

Summary/Sommaire

The present thesis is dedicated to the synthesis and characterization of the TiO₂ semiconductor layer used as photoelectrode in dye-sensitized solar cells (DSSCs), with the aim to improve their photovoltaic efficiencies.

DSSCs have been reported by O'Regan and Grätzel in the early nineties as a very promising alternative to conventional silicon devices. Main benefits of these cells are their low cost and their mild manufacturing process. In most of the specific literature, DSSCs are made of TiO₂ films prepared by doctor-blade or screen-printing of anatase nanoparticles paste. However due to the random organization of the nanoparticles, pore accessibility by the dye and electrolyte could be incomplete and some anatase crystallites could be not connected impeding electron transfer.

The strategy adopted to improve the films properties and thus PV efficiencies involves a surfactant-assisted process allowing the preparation of highly porous layers with well-ordered and accessibles pores as well as improved crystallites connectivity.

The main goal of this work is to increase the film surface area and perfectly control the mesostructure in terms of thickness, pore size, pore organization and pore accessibility in order to maximize the adsorption of active dye and the electrolyte infiltration inside the porous network. Special attention was paid to the tuning of the experimental settings such as the relative humidity conditions, the withdrawal speed and the choices of substrate and surfactant.

Moreover, for DSSCs applications, TiO₂ film has to be crystallized in form of anatase. Perfect balance between high crystallinity and mesostructure preservation was studied in order to enhance the cells efficiencies.

Besides, templated films challenge is to obtain thick layers. Indeed, monolayer films are only a few hundred nanometers thick. To increase the film thickness and thus the quantity of active material, a multilayer process was tuned.

Special effort was paid to overcome the surface area limitation induced by the repeated thermal treatments applied during multilayer process. We propose an alternative thermal treatment in order to limit the mesostructure degradation. We also define the maximum crystal size compatible with the preservation of the mesoarchitecture initially induced by templating.

Thick films up to 4 µm were prepared from this multilayer process and show excellent efficiency in combination with N-719 dye (6.1%) when compared to values reported in the literature. Such mesostructured templated films were compared in terms of photovoltaic performances with TiO₂ nanoparticles films, generally used in DSSCs.

In a second part, as the goal of this thesis is to improve the current nanoparticles-based DSSCs and prove the viability of the templating alternative, a comparison of the long-term stability of both technologies was performed.

To our knowledge, long-term stability of templated DSSCs has never been reported at this time. However, in case of templated films, the surface area is highly improved and the negative effects of thermal stress, light soaking and UV exposure could be heightened.

Due to their higher active interface, templated films are more sensitive than nanoparticles samples to UV illumination, what can be easily solved by the use of a UV

Summary

filter. However, they are as stable as nanoparticles samples under visible light soaking (UV filtered) and under thermal stress.

In addition, cells were characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Templatized cells show lower transfer resistance, as well as longer electron lifetime compared to nanoparticles DSSCs.

Using templated films in DSSCs is therefore really promising because higher conversion efficiencies are reached without any increase in cells degradation.

Finally, stability limitation encountered by DSSCs are mostly related to the use of liquid electrolytes, which can leak out the cell. Solid-state hole transporting materials are investigated in order to overcome this issue.

However, in solid-state DSSCs, TiO_2 films thickness is limited to a few microns allowing the adsorption of a limited amount of photoactive dye and thus leading to a poor light harvesting. Moreover, solid-state DSSCs are characterized by incomplete electrolyte filling, impeding the dye regeneration. Both limitations further lead to low photovoltaic efficiencies.

Due to the surface area improvement as well as the perfect control of the pore organization and the pore size, the templating strategy was investigated to overcome light harvesting and pore filling limitations.

Templated films were prepared from different structuring agents. They show an efficient electrolyte infiltration and a two times higher dye loading compared to nanoparticles layers.

Corresponding photovoltaic performances in liquid-state and solid-state DSSCs have also been evaluated. While templating allows improving the liquid-state cells efficiencies, we cannot conclude for solid-state DSSCs due to device assembly issue and/or bad contacts between the electrodes and the sample holder during the I-V measurements.

We hope that the achievements of this thesis brought a significant contribution to the field of DSSCs. Indeed, the templating strategy is proved to improve the liquid-state cells efficiency. However, the assembly of solid-state devices and subsequent I-V tests have to be investigated further.

Besides, new pathways are envisaged for interesting future work in both fundamental and applied research fields, such as the synthesis of templated films with hierarchical porosity or scale-up and industrialization of the templated devices.

L'objet de cette thèse de doctorat porte sur la synthèse et la caractérisation du film semiconducteur de TiO₂ utilisé comme photoélectrode dans les cellules solaires à colorant, avec comme objectif principal, l'amélioration de leur efficacité de conversion photovoltaïque.

Les cellules solaires à colorant ont été développées au début des années 90 par O'Regan et Grätzel comme alternative prometteuse aux cellules au silicium utilisées conventionnellement. Les principaux atouts de ces cellules sont leur faible coût de production ainsi que leur processus de fabrication peu polluant et peu énergivore. Elles sont généralement composées d'un film de TiO₂ obtenu suite à l'étalement d'une pâte contenant des nanoparticules d'anatase. Cependant, dû à l'organisation aléatoire des nanoparticules, certains pores peuvent être inaccessibles au colorant et à l'électrolyte. De même, les cristallites d'anatase peuvent souffrir d'un manque de connectivité, ce qui est défavorable aux processus de transferts électroniques.

La stratégie adoptée pour améliorer les propriétés du film de TiO₂ et par conséquent leur efficacité photovoltaïque repose sur l'emploi d'un agent structurant lors du procédé de synthèse, permettant la préparation de films hautement poreux avec des pores accessibles et ordonnés ainsi qu'une meilleure connectivité entre les cristallites. Ce procédé de synthèse est connu sous le terme anglais de « templating ». L'objectif principal de ce travail consiste à augmenter la surface spécifique du film tout en contrôlant parfaitement sa mésostрукture en termes d'épaisseur et de porosité (taille, organisation, accessibilité des pores), de façon à maximiser la quantité de colorant adsorbé et à favoriser l'infiltration de l'électrolyte au sein du réseau poreux. Une attention particulière a été portée aux conditions expérimentales tels l'humidité relative, la vitesse de retrait lors du dépôt du film par trempage, les choix du substrat de dépôt et de l'agent structurant.

De plus, dans une cellule solaire à colorant, le film de TiO₂ doit être cristallisé sous forme d'anatase. Un compromis entre haut taux de cristallinité et préservation de la mésostрукture a été établi afin d'améliorer l'efficacité des cellules.

Par ailleurs, il est difficile de préparer des films épais par templating. En effet, les films monocouche présentent des épaisseurs limitées à quelques centaines de nm. Un procédé de dépôt de films multicouches a donc été mis au point afin d'augmenter l'épaisseur du film et donc la quantité de matière active.

Un effort particulier a été fourni afin de réduire la limitation de surface spécifique induite par les traitements thermiques répétés appliqués lors du procédé de dépôt multicouches. Un traitement thermique alternatif a été envisagé afin de limiter la dégradation de la mésostрукture et la taille de cristallites maximale compatible avec la préservation de la mésostрукture a pu être déterminée.

Des films allant jusqu'à 4 µm d'épaisseur ont été préparés à partir de ce procédé multicouches. Ils présentent d'excellentes efficacités (jusqu'à 6,1% avec le colorant N-719) en comparaison aux valeurs de la littérature. Ces films multicouches ont également été comparés en termes de performances photovoltaïques aux films de nanoparticules de TiO₂, employés habituellement dans les cellules solaires à colorant.

L'objectif de cette thèse étant d'améliorer l'efficacité des cellules solaires à colorant, composées actuellement de films de nanoparticules, et de prouver le potentiel des

Sommaire

cellules préparées par templating, les deux alternatives ont été comparées en termes de stabilité à long terme.

A notre connaissance, des études de stabilité à long terme n'ont encore jamais été menées pour des cellules préparées par templating. Pourtant, ces films présentent de plus grandes surfaces spécifiques et les effets négatifs induits par les contraintes thermiques, l'illumination prolongée et l'exposition aux UV peuvent en être accentués.

De par leur grande surface active, les films préparés par templating sont plus sensibles aux UV que les films de nanoparticules. Ce problème peut être facilement résolu par l'emploi d'un filtre anti-UV. Néanmoins, ils sont aussi stables que les films de nanoparticules lorsqu'ils sont soumis à une illumination prolongée (avec filtrage des UV) ou à des contraintes thermiques.

Les cellules ont également été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les cellules obtenues par templating présentent de plus faibles résistances de transfert de charges ainsi que de plus longs temps de vie des électrons que les films de nanoparticules.

La stratégie de synthèse par templating est donc une voie très prometteuse pour améliorer les performances des cellules solaires à colorant sans accélérer leur dégradation au cours du temps.

D'autre part, l'utilisation d'électrolyte liquide dans les cellules solaires à colorant est connue comme un facteur limitant leur stabilité. En effet, l'électrolyte liquide peut s'écouler hors de la cellule. Des électrolytes solides sont donc envisagés pour pallier ce problème.

Malheureusement, dans les cellules « solides », l'épaisseur du film de TiO_2 est limitée à quelques microns réduisant la quantité de colorant adsorbé et par conséquent la quantité de lumière absorbée par la photoélectrode. De plus, l'imprégnation de l'électrolyte solide est généralement incomplète empêchant la régénération efficace du colorant. Ces deux facteurs limitent l'efficacité des cellules « solides ».

La stratégie de synthèse par templating a été envisagée afin d'augmenter l'absorption lumineuse et l'imprégnation de l'électrolyte solide. En effet, cette technique permet d'augmenter la surface spécifique des films et de contrôler précisément l'organisation et la taille des pores.

Des films ont été préparés par templating en utilisant différents agents structurants. Ils présentent des taux d'adsorption du colorant deux fois plus importants que les films de nanoparticules et favorisent l'infiltration de l'électrolyte solide.

Si les films préparés par templating permettent d'améliorer les efficacités des cellules avec électrolyte liquide, leur bénéfice dans les cellules « solides » est plus difficile à mettre en évidence suite à des difficultés rencontrées lors de l'assemblage des cellules et/ou à un mauvais contact entre les électrodes et le porte-échantillon lors des mesures I-V.

Nous espérons que ce travail apporte une contribution significative dans le domaine de recherches des cellules solaires à colorant. La stratégie de synthèse par templating permet en effet d'améliorer significativement les performances photovoltaïques de ces cellules à l'état liquide. Cependant, l'assemblage et la caractérisation des cellules « solides » doivent encore être améliorés.

Par ailleurs, de nouvelles voies sont envisagées afin de poursuivre cette étude au niveau fondamental ou en recherches appliquées, telle la synthèse de films présentant une porosité hiérarchisée ou l'industrialisation des cellules préparées par templating.