

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Kasdi Merbah de Ouargla



Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie Des Procédés

Mémoire

Présenté pour l'obtention du Diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Spécialité : Génie Des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par :

DERDAKH Chemse Eddine

ZERROUKI Salah Eddine

Thème :

**Réalisation et caractérisation des couches minces
à base de TiO_2 sensibilisées par un pigment
naturel**

Soutenu publiquement devant le jury:

Mme. ZOUBIEDI Chahinez

UKM Ouargla

Président

M. HENNI Abdellah

UKM Ouargla

MCA

Rapporteur

M. SELLOUM Djamel

UKM Ouargla

Examineur

Année Universitaire: 2018 /2019



Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu Allah le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Je remercie et dédie ce mémoire , A mes très chers parents Mon père Khelifa Et ma mère Dalila et mes frères Salah eddin, Imene, Abderraouf, Oussama, Nasrallah qui ont toujours été là à mes côtés pendant ce travail de fin d'étude et qui m'ont toujours encouragé et pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, et leur soutien moral.

J'adresse également mes remerciements à mon directeur de mémoire, Monsieur Dr. Abdellah henni , pour son aide précieuse et pour le temps qu'il nous a consacré et qui a toujours été présent à notre côtés pour nous orienter. Il nous permit d'approfondir au maximum nous travaux afin de pouvoir être fier aujourd'hui du travail réalisé.

À tous ceux qui nous ont souhaité bonne et de la réussite, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

DERDAKH CHEMSE EDDINE



Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et
miséricordieux, qui
nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste
travail.

En second lieu, nous tenons à remercier vivement notre
encadreur Docteur Abdellah HENNI pour nous avoir tout
d'abord proposé ce sujet très intéressant et de nous avoir guidé
avec patience et de nous avoir fait profiter de son savoir et son
expérience. Ses précieux conseils et son aide tout au long de la
préparation de ce mémoire ainsi que la confiance qu'il nous a
témoigné ont été d'une importance capitale.

Nos sincères remerciements vont également aux Monsieur le
président de jury et ses membres pour l'intérêt qu'ils ont porté
à notre travail et en acceptant de le juger.

Derdakh chamsse Eddine & Zerrouki Salah Eddine



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

La cause de mon existence

Ma très chère mère

Mon très chère père

A cher encadreur Monsieur Dr Henni Abdellah

Mes frères & Mes soeurs

Toute les famille Zerrouki

Mes amis et à toute personne connue Zerrouki Salah Eddine

Merci pour vous tous

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I . Généralités et Définitions	
I.1. Cellule photovoltaïque	3
I.1.1 Historique	3
I.1.2. Définition d'une cellule photovoltaïque	4
I.1.3 Générations et Type de Cellules photovoltaïques	4
I.1.3.1. Cellule solaire de première génération à base de plaquettes	4
I.1.3.2. Cellules solaires de deuxième génération - Cellules solaires à couche mince.....	4
I.1.3.3. Cellules solaires de troisième génération.....	4
I.1.4. Les avantages de la cellule photovoltaïque	5
I.1.5. Les Application de cellules photovoltaïques	6
I.2. Cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC)	7
I.2.1. Définition une Cellule solaire sensibilisée par colorant	7
I.2.2. Les avantages des cellules solaires sensibilisées par colorant	7
I.2.3. Application des cellules solaires sensibilisées par colorant	8
I.2.4. Les composants des cellules solaires sensibilisées par colorant.....	9
I.2.5. Principes des cellules solaires sensibilisées par un colorant.....	10
I.2.5.1. Principe de fonctionnement de base	10
I.3. Matériaux constituant les cellules de Grätzel.....	11
I.3.1. Substrat	11
I.3.2. Semi-conducteurs : Le dioxyde de titane (TiO ₂)	11
I.3.3. Sensibilisateur (colorant).....	13
I.3.4. L'électrolyte.....	15
I.3.5. Contre l'électrode	16
I.4. Techniques de fabrication des films minces	18
Chapitre II. Élaboration et Techniques de Caractérisation	
II.1. Élaboration des couches minces.....	20
II.1.1. Préparation des substrats	20
II.1.1.1. Choix des substrats de verre.....	20
II.1.1.2. Nettoyage des substrats	21

II.1.2. Préparation de la solution de TiO ₂	21
II.1.3. Dépôt des couches minces.....	21
II.1.3.1. Principe de spin-coating	21
II.1.3.2. Processus et étapes	22
II.1.4. Extraction et purification du colorant	23
II.1.4.1. Préparation de l'extraire du chou rouge	23
II.1.4.2. Expériences avec les acides et bases	24
II.1.5. Présentation des colorants utilisés et sensibilisation des électrodes	25
II.2. La spectrophotométrie UV-Visible	25
Chapitre III. Résultats et Discussions	
III. Résultats et Discussions.....	28
III.1. Extrait du chou rouge.....	28
III.1.1 Préparation du pigment.....	28
III.1.2. Propriétés optiques des extraits.....	31
III.2. Élaboration des anodes.....	32
III.2.1. Influence de l'épaisseur de la couche.....	32
III.2.2. Propriétés optiques des anodes.....	32
III.2.3. Détermination de la bande interdite (gap) des films TiO ₂	34
III.3. Fabrication des photoanodes.....	35
III.3.1. Sensibilisation des couches minces.....	35
III.3.2. Propriétés optiques des photoanodes.....	37
Conclusion Générale	39
Références.....	41

Table des figures

Figure I.1 Différents types de technologies de cellules solaires et tendances actuelles du développement	5
Figure I.2. Exemples d'applications des cellules solaires sensibilisées par un colorant et des modules.....	9
Figure I.3. Mécanisme du DSSC	10
Figure I.4. Positions de bande de plusieurs semi-conducteurs	13
Figure II.1. Étapes de fabrication des DSSC, de l'extraction du chou rouge à l'assemblage complet de la cellule solaire.....	20
Figure II.2. Les différentes étapes de dépôt par spin-coating.....	22
Figure II.3. Extraction du colorant de choux rouge.....	24
Figure II.4. Mésure du pH à l'aide de pH-mètre.....	25
Figure II.5. Domaine spectrale d'Uv-visible	26
Figure II.6. Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale.....	26
Figure III.1. Les différentes couleurs de solution d'anthocyane obtenues en variant le pH du milieu acide (gauche) au basique (droite).....	29
Figure III.2. La structure moléculaire du choux rouge (anthocyane).....	30
Figure III.3. La structure moléculaire et la couleur changent en fonction du pH.....	30
Figure III.4. L'absorbance du chou rouge à pH différent (a) rouge pH= 3,32 (b) violet pH= 6,1 (c) bleu pH= 8,1 (d) vert pH= 10,0 (e) jaune pH= 12.....	31
Figure III.5. Uv-vis de TiO ₂ non dopées (a) 3 couches (b) 5 couches (c) 10 couches (d)15 couches.....	33
Figures III.6. Image d'une couche de TiO ₂	34
Figure III.7. Courbes de Tauc $[(\alpha h\nu)]^2$ en fonction de l'énergie (hν) obtenues à partir des courbes de transmittance.....	35
Figure III.8. Structures de la molécule de colorant dans un film de TiO ₂ adsorbé par un colorant de chou rouge.....	36
Figure II.9. Les photoanodes à base TiO ₂ sensibilisés avec l'anthocyane à différents pH (de gauche à droite : pH = 3,32 ; 6,10 ; 8,10 ; 10,0 et 12,30).....	37
Figure III.10. Uv-vis des couches de TiO ₂ et TiO ₂ sensibilisées avec le pigment à différent pH (a) 3,32 (b) 6,15 (c) 8,10 et (d) 12,30.....	37

Table des tableaux

Tableau I.1. Les Méthodes de dépôt de films minces.....	19
Tableau III.1. pH des extraits obtenues.....	29
Tableau III.2. Observation des couches de TiO ₂ élaborées par la technique de spin coating...	32

Introduction Générale

Introduction générale

Jusqu'au milieu du XIXe siècle, le bois était la source de presque tous les besoins en énergie du monde pour le chauffage, la cuisine et la lumière. Depuis la fin du 19ème siècle jusqu'à aujourd'hui, les combustibles fossiles - charbon, pétrole et gaz naturel - étaient les principales sources d'énergie, et la biomasse solide est devenue la source d'énergie la plus renouvelable dans les années 1990. Depuis lors, la part de la consommation d'énergie issue des biocarburants, de l'énergie solaire et éolienne a augmenté. Nous pourrions nous réveiller demain dans un monde complètement dépourvu d'énergie fossile. Cela peut sembler insaisissable, mais alors que scientifiques et scientifiques développent de nouvelles méthodes pour exploiter les énergies renouvelables, ces nouvelles sources d'énergie, bientôt le mode de fonctionnement de nos sociétés et notre vie quotidienne.

Les énergies renouvelables jouent un rôle important dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre. L'une des sources d'énergie abondante la plus pure et la plus abondante de la planète est l'énergie solaire, élément clé de l'économie basée sur les énergies renouvelables proposées. L'énergie qui provient du soleil en une heure chaque jour représente plus que toutes les activités humaines consommées en un an. L'exploration optique est l'un des domaines de R&D les plus prospères. Pour atteindre l'objectif d'un avenir solaire photovoltaïque, la principale tâche des dispositifs photovoltaïques sera d'atteindre un rendement élevé et de réduire les coûts de fabrication.

Ce travail de mémoire vise à contribuer à l'amélioration des caractérisations optiques de cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC) en utilisant la technologie de spin-coating pour produire des couches minces et les sensibiliser avec un colorant naturelle. Dans ce travail, nous trouverons les meilleurs facteurs et conditions pour la production de couches de film mince en utilisant la technique de spin-coating et d'extraction de couleur organique du chou rouge et la production de couleurs multiples.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres:

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

Le chapitre II décrit les procédures expérimentales de l'élaboration de de couches minces (TiO_2) à partir des solutions colloïdales de nanoparticules de ces oxyde semi-conducteurs et

déposées par la méthode de spin-coating. Ensuite, la préparation des colorants pour la fabrication de cellules solaires de type Grätzel. Nous terminerons ce chapitre en présentant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des dispositifs et les performances des cellules.

Le dernier chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux de cette étude. Les propriétés des couches minces et les colorant sont discutées en fonction de pH.

Finalement nous terminons avec une conclusion .

Chapitre I

Généralités et Définitions

I. GENERALITES ET DEFINITIONS

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps des notions sur les cellules photovoltaïques, la cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC, cellule Grätzel) et quelques rappels sur leurs matériaux constitutifs. Ces notions sont suivies par une description des propriétés et les domaines d'applications du TiO_2 . Nous clôturons ce chapitre par des méthodes d'élaboration des couches minces.

I.1. Cellule photovoltaïque

I.1.1 Historique

En 1839, Antoine Becquerel a découvert l'effet photovoltaïque en mesurant un photo courant délivré par des électrodes en platine (couvertes de bromure d'argent ou de chlorure d'argent) illuminées dans un soluté. Dès les années 1870, Heinrich Hertz a étudié cet effet dans les solides tels le Sélénium. En travaillant sur ce même matériau, Smith et Adams ont rédigé respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité en 1873 et 1876. L'anthracène était le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée, par Pochettino en 1906 et par Volmer 1913. L'intérêt scientifique aussi bien que le potentiel commercial ont conduit à une recherche accrue dans la photoconductivité et les sujets apparentés. Au début des années 60, des propriétés semi-conductrices ont été découvertes dans les colorants usuels, tels que le bleu de méthylène. Plus tard, ces colorants étaient parmi les premiers matériaux organiques révélant un caractère photovoltaïque. En 1954, les équipes de Bell laboratoire ont fabriqué la première cellule au silicium cristalline avec un rendement de 4%. Au cours des années, ce rendement a atteint 24% dans les laboratoires. Aujourd'hui, les piles solaires au silicium représentent 99% du photovoltaïque. La substitution du silicium par d'autres matériaux est considérée comme une alternative prometteuse pour diverses raisons : faible coût, matière première illimitée, facilité de mise en oeuvre, technologie de basse température, grande surfaces, dispositifs souples ... En 1990, La cellule Graetzel ou cellule à colorant a été inventée par le professeur Michael Graetzel de l'Institut EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne de Technologie, ces panneaux solaires ont été fabriqués à ces dernières années à des coûts très intéressants et ses derniers sont au stade d'essais. Son avenir industriel n'est pas encore bien établi, mais il pourrait ouvrir la voie à des modules photovoltaïques de très faible coût. De nombreuses entreprises, notamment suisses, japonaises, américaines ou australiennes, se montrent très intéressées par cette technologie,

car les coûts de fabrication pourraient être divisés par cinq par rapport aux cellules actuelle [1].

I.1.2. Définition d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque ou cellule solaire est un dispositif électronique qui fonctionne selon le principe de « l'effet photovoltaïque » et qui convertit l'énergie solaire en énergie électrique.

L'effet photovoltaïque est le phénomène d'excitation des électrons d'une surface métallique par les photons de la lumière [2].

I.1.3 Générations et Type de Cellules photovoltaïques

Les cellules solaires sont généralement divisées en trois catégories principales appelées générations. La Classification des cellules solaires et la plupart des types développés sont dans la figure I.1

I.1.3.1. Cellule solaire de première génération à base de plaquettes

Comme il a déjà été mentionné, les cellules solaires de première génération sont produites sur des plaquettes de silicium. C'est la technologie la plus ancienne et la plus populaire en raison de son efficacité énergétique élevée.

I.1.3.2. Cellules solaires de deuxième génération - Cellules solaires à couche mince

La plupart des cellules solaires à couche mince et de l'a-Si sont des cellules solaires de deuxième génération et sont plus économiques que les cellules solaires de plaquette de silicium de première génération. Les cellules en silicium ont des couches absorbant la lumière jusqu'à 350 μm d'épaisseur, tandis que les cellules solaires en couches minces ont des couches très fines absorbant la lumière, généralement de l'ordre de 1 μm d'épaisseur.

I.1.3.3. Cellules solaires de troisième génération

Les cellules de troisième génération sont les nouvelles technologies prometteuses, mais ne font pas l'objet d'une étude commerciale approfondie [3].

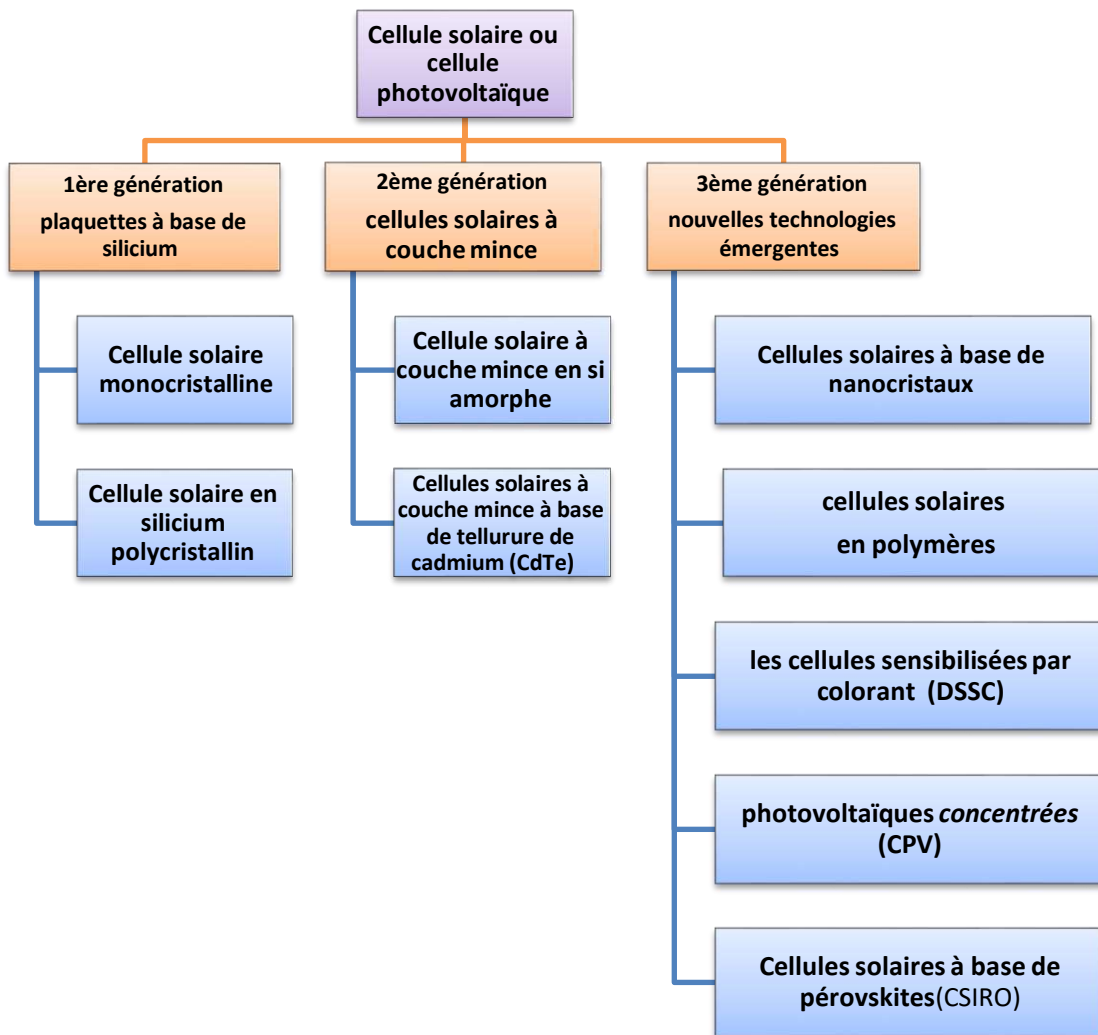


Figure I.1 : Différents types de technologies de cellules solaires et tendances actuelles du développement [3].

I.1.4. Les avantages de la cellule photovoltaïque

L'énergie solaire présente plusieurs avantages par rapport aux sources d'énergie traditionnelles. On cite ci-dessous quelques-uns des avantages de l'énergie solaire [4]:

- Il est une ressource renouvelable.
- Il est respectueux de l'environnement.
- Peut-être amélioré la valeur d'une maison
- Il est facile à entretenir et nécessite moins d'entretien.
- Installation facile.

- Il est très facile à utiliser par rapport aux autres sources d'énergie de type renouvelable.
- Il ne produit pas de bruit, car il ne comporte aucune pièce mobile.
- Il ne génère pas d'émissions ni de radiations.
- Peut-être utilisé dans des régions éloignées
- Les installations basées sur les cellules solaires sont basées sur une architecture modulaire et, par conséquent, il peut être utilisé comme petite taille source d'énergie, ainsi que de grande taille source d'énergie.
- Les cellules solaires ont une durée de vie plus longue (entre 10 et 30 ans).

I.1.5. Les Application de cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont utilisées dans plusieurs domaines et applications telle que [5]:

- La production de lumière.
- La ventilation.
- Les besoins de réfrigération, notamment pour la conservation des médicaments dans les dispensaires.
- Le pompage et le traitement de l'eau.
- Le fonctionnement des petites machines agricoles (moulins à céréales, machines à traire en zones isolées).
- L'arrosage automatique programmable.
- L'abreuvement automatique en plein champ.
- Dans le domaine des télécommunications pour transmettent des signaux téléphoniques, radiophoniques et télévisuels.
- Signalisation routière et ferroviaire.
- Balisage aérien et maritime (bouée).
- Téléphonie de secours sur les autoroutes.
- Stations météorologiques.
- Télésurveillance véhicules, wagons, canalisations de transport de gaz ou de pétrole.

I.2. Cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC)

I.2.1. Définition une Cellule solaire sensibilisée par colorant

La cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC), également appelée cellule de Grätzel est la cellule solaire à base de colorant de troisième génération et respectueuse de l'environnement. C'est un appareil qui absorbe la lumière du soleil avec une couche de molécules de colorant et convertit directement en énergie électrique. Grätzel et O'Regan ont découvert en 1991 des cellules solaires à colorant (DSSC), considérées comme la plus récente technologie en cellules solaires, des cellules solaires sensibilisées par un colorant sont des dispositifs pour la conversion de la lumière visible en électricité, sur la base de la sensibilisation des semi-conducteurs à bande interdite large [6].

Utilise le principe de la photosynthèse pour générer de l'énergie. Dans le DSSC, le colorant organique remplace les pigments absorbant la lumière ; le semi-conducteur à large bande interdite remplace le Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (NADPH) oxydé et le dioxyde de carbone en tant qu'accepteur d'électrons ; et l'électrolyte remplace respectivement l'eau et l'oxygène en tant que donneur d'électrons et produit d'oxydation. Cependant, la différence essentielle entre les plantes et DSSC est que les plantes stockent l'énergie sous forme d'amidon pour une utilisation ultérieure, alors que la DSSC ne peut pas stocker de l'énergie [7].

I.2.2. Les avantages des cellules solaires sensibilisées par colorant

Les DSSC se distinguent des dispositifs semi-conducteurs classiques en ce sens qu'ils séparent la fonction d'absorption de la lumière du transport de porteur de charge . Le sensibilisateur de colorant absorbe la lumière solaire incidente et exploite l'énergie lumineuse pour induire une réaction de transfert d'électrons. Ainsi, les DSSC présentent les avantages suivants par rapport aux systèmes photovoltaïques à base de Si : Il est possible de réaliser le transfert d'énergie directe de photons à énergie chimique. les DSSC sont fabriqués de manière très simple et rentable en utilisant un colorant naturel, des matériaux à faible coût . Ayant une apparence colorée et transparente, avec des couleurs attrayantes ,ils sont de design simple, une bonne portabilité et un faible coût et Opéré par des processus simple et faciles [8,9].

I.2.3. Application des cellules solaires sensibilisées par colorant

Durant les dernières années, les cellules solaires sensibilisées par colorant DSSCs ont connus plusieurs applications technologiques, on cite par exemple [10], (figure I.2) :

- La société Australian Sustainable Technologies International a produit à grande échelle des carreaux de verre pour la production d'électricité pour des essais sur le terrain et le premier bâtiment a été équipé d'un mur de ce type.
- La disponibilité de cellules ou de modules légers et sensibles aux colorants flexibles est attrayante pour des applications dans des calculatrices, des gadgets et des téléphones mobiles alimentés par la lumière de la pièce ou extérieurs.
- Les cellules solaires sensibles aux colorants peuvent être conçues comme des éléments décoratifs colorés d'intérieur.
- Les modules solaires flexibles sensibles aux colorants offrent la possibilité de les intégrer à de nombreux appareils portables, bagages, engrenages ou tenues.
- Dans la production d'électricité, les modules sensibles aux colorants avec une efficacité de 10 % constituent un choix attrayant pour remplacer le cristallin commun modules à base de Si.
- En 2010, Sony a annoncé la fabrication de modules avec une efficacité proche de 10 %. Il est donc possible de commercialiser les modules DSSC.

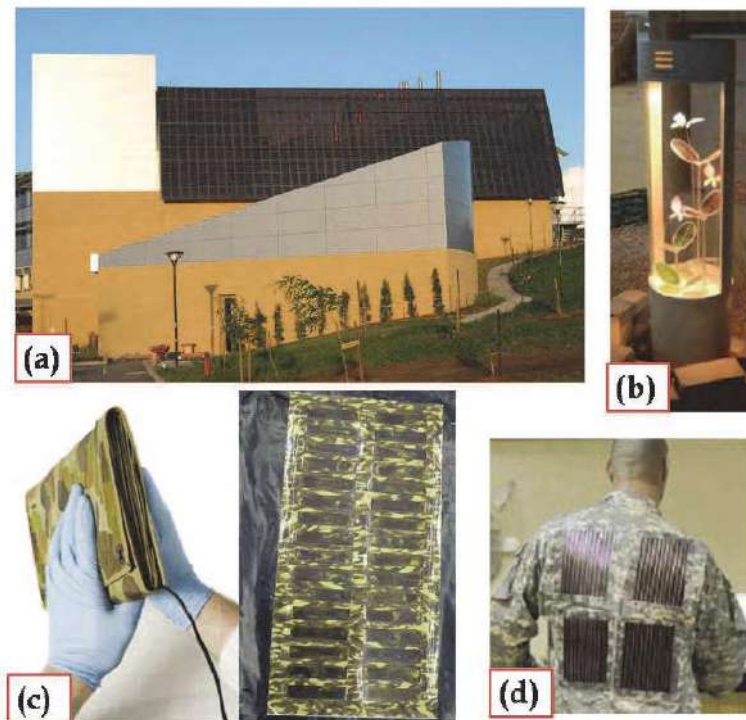


Figure I.2. Exemples d'applications des cellules solaires sensibilisées par un colorant et des modules : (a) 200 m² de panneaux STI DSSC installés à Newcastle (Australie), (b) ornement intérieur de feuilles de cellules solaires sensibilisées à colorant, (c) module solaire flexible basé sur DSSC développé par Dyesol et (d) veste commercialisée par G24i [10].

I.2.4. Les composants des cellules solaires sensibilisées par colorant

La cellule solaire sensibilisée par un colorant contient généralement cinq composants :

- 1) Un support revêtu d'oxydes conducteurs transparents (ITO ou FTO).
- 2) Le film semi-conducteur ou anode , généralement du TiO₂ ou ZnO.
- 3) Un sensibilisateur (colorant) adsorbé sur la surface du semi-conducteur.
- 4) Un électrolyte contenant un médiateur redox (I⁻/ I₃⁻).
- 5) Une contre-électrode ou cathode capable de régénérer le médiateur redox comme la platine.

I.2.5. Principes des cellules solaires sensibilisées par un colorant

Dans une cellule de type Grätzel une molécule photosensible est greffée à la surface d'un semi-conducteur en général de l'oxyde de titane. Ce photosensibilisateur absorbe un photon émis par le soleil d'énergie suffisante pour faire passer un électron de son état fondamental à un état excité. L'électron excité est attiré puis injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. A l'autre électrode, un électron réduit le médiateur redox de l'électrolyte. Ce médiateur réduit ensuite le colorant oxydé. Le colorant est revenu à son état fondamental [11], Comme le montre la figure I.3 .

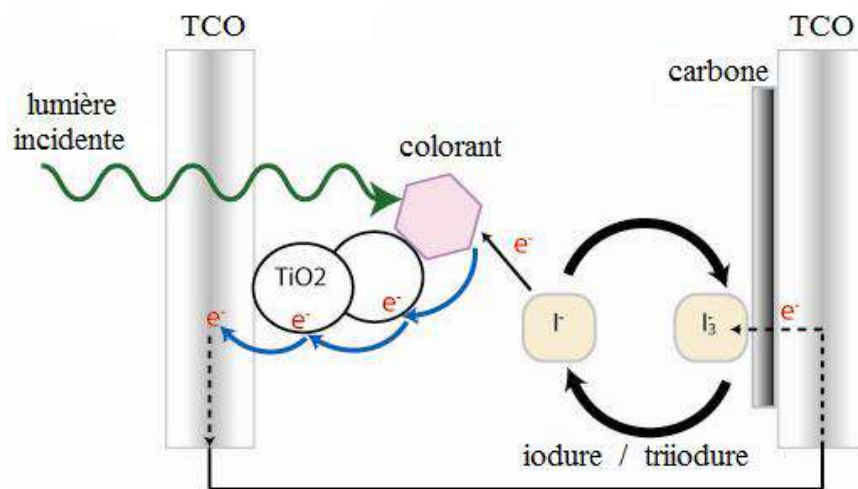
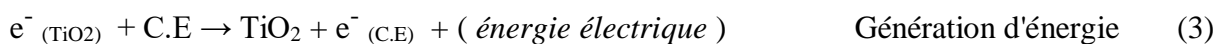


Figure I.3. Mécanisme de fonctionnement d'une cellule DSSC [12].

I.2.5.1. Principe de fonctionnement de base

Processus cinétiques de DSSC : Les réactions suivantes résument les processus



Excitation (1) : La molécule de photo-sensibilisateur (S) est excitée lors de l'absorption de photons de l'état fondamental à un état excité (S^*).

Injection (2): Les électrons sont injectés dans la bande conductrice de TiO_2 ($e^-_{(TiO_2)}$) vers la nano-électrode TCO puis vers le circuit.

Génération d'énergie (3): l'énergie électrique (le courant électrique) est généré par le déplacement de charges électriques (des électrons) dans un semi-conducteur (TiO_2) . il se déplace par diffusion (à la suite d'un gradient de concentration d'électrons).

Régénération de colorant (4): Le sensibilisateur oxydé (S^+) est réduit par l'intermédiaire d'un médiateur , le couple (I^-/I_3^-) . qui capte (gagne) un électron provoquée par le triiodure ($1/2I_3^-$).

Réduction d'iode (5): le triiodure ($1/2 I_3^-$) se réduction à la contre-électrode (C.E) .

I.3. Matériaux constituant les cellules de Grätzel

I.3.1. Substrat

Le substrat est la couche de base du DSSC doit évidemment être optiquement transparent pour accepter la lumière entrante. Il doit également être conducteur pour agir en tant que contact arrière pour les électrons photogénérés [12].

Le substrat le plus couramment utilisé pour les cellules solaires à colorant est un oxyde conducteur transparent (TCO), qui comprend généralement de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ou de l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) .

Les substrats en verre clair sont couramment utilisés comme substrat en raison de leur coût relativement bas, de leur disponibilité et de leur grande transparence optique dans les régions visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique [10].

I.3.2. Semi-conducteurs : Le dioxyde de titane (TiO_2)

En photo-électrochimie, les matériaux utilisés pour la fabrication des photo-anodes sont des semi-conducteurs à oxydes nanostructurés grâce à leur excellente stabilité contre la photocorrosion [13]. C'est une couche d'oxyde métallique mésoporeuse, qui agit comme une photo-anode généralement développée à partir de nanoparticules de TiO_2 . L'électrode a deux fonctions majeures dans DSSC [12]:

- Forme une couche avec un degré de porosité (surface) extrêmement élevé où le sensibilisateur (colorant) est déposé.
- Le TiO_2 sert de couche de transport pour les électrons injectés dans la couche par le sensibilisateur de colorant. Cette couche doit transporter rapidement les électrons vers les contacts arrière afin de réduire les pertes de recombinaison.

Un semi-conducteur doit avoir une surface spécifique élevée, une porosité élevée et sa caractéristique doit correspondre à celle du sensibilisateur, ce qui augmente l'efficacité du DSSC [14,15].

Le dioxyde de titane est le principal choix pour la fabrication de cellules solaires à colorant. L'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, le MgO , l' Al_2O_3 sont également des semi-conducteurs appropriés pour les cellules solaires à colorant [16]. La bande interdite supérieure à 3 eV d'oxyde semi-conducteur est nécessaire pour le DSSC pour la transparence de l'électrode semi-conductrice pour la grande partie du spectre solaire [17]. Le film de nanoparticules à distribution de taille étroite reliées entre elles, offre une grande surface d'adsorption de colorant et favorise la transparence dans la région visible. Généralement, 6-8 μm couches épaisses avec une porosité de ~ 60-70% sont utilisées bien qu'elles puissent être variées [18].

La porosité élevée (>50%) de la couche de TiO_2 nanostructurée permet une diffusion facile des médiateurs redox dans la couche pour réagir avec les sensibilisants liés à la surface [10]. la figure I.4 montre la bande interdite des semi-conducteurs les plus connus :

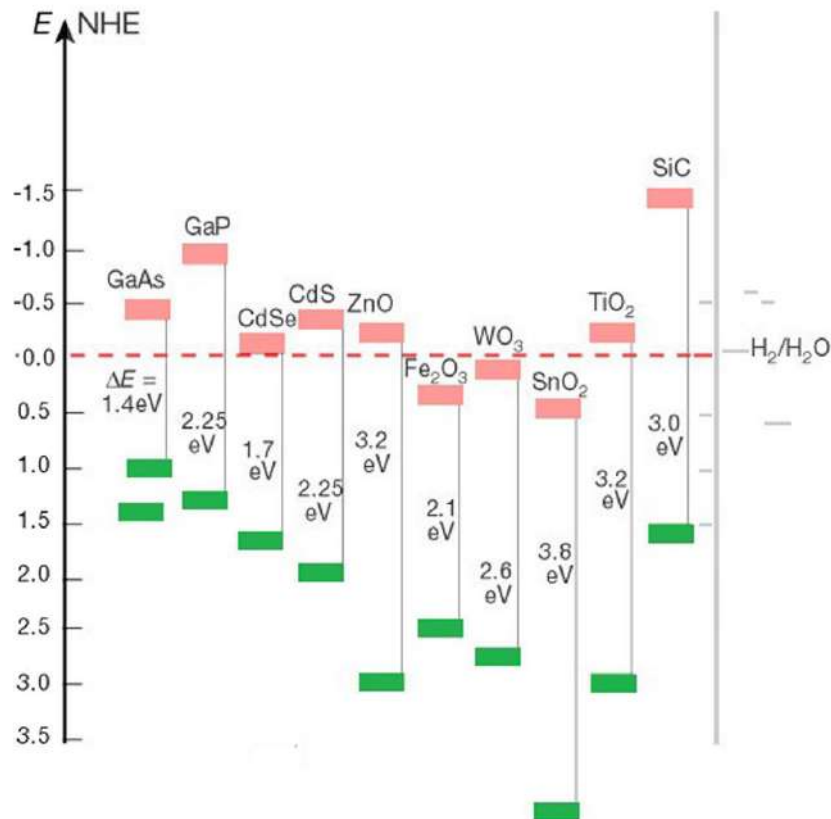


Figure I.4. Positions de bande de plusieurs semi-conducteurs [19].

La Structure du TiO₂ Le dioxyde de titane, TiO₂ existe sous trois formes cristallines : anatase, brookite et rutile, c'est trois forme ont la même chimie, mais ils ont différentes structures. À températures élevées, aux environs de 800°C, l'anatase se transformera automatiquement en rutile. L'anatase partage plusieurs propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité [20].

I.3.3. Sensibilisateur (colorant)

Le sensibilisateur est le matériau photosensible des DSSC. Le colorant (sensibilisateur) est considéré comme le noyau des DSSC et est responsable de l'absorption de l'énergie solaire, de l'excitation des électrons et de l'injection des électrons excités dans la couche d'électrode de semi-conducteur (TiO₂).

Pour le candidat parfait pour l'application DSSC, ce qui suit devrait être vrai [12,21,22] :

- 1) le sensibilisateur doit avoir une synthèse facile, une faible toxicité ,pouvant être recyclée, et une haute photostabilité pendant au moins 20 ans.

- 2) Le processus d'injection doit être extrêmement rapide, sinon les électrons photo-excités finissent par se désintégrer dans la molécule de colorant ou seront perdus par recombinaison avec l'électrolyte.
- 3) Le colorant doit être soluble dans le solvant approprié pour être transféré sur le dessus du semi-conducteur (TiO_2).
- 4) Le colorant doit fixer le semi-conducteur par liaison chimique, ce qui peut être fait en ajoutant un groupe d'ancrage au colorant.
- 5) Les niveaux d'énergie doivent être optimisés de manière à ce que le niveau d'énergie du colorant LUMO soit supérieur au LUMO du semi-conducteur et que le niveau d'énergie HOMO soit inférieur au potentiel redox de l'électrolyte.
- 6) Le spectre d'absorption du colorant devrait être plus large, de préférence étendu à la région infrarouge.
- 7) Le colorant doit avoir une forte capacité de récolte (collecte) de lumière.

Les trois types de sensibilisateur sont : Les sensibilisants complexes métalliques, les sensibilisants organiques sans métaux et les sensibilisants naturels. Parmi les sensibilisants colorants découverts, Les complexes de Ru (II) et Os (II) polypyridiniques sont les plus efficaces et les plus couramment utilisés dans le DSSC [23].

Les sensibilisants à complexe métallique sont coûteux, rares et toxiques par nature [24], et le processus de synthèse est un procédé complexe et en plusieurs étapes. Bien que, a montré la plus grande efficacité de la cellule [25]. Les fruits disponibles à l'état naturel, les fleurs, les feuilles, les bactéries, etc. présentent différentes couleurs et contiennent plusieurs pigments qui peuvent être facilement extraits et utilisés dans DSSC [26].

Les avantages de l'utilisation de ces colorants naturels comme photosensibilisateurs dans le DSSC sont dus à leur coefficient d'absorption élevé dans la région visible, leur abondance relative, leur facilité de préparation et leur écologiques, peu coûteux, non toxiques, facilement disponibles et répond aux exigences précédentes pour une bonne teinture en DSSC [27,28].

Les colorants sont généralement extraits par un processus simple et économique, principalement à partir des fleurs et des feuilles des plantes [29].

Les pigments pour colorants naturels d'origine végétale sont classiquement en quatre types différents, Ils s'appellent Les grandes familles de pigments végétaux, comprennent la

chlorophylle, le caroténoïde, flavonoïde et l'anthocyane qui sont relativement faciles à extraire des produits naturels présents dans des parties de plantes comme les fleurs, les graines, les racines, les tiges, l'écorce, le bois, les fruits et les légumes, comparativement aux colorants synthétiques [30].

I.3.4. L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle important dans les DSSC. La fonction principale de l'électrolyte est la réaction d'oxydo-réduction (régénération de colorant), où l'électron est transféré de l'électrolyte au colorant oxydé, pour compléter le processus de régénération du colorant. Car il agit en tant que donneur d'électrons afin de régénérer le colorant sensibilisateur de l'état excité [31].

Les électrolytes sont utilisés pour la régénération de colorant. De plus, ils empêchent également la récupération d'électrons de la photo électrode (recombinaison) [32]. Et donc en complétant le circuit électrique en méditant les électrons entre l'électrode nanostructurée et la contre-électrode.

Il existe trois types d'électrolytes habituellement utilisés pour les DSSC, liquides (tels que I^-/I_3^-) solvants inorganiques, liquides ioniques inorganiques), électrolyte solides et quasi-solides.

L'électrolyte d'iode (I^-/I_3^-) est l'électrolyte le plus fréquent qui fournit une efficacité élevée de DSSC [33].

Les électrolytes sont généralement pris en sandwich entre la photo électrode sensibilisée par colorant et contre-électrode.

Pour être un bon électrolyte, il doit posséder les caractéristiques suivantes [10,29, 34, 35]:

- 1) L'électrolyte doit être transparent de manière permet à la lumière de la photo anode à colorant.
- 2) Bonne conductivité et réaction redox rapide.
- 3) Haute stabilité du médiateur redox chimiquement, physiquement et thermodynamiquement.
- 4) L'électrolyte redox doit être choisi de telle sorte que la réduction des ions I_3^- par injection d'électrons est rapide et efficace. c'est-à-dire les vitesses de réaction entre les

charges et le couple redox doivent être rapides à la contre-électrode (carbone) et lentes à l'électrode (TiO_2) pour réduire les pertes de recombinaison .

- 5) Haute solubilité pour assurer une concentration élevée de porteurs de charges dans l'électrolyte afin d'assurer un apport suffisant en médiateur redox pour la régénération du colorant.
- 6) Coefficients de diffusion élevés dans le solvant utilisé pour permettre un transport de masse efficace.
- 7) Absence de caractéristiques spectrales significatives dans la région visible pour empêcher l'absorption de la lumière incidente par l'électrolyte.
- 8) Chimiquement inerte. Il ne doit pas réagir avec la photo anode ou le colorant, sinon leurs caractéristiques se déforment, ce qui entraîne une faible efficacité.
- 9) L'électrolyte doit avoir une faible viscosité, une pression de vapeur négligeable, un point d'ébullition élevé afin d'éviter toute perte par évaporation et des propriétés diélectriques élevées .

Pour cela, l'électrolyte est l'un des composants clés du DSSC qui assure la conductivité électrique interne des ions en diffusant à l'intérieur de la couche de TiO_2 mésoporeux et c'est le facteur important pour déterminer la performance de la cellule [36]. de nombreux efforts ont été réalisés pour étudier les différents types d'électrolytes tels que les solvants organiques volatils (VOS), les électrolytes liquides ioniques à température ambiante, les électrolytes polymères, le couple redox, etc [37].

Les liquides ioniques typiques utilisés comme électrolyte pour le DSSC sont constitués de tri-iodure/iode en solution, généralement dissous dans des solvants organiques [38]. Min et al ont utilisé des médiateurs redox alternatifs tels que les complexes de coordination et même des médiateurs organiques tels que 2,2,6, 6-tétra méthyl-1-pipéridyloxy. Bien que de nombreuses alternatives aient été proposés pour améliorer l'efficacité du DSSC, jusqu'à présent, le couple redox (I^-/I_3^-) offre la meilleure efficacité [39].

I.3.5. Contre l'électrode

La contre-électrode est un composant essentiel, La fonction principale de la contre-électrode est d'agir comme catalyseur pour réduire les espèces redox (triiodure I_3^- en iodure I^-) pour rendre le colorant (sensibilisant) la régénération est favorable [40].

la contre-électrode doit être revêtue d'une couche catalysante facilitant le mécanisme de don d'électrons à l'électrolyte (donneur d'électrons) [10].les propriétés souhaitables des matériaux pour une contre-électrode (CE) idéale pour DSSC [29] :

- 1) Conductivité élevée afin de fournir l'électrolyte liquide nécessaire pour achever la réaction redox en très peu de temps pour une stabilité à vie et empêcher la recapture d'électrons.
- 2) Grande mobilité des électrons qui peut régénérer rapidement l'électrolyte et éviter la recombinaison d'électrons.
- 3) Haute stabilité contre la nature corrosive de l'électrolyte .
- 4) Chimiquement inerte pour qu'il ne réagisse pas avec la photoanode et le colorant.
- 5) Faible résistance électrique et haute activité électrocatalytique.

La contre-électrode est constituée d'une couche conductrice déposée sur un substrat en plastique ou en verre. Le substrat est normalement recouvert de couches de platine ou de matériaux à base de carbone dans le but d'améliorer le taux de régénération effectif du couple redox.

Les contre-électrodes de DSSC peuvent être préparées avec différents matériaux et différentes méthodes. Le platine, le graphite, le charbon actif, le noir de carbone, les nanofeuilles de carbone, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène), le polypyrrole , le CoNi_2S_4 et la polyaniline sont quelques exemples de contre électrode qui peuvent être utilisés comme catalyseur pour la réduction du triiodure [29].

Le platine est le catalyseur largement utilisé dans DSSC en raison de son profil courant et tension élevé et de sa faible résistance aux contre-électrodes [41]. Le platine est le meilleur matériau catalytique pour la contre cathode, ce qui permet d'obtenir un rendement élevé de la cellule, même si le coût global de la cellule augmente considérablement. D'autre part, le carbone est un matériau moins coûteux et abondant utilisé comme catalyseur [42]. Le revêtement de carbone doit être stable et adhérer correctement à la lame de verre et ne doit pas être lavé en présence d'un électrolyte. Une autre méthode consiste à déposer de la suie de carbone ou à peindre le verre conducteur avec du graphite colloïdal [43].

I.4. Techniques de fabrication des films minces

Il existe un large éventail de procédés de dépôt qui peuvent être utilisés pour produire des revêtements nanostructurés et nanocomposites, à base de nitrures, de carbures et d'oxydes, sur différentes surfaces de substrat. Le processus de dépôt peut être largement classé en (i) dépôt physique et (ii) dépôt chimique [44]. Il peut être résumé comme indiqué dans le tableau I.1.

Les techniques de dépôt basées sur les effets physiques ou chimiques sont deux des procédés les plus utilisés pour créer des couches minces applicables à la micro et nanofabrication. La technologie du dépôt physique en phase vapeur (PVD) utilise un matériau de source solide ou liquide pour créer des couches minces. Il applique des procédés physiques pour forcer les atomes sources à entrer dans la phase gazeuse ; cette transformation peut être causée par un procédé thermique entraînant l'évaporation de matières solides ou liquides. Alternativement, il peut être basé sur un procédé plasma éjectant des atomes d'une cible solide en raison d'un impact de collision avec des ions excités, un procédé appelé pulvérisation cathodique (sputtering). Les atomes voyagent de la source à leur destination, typiquement un substrat, dans des conditions de vide pour minimiser les collisions pendant la transition.

Cette technique de dépôt s'abstient délibérément d'appliquer des procédés chimiques. Cependant, des réactions chimiques non intentionnelles peuvent parfois se produire. Alternativement, des réactions chimiques peuvent être utilisées par intention. Ils créent une couche mince, par exemple par la réaction de deux précurseurs à l'état gazeux, représentant un dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Dans le cas d'un procédé de dépôt électrochimique ou chimique, le substrat est immergé dans un liquide électriquement conducteur, c'est-à-dire un électrolyte. Comme le processus de dépôt implique l'échange d'électrons, il est obligatoire que le matériau déposé soit conducteur. Par conséquent, ce procédé ne se prête qu'à la création d'un film métallique.

Le revêtement par centrifugation (Spin-coating) , le revêtement par pulvérisation (spray-coating) et le revêtement par trempage (dip-coating) sont des technologies largement utilisées pour créer des films organiques. Ces technologies constituent l'épine dorsale de l'application de photoréserves (films organiques photosensibles) dans les procédés lithographiques. Une technologie de trempage capable de créer des films inorganiques (en particulier des oxydes métalliques) est la technologie sol gel, qui est basée sur un sol (petites particules solides

dispersées dans un liquide) transféré dans un gel. Il est notamment utilisé pour la réalisation de revêtements à base d'oxydes métalliques [45].

Ces procédés sont utilisés pour déposer une vaste gamme de matériaux en couches minces, notamment des semi-conducteurs, des supraconducteurs, des isolants, des couches barrières, des films magnétiques et optiques, des revêtements tribologiques et résistants à l'usure, des métaux, des composés et des matières organiques, qui jouent un rôle important dans un grand nombre d'applications en fabrication, production et recherche, comme les revêtements de protection, les revêtements optiques, les dispositifs microélectroniques et optoélectroniques, les revêtements décoratifs [44].

Tableau I.1 : Les Méthodes de dépôt de films minces [46].

Dépôt physique	Dépôt chimique
<ol style="list-style-type: none"> 1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) <ol style="list-style-type: none"> a. Évaporation thermique sous vide. b. Évaporation par faisceau d'électrons. c. Évaporation par faisceau laser. d. Évaporation d'arc. e. épitaxie par faisceau moléculaire. f. L'évaporation par placage ionique. 2. Techniques de pulvérisation (Sputtering) <ol style="list-style-type: none"> a. Pulvérisation à courant continu (DC sputtering). b. pulvérisation radiofréquence(RF sputtering). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Technique sol-gel <ol style="list-style-type: none"> a. Dip-coating b. Spin coating 2. Dépôt de bain chimique 3. Technique Spray pyrolysis 4. Placage <ol style="list-style-type: none"> a. Technique de galvanoplastie b. Dépôt électrolytique. 5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) <ol style="list-style-type: none"> a. Basse pression (LPCVD) b. Plasma amélioré (PECVD) c. Dépôt de couche atomique (ALD)

Chapitre II

Élaboration et Techniques de Caractérisation

Dans ce travail de fin d'étude, notre objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces à base de TiO_2 par la technique de spin-coating. Ainsi, l'optimisation des propriétés optiques des couches réalisées (Figure II.1).

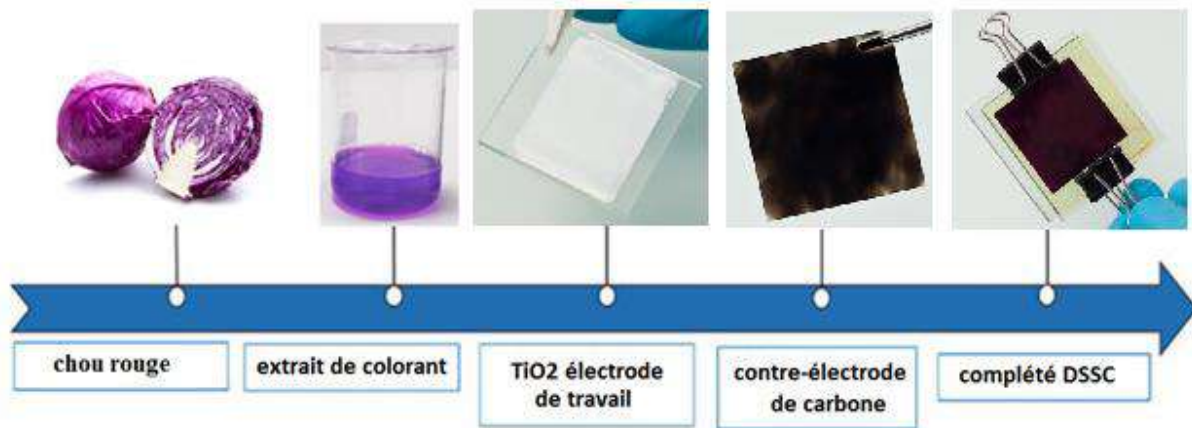


Figure II.1. Étapes de fabrication des DSSC, de l'extraction du chou rouge à l'assemblage complet de la cellule solaire.

II.1. Élaboration des couches minces

II.1.1. Préparation des substrats

II.1.1.1. Choix des substrats de verre

Le substrat en verre est hautement transparent sur tout le spectre visible, il présente une grande homogénéité de l'indice de réfraction et présente une résistance élevée aux UV. Il possède également des propriétés thermiques plus avancées telles qu'une stabilité à haute température, une stabilité dimensionnelle élevée et un faible coefficient de dilatation thermique. De plus, le verre présente une résistance chimique élevée et d'excellentes propriétés de barrière contre l'eau et l'oxygène. Les propriétés de barrière du substrat de verre peuvent probablement réduire considérablement le coût des cellules solaires. De plus, les bonnes propriétés de barrière du verre peuvent améliorer la durée de vie des cellules solaires [47].

II.1.1.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt dépend principalement de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape essentielle pour obtenir des couches minces de bonne qualité : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui doit comporter aucunes rayures, ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

La procédure de nettoyage est la suivante :

- 1) Découper les lames de verre à la taille souhaitée avec une lame pour découper le verre
- 2) Laver les lames avec de l'eau savonneuse à la température ambiante pendant 10 minutes.
- 3) Passer les lames plongées dans l'eau savonneuse au bain à ultrasons pendant 8 minutes.
- 4) Rincer les lames pendant 3 minutes sous l'eau distillé.
- 5) Passer les lames plongées dans l'acétone au bain à ultrasons pendant 8 minutes.
- 6) Sécher les lames avec un papier optique.

II.1.2. Préparation de la solution de TiO_2

Pour le dépôt de TiO_2 sur les substrats on doit le préparer dans un mortier, avec une solution d'acide acétique dilué (5%), Par la suite, sous ultra-sons on mélange le produit obtenu avec l'éthanol.

Cette solution de couleur blanche et légèrement visqueuse, elle reste stable, stockée à la température ambiante. Lorsque l'élaboration de cette solution est terminée, nous passerons à la déposition des couches minces à base de TiO_2 .

II.1.3. Dépôt des couches minces

II.1.3.1. Principe de spin-coating

La méthode spin-coating consiste en l'étalement d'une goutte (quelques gouttes) versée au centre du substrat, par force centrifuge. Grâce à cette force due à la rotation d'un « spineur » (ou tournette), le sol tend à recouvrir uniformément toute la surface du substrat. Le liquide en excès est poussé vers l'extérieur du support.

II.1.3.2. Processus et étapes

Dans le cas de notre étude nous préparons quatre types d'échantillons selon le nombre de couches déposées : 3, 5, 10 et 15 couches. Le dépôt s'effectue en trois étapes (Figure II.2)

- La première consiste à déposer la solution de TiO_2 au centre du substrat verre/ TiO_2 dense à l'aide d'une micropipette. Le substrat est maintenu fixé sur le support.

Habituellement, la quantité versée sur le substrat est de quelques gouttes (1 ml), Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité de la solution versée est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.

- La deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat jusqu'à la vitesse de rotation désirée pendant 30s. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Et la couche devient très mince.

- La Troisième phase consiste à chauffer la couche déposée par spin-coating pendant 45 s à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pour évaporer le solvant.

Nous répétons les mêmes étapes avec chaque substrat pour obtenir le nombre des couches désirées.

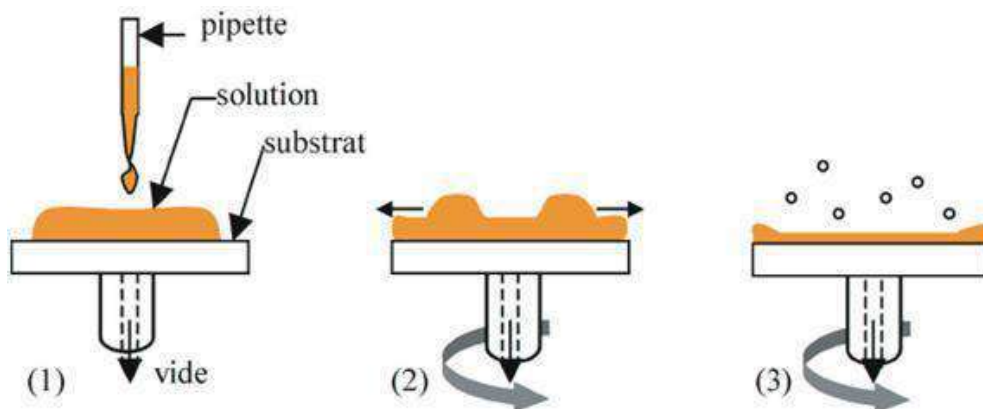


Figure II.2 : Les différentes étapes de dépôt par spin-coating [48].

II.1.4. Extraction et purification du colorant

II.1.4.1. Préparation du l'extraît du chou rouge

Pour extraire ces colorants, il suffit de porter à ébullition de l'eau contenant des feuilles de chou rouges pour en faire une décoction. L'extraction du colorant du chou rouge dans un milieu aqueux a été réalisé selon les étapes suivantes :

- 1) Laver les feuilles du chou rouge avec l'eau distillé.
- 2) Dans une soucoupe, à l'aide d'un couteau, découper les feuilles de choux rouge, en petits morceaux.
- 3) Introduire ces morceaux dans un bécher 500 ml et ajouter de l'eau distillé .
- 4) Faire chauffer le tout jusqu'à ébullition pendant environ 2 heures à l'aide d'un agitateur magnétique (Figure II.3) .
- 5) Retirer les morceaux de chou rouge, puis filtrer la solution à l'aide d'un filtre à café et d'un entonnoir.

À la fin de l'extraction on obtient le colorant du chou rouge. La couleur d'extraît obtenu est violette.

La couleur du chou rouge est due à la présence de molécules de la famille des anthocyanes, colorants naturels présents dans de nombreux fruits rouges (fraises, mûres, cerises, myrtilles...). Ces molécules possèdent la particularité de voir leur structure varier suivant l'acidité du milieu, et donc de changer de couleur (rouge, bleue, incolore et jaune en fonction du pH environnant). Selon le pH de la solution, il est donc possible d'avoir une seule de ces structures (coloration rouge de la solution, par exemple) ou encore un mélange de plusieurs formes. on observera, par exemple, une coloration verte, mélange de la forme « bleue » et de la forme « jaune » [49].



Figure II.3 : Extraction du colorant de chou rouge.

II.1.4.2. Expériences avec les acides et bases

Le chou rouge contient des colorants (les anthocyanes) qui ont la propriété de changer de couleur en fonction du pH. À cet effet, On verse environ 20 ml d'extrait de chou rouge obtenu précédemment dans 5 béchers à essai identiques. Par la suite, On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) séparément dans chaque bécher jusqu'au changement de couleur. On observait quatre intervalles distingués :

- Le jus en milieu acide devient rose (rouge).
- Le jus en milieu peu basique (pH = 8) devient bleu.
- Le jus en milieu basique (pH > 9) devient vert.
- En milieu très basique où le pH > 12, le pigment devient irréversiblement jaune et ne peut alors plus changer de couleur s'il est remis en milieu plus acide.

À la fin pour chaque pigment on mesure le pH avec le pH-mètre en fonction du changement de couleur (figure II.4).



Figure II.4. Mesure du pH à l'aide de pH-mètre.

II.1.5. Présentation des colorants utilisés et sensibilisation des électrodes

Nous avons utilisé principalement les colorants extraits dans notre expérience . La sensibilisation des électrodes poreuses TiO_2 s'effectue en immergeant les films dans chaque solution de colorant pendant 4 heures, après l'immersion, les films sont rincés avec l'acétone pour éliminer le colorant non adsorbé par les couches poreuses, puis séchés à l'air dans des conditions ambiantes.

II.2. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est quantitative et qualitative. Elle est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption.

La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet et visible, généralement exprimé en nanomètre, varie entre 200 et 800 nm. Quand la lumière blanche passe à travers une substance, elle se traduit par une couleur caractéristique de la longueur d'onde absorbée. Le reste de la lumière représente la couleur complémentaire de la longueur d'onde absorbée.

Cette relation est illustrée par la roue des couleurs figurant sur la figure II.5. Par exemple, l'absorption entre 420 et 430 nm (lumière violette) signifie que la substance est jaune

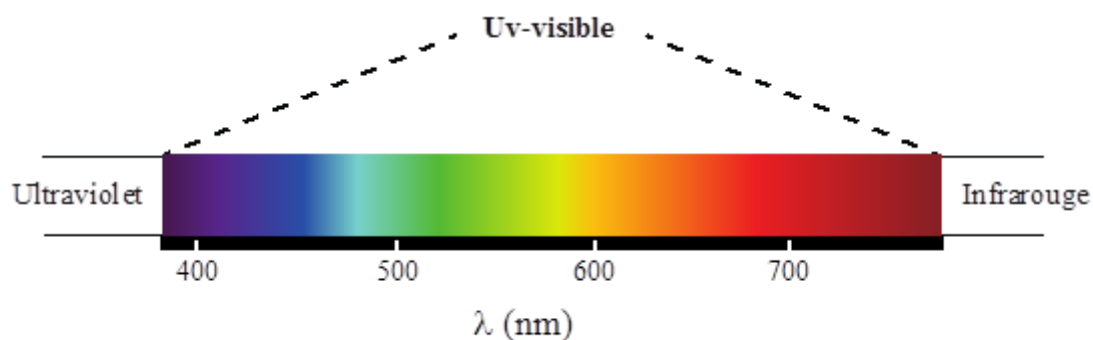


Figure II.5 : Domaine spectral d'UV-visible [50].

Ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800, dans le domaine de l'ultraviolet-visible entre 350 et 800 nm. Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté sur la figure II.6. Il faut noter que dans toutes les mesures, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant : lumière/air/dépôt/substrat/air.

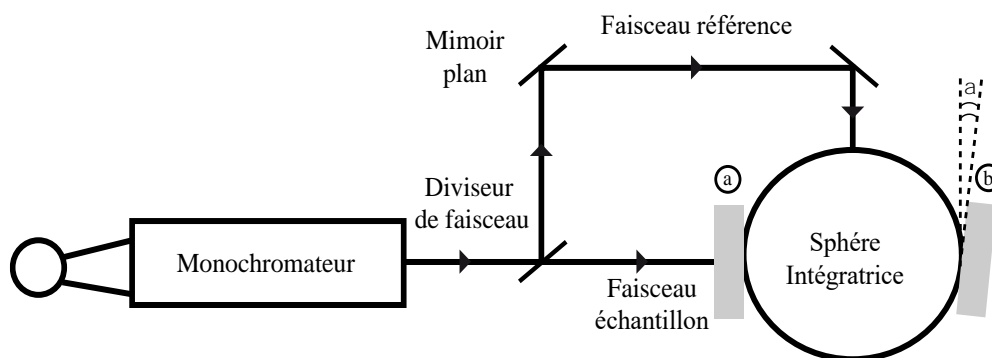


Figure II.6 : Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale [50].

Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

ΔE : l'énergie absorbée au cours de la transition électronique.

h : constante de Plank ($6,626 \cdot 10^{-34}$ j.s).

ν : fréquence en Hertz.

C : la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

λ : la longueur d'onde en nm.

Tauc et al. ont montré que le coefficient d'absorption et l'énergie des photons sont liés par l'équation suivante [51] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g le gap optique et A est une constante qui ne dépend pas de l'énergie et m caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement $1/2$ et $3/2$ dans les cas des transitions directes permises et directes non permises respectivement [52, 53]. Dans notre cas $m = 1/2$ car nos matériaux ont une transition directe permise. L'équation suivante peut donc s'écrire :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) [54], au point où l'absorption est nulle ($\alpha h\nu = 0$), nous permet de déterminer directement la valeur du gap optique (E_g).

Chapitre III

Résultats et Discussions

Dans cette partie, nous discutons en détail la fabrication des nanoparticule TiO_2 photo électrode sensibilisées par un pigment naturel, l'anthocyane, extrait du chou rouge pour utilisé dans la fabrication des DSSCs. Nous avons choisi le chou rouge sachant que son utilisation comme ressource alimentaire est très limitée, et est cultivé facilement et rapidement. C'est une plante à faible entretien et se conserve pour une longue période. Plusieurs papiers ont étudié l'utilisation des pigments naturels dans la fabrication des DSSCs. Sachant que l'anthocyane est un matériau halochromique, c'est-à-dire sa couleur varie réversiblement avec le pH de la solution, le changement de sa couleur amené une absorption qui diffère dans le domaine visible.

III. Résultats et Discussions

III.1. Extrait du chou rouge

III.1.1 Préparation du pigment

Au premier lieu, une masse de feuilles du chou rouge sont nettoyées avec de l'eau de robinet, avec de l'eau distillée puis sont coupées en morceaux, plus au moins petits, afin d'extraire l'anthocyane. Comme les procédés de fabrication doivent être applicables facilement à l'échelle industrielle d'un part, d'autre part on doit prendre en considération le coût d'extraction et d'élaboration. Nous avons choisi l'eau distillée comme solvant pour extraire le pigment. Les feuilles ainsi coupées sont placées dans un bécher de 500 ml contenant de l'eau distillée. Le chou rouge est chauffé entre 70 et 80 °C jusqu'à ce que les feuilles perdent leur couleur violette. La solution est ensuite filtrée et l'anthocyane obtenue est refroidie à température ambiante.

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

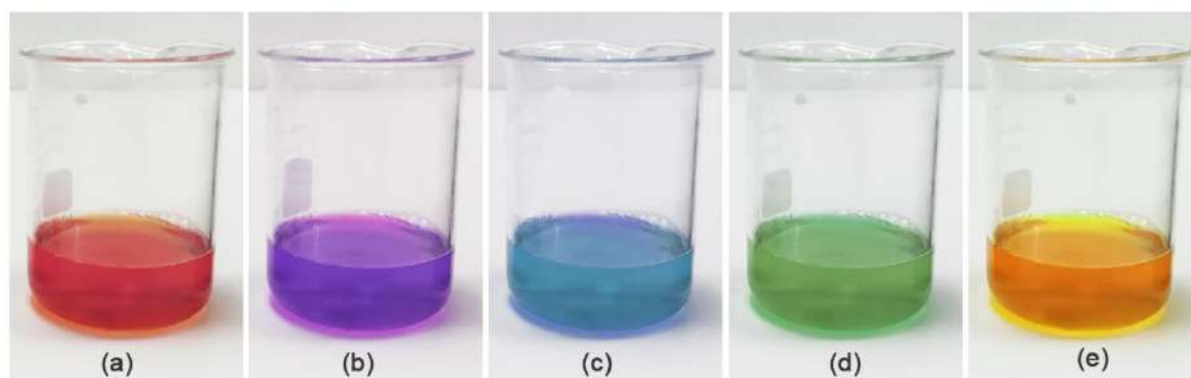


Figure III. 1 . Les différentes couleurs de solution d’anthocyane obtenues en variant le pH du milieu acide (gauche) au basique (droite).

Le pH original des extraits de chou rouge dans l’eau était d’environ 6,1. Le tableau III.1 présente les valeurs de pH pour chaque solution d’anthocyane obtenues.

Tableau III.1 : pH des extraits obtenus.

Couleurs	pH
Rouge	03,32
Violet	06,10
Bleu	08,10
Vert	10,00
Jaune	12,30

La couleur de l’extrait de chou rouge varie en fonction du pH du milieu c'est-à-dire que plus la solution est acide plus l’extrait de chou rouge devient rouge, plus la solution est basique plus l’extrait de chou rouge est jaune. Quand le pH est neutre, la solution est violette, couleur normale de l’extrait de chou rouge.

Les feuilles de chou rouge sont bleu-violet parce qu'elles contiennent un pigment naturel, de la famille des anthocyanes (Figure III.2) . À l'état naturel, cette molécule absorbe des fréquences lumineuses jaunes et les feuilles de chou apparaissent donc de la couleur complémentaire, le bleu et le violet. Mise en solution avec un acide ou une base, elle réagit en capturant ou en cédant des ions hydrogènes. Des réactions qui changent sa configuration électronique, ce qui modifie les fréquences lumineuses absorbées et, dès lors, son apparence [55].

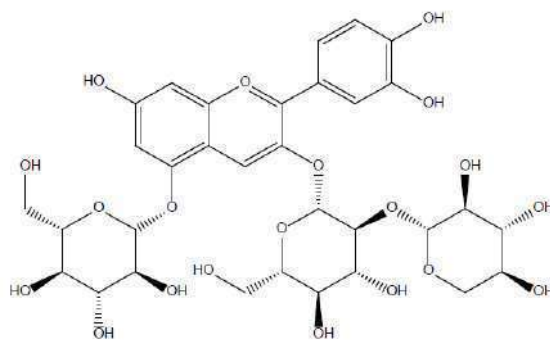


Figure III.2. La structure moléculaire du chou rouge (anthocyane) [56].

La figure III.3 montre la modification de la structure moléculaire et de changement de couleur en fonction des valeurs de pH.

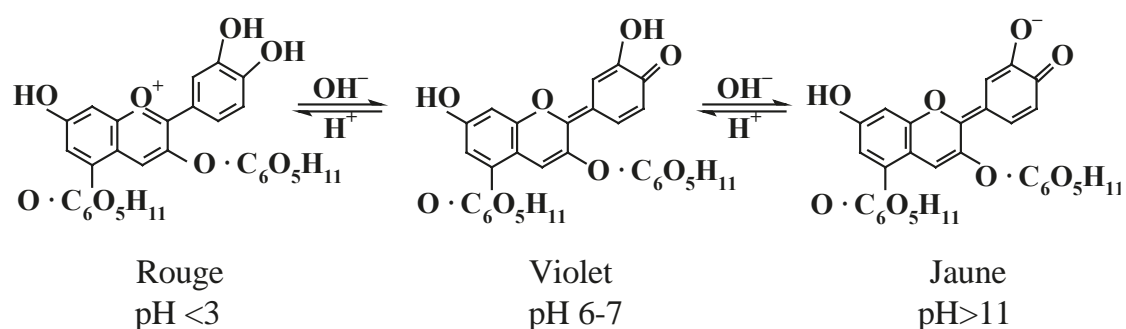


Figure III.3. La structure moléculaire et la couleur changent en fonction du pH [57].

L'effet du changement de pH sur l'augmentation du nombre de doubles liaisons conjuguées dans la molécule abaisse le niveau d'énergie de la transition électronique entre l'état fondamental et les états excités, ce qui entraîne l'absorption de photons à une longueur d'onde supérieure [58].

Le noyau d'Aglycone peut exister sous forme d'ion oxonium chargé positivement et est appelé un cation flavylium en solution acide. Le cation flavylium peut exister à l'équilibre avec une forme de pseudo-base incolore (forme quinoidale) à pH basique. Dans une solution acide, l'ion oxonium résulte en une conjugaison étendue de doubles liaisons à travers trois cycles de la partie aglycone, ce qui contribue à l'absorption des photons dans le spectre visible. L'addition d'une base perturbe la conjugaison de doubles liaisons entre le deuxième et

troisième cycles, des résultats dans l'absorption des photons dans le domaine des UV plutôt que dans le domaine visible [57].

III.1.2. Propriétés optiques des extraits

Les propriétés optiques et surtout l'absorption dans le domaine visible du pigment sont nécessaires pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire. La figure III.4 représente les spectres UV-visible de l'anthocyane avec différents pH. Le pic d'absorption qui caractérise l'anthocyane se trouve à environ 570 nm. L'absorption maximale de l'anthocyane change de valeur dans la gamme visible entre 540 et 610 nm lorsque le pH de la solution varie entre 3 et 12. Ce pic a décalé vers le rouge dans le cas d'un milieu basique et vers le bleu dans le cas d'un milieu acide. Ceci est dû au changement de couleur de la solution d'anthocyane, et par suite de la structure moléculaire de l'anthocyane. Pour un pH entre 3 et 8, la forme quinoïde neutre est le prédominant ce qui explique l'obtention du même spectre d'absorption de l'anthocyane à pH 6 et 8.

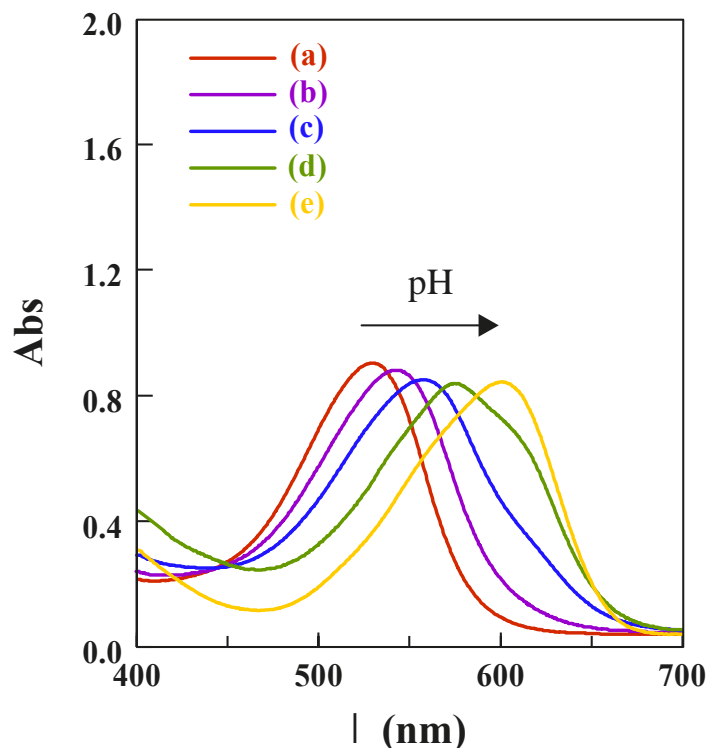


Figure III.4 . L'absorbance du chou rouge à pH différent (a) rouge pH= 3,32 (b) violet pH= 6,1 (c) bleu pH= 8,1 (d) vert pH= 10,0 (e) jaune pH= 12

III.2. Élaboration des anodes

III.2.1. Influence de l'épaisseur de la couche

Un autre paramètre important gouvernant l'efficacité des cellules est l'épaisseur de la couche mince de semi-conducteur qui influence à la fois les propriétés optiques d'absorption de la cellule, en cohérence avec le greffage d'une plus grande quantité de colorant, ainsi que les propriétés de transport des charges. Dans cette partie, des épaisseurs des couches ont été mesurées pour optimiser les conditions de dépôt de nos couches (diamètre de la tige, le type du scotch, la force appliquée...). Sachant que les épaisseurs des cellules réalisées par le professeur Grätzel sont entre 5-20 μm . Le tableau III.2. représente le nombre de nos films et ce que nous avons remarqué.

Tableau III.2. Observation des couches de TiO_2 élaborées par la technique de spin-coating.

Nombre de couches	3	5	10	15
Observation	Fine	Épaisse	Épaisse	Détruite

III.2.2. Propriétés optiques des anodes

La Figure III. 5 présente les spectres UV-Visible de transmittances des couches TiO_2 non dopées à quatre épaisseurs différentes 3 couches, 5 couches, 10 couches, 15 couches. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueurs d'onde : 300 - 1000 nm.

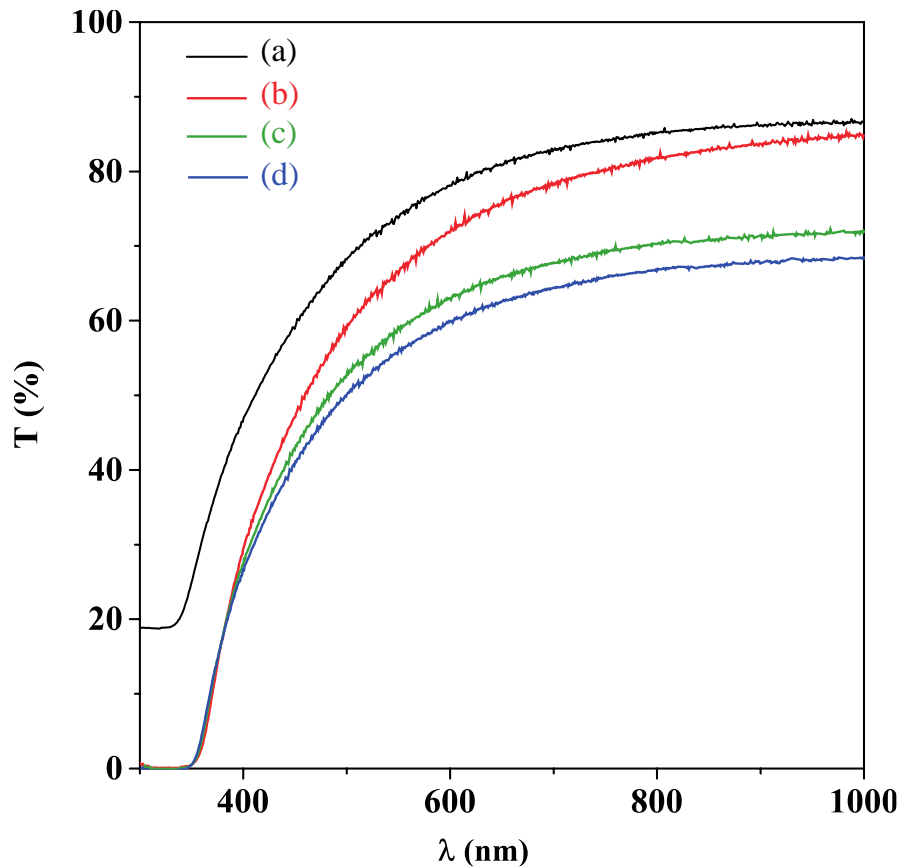


Figure III.5. UV-vis de TiO_2 non dopées (a) 3 couches (b) 5 couches (c) 10 couches (d) 15 couches.

Comme on peut le voir sur cette figure III.5 la présence d'une région de forte transparence située entre 300 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 68 à 87 % dans le visible avec une valeur maximale obtenue à 3 couches du TiO_2 .

Les films denses du 5 couche du TiO_2 obtenus montre en effet une bonne transparence dans le visible, associée à une très bonne homogénéité des dépôts (peu de centres diffusants). De plus, la couleur très homogène des films observés à l'œil un indique une bonne homogénéité de l'épaisseur.

On observe que la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. La spectrométrie UV-visible a permis de montrer que la technique de Spin coating est adaptée pour l'obtention de films minces de TiO_2 de bonne qualité optique (figure III. 6). Pour la suite de travail, on utilise les dépôts avec 5 couches de TiO_2 .



Figure III.6. Image d'une couche de TiO₂.

III.2.3. Détermination de la bande interdite (gap) des films TiO₂

L'exploitation des spectres de transmittance permet l'estimation des valeurs de l'énergie de gap optique. La figure III.7 montre le graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie où l'extrapolation de la partie linéaire du graphe à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne les valeurs correspondantes de E_g [59,60].

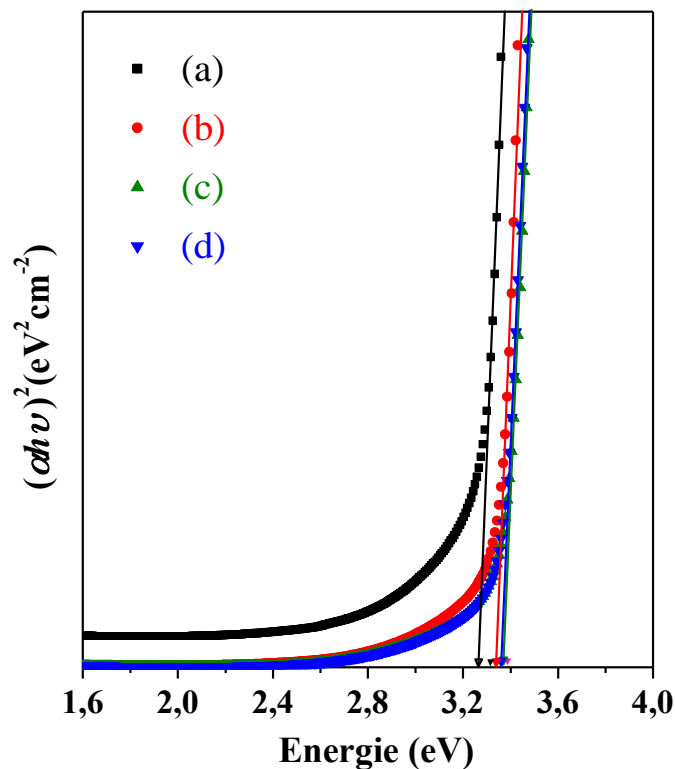


Figure III.7. Courbes de Tauc $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv) obtenues à partir des courbes de transmittance.

Les valeurs de E_g obtenues pour les couches de TiO_2 sont comprises entre 3,20 et 3,40 eV, qui sont proches à celle de TiO_2 massif. Ces performances sont très intéressantes font du TiO_2 un matériau attractif pour d'éventuelle application dans des cellules solaires nanostructurées [61].

III.3. Fabrication des photoanodes

III.3.1. Sensibilisation des couches minces

Le colorant constitue l'élément-clé de la cellule. Il doit posséder un spectre d'absorption de la lumière le plus large possible, être capable à l'état excité, d'injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur et, finalement présenter une excellente stabilité qui lui permette d'assurer des dizaines voire des centaines de millions de cycles excitation-oxydation- réduction qu'il sera appelé à subir durant les 15 années requises de fonctionnement d'une cellule solaire. Les colorants utilisés pour la réalisation de nos cellules sont des colorants organiques naturels. Ils sont moins coûteux.

Les électrodes TiO_2 sont immergées dans la solution de colorant. Les paramètres des sensibilisations étudiés sont : la température du colorant et le temps d'immersion. Les électrodes sont ensuite rincées délicatement à l'éthanol afin d'éliminer l'excès de colorant non adsorbé. Ensuite les films colorés sont séchés à température ambiante.

La Figure III.8 présente la structure chimique d'anthocyane principalement présente dans le chou rouge et sa complexation avec du TiO_2 . Cyanidine-3-(sinapoyle) diglucoside-5-glucoside est la principale espèce trouvée dans le chou rouge [62].

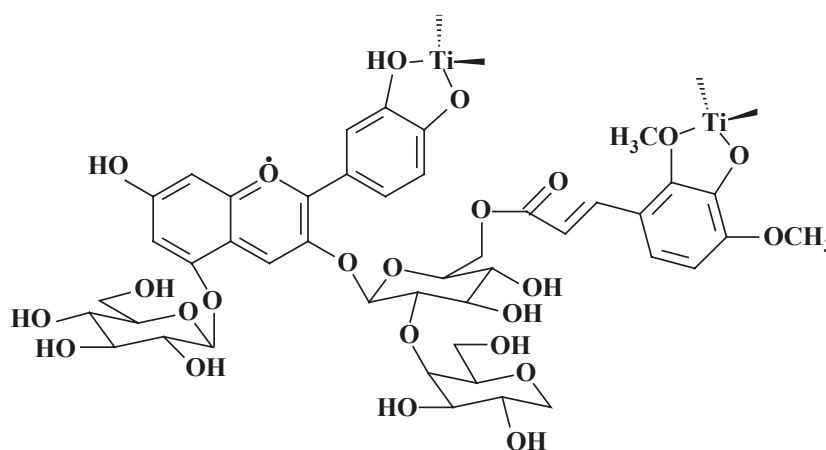


Figure III.8. Structures de la molécule de colorant dans un film de TiO_2 adsorbé par un colorant de chou rouge [57].

Comme on peut le voir sur la figure III.8, la cyanidine-3 (sinapoyle) diglucoside-5-glucoside dans le chou rouge est capable d'interagir avec deux ions Ti^{4+} . Il est bien compris qu'il y a une densité de charge accrue à l'extrémité du catechol de la molécule d'anthocyanine lors de la complexation avec l'ion Ti^{4+} et permet ainsi le couplage électronique pour l'injection de charge [63]. Ainsi, la structure moléculaire de cyanidine-3-(sinapoyle) diglucoside-5-glucoside dans du chou rouge fournit deux sites de liaison avec des ions Ti^{4+} par rapport à cyanidin-3-glucoside. La figure III.9 présente les photoanodes à base TiO_2 sensibilisés avec l'anthocyanine à différents pH.

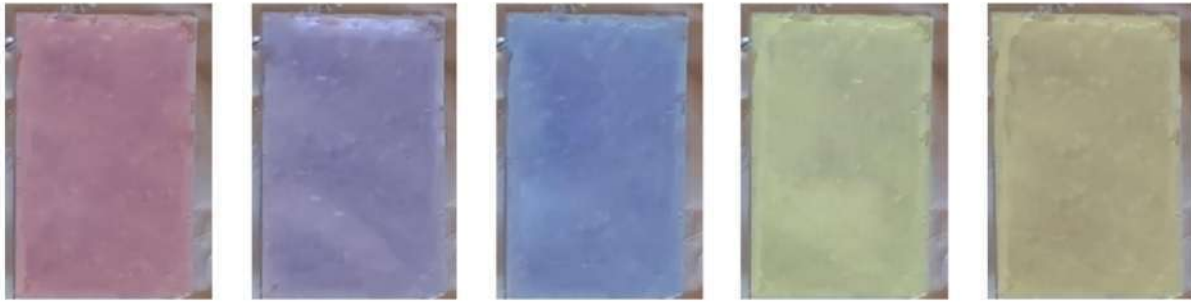


Figure III.9. Les photoanodes à base TiO_2 sensibilisés avec l'anthocyane à différents pH (de gauche à droite : pH = 3,32 ; 6,10 ; 8,10 ; 10,0 et 12,30).

III.3.2. Propriétés optiques des photoanodes

Pour tester l'effet de l'anthocyane sur l'adsorption du TiO_2 dans le visible, les électrode de TiO_2 son immergées dans le pigment pendant une durée de 4 heures. La pigmentation du TiO_2 avec l'anthocyane conduit à une augmentation de l'absorption dans le visible du film de semiconducteur. Une bande d'absorption entre 350 – 700 nm apparaît par suite ce type de TiO_2 pigmenté fait un bon candidat pour les applications des cellules photovoltaïques à colorant.

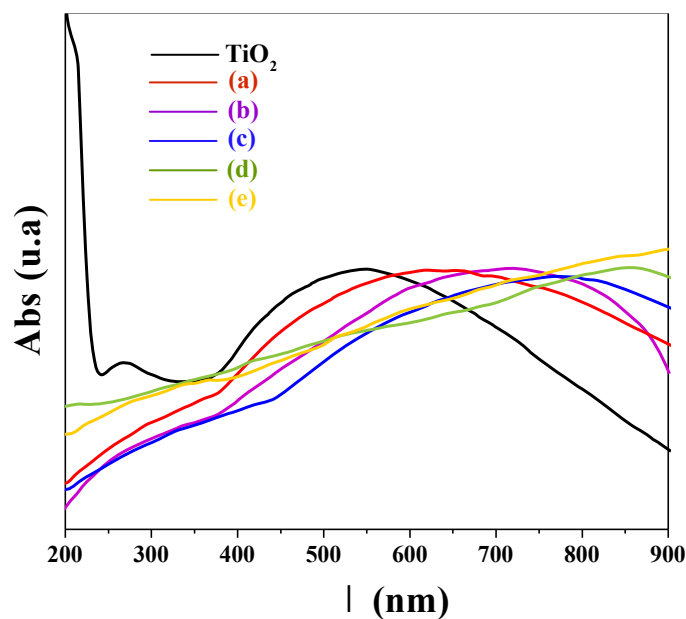


Figure III.10. Uv-vis des couches de TiO_2 et TiO_2 sensibilisées avec le pigment à différent pH (a) 3,32 (b) 6,15 (c) 8,10 et (d) 12,30.

D'après les spectres d'Uv-vis dans la figure III.10, le TiO_2 absorbe dans l'UV et le visible. La pigmentation avec de l'anthocyane a amélioré l'absorption dans le visible du TiO_2 . Les pics

d'absorption maximale deviennent étroits et se décalent vers le rouge. Lors de la complexation avec les ions de métal, le spectre se décale vers les niveaux d'énergie plus bas. L'adsorption de l'anthocyane sur la surface du TiO_2 est une réaction chimique rapide qui est le résultat des liaisons protoniques alcooliques qui se condensent avec les groupes hydroxyles du TiO_2 .

Conclusion Générale

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés bien à réalisation d'un système de dépôt de couches minces à base de TiO_2 par la technique de spin-coating. Ainsi, l'optimisation des propriétés optiques des couches réalisées Pour une utilisation dans la fabrication des DSSCs. Le choix de ce type de semi-conducteurs (photoanodes) à base TiO_2 a été fabriqué par la technique de spin-coating et sensibilisés avec l'anthocyane du choux rouge découle de ses caractéristiques optiques intéressantes en l'occurrence le coefficient d'absorption et la largeur de bande interdite qui permet un meilleur recouvrement du spectre solaire. De ce fait, il constitue un très bon candidat pour remplir la fonction d'une couche absorbante au sein d'une cellule photovoltaïque.

Dans un premier temps, on a élaboré des couches minces de TiO_2 par la technique de spin-coating. Cette dernière étant simple et non couteuse, elle est favorable pour l'élaboration des couches absorbantes de TiO_2 . Cependant, elle dépend de nombreux paramètres dont le contrôle permet le contrôle des différentes caractéristiques de nos films.

Ensuite, on a procédé à la caractérisation des couches minces par méthode analytique, à savoir: La spectrophotomètre UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

Les résultats obtenus ont permis de comprendre comment assurer un bon contrôle de la qualité et des différentes propriétés des couches minces TiO_2 élaborées par la technique spin-coating.

La couleur de l'anthocyane change immédiatement due au changement de la structure moléculaire.

L'observation des couches de TiO_2 élaborées par la technique de spin-coating montrent que Plus le nombre de couches, elles passent de fine à épaisse. Des films denses du 5 couche du TiO_2 obtenus montrent en effet une bonne transparence dans le visible, associée à une très bonne homogénéité des dépôts.

Les spectres UV-visible de l'anthocyane avec différents pH montrent que Le pic d'absorption qui caractérise l'anthocyane se trouve à environ 570 nm. L'absorption maximale de l'anthocyane change de valeur dans la gamme visible entre 540 et 610 nm lorsque le pH de la solution varie entre 3 et 12. Ce pic a décalé vers le rouge dans le cas d'un milieu basique et vers le bleu dans le cas d'un milieu acide.

Présence d'une région de forte transparence située entre 300 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 68 à 87 % dans le visible. La transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Leur gap optique obtenues pour les couches de TiO_2 sont comprises entre 3,20 et 3,40 eV.

La pigmentation du TiO_2 avec l'anthocyane conduit à une augmentation de l'absorption dans le visible du film de semiconducteur. Une bande d'absorption entre 350 – 700 nm apparaît par suite ce type de TiO_2 pigmenté fait un bon candidat pour les applications des cellules photovoltaïques à colorant.

Notre étude fait état des progrès réalisés dans la performance du DSSC par les photosensibilisateurs naturels anthocyaniques extraits du chou rouge. L'efficacité des coûts et la facilité de synthèse font des colorants naturels un bon candidat par rapport aux colorants synthétiques.

Références bibliographiques

- [1]. CHETTAH, Hamdane. Electrodeposition de TiO₂ sur substrats métalliques et étude de l'effet du dopage par des colorants. 2018. PhD Thesis.
- [2]. PANDIKUMAR, Alagarsamy; RAMARAJ, Ramasamy (ed.). Rational Design of Solar Cells for Efficient Solar Energy Conversion. Wiley, 2018. 122
- [3]. SHARMA, Shruti; JAIN, Kamlesh Kumar; SHARMA, Ashutosh. Solar cells: in research and applications—a review. *Materials Sciences and Applications*, 2015, 6.12: 1145.
- [4]. conserve energy future. 2019. What is Solar Energy?. [ONLINE] Available at: https://www.conserve-energy-future.com/advantages_solarenergy.php. [Accessed 29 April 2019].
- [5]. lepanneausolaire.net. 2019. Les autres applications autonomes du photovoltaïque. [ONLINE] Available at: <http://www.lepanneausolaire.net/les-autres-applications-autonomes-photovoltaïque.php>. [Accessed 5 March 2019].
- [6]. O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*, 1991, 353.6346: 737.
- [7]. AHMADIAN, Radin. TiO₂ dye sensitized solar cell (DSSC): linear relationship of maximum power point and anthocyanin concentration. In: *Thin Film Solar Technology II*. International Society for Optics and Photonics, 2010. p. 77710H.
- [8]. WEI, Di. Dye sensitized solar cells. *International journal of molecular sciences*, 2010, 11.3: 1103-1113.
- [9]. KALOWEKAMO, Joseph; BAKER, Erin. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Solar Energy*, 2009, 83.8: 1224-1231.
- [10]. JASIM, Khalil Ebrahim. Dye sensitized solar cells-working principles, challenges and opportunities. In: *Solar Cells-Dye-Sensitized Devices*. IntechOpen, 2011.
- [11]. FERREIRA, Émilie. Cellules photovoltaïques à base d'hétérocycles pyraniques. 2016. PhD Thesis. Rennes 1
- [12]. MAWYIN, Jose Amador. Characterization of Anthocyanin Based Dye-Sensitized Organic Solar Cells (DSSC) and Modifications Based on Bio-Inspired Ion Mobility Improvements. 2009
- [13]. GREIJER AGRELL, Helena; BOSCHLOO, Gerrit; HAGFELDT, Anders. Conductivity studies of nanostructured TiO₂ films permeated with electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108.33: 12388-12396.

- [14]. NAZEERUDDIN, Md K.; PECHY, P.; GRÄTZEL, M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex. *Chemical Communications*, 1997, 18: 1705-1706.
- [15]. PARK, N.-G.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, and AJ. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104.38: 8989-8994.
- [16]. LUDIN, Norasikin A., et al. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 386-396.
- [17]. PUGLIESE, Diego. New insights in dye-sensitized solar cells: novel nanostructured photoanodes, metal-free dye, quasi-solid electrolytes and physics-based modeling. 2014.
- [18]. MARSZALEK, Magdalena Anna. *Dye-sensitized Solar Cells: Detailed Studies Focused on the Molecular Engineering of D-[π]-A Dyes and the Optimization of the Application of Ionic-liquid-based Electrolytes*. 2013.
- [19]. ELLIS, Hanna. *Characterization of dye-sensitized solar cells: Components for environmentally friendly photovoltaics*. 2014.21
- [20]. CASTANEDA, L., et al. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77.3: 938-944.
- [21]. KARLSSON, Karl Martin. *Design, synthesis and properties of organic sensitizers for dye sensitized solar cells*. 2011
- [22]. MOHIUDDIN, Obaidullah; OBAIDULLAH, Madina; SABAH, Cumali. Improvement in dye sensitized solar cells from past to present. *Optical and Quantum Electronics*, 2018, 50.10: 377.
- [23]. SINGH, Ramkishore. *Dye-sensitized Solar Cell Technology: Recent Development and Advancement*. In: *Low Carbon Energy Supply*. Springer, Singapore, 2018. p. 221-250.
- [24]. SEKAR, N.; GEHLOT, Vishal Y. Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments. *Resonance*, 2010, 15.9: 819-831.
- [25]. KAFLE, Bhim P., et al. Absorbance of natural and synthetic dyes: Prospect of application as sensitizers in dye sensitized solar cell. *Absorbance Nat. Synth. Dye. Prospect Appl. as sensitizers Dye sensitized Sol. cell*, 2014, 5.1: 8-12.
- [26]. CHANG, Ho; LO, Yu-Jen. Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 2010, 84.10: 1833-1837.

- [27]. LUO, Peihui, et al. From salmon pink to blue natural sensitizers for solar cells: *Canna indica* L., *Salvia splendens*, cowberry and *Solanum nigrum* L. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 74.4: 936-942.
- [28]. HEMALATHA, K. V., et al. Performance of *Kerria japonica* and *Rosa chinensis* flower dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 96: 305-309.
- [29]. PRABAVATHY, N., et al. Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41.10: 1372-1396.
- [30]. KUMARA, N. T. R. N., et al. Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 581: 186-191.
- [31]. GANTA, D.; COMBRINK, K.; VILLANUEVA, R. Natural Dye-Sensitized Solar Cells: Fabrication, Characterization, and Challenges. In: *Advances in Solar Energy Research*. Springer, Singapore, 2019. p. 129-155.
- [32]. BAY, Lasse, et al. Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cell—the iodide/tri-iodide redox system. *Solar energy materials and solar cells*, 2006, 90.3: 341-351.
- [33]. WU, Jihuai, et al. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure and Applied Chemistry*, 2008, 80.11: 2241-2258.
- [34]. BAY, Lasse, et al. Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cell—the iodide/tri-iodide redox system. *Solar energy materials and solar cells*, 2006, 90.3: 341-351.
- [35]. SHELKE, R. S.; THOMBRE, S. B.; PATRIKAR, S. R. Comparative performance of dye Sensitized solar cells Using two electrolytes. *International Journal for Research in Science & Advanced Technologies*, 2013, 3.2: 131-136.
- [36]. WANG, Yanmin. Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93.8: 1167-1175.
- [37]. MUTHURAAMAN, Bhagavathiachari, et al. Increased charge transfer of Poly (ethylene oxide) based electrolyte by addition of small molecule and its application in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 526-531.
- [38]. BERGINC, M., et al. Performance of dye-sensitized solar cells based on Ionic liquids: Effect of temperature and iodine concentration. *Thin Solid Films*, 2008, 516.20: 7155-7159.
- [39]. SHALINI, S., et al. Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 51: 1306-1325.

- [40]. GHADIRI, Elham, et al. Enhanced electron collection efficiency in dye-sensitized solar cells based on nanostructured TiO₂ hollow fibers. *Nano letters*, 2010, 10.5: 1632-1638.
- [41]. HAUCH, Anneke; GEORG, Andreas. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica acta*, 2001, 46.22: 3457-3466.
- [42]. RICHHARIYA, Geetam, et al. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 705-718.
- [43]. GHANN, William, et al. Fabrication, optimization and characterization of natural dye sensitized solar cell. *Scientific reports*, 2017, 7: 41470.
- [44]. HORNYAK, Gabor L., et al. *Fundamentals of nanotechnology*. CRC press, 2008.
- [45]. GATZEN, Hans H.; SAILE, Volker; LEUTHOLD, Jürg. *MICRO AND NANO FABRICATION*. SPRINGER-VERLAG BERLIN AN, 2016.
- [46]. JILANI, Asim; ABDEL-WAHAB, Mohamed Shaaban; HAMMAD, Ahmed Hosny. Advance deposition techniques for thin film and coating. In: *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coating*. InTech, 2017. p. 137-149.
- [47]. FTHENAKIS, Vasilis (ed.). *Third generation photovoltaics*. BoD—Books on Demand, 2012.
- [48]. MEHLEM, Hussein. *Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide*. 2011. PhD Thesis. Limoges.
- [49]. futura sciences. 2012. Le jus de chou rouge indicateur coloré. [ONLINE] Available at: <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/chimie-experiences-chimie-faire-chez-soi-1561>. [Accessed 16 January 2017].
- [50]. HENNI, Abdellah. *Elaboration de films minces à base d'oxydes métalliques (ZnO) sur supports transparents et leurs applications en photovoltaïque*. 2015. PhD Thesis. Université de m'sila.
- [51]. TAUC, J.; GRIGOROVICI, Radu; VANCU, Anina. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 1966, 15.2: 627-637.
- [52]. TYAGI, Pankaj; VEDESHWAR, A. G. Grain size dependent optical band gap of CdI₂ films. *Bulletin of Materials Science*, 2001, 24.3: 297-300.

- [53]. VARGHESE, Shaji, et al. Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies. *Materials Letters*, 2002, 56.6: 1078-1083.
- [54]. JOSEPH, C. M., et al. Preparation and physical properties of CuPc substituted sodium borate glass matrix. *Materials Letters*, 2002, 53.4-5: 326-328.
- [55]. science et vie. 2011. Mesurer un ph avec du chou rouge. [ONLINE] Available at: <https://www.science-et-vie.com/archives/mesurer-un-ph-avec-du-chou-rouge-17544>. [Accessed 19 October 2018].
- [56]. CHEN, Yijun, et al. Isolation of High Purity Anthocyanin Monomers from Red Cabbage with Recycling Preparative Liquid Chromatography and Their Photostability. *Molecules*, 2018, 23.5: 991.
- [57]. PARK, Kyung Hee, et al. Analysis of chameleonic change of red cabbage depending on broad pH range for dye-sensitized solar cells. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2015, 15.8: 5840-5844.
- [58]. N. Chigurupati, L. Saiki, C. Gayser, Jr., and A. K. Dash, *Int. J. Pharm.* 241, 293 (2002).
- [59]. Henni, A., Merrouche, A., Telli, L., & Karar, A. (2016). Studies on the structural, morphological, optical and electrical properties of Al-doped ZnO nanorods prepared by electrochemical deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 763, 149-154.
- [60]. Henni, A., Merrouche, A., Telli, L., Karar, A., Ezema, F. I., & Haffar, H. (2016). Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured In-doped ZnO via electrodepositing method. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(8), 2135-2142.
- [61]. K.S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J.E. Boercker, C.B. Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, E.S. Aydil. *Nano Lett.*, 7 (2007), 1793.
- [62]. A. A. Gitelson, M. N. Merzlyak, and O. B. Chivkunova, "Optical properties and nondestructive estimation of anthocyanin content in plant leaves," *Photochemistry and Photobiology*, vol. 74, no. 1, pp. 38–45, 2001
- [63]. G. Calogero, G. Di Marco, S. Caramori, S. Cazzanti, R. Argazzi, and C. A. Bignozzi, "Natural dye sensitizers for photoelectrochemical cells," *Energy and Environmental Science*, vol. 2, no.11, pp. 1162–1172, 2009.

ملخص

تعتبر الخلية الشمسية الحساسة بواسطة الصبغة (DSSC) من الجيل الثالث من الأجهزة الضوئية الواعدة بالتحويل الاقتصادي للطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية. تم ترسيب طبقات TiO_2 بواسطة تقنية الدوران المغزلي على أساس فائض محلول TiO_2 على ركائز زجاجية تم تسخينها إلى درجة حرارة ثابتة قدرها 80 درجة مئوية. الهدف من هذه الدراسة هو دراسة تأثير الملونات الطبيعية على الخواص البصرية لهذه الطبقات. لهذا، استخدمنا التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية للتوصيفات البصرية. تؤكد أطيف انتقال الأشعة فوق البنفسجية المرئية أنه من الممكن الحصول على أفلام TiO_2 الشفافة الجيدة مع نفاذية من 68 إلى 87 % في المرئي.

الكلمات الأساسية : الخلية الشمسية الحساسة للصبغة (DSSC)، طبقات رقيقة من TiO_2 ، الطلاء الدوار الطرد المركزي، أشباه الموصلات، أصباغ الملفوف الأحمر، الخصائص الضوئية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية.

Abstract

The dye-sensitized solar cell (DSSC) is a third-generation photovoltaic device that holds great promise for the economical conversion of solar energy into electrical energy. TiO_2 layers have been deposited by the spin-coating technique based on excess of a TiO_2 solution on glass substrates heated to a fixed temperature of 80°C. The objective of the present study is the study of the influence of dye on the optical properties of these layers. For this, we used Visible UV optical transmission spectroscopy for optical characterizations. Visible UV transmission spectra confirm that it is possible to obtain good transparent TiO_2 films with a 68 to 87 % transmittance in the visible.

keywords: dye-sensitized solar cell (DSSC), thin layers of TiO_2 , spin-coating, semiconductor, red cabbage dyes, Optical Properties, UV-Visible Spectroscopy.

Résumé

La cellule solaire (DSSC) sensibilisée par colorant est un dispositif photovoltaïque de troisième génération qui est très prometteuse pour la conversion économique de l'énergie solaire en énergie électrique. Les couches de TiO_2 ont été déposées par la technique spin-coating basée sur l'excès d'une solution du TiO_2 sur des substrats en verre chauffés à la température fixe 80°C. L'objectif de la présente étude est l'étude de l'influence du colorant sur les propriétés optiques de ces couches. Pour cela, nous avons utilisé le spectrophotomètre de transmission optique UV Visible pour les caractérisations optiques. Les spectres de transmission UV Visible confirment qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de TiO_2 avec une transmittance de 68 à 87 % dans le visible.

Mots Clés : cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC), couches minces de TiO_2 , spin-coating, semi-conducteur, colorants de chou rouge, Propriétés Optiques, Spectroscopie UV-Visible.