaz de dispersion, l'augmentation du débit de gaz de dispersion intensifie le mélange et accélère la combustion et diminue donc la hauteur de la flamme. De plus, l'augmentation du débit de gaz de dispersion diminue la concentration en gouttelettes de la flamme de pulvérisation, ce qui conduit à une flamme de diffusion gazeuse plus courte entourant les gouttelettes.

L'occurrence de la cristallinité ou d'une certaine phase cristalline n'est pas bien compréhensible dans le FSP. Il est évident que le temps de séjour des particules, la température de la flamme et les vitesses de refroidissement jouent un rôle important car ils influencent l'alignement structural des atomes pendant la formation et la croissance des particules. De plus, la composition de la phase gazeuse, la pression partielle d'oxygène ou l'ajout de gaz réducteurs peuvent influencer de manière significative l'état d'oxydation et donc la cristallinité [122].

Wey Yang Teoh [123] a réussi de produire des particules de tailles entre 15 et 20 nm avec un débit d'alimentation de précurseur de 5 ml/min, tout en maintenant constant les autres paramètres de la flamme de pulvérisation. Nous avons synthétisé nos nanoparticules, en se basant sur cette étude et le travail de Erol et al [124] .

La solution de TiO_2 a été préparée à partir de précurseur de titanium isopropoxide $Ti(OPr^i)_4$ et dissoute dans xylène. La concentration de la solution est 0,68 M. La solution de précurseur liquide est alimentée par une pompe à seringue au centre méthane / oxygène à un débit de 5 ml/min et dispersée par de l'oxygène. En ajustant la zone d'intervalle d'orifice, la chute de pression à la pointe du capillaire a été fixée à 2 bars. Un anneau de flamme plus petit issu d'un espace annulaire a été utilisé pour allumer la flamme de pulvérisation. La flamme supporte un mélange pré-mélangé méthane / oxygène constant avec un débit de 5 l/min avec un rapport de 1/2. Pour fournir un flux supplémentaire d'oxygène à la gaine, une plaque en métal fritté entoure la flamme de support. Une pompe à vide avec un filtre cellulosique a été utilisée pour collecter les nanoparticules produites.

3. Préparation des DSSCs

3.1. Préparation des électrodes

Avant la préparation des cellules, les substrats *FTO* doivent être nettoyés pendant 10 minutes avec l'eau distillée, l'acétone et l'éthanol dans un bain à ultrasons, respectivement pour éliminer les impuretés de surface suivie d'un séchage à l'azote.

Les DSSCs ont été fabriqués en géométrie sandwich. Premièrement, la suspension du dioxyde de titane doit être préparée à partir des nanoparticules produites par pyrolyse de flamme et sol gel hydrothermale. Pour cela 0,44 g des poudres de TiO_2 produites par les

deux méthodes soient broyées séparément dans le mortier, puis 0,3 ml d'acide acétique et 0,044 g de polyéthylène glycol (PEG) ont été ajoutés à chaque mortier pour améliorer la porosité et réduire les fissures des films. Quelques gouttes de triton X100 ont été ajoutées pour faciliter la séparation du colloïde.

En utilisant la technique de doctor blade, les colloïdes de TiO_2 ont été déposés sur les substrats FTO et recuit à $450^\circ C$ pendant 30 min pour éliminer toute contamination. La surface des électrodes active était de 1 cm^2 .

Afin de vérifier les épaisseurs des films, nous avons utilisé le profilomètre à stylet Ambios XP 1. Dans ce travail, nous avons travaillé avec des photoélectrodes de même épaisseur de $4\text{ }\mu m$.

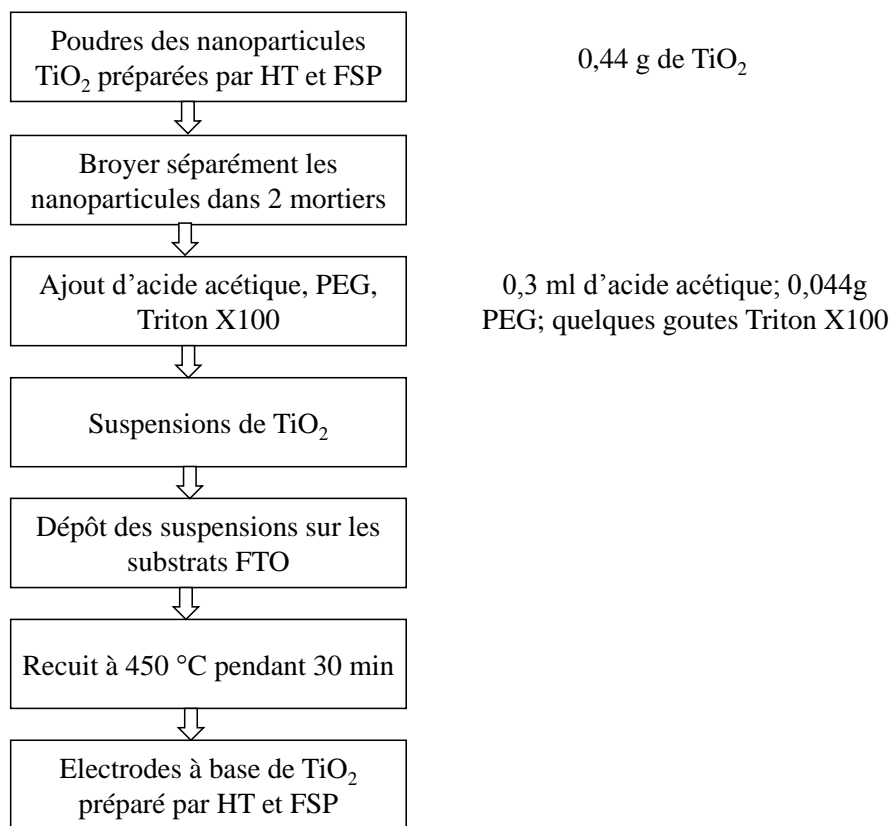


FIGURE IV.1 – Organigramme de la préparation des électrodes à base de TiO_2 synthétisé par les techniques FSP et HT.

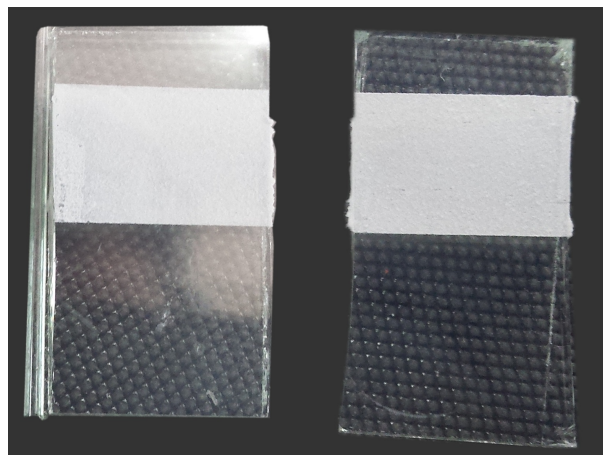


FIGURE IV.2 – Electrodes à base de TiO_2 .

Le sensibilisateur a été préparé en dissolvant le colorant à base de ruthénium *N719* dans 25 ml d'éthanol absolu pour obtenir une concentration molaire de 5 mM. Chang-Ryul Lee et al ont montré que cette concentration est nécessaire afin d'achever l'adsorption du colorant [125]. Les électrodes à base des suspensions obtenues par pyrolyse de flamme et de sol gel hydrothermale, ainsi que l'oxyde de titane de référence ont été immergés dans le colorant pendant 16 h. La sensibilisation a été effectuée dans l'obscurité, à température ambiante pour assurer une absorption complète du colorant. Les complexes de *Ru* ont des groupes carboxyle pour s'ancrer à la surface de TiO_2 . L'ancrage provoque une interaction électronique importante entre le ligand et la bande de conduction de TiO_2 , résultant d'une injection efficace d'électrons du complexe de *Ru* dans le TiO_2 .

La dernière étape consiste à plonger les électrodes dans l'acétonitrile pendant 15 minutes afin d'enlever le colorant non adsorbé et sécher ces dernières à température ambiante.

3.2. Préparation d'électrolyte

L'électrolyte utilisé dans les DSSCs contient ions redox, qui joue le rôle d'un médiateur des électrons entre le sensibilisateur et la contre-électrode.

Les électrolytes rédox iodure/triiodure (I^-/I_3^-) sont souvent utilisés en raison de leurs propriétés de régénération de colorant favorables pour les colorants classiques à base de *Ru*. D'autres électrolytes rédox ont été utilisés mais le couple iodure / triiodure donne les meilleures performances due à la régénération rapide du colorant et à la recombinaison lente des électrons. Aussi, le couple a une bonne solubilité, une conductivité élevée et une capacité de pénétration favorable dans le film semi-conducteur mésoporeux et une stabilité à long terme [126, 127].

La solution d'électrolyte préparée pour ce travail est une composition qui produit des performances de cellule solaire élevées pour les sensibilisateurs au complexe de *Ru* décrits par le groupe de Gratzel [128]. Elle contient 0,5 M d'iodure de lithium (*Lil*), 0,05 M diiode

(I_2) comme couple redox, et 0,5 M 4-tert-butylpyridine (*TBP*) comme additif pour supprimer la recombinaison d'électrons à l'interface électrolyte, améliore ainsi la tension de circuit ouvert et les performances photovoltaïques dû à l'adsorption de ce dernier à la surface de TiO_2 [129, 130, 131, 132].

Le mélange cité précédemment doit être dissout dans un solvant organique ayant une viscosité relativement faible et une conductivité ionique élevée. La viscosité des solvants affecte directement la conductivité ionique de l'électrolyte, et par conséquent la performance des cellules solaires [133]. Pour améliorer les performances des cellules solaires, en particulier la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), nous dissolvons le mélange dans l'acétonitrile-valéronitrile avec les proportions (1 : 1).

3.3. Préparation des contre électrodes

Les ions triiodures, I_3^- , formés par réduction des cations de colorants avec l'ion I^- , sont réduits en ions I^- à la contre-électrode. Pour réduire les ions triiodures, la contre-électrode doit avoir une activité électrocatalytique élevée pour la réaction. Les contre-électrodes de platine (Solaronix S.A) avec des trous à la surface ont été utilisées. Par la suite, les contre électrodes ont été nettoyées par un traitement ultrasonique dans l'eau distillée, puis dans l'acétone et l'éthanol pendant 15 minutes à chaque étape pour éliminer les impuretés de surface. La préparation des contre électrodes a été finalisée par un séchage à l'aide d'un pistolet thermique à $450^\circ C$ pendant 15 minutes pour éliminer toute contamination organique restante.

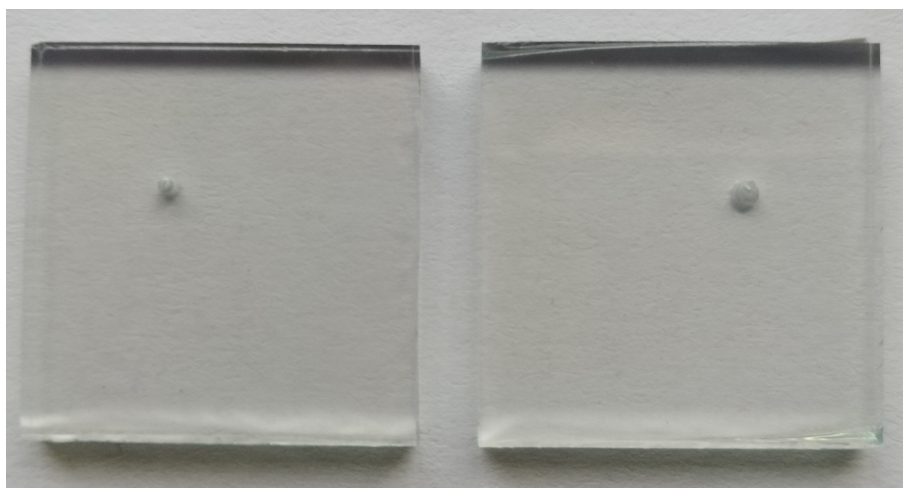


FIGURE IV.3 – Les contres électrodes de Platine.

L'électrode de travail en TiO_2 recouverte de colorant et la contre-électrode revêtue de Pt ont été assemblées ensemble en géométrie sandwich avec un scellant entre elles.

Le scellant utilisé dans ce travail était une feuille thermoplastique transparente d'épaisseur $50 \mu m$ (Dyesol's Low Temperature Thermoplastic Sealant, DuPont Surlyn).

Cette feuille est nécessaire pour empêcher la fuite de l'électrolyte et l'évaporation du solvant. Avant l'assemblage de la cellule, celle-ci a été découpée en forme de carré de 1,1 cm de diamètre intérieur et de 1,2 cm de diamètre extérieur pour entourer le film TiO_2 de l'électrode de travail. Les composants en sandwich de la cellule à alignement asymétrique ont été placés sur la plaque chauffante préchauffée où ils ont été pressés à chaud. Cette procédure permet au scellant de fondre partiellement et de bien coller les deux électrodes.

Le vide entre les électrodes de la cellule assemblée était aspiré dans un dessiccateur relié à une pompe à vide. Le vide créé était ensuite rempli d'électrolyte par le remplissage d'une goutte d'électrolyte placée sur le trou percé dans la contre-électrode. Par la suite, le trou a été scellé par le Surlyn. Pour améliorer le contact sur les deux électrodes, une couche d'étain a été déposée à l'aide de fer à souder par ultrason.

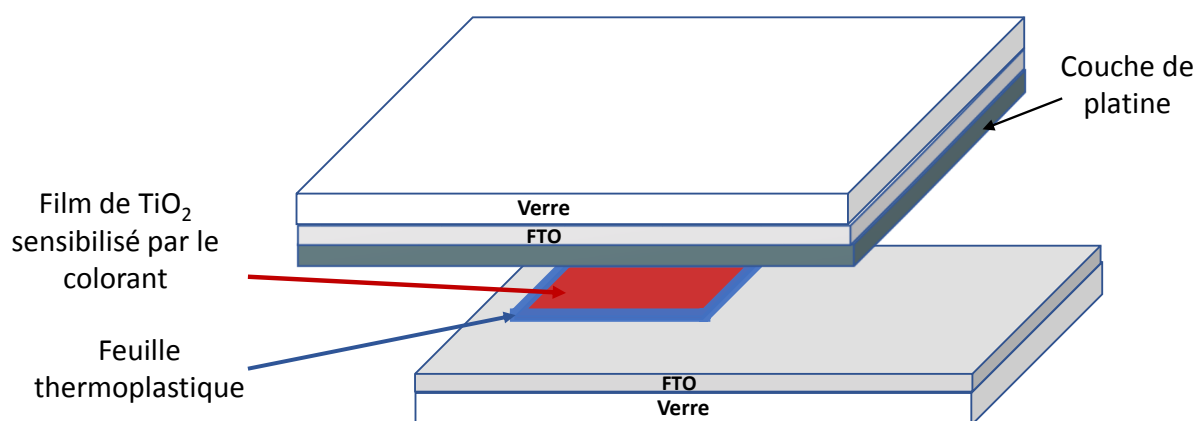


FIGURE IV.4 – Assemblage géométrique des cellules solaires à colorant.

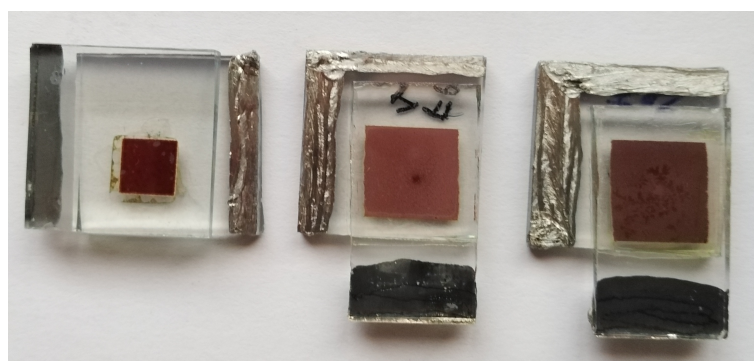


FIGURE IV.5 – Les cellules solaires à colorant réalisées.

4. Analyse physico-chimique

4.1. Diffraction des rayons X

Les propriétés structurales des poudres de TiO_2 ont été étudiées par diffraction des rayons X et divers paramètres microstructuraux ont été estimés.

Il est bien connu que la compréhension du mécanisme de transformation de phase d'un matériau est fondamentale pour contrôler la structure et donc les propriétés du matériau [134]. La structure de phase, la composition, la taille de la cristallite et la cristallinité du TiO_2 ont une grande influence sur les performances des cellules solaires à colorant [135, 136, 137, 138]. La base de données la plus couramment utilisée pour l'identification des structures cristallines est la Comité mixte sur les normes de diffraction de la poudre (Joint Committee on Powder Diffraction Standards -JCPDS).

La DRX est utilisée pour analyser les modifications des structures de phase et de la taille des cristallites des poudres de titanium dioxide produites par HT et FSP. Les résultats d'analyse sont présentés sur la figure IV.6.

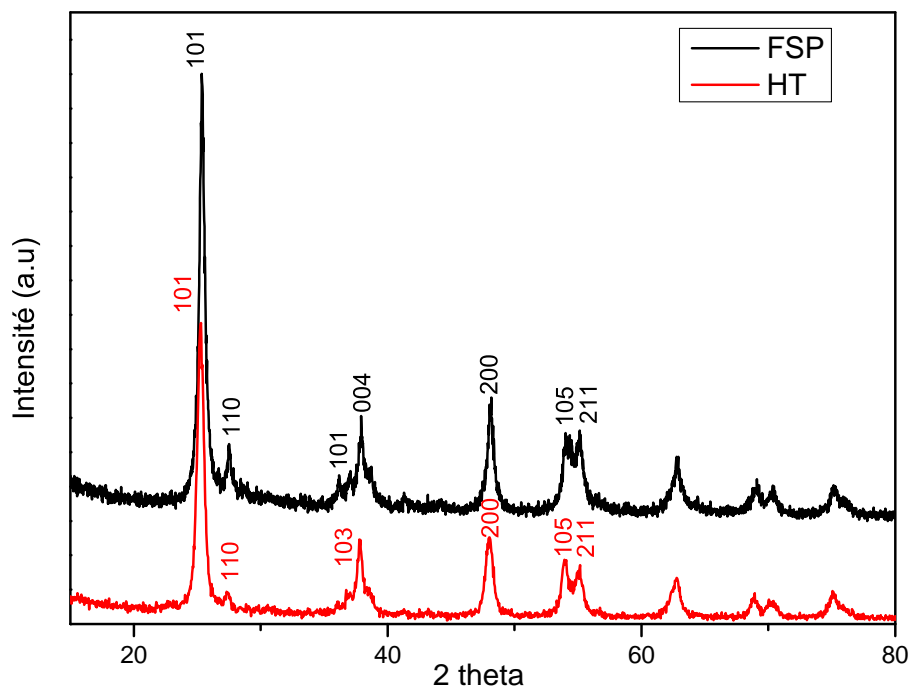


FIGURE IV.6 – Spectres DRX des poudres produites via FSP et HT.

Pour FSP, les cinq pics de forte intensité à $2\theta = 25,35; 37,77; 48,08; 54,02; 55,08$ indexés par (101) , (004) , (200) , (105) , (211) indiquent une structure anatase nanocristalline,

les pics de cristal à $2\theta = 27,44; 36,11$ indexés comme (110) , (101) indiquent une structure nanocristalline de rutile. En utilisant le rapport d'intensité de référence (RIR), le pourcentage d'anatase est de 92.2% et le rutile de 7,8%.

Pour HT, les cinq pics de forte intensité à $2\theta = 25,24; 37,73; 47,99; 53,81; 55,22$ indexés comme (101) , (103) , (200) , (105) , (211) répondent à la structure de la nanocristalline anatase. Le pic à $2\theta = 27,49$ indexé sous la forme (110) correspond au rutile nanocristallin. Le rapport d'intensité de référence (RIR) indique que le pourcentage d'anatase est de 95% et le rutile de 5,32%.

Les pics observés ont montré une correspondance avec les spectres de référence (JCPDS, n° 21-1272 et 21-1276).

Dans la partie suivante, nous allons analyser les modifications des structures de phase et de la taille des cristallites des poudres à l'aide de la célèbre loi de Bragg et l'équation de Debye Scherrer.

Rappelons d'abord la loi de Bragg décrit dans le chapitre II :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{IV.1})$$

Avec d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ; θ = angle entre le rayon X incident et les plans cristallins ; n = ordre de diffraction ; λ = longueur d'onde des rayons X ($\text{CuK}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$).

A partir de la loi de Bragg, on peut calculer la distance interréticulaire défini par les indices h, k, l (indices de Miller). Réécrivons la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{IV.2})$$

Dans la partie de calcul, nous travaillons avec $n=1$. La diffraction du premier ordre d'un plan réfléchissant hkl donné est généralement plus importante parce qu'elle a une intensité plus élevée que les ordres supérieurs correspondants. Ceci est dû au fait que l'intensité des diffractions des rayons X (c'est-à-dire les réflexions de Bragg) diminue de façon assez importante avec 2θ .

D'après la littérature, on sait que le système réticulaire de l'anatase et rutile est un système tétragonal en trois dimensions (paramètres de maille : $a = b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). La distance interréticulaire s'exprime en fonction des paramètres de maille par cette formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a^2}{c^2}\right)l^2}} \quad (\text{IV.3})$$

A partir des données DRX, la taille des cristallites (D) des poudres ont été calculées par la formule de Debye Scherrer [139, 140] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV.4})$$

Où D est la taille de la cristallite, λ est la longueur d'onde du rayonnement X ($\text{CuK}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$); k est une constante prise comme 0,9; θ est l'angle de diffraction et β est la largeur totale à mi-hauteur.

Dans un premier temps, nous calculons la distance interréticulaire et les paramètres de la maille pour savoir l'arrangement des atomes dans le cristal. Afin de simplifier le calcul on va travailler avec les pics de l'anatase parce que leur intensité est supérieure à celle du pic du rutile, en plus; la phase anatase est prédominante d'après le rapport d'intensité de référence 92.2% et 95% pour les poudres FSP et HT respectivement.

Dans le cas FSP, nous utilisons les plans réticulaires (004),(200) correspond aux angles $37,77^\circ$; $48,08^\circ$ respectivement.

En utilisant l'équation (IV.2), les distance interréticulaires s'écrivent :

$$\begin{aligned} d_{004} &= \frac{1,54056}{2\sin(\frac{37,77}{2})} = 2,379 \text{ \AA} \\ d_{200} &= \frac{1,54056}{2\sin(\frac{48,08}{2})} = 1,891 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

A partir de l'équation (IV.3), les paramètres de la maille s'écrivent :

$$\begin{aligned} a &= 2d_{200} = 3,782 \text{ \AA} \\ c &= 4d_{004} = 9,516 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

En utilisant les paramètres de la maille, on peut calculer le volume de la maille :

$$V = a^2c = 136,11 \text{ \AA}^3 \quad (\text{IV.7})$$

Le défaut de la maille est donné par cette équation :

$$\begin{aligned}\zeta_a &= \left| \frac{a_{exp} - a_{th}}{a_{th}} \right| = \left| \frac{3,782 - 3,784}{3,784} \right| = |-5,285 \times 10^{-4}| = 0,05285\% \\ \zeta_c &= \left| \frac{c_{exp} - c_{th}}{c_{th}} \right| = \left| \frac{9,516 - 9,514}{9,514} \right| = |2,102 \times 10^{-4}| = 0,02102\%\end{aligned}\tag{IV.8}$$

exp : valeur expérimentale, th : valeur théorique

Dans le cas HT, il suffit de suivre les mêmes étapes mais cette fois en utilisant les plans réticulaires (101),(200) correspond aux angles 25,24° ; 47,99° respectivement.

Les valeurs calculées sont données dans le tableau IV.1 pour comparaison.

TABLEAU IV.1 – Paramètres cristallins et volume des mailles.

<i>Echantillons</i>	a(Å)	c(Å)	ζ_a	ζ_c	V_{exp} (Å ³)	V_{th} (Å ³)
FSP	3,782	9,516	0,05285	0,02102	136,11	136,22
HT	3,788	9,635	0,1057	1,272	138,25	136,22

D'après le tableau IV.1 nous constatons que les mailles subissent des forces à traction suivant l'axe c. Le volume de la maille expérimentale dans le cas de FSP est inférieur à la valeur théorique, on peut conclure qu'il y a des défauts dans sa structure. Nous constatons aussi que la HT est mieux cristallisée.

Toutes ces caractéristiques observées indiquent que les poudres de TiO_2 préparées par FSP et HT sont polycristallines et possèdent une structure tétragonale.

Dans un deuxième temps, nous calculons la taille des cristallites en utilisant l'équation (IV.4). Dans l'équation il faut convertir la valeur β de la largeur totale à mi-hauteur en radian. Les valeurs trouvées sont présentées dans le tableau IV.2.

TABLEAU IV.2 – Paramètres DRX des nanoparticules synthétisées par FSP et HT.

<i>Echantillons</i>	Plans réticulaires (hkl)	θ (degré)	β_{hkl} (degré)	D(Å)
FSP	101 (anatase)	12,67	0,507	160,598
	004 (anatase)	18,89	0,96	87,461
	200 (anatase)	24,04	0,56	159,226
	105(anatase)	27,01	1,28	69,661
	211 (anatase)	27,54	0,46	194,767
	110 (rutile)	13,72	0,55	148,68
	101(rutile)	18,055	0,52	160,683
HT	101 (anatase)	12,62	0,614	132,586
	103 (anatase)	18,86	1,18	71,142
	200 (anatase)	23,99	0,74	117,503
	105(anatase)	26,9	1,59	56,027
	211 (anatase)	27,61	0,88	101,875
	110 (rutile)	13,74	0,614087	133,175

A partir de tableau IV.2, on peut calculer la taille des cristallites moyenne D_{moy} pour chaque poudre.

Dans le cas FSP, on a :

$$D_{moy} = 92,2\%D_A + 7,8\%D_R = 135,929\text{Å} = 13,59\text{nm}$$

Dans le cas HT, on a :

$$D_{moy} = 95\%D_A + 5,32\%D_R = 98,12\text{Å} = 9,812\text{nm}$$

où D_A , D_R sont les tailles moyennes des cristallites dans la phase de l'anatase et la phase rutile respectivement.

A partir de l'analyse DRX, nous constatons que la taille des cristallites de TiO_2 préparée par la méthode HT est plus petite par rapport la méthode FSP. Dans le paragraphe suivant nous présentons la morphologie des nanoparticules.

4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage a été utilisé pour étudier les caractéristiques morphologiques de surface de la poudre de TiO_2 produite par FSP et HT. Les résultats sont présentés sur la figure IV.7 .

La figure IV.7 (a,b), montre une morphologie générale des poudres TiO_2 synthétisées par FSP et HT respectivement. Comme nous pouvons le voir sur la figure IV.7 (a,b), la taille des nanoparticules préparées par la méthode HT est petite par rapport à la méthode FSP. En plus la figure IV.7 (c-f) représente le détail de la structure et la morphologie des poudres avec l'échelle 10 μm et 2 μm . La figure IV.7 (c) montre que les particules sont coalescées et le film semble être compacte et non poreux, il n'y a pas d'espace entre les particules. Par contre la figure IV.7 (d) montre que la surface est plus inégale. Cette dernière peut-être un avantage, car la lumière incidente peut être diffusée pour augmenter le nombre de photons adsorbés sur la surface de TiO_2 . La figure IV.7 (e et f) montre que les nanoparticules de TiO_2 telles qu'elles ont été synthétisées sont toujours de tailles très diverses et certaines sont toujours groupées et agglomérées. Dans ce cas, nous concluons que la méthode HT permet de synthétiser des particules moins agglomérées par rapport à la méthode FSP. Cela a pour conséquence, la diminution de la taille des particules de TiO_2 et l'augmentation de la surface spécifique, ce qui permet d'avoir une forte adsorption au niveau de film TiO_2 et résulte des performances d'injection des électrons élevés dans la bande de conduction de TiO_2 [141, 142].

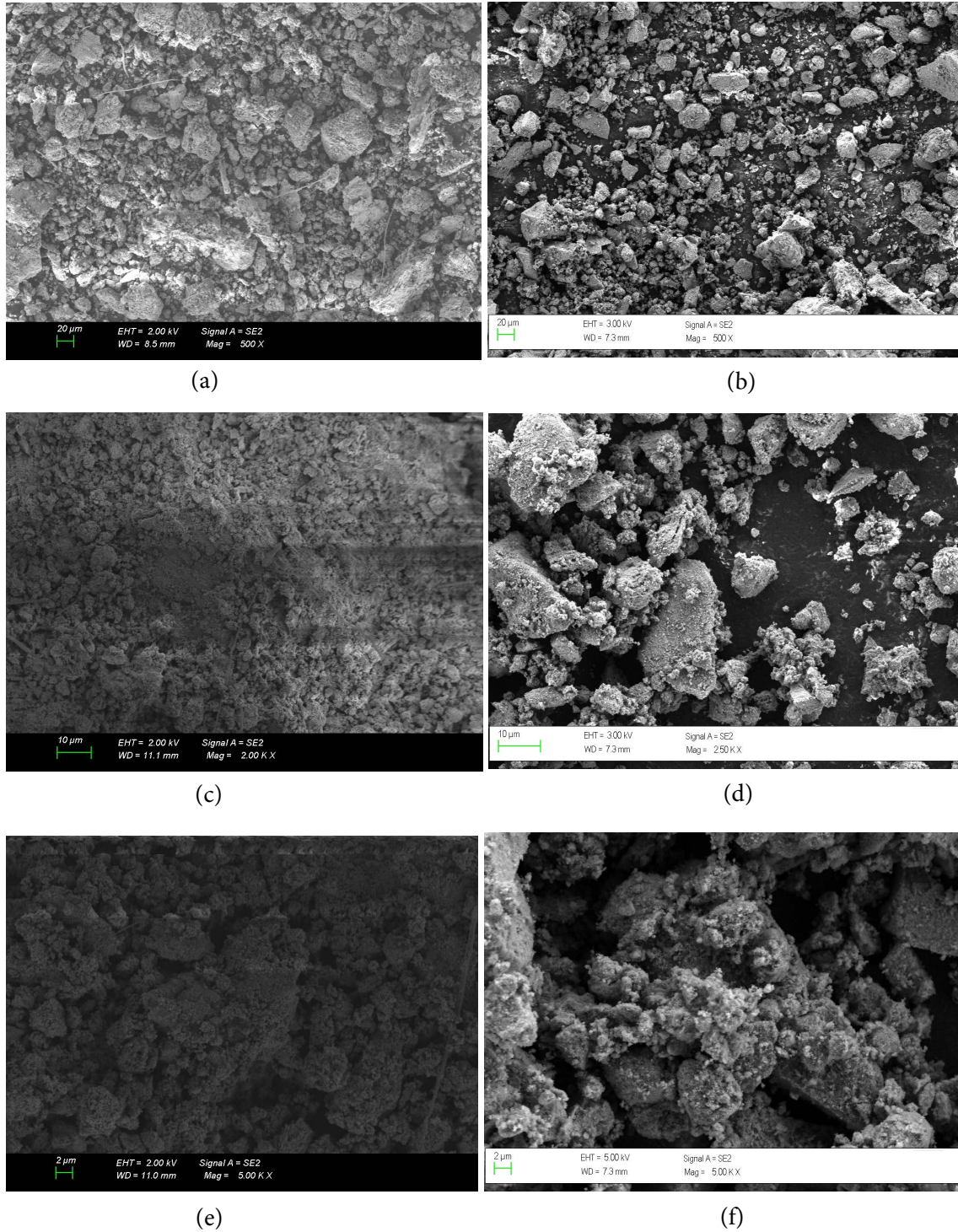


FIGURE IV.7 – MEB des poudres produites via FSP (a= 20μm,c=10 μm,e=2 μm) et HT (b=20μm,d=10μm,f=2μm).

5. Caractérisation des échantillons

5.1. Caractéristique J(V)

Le tableau IV.3 et la figure IV.8 ci-dessous présentent les performances des cellules solaires à colorant sous l'irradiation solaire globale AM 1.5 standard, réalisées par les deux méthodes de synthèse FSP et HT, ainsi que les cellules de références à base de l'électrode de titane de référence (REF).

TABLEAU IV.3 – Les performances des cellules solaires à colorant sous l'irradiation solaire globale AM 1,5.

<i>Cellules</i>	J_{sc} ($mAcm^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF	J_{mpp} ($mAcm^{-2}$)	V_{mpp} (mV)	η %
FSP 1	5,254	720	0,645	4,518	540	2,439
FSP 2	5,194	720	0,637	4,415	540	2,384
FSP 3	5,173	680	0,632	4,448	500	2,224
HT 1	12,922	640	0,443	10,229	380	3,887
HT 2	13,459	660	0,47	10,368	380	3,939
HT 3	13,230	660	0,442	10,154	380	3,858
REF 1	18,556	700	0,511	15,913	440	7,002
REF 2	19,223	700	0,515	16,585	440	7,297
REF 3	19,566	720	0,545	16,679	460	7,672

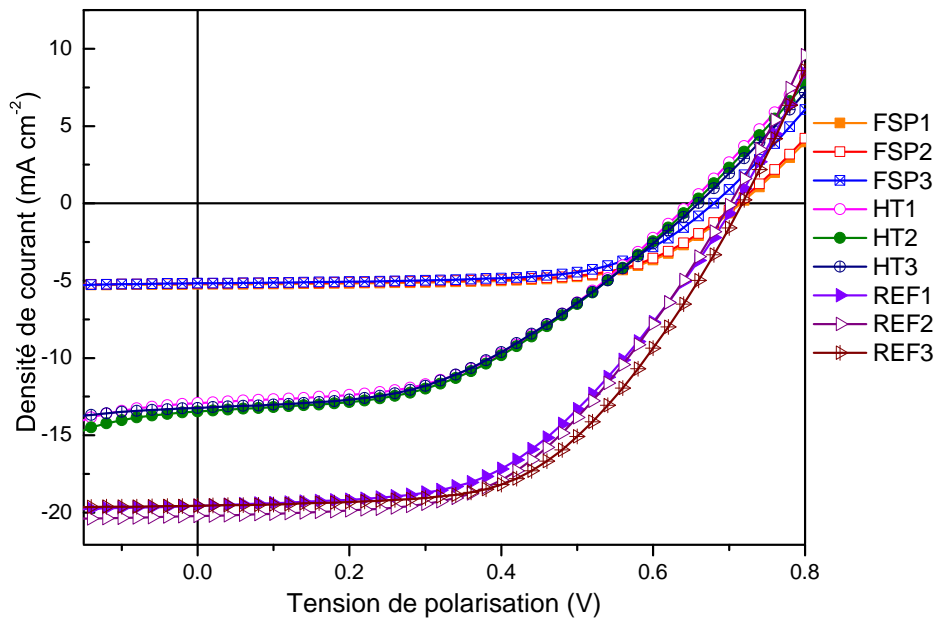


FIGURE IV.8 – Caractéristiques (J-V) sous éclairage (AM1.5 ($100mW/cm^2$)) des DSSCs.

D’après le tableau IV.3 et la figure IV.8, nous constatons que les variations des performances des cellules solaires à colorant mesurées dans le cas de différentes cellules sont minimales. Ainsi que le rendement maximal correspondant à une valeur maximale de densité de courant, ce qui est en accord avec le travail publié par Fazli et al [143]. Nous notons que les valeurs élevées de facteur de remplissage correspondant à des rendements maximaux due à la faible résistance en série [144, 145, 146, 147].

Dans la suite de ce travail, nous allons utiliser les cellules solaires avec des valeurs maximales de performances (la densité de courant, facteur de forme et le rendement) pour savoir la raison pour laquelle les cellules HT donnent des bonnes performances (Tableau IV.4)

TABLEAU IV.4 – Les DSSCs qui ont des valeurs de performances maximales.

Cellules	J_{sc} ($mAcm^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF	J_{mpp} ($mAcm^{-2}$)	V_{mpp} (mV)	η %
FSP	5,25	720	0,64	4,52	540	2,44
HT	13,46	660	0,47	10,37	380	3,94
REF	19,56	720	0,54	16,68	460	7,67

La figure IV.9 présente les performances photovoltaïques des cellules solaires à colorant fabriquées par FSP, HT, et la cellule de référence.

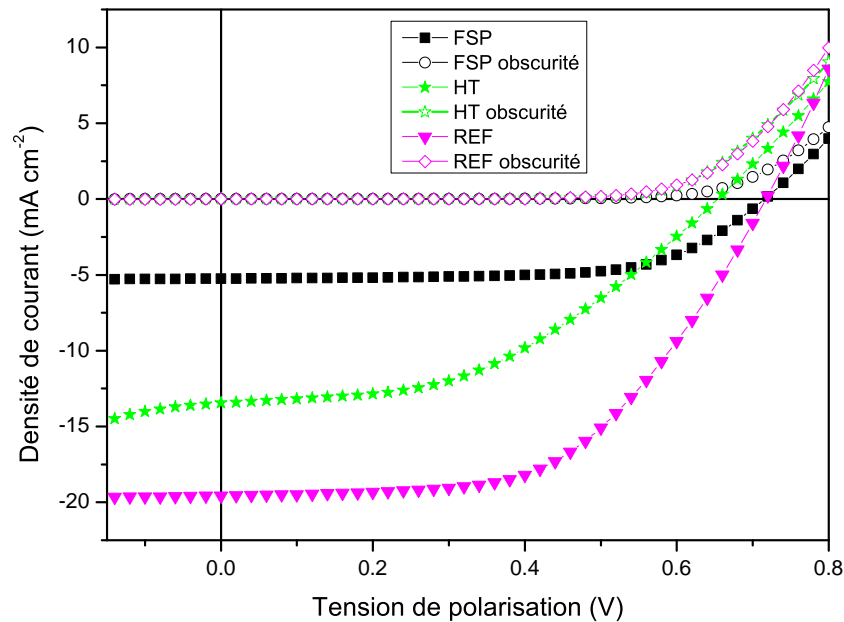


FIGURE IV.9 – Caractéristiques (J-V) des DSSCs qui ont des valeurs de performances maximales sous éclairage (AM1.5 (100mW/cm²)) et sous obscurité.

Dans les mêmes conditions, la cellule solaire à colorant fabriquée par FSP donne, une densité de courant de court-circuit J_{SC} de 5,25 (mAcm⁻²), une tension de circuit ouvert V_{OC} de 720 (mV), un facteur de forme de 0,64 et un rendement de conversion de 2,44%. La cellule solaire à colorant fabriquée par HT a donné une J_{SC} : 13,46 (mAcm⁻²), V_{OC} : 660 (mV), FF : 0,47, η : 3,94%. Les deux cellules ont été comparées à la cellule de référence qui a donné J_{SC} : 19,56 (mAcm⁻²), V_{OC} : 720 (mV), FF : 0,54, η : 7,67%.

Dans l'obscurité, les cellules se comportent comme une diode. Dans ces conditions, nous retrouvons pour une cellule la caractéristique courant - tension d'une diode (Figure IV.9).

Sous illumination, les courbes sont simplement décalées par rapport à celles obtenues à l'obscurité avec des valeurs différentes du photocourant, traduisant la génération constante du courant par la lumière. Ce courant est proportionnel à l'éclairement.

D'après ces résultats, nous remarquons que la densité de courant de court-circuit, facteur de forme et le rendement de conversion de la cellule HT sont supérieurs à celles de la cellule FSP. Cette différence est due à l'agrégation et à la taille des nanoparticules selon les analyses aux MEB et la diffraction DRX.

Ming et al [141], ont démontré que les petites tailles des nanoparticules de TiO_2 avec une bonne morphologie (*MEB*) conduisent à une grande surface de contact et une faible résistance. Ceci permet d'avoir une bonne injection d'électrons dans l'électrode. Cette bonne injection améliore la densité de courant et le rendement.

5.2. Efficacité quantique externe (IPCE)

L'IPCE est le rapport du nombre d'électrons dans le circuit externe produit par un photon incident à une longueur d'onde donnée [148]. La génération d'IPCE s'explique par trois facteurs principaux : (1) l'efficacité de l'absorption de la lumière pour les colorants, (2) l'efficacité de l'injection d'électrons et (3) l'efficacité de la collection des électrons photo-injectés au substrat *FTO*. Dans le DSSC, l'IPCE répond principalement à des longueurs d'ondes de la lumière visible dans les régions de 300 à 800 nm. La figure IV.10 illustre les spectres de l'efficacité quantique externe (IPCE) des cellules réalisées. Le colorant qui réagit à une longueur d'onde comprise entre 500 et 600 nm avait le nombre quantique le plus élevé, ce qui correspond au pic d'absorption du colorant *N719* [149].

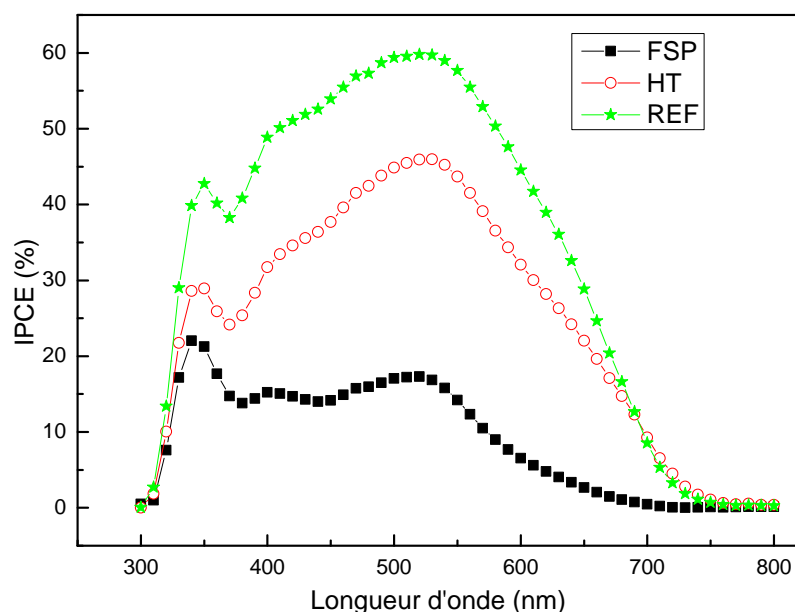


FIGURE IV.10 – Spectres d'IPCE des cellules FSP, HT et REF.

L'analyse des spectres montrent que 520 nm correspond à la valeur maximale du spectre IPCE pour les cellules *FSP* et *REF*. Pour la cellule *HT* la valeur maximale de spectre est 530 nm. Les rendements quantiques externes des cellules *FSP*, *HT* et *REF* sont 17,3%, 46% et 59,8% respectivement. Néanmoins, Le spectre IPCE de la cellule *HT* est supérieur au spectre de la cellule *FSP*, ce qui signifie que la recombinaison de charge est réduite.

La faible valeur d'*IPCE* de la cellule *FSP* indique que l'efficacité de la collection d'électrons au TiO_2 /FTO est faible en raison de la structure agglomérée de film. Par contre la valeur élevée d'*IPCE* de la cellule *HT* est due à la structure poreuse de film, ce qui entraîne une charge de molécules de colorants considérablement plus élevée et une capacité élevée de conversion des photons en électrons. On conclure que l'injection des charges dans la cellule *HT* est plus importante par rapport au cellule *FSP*.

Ce qui est en accord avec les résultats de performances photovoltaïques citées dans le paragraphe précédent.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les performances photovoltaïques des DSSCs de même surface à base de TiO_2 préparé par les méthodes pyrolyse de flamme et sol-gel hydrothermale dans les mêmes conditions d'éclairement.

Nous avons notamment synthétisé des nanoparticules des poudres de TiO_2 en utilisant une pyrolyse de flamme et une sol-gel hydrothermale. La quantité de poudre de TiO_2 et les solvants chimiques sont fixés pour former des films nanocristallins.

Ensuite, nous avons caractérisé les nanoparticules synthétisées par *DRX* et *MEB*. Concrètement, nous avons comparé les performances photovoltaïques des *DSSCs* fabriqués à base d'un colorant commercial N719.

Les rendements maximaux trouvés dans la partie expérimentale sont $\eta : 2,44\%$, $\eta : 3,94\%$, $\eta : 7,67\%$ pour les nanoparticules synthétisées par la méthode de pyrolyse de flamme, la méthode sol-gel hydrothermale et l'électrode de titane de référence, respectivement.

En conclusion, il est facile de produire des nanoparticules de TiO_2 en utilisant le procédé de pyrolyse de flamme dans un délai de production court. Tandis que l'infrastructure et les consommations des dispositifs de traitement par pyrolyse de flamme ne sont pas couteuse pour des productions à long termes par rapport au procédé sol gel hydrothermale. Malgré ces avantages, les particules produites sont coalescées et agglomérées ce qui influence sur les performances photovoltaïques. Par contre la méthode sol gel hydrothermale permet d'avoir un degré plus élevé de cristallinité et une diminution de l'agglomération entre les particules.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons contribué à l'étude de l'effet de la température, l'épaisseur d'électrode et de la synthèse de TiO_2 sur les propriétés photovoltaïques des cellules solaires à colorant.

Pour entamer cette étude, nous avons cité les différentes cellules solaires et l'évolution de l'énergie solaire. Puis nous avons présenté un état de l'art sur les cellules solaires à colorant en détaillant leur architecture, leur processus de fonctionnement ainsi que leurs paramètres clés tels que l'efficacité quantique externe, la densité de courant de court-circuit, la tension de circuit-ouvert, la puissance maximale, le facteur de forme, et le rendement de conversion de puissance. Afin de comprendre le mécanisme de la cellule, nous avons décrit la cinétique d'injection des charges, le transport et la recombinaison des électrons.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des techniques de caractérisations tels que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Le profilomètre à stylet a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des films. Les caractéristiques courant-tension et l'efficacité quantique externe ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley 2400 et QE-R- Enlitech, respectivement. Les caractéristiques courant-tension des cellules sont mesurées dans l'obscurité et sous éclairage. Les mesures sous éclairage ont été réalisées avec un simulateur solaire sous une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 et dans des conditions AM 1,5.

En se basant sur un modèle de diffusion d'électrons dans le film semi-conducteur poreux (TiO_2), nous avons étudié l'effet de la température et l'épaisseur d'électrode sur les cellules solaires à colorant. Ce modèle a été réalisé sous Matlab. Les résultats ont montré que la température n'affecte pas la densité du photocourant et elle est proportionnelle par rapport au rendement. Tandis que, le rendement et la densité du photocourant augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur d'électrode, mais commencent à diminuer à partir de certaines valeurs de l'épaisseur.

Ensuite, nous avons synthétisé les nanoparticules de dioxyde de titane par la méthode

pyrolyse de flamme et la méthode sol-gel hydrothermale. Ces nanoparticules ont été caractérisées par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Les nanoparticules synthétisées par pyrolyse de flamme présentent une agglomération et des tailles plus grandes par rapport à celles synthétisées par le sol gel hydrothermale.

Plusieurs cellules solaires ont été réalisées à base de ces nanoparticules, en utilisant le colorant commercial *N719* et les contre-électrodes du platine. Nous avons étudié leurs caractéristiques et nous avons montré que la densité de courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement de conversion des cellules *HT* sont supérieurs à celle des cellules *FSP*. Cette différence est due à l'agrégation et à la taille des particules selon les analyses aux *MEB* et *DRX*.

Il est aisé de produire des nanoparticules de TiO_2 en utilisant le procédé de pyrolyse de flamme dans un délai de production éphémère. Tandis que l'infrastructure et les consommations des dispositifs de traitement par pyrolyse de flamme sont abordables pour des productions à long termes par rapport au procédé sol gel hydrothermale. Nonobstant ces avantages allégués, les particules produites sont coalescées et agglomérées, ce qui influence sur les performances photovoltaïques. À l'opposé de la méthode sol gel hydrothermale qui permet d'avoir un degré plus élevé de cristallinité et une diminution de l'agglomération entre les particules.

Ce travail soulève de nombreuses questions ouvertes. Les plus intéressantes sont associées à l'amélioration des performances photovoltaïques des cellules solaires à colorant. Dans ce sens, pour améliorer les performances des cellules, nous devons :

- Changer le couple redox iodure/triodure (I^- / I_3^-) par le couple cobalt (II/III).
- Utiliser les molécules de porphyrine comme un colorant qui permettent d'atteindre un rendement de 13%.
- Introduire le cuivre (II/I) dans l'électrolyte pour achever un rendement de 11%. Dans ce cas, le cuivre jouera le rôle d'un matériau de transport de trous dans la cellule.

Nous apprécions de développer le modèle de diffusion en ajoutant les paramètres externes de la cellule solaire à colorant.

Bibliographie

- [1] Shahriar Shafiee and Erkan Topal. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, 37(1) :181 – 189, 2009.
- [2] Martin M Halmann and Meyer Steinberg. *Greenhouse gas carbon dioxide mitigation : science and technology*. CRC press, 1998.
- [3] John Asafu-Adjaye. The relationship between energy consumption, energy prices and economic growth : time series evidence from asian developing countries. *Energy Economics*, 22(6) :615 – 625, 2000.
- [4] Christopher Koroneos, Thomas Spachos, and Nikolaos Moussiopoulos. Exergy analysis of renewable energy sources. *Renewable Energy*, 28(2) :295 – 310, 2003.
- [5] Poul Schou. Polluting non-renewable resources and growth. *Environmental and Resource Economics*, 16(2) :211–227, 2000.
- [6] Roger Tissot. Latin america’s energy future. Technical report, Inter-American Development Bank, 2012.
- [7] Kari Alanne and Arto Saari. Distributed energy generation and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(6) :539 – 558, 2006.
- [8] U.s. energy information administration - eia - independent statistics and analysis.
- [9] Nadarajah Kannan and Divagar Vakeesan. Solar energy for future world : - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62 :1092 – 1105, 2016.
- [10] REN21. Renewables 2018 global status report. Technical report, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2018.
- [11] Antonia V Herzog, Timothy E Lipman, and Daniel M Kammen. Renewable energy sources. *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Forerunner Volume- ‘Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development*, 2001.
- [12] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, and Surendra Kothari. Role of renewable energy sources in environmental protection : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3) :1513 – 1524, 2011.

- [13] George O.G. Löf, J.A. Duffie, and C.O. Smith. World distribution of solar radiation. *Solar Energy*, 10(1) :27 – 37, 1966.
- [14] Nathan S. Lewis. Toward cost-effective solar energy use. *Science*, 315(5813) :798–801, 2007.
- [15] FDJ Nieuwenhout, A Van Dijk, PE Lasschuit, G Van Roekel, VAP Van Dijk, D Hirsch, H Arriaza, M Hankins, BD Sharma, and H Wade. Experience with solar home systems in developing countries : a review. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 9(6) :455–474, 2001.
- [16] A J Nozik. Photoelectrochemistry : Applications to solar energy conversion. *Annual Review of Physical Chemistry*, 29(1) :189–222, 1978.
- [17] Solargis, global horizontal irradiation(ghi).
- [18] B. Schlamadinger, M. Apps, F. Bohlin, L. Gustavsson, G. Jungmeier, G. Marland, K. Pingoud, and I. Savolainen. Towards a standard methodology for greenhouse gas balances of bioenergy systems in comparison with fossil energy systems. *Biomass and Bioenergy*, 13(6) :359 – 375, 1997. Greenhouse Gas Balances of Bioenergy from Forestry and Wood Industry.
- [19] Vishnuvardhanan Vijayakumar. *Development of high band gap materials for tandem solar cells and simulation studies on mechanical tandem solar cells*. PhD thesis, Rutgers University-Graduate School-New Brunswick, 2013.
- [20] Martin A. Green, Yoshihiro Hishikawa, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, and Anita W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 53). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 27(1) :3–12, 2019.
- [21] Jiangshan Feng, Xuejie Zhu, Zhou Yang, Xiaorong Zhang, Jinzhi Niu, Ziyu Wang, Shengnan Zuo, Shashank Priya, Shengzhong Liu, and Dong Yang. Record efficiency stable flexible perovskite solar cell using effective additive assistant strategy. *Advanced Materials*, 30(35) :1801418, 2018.
- [22] Sven Rühle, Menny Shalom, and Arie Zaban. Quantum-dot-sensitized solar cells. *ChemPhysChem*, 11(11) :2290–2304, 2010.
- [23] Eiji Yamazaki, Masaki Murayama, Naomi Nishikawa, Noritsugu Hashimoto, Masashi Shoyama, and Osamu Kurita. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 81(4) :512 – 516, 2007.
- [24] AO Boyo, MBO Shitta, T Oluwa, and S Adeola. Bitter leaf (vernonia amygdalin) for dye sensitized solar cell. *Trends in Applied Sciences Research*, 7(7) :558–564, 2012.
- [25] CR Wronski, JM Pearce, RJ Koval, AS Ferlauto, and RW Collins. Progress in amorphous silicon based solar cell technology. *RIO 02-World Climate & Energy Event*, pages 67–72, 2002.

- [26] Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 4(2) :145 – 153, 2003.
- [27] S Michal and C Július. Dye-sensitized solar cells : Materials and processes. *Acta Electrotech Inform*, 10 :78–81, 01 2010.
- [28] J.-J. Lagref, Md.K. Nazeeruddin, and M. Grätzel. Artificial photosynthesis based on dye-sensitized nanocrystalline tio₂ solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3) :735 – 745, 2008. Protagonists in Chemistry : Michael Grätzel.
- [29] Greg P. Smestad and Michael Gratzel. Demonstrating electron transfer and nanotechnology : A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter. *Journal of Chemical Education*, 75(6) :752, 1998.
- [30] A.D. Asiegbu E.L. Efurumibe and M.U. Onuu. Mathematical modelling of electron transport through the anode (tio₂) of a standard dye-sensitized solar cell. *Asian Journal of Applied Sciences*, 5 :33 –42, 2012.
- [31] Khwanchit Wongcharee, Vissanu Meeyoo, and Sumaeth Chavadej. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(7) :566 – 571, 2007.
- [32] Michael Grätzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 164(1) :3 – 14, 2004. Proceedings of the Dye Solar Cell Osaka ICP-21 Pre-symposium. Dedicated to Professor Shozo Yanagida on the occasion of his retirement.
- [33] Yiming Cao, Yasemin Saygili, Amita Ummadisingu, Joël Teuscher, Jingshan Luo, Norman Pellet, Fabrizio Giordano, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Jacques E Mosser, Marina Freitag, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. 11% efficiency solid-state dye-sensitized solar cells with copper(ii/i) hole transport materials. *Nature Communications*, 8 :15390 EP –, Jun 2017.
- [34] Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile FE Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md Khaja Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature chemistry*, 6(3) :242, 2014.
- [35] National center for photovoltaics (ncpv).
- [36] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(1) :12–20, 2012.
- [37] Brian O’Regan and Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio₂ films. *Nature*, 353(6346) :737–740, 1991.

- [38] Jean Desilvestro, Michael Graetzel, Ladislav Kavan, Jacques Moser, and Jan Augustynski. Highly efficient sensitization of titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 107(10) :2988–2990, 1985.
- [39] NOUMISSING SAO Chérubin. *Dye Sensitized Solar Cells Based On Perylene Derivatives*. Theses, University of Kassel , 2009.
- [40] Feifei Gao, Yuan Wang, Dong Shi, Jing Zhang, Mingkui Wang, Xiaoyan Jing, Robin Humphry-Baker, Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, and Michael Grätzel. Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline tio₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32) :10720–10728, 2008. PMID : 18642907.
- [41] Jihuai Wu, Zhang Lan, Sanchun Hao, Pingjiang Li, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Leqing Fang, and Yunfang Huang. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure Appl. Chem*, 80 :2241–2258, 11 2008.
- [42] Minna Toivola, Fredrik Ahlskog, and Peter Lund. Industrial sheet metals for nanocrystalline dye-sensitized solar cell structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(17) :2881 – 2893, 2006.
- [43] Andreas Kay and Michael Grätzel. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(1) :99 – 117, 1996.
- [44] John B. Asbury, Randy J. Ellingson, Hirendra N. Ghosh, Suzanne Ferrere, Arthur J. Nozik, and Tianquan Lian. Femtosecond ir study of excited-state relaxation and electron-injection dynamics of ru(dcbpy)₂(ncs)₂ in solution and on nanocrystalline tio₂ and al₂o₃ thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16) :3110–3119, 1999.
- [45] Michael Grätzel. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry*, 44(20) :6841–6851, Oct 2005.
- [46] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 177(1) :347 – 414, 1998.
- [47] H. Hara, K. & Arakawa. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [48] Anders Hagfeldt and Michael Grätzel. Molecular photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, 33(5) :269–277, May 2000.
- [49] Vincent Guiheneuf. *Approche multi-physique du vieillissement des matériaux pour application photovoltaïque*. PhD thesis, Université Paris-Est, DOI :10.13140/RG.2.2.26396.80002/, 2017.

- [50] Yasuteru Saito, Takayuki Kitamura, Yuji Wada, and Shozo Yanagida. Application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Chemistry Letters*, 31(10) :1060–1061, 2002.
- [51] Yasuteru Saito, Wataru Kubo, Takayuki Kitamura, Yuji Wada, and Shozo Yanagida. I-/i3- redox reaction behavior on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 164 :153–157, 06 2004.
- [52] B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, and S. Surampudi. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications to lithium ion cells. In *Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of Conference (Cat. No.02TH8576)*, pages 273–277, Jan 2002.
- [53] Hanna Ellis. *Characterization of dye-sensitized solar cells : Components for environmentally friendly photovoltaics*. PhD thesis, Uppsala Universitet, 2014.
- [54] Juan Bisquert and Vyacheslav S. Vikhrenko. Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(7) :2313–2322, Feb 2004.
- [55] Zhong-Sheng Wang, Nagatoshi Koumura, Yan Cui, Masabumi Takahashi, Hiroki Sekiguchi, Atsunori Mori, Toshitaka Kubo, Akihiro Furube, and Kohjiro Hara. Hexylthiophene-functionalized carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics : Tuning of solar-cell performance by structural modification. *Chemistry of Materials*, 20(12) :3993–4003, 2008.
- [56] Ho Chang, Mu-Jung Kao, Tien-Li Chen, Chin-Guo Kuo, Kun-Ching Cho, and Xiu-Ping Lin. Natural sensitizer for dye-sensitized solar cells using three layers of photoelectrode thin films with a schottky barrier. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4(2), 2011.
- [57] Jing Bingwen, Zhang Manhua, and Shen Tao. Advances in dye-sensitized solar cell. *Chinese Science Bulletin*, 42(23) :1937–1948, Dec 1997.
- [58] Michael Grätzel. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry*, 44(20) :6841–6851, Oct 2005.
- [59] Alexander E Gash, Thomas M Tillotson, Joe H Satcher Jr, Lawrence W Hrubesh, and Randall L Simpson. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1) :22 – 28, 2001.
- [60] Joséphine Lacroix. *Elaboration par voie sol-gel de supports macroporeux à base de verre bioactif pour l'ingénierie tissulaire. Caractérisation par micro-PIXE de leurs réactivités in vitro et in vivo*. PhD thesis, Université Blaise Pascal - Clermont 2, Juillet 2013.

- [61] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9) :3893–3946, Sep 2004.
- [62] Mingmei Wu, Gang Lin, DiHu Chen, Guangguo Wang, Dian He, Shouhua Feng, and Ruren Xu. Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. *Chemistry of Materials*, 14(5) :1974–1980, May 2002.
- [63] Yukiya Hakuta, Haruo Ura, Hiromichi Hayashi, and Kunio Arai. Continuous production of batio₃ nanoparticles by hydrothermal synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4) :840–846, Feb 2005.
- [64] Albrecht Rabenau. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12) :1026–1040, 1985.
- [65] Song Shuyan Shi Weidong and Zhang Hongjie. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :5714–5743, 2013.
- [66] Laurie Barthe. *Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : élaboration de catalyseurs supportés*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, Novembre 2007.
- [67] Umil, università degli studi di milano.
- [68] Chen-Ching ; Chen, Chien-Chih ;Ting. Photoelectrode fabrication of dye-sensitized nanosolar cells using multiple spray coating technique. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 2013.
- [69] Hanna Ellis. *Relations frittage - microstructure - propriétés électriques des céramiques de type LAMOX*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes , <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01744122/document/>, Octobre 2017.
- [70] Muhammad Rizwan Amirzada. *Optimization in the Technological Steps for the Fabrication of Large Area Micromirror Arrays*. PhD thesis, Universität Kassel , <https://www.researchgate.net/publication/291937982/>, Octobre 2014.
- [71] Donald Bickler. The simulation of solar radiation. *Solar Energy*, 6(2) :64 – 68, 1962.
- [72] Richard J. Matson, Keith A. Emery, and Richard E. Bird. Terrestrial solar spectra, solar simulation and solar cell short-circuit current calibration : A review. *Solar Cells*, 11(2) :105 – 145, 1984.
- [73] Daniel S. Codd, Andrew Carlson, Jennifer Rees, and Alexander H. Slocum. A low cost high flux solar simulator. *Solar Energy*, 84(12) :2202 – 2212, 2010.
- [74] Sven Soedergren, Anders Hagfeldt, Joergen Olsson, and Sten-Eric Lindquist. Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of micro-porous semiconductor films in photoelectrochemical cells. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(21) :5552–5556, 1994.

- [75] G Franco, J Gehring, LM Peter, EA Ponomarev, and I Uhlendorf. Frequency-resolved optical detection of photoinjected electrons in dye-sensitized nanocrystalline photo-voltaic cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(4) :692–698, 1999.
- [76] Nerine J. Cherepy, Greg P. Smestad, Michael Grätzel, and Jin Z. Zhang. Ultrafast electron injection : Implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocya-nin dye-sensitized tio₂ nanocrystalline electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(45) :9342–9351, Nov 1997.
- [77] Kiyooki Imoto, Kohshin Takahashi, Takahiro Yamaguchi, Teruhisa Komura, Jun ichi Nakamura, and Kazuhiko Murata. High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(4) :459 – 469, 2003.
- [78] J Nelson, AJ Bard, and M Stratmann. Encyclopedia of electrochemistry 6, 2002.
- [79] M. Lakshmi, S. Kavitha, and Mercyleena Paul. Novel method for evaluation of natural dyes in dssc. *AIP Conference Proceedings*, 1620(1) :123–130, 2014.
- [80] Guido Rothenberger, Donald Fitzmaurice, and Michael Graetzel. Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films : optical determination of the flatband potential of colloidal titanium dioxide films. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(14) :5983–5986, Jul 1992.
- [81] Jörg Ferber and Joachim Luther. Modeling of photovoltage and photocurrent in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(21) :4895–4903, 2001.
- [82] Roberto Gómez and Pedro Salvador. Photovoltage dependence on film thickness and type of illumination in nanoporous thin film electrodes according to a simple diffusion model. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88(4) :377–388, 2005.
- [83] L Dloczik, O Ileperuma, I Lauer mann, LM Peter, EA Ponomarev, G Redmond, NJ Shaw, and I Uhlendorf. Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells : characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy. *The Jour-nal of Physical Chemistry B*, 101(49) :10281–10289, 1997.
- [84] Meng Ni, Michael KH Leung, Dennis YC Leung, and K Sumathy. An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(9) :1331–1344, 2006.
- [85] Jae-Joon Lee, George M Coia, and Nathan S Lewis. Current density versus poten-tial characteristics of dye-sensitized nanostructured semiconductor photoelectrodes. 1. analytical expressions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(17) :5269–5281, 2004.
- [86] Meng Ni, Michael KH Leung, and Dennis YC Leung. Theoretical modelling of the electrode thickness effect on maximum power point of dye-sensitized solar cell. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(1) :35–42, 2008.

- [87] Karin Keis, Eva Magnusson, Henrik Lindström, Sten-Eric Lindquist, and Anders Hagfeldt. A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured zno electrodes. *Solar energy materials and solar cells*, 73(1) :51–58, 2002.
- [88] Songyuan Dai, Jian Weng, Yifeng Sui, Chengwu Shi, Yang Huang, Shuanhong Chen, Xu Pan, Xiaqin Fang, Linhua Hu, Fantai Kong, et al. Dye-sensitized solar cells, from cell to module. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 84(1-4) :125–133, 2004.
- [89] Zhong-Sheng Wang, Fu-You Li, Chun-Hui Huang, Lu Wang, Min Wei, Lin-Pei Jin, and Nan-Qiang Li. Photoelectric conversion properties of nanocrystalline tio2 electrodes sensitized with hemicyanine derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(41) :9676–9682, 2000.
- [90] Yosuke Fukai, Yusuke Kondo, Shogo Mori, and Eiji Suzuki. Highly efficient dye-sensitized sno2 solar cells having sufficient electron diffusion length. *Electrochemistry Communications*, 9(7) :1439–1443, 2007.
- [91] Sonia R Raga and Francisco Fabregat-Santiago. Temperature effects in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7) :2328–2336, 2013.
- [92] Jiangrong Xiao, Tianyou Peng, Ran Li, Zhenghe Peng, and Chunhua Yan. Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(4) :1161 – 1170, 2006.
- [93] Erdal Celik, Ibrahim Keskin, Isil Kayatekin, Funda Ak Azem, and Erhan Özkan. Al₂O₃–TiO₂ thin films on glass substrate by sol–gel technique. *Materials Characterization*, 58(4) :349–357, apr 2007.
- [94] Choowong Chaisuk, Anusara Wehatoranawee, Sirichai Preampiyawat, Sirirat Netiphath, Artiwan Shotipruk, and Okorn Mekasuwandumrong. Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Ceramics International*, 37(5) :1459–1463, jul 2011.
- [95] Choowong Chaisuk, Anusara Wehatoranawee, Sirichai Preampiyawat, Sirirat Netiphath, Artiwan Shotipruk, and Okorn Mekasuwandumrong. Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Ceramics International*, 37(5) :1459–1463, jul 2011.
- [96] Kohsuke Mori, Keiichi Maki, Shinichi Kawasaki, Shuai Yuan, and Hiromi Yamashita. Hydrothermal synthesis of tio2 photocatalysts in the presence of nh₄f and their application for degradation of organic compounds. *Chemical Engineering Science*, 63(20) :5066–5070, 2008.
- [97] Zhijie Li, Bo Hou, Yao Xu, Dong Wu, and Yuhan Sun. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 288(1) :149–154, 2005.

- [98] Li-Heng Kao, Tzu-Chien Hsu, and Hong-Yang Lu. Sol–gel synthesis and morphological control of nanocrystalline tio₂ via urea treatment. *Journal of colloid and interface science*, 316(1) :160–167, 2007.
- [99] Shahab Ansari Amin, Mohammad Pazouki, and Azarmidokht Hosseinnia. Synthesis of tio₂–ag nanocomposite with sol–gel method and investigation of its antibacterial activity against e. coli. *Powder Technology*, 196(3) :241–245, 2009.
- [100] Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, and Miroslav D. Dramićanin. *Chapter 2 Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials From Micrometer to Nanometer Dimensions*, pages 55–81. Nanomaterials for Green Energy, 2018. Exported from <https://app.dimensions.ai> on 2019/05/21.
- [101] S.-H. Feng and G.-H. Li. Chapter 4 - hydrothermal and solvothermal syntheses. In Ruren Xu and Yan Xu, editors, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, pages 73 – 104. Elsevier, Amsterdam, second edition edition, 2017.
- [102] Yong Joo Kim, Mi Hyeon Lee, Hark Jin Kim, Gooil Lim, Young Sik Choi, Nam-Gyu Park, Kyungkon Kim, and Wan In Lee. Formation of highly efficient dye-sensitized solar cells by hierarchical pore generation with nanoporous tio₂ spheres. *Advanced Materials*, 21(36) :3668–3673, 2009.
- [103] Zhong-Sheng Wang, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima, and Hironori Arakawa. Significant influence of tio₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of n719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13) :1381 – 1389, 2004. Michael Graetzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday, Dye Sensitized Solar Cells.
- [104] Kasim Ocakoglu, Ceylan Zafer, Canan Varlikli, and Siddik Icli. Preparation of dye sensitized titanium oxide nanoparticles for solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6) :1688 – 1694, 2013.
- [105] Hun-Gi Jung, Yong Soo Kang, and Yang-Kook Sun. Anatase tio₂ spheres with high surface area and mesoporous structure via a hydrothermal process for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 55(15) :4637–4641, 2010.
- [106] N Sofyan, A Ridhova, A H Yuwono, and A Udhiarto. Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles using low hydrothermal temperature for dye-sensitized solar cell. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 316 :012055, mar 2018.
- [107] Antonio Tricoli, Anna S. Wallerand, and Marco Righettoni. Highly porous tio₂ films for dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 22 :14254–14261, 2012.
- [108] Junchao Huo, Yanjie Hu, Hao Jiang, Wenjuan Huang, Yunfeng Li, Wei Shao, and Chunzhong Li. Mixed solvents assisted flame spray pyrolysis synthesis of tio₂ hierarchically porous hollow spheres for dye-sensitized solar cells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(32) :11029–11035, Aug 2013.

- [109] Hee Dong Jang and Jinki Jeong. The effects of temperature on particle size in the gas-phase production of TiO_2 . *Aerosol Science and Technology*, 23(4) :553–560, 1995.
- [110] Chan Soo Kim, Koichi Nakaso, Bin Xia, Kikuo Okuyama, and Manabu Shimada. A new observation on the phase transformation of TiO_2 nanoparticles produced by a cvd method. *Aerosol science and technology*, 39(2) :104–112, 2005.
- [111] Chen Xiaobo. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(8) :839–851, 2009.
- [112] Tadao Sugimoto, Kazumi Okada, and Hiroyuki Itoh. Synthetic of uniform spindle-type titania particles by the gel–sol method, 1997.
- [113] H Samari Jahromi, H Taghdisian, S Afshar, and S Tasharrofi. Effects of ph and polyethylene glycol on surface morphology of TiO_2 thin film. *Surface and Coatings Technology*, 203(14) :1991–1996, 2009.
- [114] Li-Yuan Chai, Yan-Fen Yu, Gang Zhang, Peng Bing, and Shun-wen Wei. Effect of surfactants on preparation of nanometer TiO_2 by pyrohydrolysis. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 17(1) :176–180, 2007.
- [115] Danijela Vorkapic and Themis Matsoukas. Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11) :2815–2820, 1998.
- [116] Young Tae Moon, Do Kyung Kim, and Chong Hee Kim. Preparation of monodisperse ZrO_2 by the microwave heating of zirconyl chloride solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(4) :1103–1106, 1995.
- [117] Md K Nazeeruddin and M Grätzel. Conversion and storage of solar energy using dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 cells. *Comprehensive coordination chemistry II*, 9(BOOK_CHAP) :719–758, 2004.
- [118] Ceylan Zafer, Kasim Ocakoglu, Cihan Ozsoy, and Siddik Icli. Dicationic bis-imidazolium molten salts for efficient dye sensitized solar cells : Synthesis and photovoltaic properties. *Electrochimica Acta*, 54(24) :5709–5714, oct 2009.
- [119] Lutz Mädler, Wendelin J Stark, and Sotiris E Pratsinis. Flame-made ceria nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 17(6) :1356–1362, 2002.
- [120] L Mädler, HK Kammler, R Mueller, and Sotiris E Pratsinis. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, 33(2) :369–389, 2002.
- [121] HK Grossmann, T Grieb, F Meierhofer, MJ Hodapp, D Noriler, A Gröhn, HF Meier, U Fritsching, Karsten Wegner, and L Mädler. Nanoscale mixing during double-flame spray synthesis of heterostructured nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(4) :174, 2015.

- [122] Thomas Rudin and Sotiris E Pratsinis. Homogeneous iron phosphate nanoparticles by combustion of sprays. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(23) :7891–7900, 2012.
- [123] Wey Yang Teoh. *Flame Spray Synthesis of Catalyst Nanoparticles for Photocatalytic Mineralisation of Organics and Fischer-Tropsch Synthesis*. PhD thesis, University of New South Wales, Mai 2007.
- [124] Mustafa Erol, Orkut Sancakoglu, Metin Yurddaskal, Serdar Yildirim, and Erdal Çelik. A comparison on physical, structural, and photocatalytic properties of tio₂ nanopowders produced using sol-gel and flame spray pyrolysis. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10(6) :931–938, 2013.
- [125] Chang-Ryul Lee, Hui-Seon Kim, In-Hyuk Jang, Jeong-Hyeok Im, and Nam-Gyu Park. Pseudo first-order adsorption kinetics of n719 dye on tio₂ surface. *ACS applied materials & interfaces*, 3(6) :1953–1957, 2011.
- [126] Yasuo Chiba, Ashraful Islam, Yuki Watanabe, Ryoichi Komiya, Naoki Koide, and Liyuan Han. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese journal of applied physics*, 45(7L) :L638, 2006.
- [127] Gerrit Boschloo and Anders Hagfeldt. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11) :1819–1826, 2009.
- [128] Christophe J Barbe, Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Valery Shklover, and Michael Grätzel. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12) :3157–3171, 1997.
- [129] Jae-Yup Kim, Jin Young Kim, Doh-Kwon Lee, BongSoo Kim, Honggon Kim, and Min Jae Ko. Importance of 4-tert-butylpyridine in electrolyte for dye-sensitized solar cells employing sno₂ electrode. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43) :22759–22766, 2012.
- [130] Michael Grätzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 164(1-3) :3–14, 2004.
- [131] M Khaja Nazeeruddin, Amin Kay, Ignacio Rodicio, Robin Humphry-Baker, E Müller, Petr Liska, Nick Vlachopoulos, and M Grätzel. Conversion of light to electricity by cis-x₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (ii) charge-transfer sensitizers (x= cl-, br-, i-, cn-, and scn-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14) :6382–6390, 1993.
- [132] Hitoshi Kusama, Mitsuhiro Kurashige, and Hironori Arakawa. Influence of nitrogen-containing heterocyclic additives in i-/i₃- redox electrolytic solution on the perfor-

- mance of ru-dye-sensitized nanocrystalline tio₂ solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 169(2) :169–176, 2005.
- [133] Shogo Nakade, Taisuke Kanzaki, Yuji Wada, and Shozo Yanagida. Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage in dye-sensitized solar cells : application for highly viscous electrolyte systems. *Langmuir*, 21(23) :10803–10807, 2005.
- [134] Hengzhong Zhang and Jillian F Banfield. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal of Materials Research*, 15(2) :437–448, 2000.
- [135] Nursev ERDOĞAN, Jongee Park, and Abdullah ÖZTÜRK. Tio₂ films with various crystal structures for single and bilayer photoanodes of dye-sensitized solar cells. *Anadolu University of Sciences & Technology-B : Theoretical Sciences*, 6(2), 2018.
- [136] Meng-Suan Liang, Yoke-Khey Fong, Chwin-Chieh Khaw, Chin-Chin Liu, and Sheue-Pin Chin. Studies on the effects of crystallite sizes and scattering layers on the conversion efficiency of dye-sensitized solar cell. *Journal of Power and Energy Engineering*, 2(12) :18, 2014.
- [137] Yoon Jun Son, Jin Soo Kang, Jungjin Yoon, Jin Kim, Juwon Jeong, Jiho Kang, Myeong Jae Lee, Hyun S Park, and Yung-Eun Sung. Influence of tio₂ particle size on dye-sensitized solar cells employing an organic sensitizer and a cobalt (iii/ii) redox electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(13) :7051–7060, 2018.
- [138] Tammy P Chou, Qifeng Zhang, Bryan Russo, Glen E Fryxell, and Guozhong Cao. Titania particle size effect on the overall performance of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17) :6296–6302, 2007.
- [139] Gerko Oskam, Abhinav Nellore, R Lee Penn, and Peter C Searson. The growth kinetics of tio₂ nanoparticles from titanium (iv) alkoxide at high water/titanium ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8) :1734–1738, 2003.
- [140] BD á Cullity and SR á Stock. Elements of x-ray diffraction, 1978.
- [141] Ming-Jer Jeng, Yi-Lun Wung, Liann-Be Chang, and Lee Chow. Particle size effects of tio₂ layers on the solar efficiency of dye-sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 2013.
- [142] Seungkyu Yang, Hyungsub Kim, Sung-Hoon Ahn, and Caroline Sunyong Lee. The effect of the agglomerated microstructure of dry-deposited tio₂ electrodes on the performance of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 166 :117–123, 2015.
- [143] FIM Fazli, MK Ahmad, CF Soon, N Nafarizal, AB Suriani, A Mohamed, Mohamad Hafiz Mamat, MF Malek, M Shimomura, and K Murakami. Dye-sensitized solar cell using pure anatase tio₂ annealed at different temperatures. *Optik*, 140 :1063–1068, 2017.

- [144] Xiong Yin, Zhaosheng Xue, and Bin Liu. Electrophoretic deposition of pt nanoparticles on plastic substrates as counter electrode for flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(4) :2422–2426, 2011.
- [145] Chih-Ming Chen, Chia-Hsien Chen, and Tzu-Chien Wei. Chemical deposition of platinum on metallic sheets as counterelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 55(5) :1687–1695, 2010.
- [146] Sejin Park, Hankil Boo, and Taek Dong Chung. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Analytica chimica acta*, 556(1) :46–57, 2006.
- [147] Naoki Koide, Ashraful Islam, Yasuo Chiba, and Liyuan Han. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : chemistry*, 182(3) :296–305, 2006.
- [148] Zaahir Salam, E Vijayakumar, A Subramania, N Sivasankar, and Sudhanshu Mallick. Graphene quantum dots decorated electrospun tio₂ nanofibers as an effective photoanode for dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143 :250–259, 2015.
- [149] Jiuli Chang, Jiangli Yang, Pengfei Ma, Dapeng Wu, Li Tian, Zhiyong Gao, Kai Jiang, and Lin Yang. Hierarchical titania mesoporous sphere/graphene composite, synthesis and application as photoanode in dye sensitized solar cells. *Journal of colloid and interface science*, 394 :231–236, 2013.