



UNIVERSITE PARIS 13 - Sorbonne Paris Cité-Institut Galilée

UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR-Faculté des Sciences de Tunis

THESE EN CO-TUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE PARIS XIII & DE L'UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR

Mention : Sciences de l'Ingénieur

Option : Génie des Procédés

Présentée par:

Mongia HOSNI

Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de Nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à l'échelle du Procédé et Applications Photovoltaïques

Soutenue le 08 Décembre 2014 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	<i>Catherine Xuereb</i>	<i>Directeur de recherche à l'ENSIACET – INP Toulouse</i>
	<i>Adel Megriche</i>	<i>Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Tunis</i>
Examineurs :	<i>Alix Gicquel</i>	<i>Professeur à l'Université Paris 13</i>
	<i>Thierry Pauporté</i>	<i>Directeur de recherche à l'Ecole de Chimie de Paris</i>
	<i>Férand Fiévet</i>	<i>Professeur à l'Université Paris-Diderot</i>
Directeurs de thèse :	<i>Samir Farhat</i>	<i>Maître de Conférences à l'Université Paris 13</i>
	<i>Noureddine Jouini</i>	<i>Professeur à l'Université Paris 13</i>
	<i>Arbi Mgaidi</i>	<i>Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis</i>

Année Universitaire : 2013-2014

***Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de
Nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à L'échelle du
Procédé et Applications Photovoltaïques***

*« à la mémoire de Sayaya, à ma mère, à mon père,
à mes grands-parents, à mes beaux-parents,
à mon époux, à mes frères,
à mes beaux-frères, à Vasso,
à mes oncles, et à mes tantes »*

(Mongia Hosni)

Remerciements

Ma thèse s'est déroulée conjointement au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM, CNRS, UPR 3407) de l'université Paris XIII et dans le groupe Optoélectronique, Photovoltaïque et Nanostructures de l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Je tiens à remercier les directeurs ainsi que les membres de ces deux entités.

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de «l'apprenti-chercheur»

*En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, monsieur **Samir FARHAT**, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Noureddine JOUNI**, qui a assuré la co-direction de cette thèse, pour son encadrement, sa disponibilité, et ses conseils de grandes qualités. Je remercie également Monsieur **Arbi MGAIDI**, pour son encadrement bien que nous étions chacun à un bout du monde, de sa perspicacité et de ses nombreux conseils.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Thierry PAUPORTE** qui m'a permis grâce à sa grande rigueur et son attention constante, de mener à bien la réalisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques. Merci d'avoir su me guider, en me laissant une certaine autonomie.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur, **Ivaylo HINKOV** Maître de conférences à l'Université de technologie chimique et de métallurgie Sofia, Bulgarie, pour ses contributions à la réalisation de la partie modélisation de ce travail, les discussions que nous avons eues ont été très enrichissantes.*

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble du jury de cette thèse :

*Je commence par remercier vivement Madame **Catherine XUEREB** Directeur de recherche à l'ENSIACET – INP Toulouse et Monsieur **Adel MEGRICHE** Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Tunis pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Alix GICQUEL** Professeur à l'Université Paris XIII, Monsieur **Thierry PAUPORTE** Directeur de recherche à l'Ecole de Chimie de Paris et Monsieur **Férand FIEVET** Professeur à l'Université Paris-Diderot, d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs.*

Ce travail à l'interface de plusieurs disciplines m'a amené à rencontrer des gens de tous horizons et spécialités, chaque rencontre a été extrêmement enrichissante. Je remercie vivement toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mon projet de thèse pour leur aide et/ou leurs précieux conseils plus particulièrement : Ovidui BRINZA, Andrei KANAIEV, Mounir BEN AMAR, Thierry CHAUVEAU, Farah KARMOUS, Alexandre TALLAIRE, Frédéric SCHOENSTEIN, Patrick ASCHEHOUG, Bruno VIANA, Christian RICOLLEAU, Guillaume WANG et Jean-Yves PIQUEMAL.

Je voudrais conclure en exprimant mes sincères remerciements à tous mes collègues, mes amis et à tous ceux qui, à leur manière, ont contribué à l'accomplissement de ce travail, pour les sympathies et leurs amabilités qui m'ont donné l'énergie pour travailler en bonne humeur, et surtout à : Mohamed Ali BOUSNINA, Faten TURKI, Rania SALEM, Nassima OUAR, Yuly KUSUMAWATI, Sana ELKOUSSI, Jie ZHANG, Alexandra SZEMJONOV, Ricardo D'ANGELO, Constance MAGNE et Dorra BEN JAZIA, Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère fidélité.

Table de Matière

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les nanoparticules d'oxyde de zinc	
I- Introduction	4
II- L'Oxyde de zinc	5
II-1 Bref historique	5
II-2 Structure cristalline	7
II-3 Structure électronique	8
II-4 Propriétés électriques	9
II-5 Propriétés piézoélectriques	10
II-6 Propriétés optiques	11
III- Applications	12
III-1 Diodes électroluminescentes	13
III-2 Générateurs thermoélectriques	13
III-3 Cellules solaires à colorant	14
IV- Procédés d'élaboration	15
IV-1 Méthodes physiques	16
IV-2 Méthodes chimiques	18
IV-2-1 Méthode « Sol gel »	18
IV-2-2 Méthode par précipitation contrôlée	19
IV-2-3 Méthode Solvothermale et hydrothermale	20
IV-2-4 Méthode polyol	20
V- Effet du mélange	25
VI- Les systèmes de mélange	30
VI-1 Les cuves mécaniquement agitées	32
VI-2 Les disques tournants	34
VI-3 Les jets confinés	36
VI-3-1 T de mélange	36
VI-3-2 Double jet libre	38
VI-3-3 Jets multiples, Flash Nano Précipitation (FNP)	40
VII- Notions de base de cristallisation/précipitation	41
VII-1 Sursaturation	41
VII-2 Cinétique	42

VII-2-1 Nucléation	42
VII-2-2 Croissance	43
VII-2-3 Agglomération	44
VII-2-4 Mûrissement d'Ostwald	45
VII-3 Bilans de population	45
VIII- Mise à l'échelle	47
VIII-1 Méthodes empiriques du scale-up	48
VIII-1-1 Mise à l'échelle avec une vitesse d'agitation constante	49
VIII-1-2 Mise à l'échelle avec une vitesse au niveau de la pâle constante	50
VIII-1-3 Mise à l'échelle avec une puissance par unité de volume constante	51
VIII-1-4 Recommandations pour le scale-up	52
VIII-2 Modélisation	53
IX- Conclusion	54
Références bibliographiques	55

Chapitre II : Etude paramétrique

I. Introduction	66
II. Protocole général de synthèse	67
II-1 Protocole 1	68
II-2 Protocole 2	70
II-3 Protocole 3	70
III. Résultats	71
III-1 Paramètres stœchiométriques	71
III-1-1 Taux de basicité, b	71
III-1-2 Taux d'hydrolyse	79
III-1-3 Concentration en précurseur métallique, z	87
III-2 Paramètres chimiques	94
III-2-1 Nature du polyol	94
III-2-2 Nature de la base	103
III-3 Paramètres thermiques	105
III-3-1 Injection des réactifs	105
III-3-2 Activation par ultrasons	113
IV. Conclusion	122
Références bibliographiques	124

Chapitre III : Effet du mélange et mise à l'échelle du procédé

I- Effet du mélange	126
I-1 Motivations	126
I-2 Protocole expérimental	128
I-3 Synthèses et caractérisations	131
I-4 Résultats et discussion	132
I-4-1 Temps de mélange	136
I-4-2 Temps de nucléation	140
I-4-3 Temps de croissance	142
I-4-4 Temps de coagulation	144
I-4-5 Mûrissement d'Ostwald	146
I-4-6 Conclusion sur les temps de mélange	147
I-4-7 Echelle spatiale	148
I-5 Simulation	150
1-5-1 Concepts	150
1-5-2 Modélisation de l'écoulement turbulent	152
1-5-3 Conditions aux limites	154
1-5-4 Résultats	154
II- Mise à l'échelle du procédé polyol	157
II-1 Protocole expérimental :	157
II-1-1 Description du grand réacteur	157
II-1-2 Etude thermique	159
II-2 Synthèses et caractérisations	164
II-2-1 Synthèses	164
II-2-2 Analyse structurale	164
II-3 Simulations	170
II-3-1 Comparaison entre petite et grande échelle	170
II-3-2 Simulations d'autres pâles	173
III- Conclusions et perspectives	175
Références bibliographiques	177
Webographies	180

Chapitre IV : Cellules photovoltaïques à base de nanoparticules d'oxyde de zinc

I- Contexte énergétique	181
II- La cellule de Grätzel	185
II-1 Description	185
II-2 Principe de fonctionnement	187
II-2-1 La cellule	187

II-2-2	Les colorants	190
II-2-3	Les semi-conducteurs :	193
III-	Caractérisation	196
III-1	Le spectre solaire	196
III-2	Caractéristiques J –V de la cellule	197
III-3	Propriétés de transport et de recombinaison des électrons	198
IV-	Elaboration et optimisation des cellules à base de ZnO	204
IV-1	Effet de la taille et de la morphologie sur les performances des DSC	205
IV-1-1	Position du problème :	205
IV-1-2	Préparation et caractérisation des cellules :	208
IV-1-3	Performances des cellules	209
IV-1-2	Propriétés de conduction	211
IV-1-3	Discussion	221
IV-2	Optimisation de la collecte de la lumière :	222
IV-2-1	Résultats:	224
V-	Conclusions et perspectives	227
	Références bibliographiques	229
	Webographie	234
	Conclusions et perspectives	244
	Annexes	251

ABREVIATIONS

Acronymes

CIJ	Confined Impinging Jet
C_μ	Capacité chimique d'un semi-conducteur
D_{eff}	Coefficient de diffusion des électrons
DEG	Diéthylène Glycol
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DLS	Dynamic Light Scattering
DMF	Diméthylformamide
DMPII	Iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium
D_n	Coefficient de diffusion des électrons dans ZnO
DNS	Direct Numerical Simulation
DOS	Density Of State
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Dye-sensitized Solar Cell
e ou q	Charge de l'électron: $-1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$
FF	Facteur de forme
FTO	Fluor-doped Tin Oxide
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICC	Intelligent Cascade Control
IPCE	Incident photon-to-electron conversion efficiency
ITO	Indium Tin Oxide
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit
K_B	Constante de Boltzman: $1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$
LES	Large-Eddy Simulation
LIF	Laser Induced Fluorescence
L_n	Longueur de diffusion
LSPM	Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MET-HR	Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution
MIV	Multi-Inlet Vortex
MRF	Moving Reference Frame
NINO	équipe de Nanomatériaux INOrganiques
OR	Ostwald Ripening
PIV	Particle Image Velocimetry
RA	Réacteur Agité
RANS	Reynolds Averaged Navier-Stokes
R_{ct}	Résistance de transfert de charge ou de recombinaison
R_{tr}	Résistance de transport
SC	Semi-Conducteur
SDR	Spinning Disc Reactor
SIMPLE	Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations
TBP	Tributylphosphate
TCO	Transparent Conductive Oxide

V_{oc}	Tension de circuit ouvert
VOF	Volume Of Fluid
α	Profondeur des pièges électroniques
β	Ordre de la réaction de recombinaison
ε	Coefficient d'extinction molaire
η	Rendement d'une cellule solaire
η_{coll}	Rendement de collecte
λ	Longueur d'onde
τ_n	Temps de vie des électrons
τ_{tr}	Temps de transport des électrons
ω_{rec}	Fréquence de recombinaison des électrons
ω_{tr}	Fréquence de transport des électrons

Nombres sans dimension

ξ	coordonnée spatiale dans l'équation de Navier-Stokes
Fr	nombre de Froude
Np	nombre de puissance
Nu	nombre de Nusselt
Pe	nombre de Peclet
Pr	nombre de Prandtl
\$	caractéristique du mobile d'agitation
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood
θ	coordonnée temporelle dans l'équation de Navier-Stokes
v	vitesse adimensionnelle dans l'équation de Navier -Stokes
y^+	coordonnée adimensionnelle normale à la paroi

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'exploration et la manipulation de la matière à l'échelle atomique a vu naître en ce début de 21^{ème} siècle une révolution aux perspectives passionnantes, mais parfois controversées. Aussi, nanosciences et nanotechnologies, mais également un ensemble de mots où l'on accole le préfixe « nano » aux substantifs « objet », « matériau » etc... désignent aujourd'hui un regroupement de domaines scientifiques en vertu d'une échelle spatiale entre un et quelques centaines de nanomètres. Par définition, les nanosciences sont d'abord l'ensemble des connaissances, théories, modèles ou savoir-faire mobilisées pour sonder la matière, tandis que les nanotechnologies désignent les instruments, les techniques de fabrications et les applications dérivées développés pour manipuler et élaborer ces objets et exploiter leurs propriétés.

Plus particulièrement, le domaine des matériaux s'est enrichi ces dernières années par l'avènement de méthodes de pointes qui ont permis de sonder et de manipuler à l'échelle atomique des objets communément appelés « nanomatériaux ». De même, le génie des procédés s'est vu lancer un défi pour contrôler la croissance de ces nano objets dans des échelles de temps et d'espace jusqu'ici inexplorées. Les propriétés spécifiques des nanomatériaux découlent notamment de deux caractéristiques, conséquences de leur très faible taille : la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et de volume. Au fur et à mesure que la taille de la particule diminue, l'énergie spécifique de sa surface devient progressivement une contribution prépondérante dans l'énergie totale. De plus, cette concentration d'énergie peut être restituée dans différentes situations comme la catalyse, la photonique, l'électronique, etc. Cela constitue donc un avantage significatif de ces nano-systèmes par rapport à leurs homologues massifs et marque le début d'un tournant. C'est aussi un champ d'expériences fondamentales, pluridisciplinaires et transversales. Toutefois, la maîtrise de la synthèse de ces nanomatériaux est un verrou aux applications précitées. Pour le lever, il est indispensable de développer des recherches fondamentales et appliquées pour comprendre les processus fondamentaux menant à la synthèse. D'un point de vue phénoménologique, ces processus sont le plus souvent des couplages « hydrodynamique-transferts-réaction » avec des étapes de nucléation, de croissance et d'agglomération qui rendent relativement complexe la prédiction de la taille et de la morphologie en fonction de tel ou tel paramètre du procédé. Un autre point essentiel concerne la mise à l'échelle de ces procédés pour l'obtention industrielle de nanoparticules avec des propriétés d'usage. Celle-ci

ne peut bien évidemment se concevoir en dehors du cadre du développement durable et de l'incidence des nanoparticules sur la santé.

Ce travail de thèse s'inscrit logiquement dans le cadre présenté plus haut. Il porte sur la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par hydrolyse forcée en milieu polyol. Ce procédé a l'avantage de fournir une large variété morphologique de particules présentant une bonne qualité cristalline et permettant d'envisager diverses applications dont celles relatives aux cellules photovoltaïques. L'oxyde de zinc, est en effet un matériau très prometteur en raison de sa forte liaison excitonique, sa large bande interdite directe, la forte mobilité électronique et la possibilité de réaliser des substrats de grands diamètres en couches minces ou nano structurées. Cependant, le développement de ces applications est entravé par la maîtrise du procédé d'élaboration qui sera au cœur de cette thèse. Le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Dans le **chapitre I**, nous dresserons l'état de l'art sur les nanoparticules d'oxyde de zinc et présenterons l'essentiel de ses propriétés. Ensuite, les différents procédés de synthèse seront revus avec un accent particulier donné au procédé par chimie douce encore appelé procédé « polyol ». Une revue bibliographique sur les aspects de mélange et de réaction est ensuite proposée dans l'objectif de rationaliser la mise en échelle du procédé. Notons toutefois que la mise en échelle de la synthèse de nanoparticules est un sujet très récent et peu étudié dans la littérature scientifique. Les chapitres suivants seront alors destinés à mettre en place tous les outils nécessaires à l'optimisation et à la mise à l'échelle de ce procédé.

Dans le **chapitre II**, nous présenterons d'abord la méthode de synthèse utilisée, le procédé polyol, puis nous proposerons une étude paramétrique fondée sur l'expérimentation dans des réacteurs à l'échelle du laboratoire. Nous démontrerons qu'en variant conjointement le taux d'hydrolyse et la basicité du milieu il est possible de moduler la taille, la distribution de taille et la morphologie des nanoparticules. Outre ces paramètres, cette étude systémique portera sur d'autres paramètres susceptibles de contrôler la réaction d'hydrolyse forcée comme la concentration en précurseur métallique, la température, la nature du polyol, la vitesse et le mode d'agitation, l'injection des réactifs et l'activation par ondes sonores du milieu réactionnel. Nous reporterons les expérimentations conjointement aux observations et comparerons nos résultats aux études antérieures.

Fort des résultats obtenus dans la maîtrise du procédé polyol à l'échelle du laboratoire, le **chapitre III** explore des paramètres complémentaires comme les effets du mélange en prélude à la mise à l'échelle du procédé. Différents dispositifs de mélange comme la cuve mécaniquement agitée, le T de mélange et les jets libres seront testés en vue de produire en masse et de façon contrôlée des nanoparticules d'oxyde de zinc par voie polyol. Cette étude englobera également les modèles numériques utilisés pour simuler les écoulements turbulents respectifs. L'approche proposée pour la mise à l'échelle s'appuie sur la résolution numérique des équations de Navier-Stokes dans différentes configurations allant du T de mélange jusqu'au réacteur pilote agité par des agitateurs de type axial ou radial. La corrélation entre les profils d'énergie turbulente dissipée et la taille des nanoparticules mesurée expérimentalement sera proposée pour valider la mise à l'échelle. Le réacteur pilote développé au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), pour produire en masse les nanoparticules d'oxyde de zinc, sera également décrit.

Une fois la synthèse maîtrisée, nous utiliserons ces nanoparticules comme matériau semi conducteur dans des cellules photovoltaïques à colorant en remplacement à l'oxyde de titane. C'est autour de cette problématique, et dans le cadre d'une collaboration étroite avec à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour les aspects technologiques et la réalisation des cellules, que s'est déroulé le travail exposé au **chapitre IV**. Après un bref rappel du contexte énergétique, nous y présenterons essentiellement l'étude des cellules photovoltaïques à base d'oxyde de zinc nanostructuré et leurs comparaisons avec celles à base d'oxyde de titane qui historiquement, furent les premières étudiées. Les nanoparticules de différentes tailles et morphologies produites par le procédé polyol seront incorporées comme matériau semi conducteur dans ces cellules. L'élaboration nécessite des étapes de préparation qui seront décrites. D'une part, nous reporterons la caractérisation de ces cellules par des mesures courant/tension et des mesures des rendements de photoconversion. D'autre part, la spectroscopie d'impédance (SI) a été également utilisée afin d'accéder aux temps de vie et de transport des électrons.

L'aboutissement de ce travail sera résumé dans la **conclusion générale** où des perspectives seront proposées concernant aussi bien la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc que leurs applications dans le contexte photovoltaïque.

*Chapitre I : Etat de l'art sur les
nanoparticules d'oxyde de zinc*

Chapitre I

Etat de l'art sur les nanoparticules d'oxyde de zinc

I- Introduction	4
II- L'Oxyde de zinc	5
II-1 Bref historique	5
II-2 Structure cristalline	7
II-3 Structure électronique	8
II-4 Propriétés électriques	9
II-5 Propriétés piézoélectriques	10
II-6 Propriétés optiques	11
III- Applications	12
III-1 Diodes électroluminescentes	13
III-2 Générateurs thermoélectriques	13
III-3 Cellules solaires à colorant	14
IV- Procédés d'élaboration	15
IV-1 Méthodes physiques	16
IV-2 Méthodes chimiques	18
IV-2-1 Méthode « Sol gel »	18
IV-2-2 Méthode par précipitation contrôlée	19
IV-2-3 Méthode Solvothermale et hydrothermale	20
IV-2-4 Méthode polyol	20
V- Effet du mélange	25
VI- Les systèmes de mélange	30
VI-1 Les cuves mécaniquement agitées	32
VI-2 Les disques tournants	34
VI-3 Les jets confinés	36
VI-3-1 T de mélange	36
VI-3-2 Double jet libre	38
VI-3-3 Jets multiples, Flash Nano Précipitation (FNP)	40

VII- Notions de base de cristallisation/précipitation	41
VII-1 Sursaturation	41
VII-2 Cinétique	42
VII-2-1 Nucléation	42
VII-2-2 Croissance	43
VII-2-3 Agglomération	44
VII-2-4 Mûrissement d'Ostwald	45
VII-3 Bilans de population	45
VIII- Mise à l'échelle	47
VIII-1 Méthodes empiriques du scale-up	48
VIII-1-1 Mise à l'échelle avec une vitesse d'agitation constante	49
VIII-1-2 Mise à l'échelle avec une vitesse au niveau de la pâle constante	50
VIII-1-3 Mise à l'échelle avec une puissance par unité de volume constante	51
VIII-1-4 Recommandations pour le scale-up	52
VIII-2 Modélisation	53
IX- Conclusion	54
Références bibliographiques	55

Chapitre I

Etat de l'art sur les nanoparticules d'oxyde de zinc

Cette revue bibliographique s'articule autour de trois points. Dans un premier temps, nous définirons le matériau oxyde de zinc, sa structure, ses propriétés et ses applications potentielles notamment à l'échelle nanométrique. Dans un deuxième temps, nous aborderons les différents procédés d'élaboration. Nous attacherons une attention particulière au procédé polyol utilisé dans cette étude pour la synthèse des nanoparticules. En dernier lieu, nous présenterons l'effet du mélange et la mise à l'échelle du procédé. Un état de l'art sur l'opération de mélange dans le contexte de la nano précipitation ainsi que le choix des configurations d'agitation comme les jets libres et confinés, les disques tournants et les cuves mécaniquement agitées sera également présenté.

I- Introduction

Un nanocristal ou une nanoparticule non entièrement cristallisée peut être définie comme une particule de taille dans la gamme de 1 à 100 nm (soit entre 10^2 et 10^7 atomes). Ces objets appelés « **ultrafines** » peuvent avoir une dimensionnalité spatiale variant selon cette classification: (0D) pour les particules, (1D) pour les fibres et les tubes, (2D) pour les films et les lamellaires et (3D) pour les massifs. Ces objets ont des propriétés physico-chimiques uniques qui peuvent dépendre de la taille. Par ailleurs, les nanomatériaux ont une variété chimique allant du carbone, aux métaux et oxydes métalliques, etc...

D'une façon générale, les nanomatériaux possèdent une très grande surface par unité de volume et un pourcentage très élevé d'atomes de surface. Ces atomes de surface du fait de leur plus grande énergie, vont conférer aux nanomatériaux des propriétés inattendues. Ils peuvent être conducteurs ou semi-conducteurs avec **des propriétés optiques, électroniques et magnétiques qui varient avec la distribution de taille et la morphologie des particules**. Il s'agit bien sûr des propriétés quantiques, mais aussi d'effets de surface, de volume, ou encore

d'effets de bord. Néanmoins, les questions clés liées aux nanoparticules ultrafines comprennent leurs définitions structurales et les méthodes de synthèse ainsi que les stratégies de fabrication à grande échelle en vue de les intégrer dans plusieurs applications. C'est ce que nous détaillerons dans cet état de l'art.

II- L'Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) dérivé du zinc, il est semi-conducteur à large bande interdite comprise entre 3.2 et 3.4 eV [SRI1998]. Il est photoconducteur, piézoélectrique avec le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons ($E = 60$ meV) de tous les semi-conducteurs. Il se caractérise aussi par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible et sa conductivité peut être contrôlée par les paramètres d'élaboration au moyen du dopage aux éléments du groupe III. Il s'est imposé ces dernières années dans les technologies planaires comme oxyde conducteur transparent (TCO) pour les cellules solaires et photo-électrochimiques. Les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique aux plasmas d'hydrogène intervenant dans la fabrication des cellules solaires à base de Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent également être employées comme fenêtres optiques, dispositifs photovoltaïques, électrodes transparentes, varistors, capteurs de gaz, diodes électroluminescentes et dispositifs laser. La non toxicité supposée de ZnO permet son utilisation également dans des applications en biologie.

II-1 Bref historique

Comme semi-conducteur, l'oxyde de zinc est étudié depuis 1912, juste après l'invention du transistor. En 1960, les bonnes propriétés piézo-électriques de l'oxyde de zinc ont conduit à la première application électronique en forme de couche mince dans les dispositifs à ondes acoustiques. Un regain d'intérêt pour l'oxyde de zinc en tant que matériau semi-conducteur a conduit à des recherches intenses entre 1950 et 1970. Dans les années 85, les difficultés de doper ZnO en type p (déficit d'électrons) ont ralenti les recherches sur ce matériau [ELI2008]. Le regain d'intérêt pour ZnO a eu lieu dans les années 1990 avec la possibilité d'obtenir du ZnO nanométrique et en couches minces. Ainsi, des émissions laser UV ont été observées à température ambiante dans des couches minces à base de ZnO nanostructuré [KLI2007]. Depuis, une augmentation considérable du nombre de publications portant sur ZnO a eu lieu (Figure I-1) et de nouvelles applications prometteuses ont vu le jour.

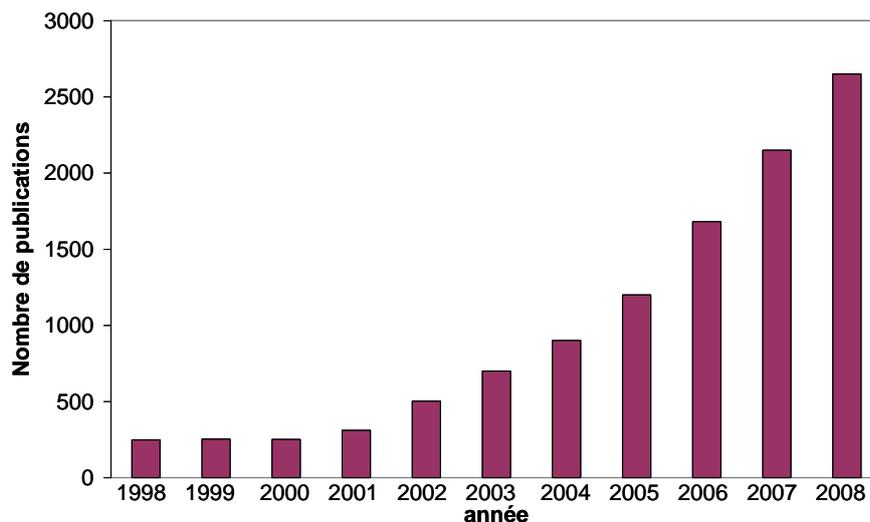


Figure I-1. Evolution du nombre de publications portant sur « ZnO » d'après ISI Web of Knowledge [CHA2009].

En modifiant les conditions de synthèse, une grande variété de morphologies et de tailles d'oxyde de zinc nanométriques peut être obtenue. Nous pouvons ainsi obtenir des nanoparticules de ZnO sphériques [JEO2013; MEZ2012], en forme d'agrégats [GAO2006; JIA2008], des nanofils [LYU2002], des nanotubes [QIU2011; SUN2006], des nano-fleurs [WAN2007; ZHA2004], des tétrapodes [YUH2005], des nano-étoiles [JAN2009; JIA2009; ZHU2011] ou des nano-disques [CHO2008]. Cette versatilité aboutit à des propriétés différentes qui peuvent répondre aux besoins spécifiques de chaque application. Ces nanoparticules constituent les briques élémentaires pour la fabrication de nouveaux nano-systèmes pour des applications catalytiques, électroniques ou biomédicales.

Une vue d'ensemble de quelques morphologies et tailles de nanostructures d'oxyde de zinc observées dans la littérature ainsi que les domaines de leurs applications est reportée dans la Figure I-2. Par exemple, la forte luminescence de l'oxyde de zinc a conduit à l'incorporer dans les lasers à pompage optique ou comme agent de contraste en imagerie biomédicale. De même, sa bonne conductivité électrique a conduit à son utilisation dans les dispositifs électroniques et photoniques. La grande mobilité des électrons et la bonne conductivité thermique, lui permettent d'être intégré dans des dispositifs comme les transistors à couches minces transparentes, les photodétecteurs, les diodes et les diodes laser fonctionnant dans le bleu et l'ultraviolet. ZnO possède aussi des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale. C'est également un semi-conducteur intrinsèquement de type n. Le dopage de type p est très difficile à obtenir.

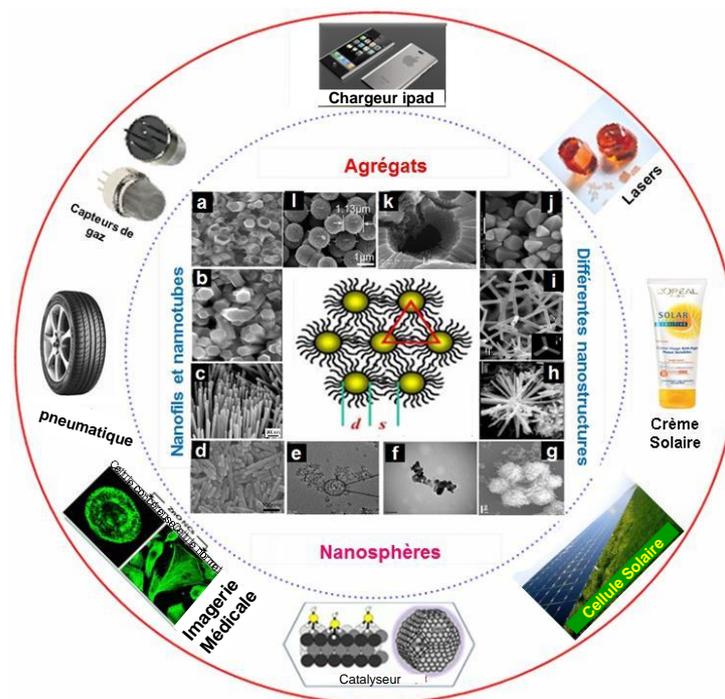


Figure I-2. Différentes tailles et morphologies de nanoparticules d'oxyde de zinc et leurs secteurs d'applications.

En dépit des récents progrès, le contrôle de la conductivité électrique de ZnO reste un défi majeur. Bien qu'un certain nombre de groupes de recherche ont signalé la réalisation de dopage de type p, il y a toujours un débat concernant la reproductibilité des résultats et la stabilité de ce type de dopage.

II-2 Structure cristalline

L'oxyde de zinc ZnO cristallise principalement selon trois structures cristallographiques. Ce sont la structure cubique nommée Rocksalt, la structure blende, et la structure hexagonale nommée Würtzite [DES1998; JAF1993; SKI1992]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type Würtzite, appartenant à la classe 6mm [BAU1962; JAF1993]. Dans les conditions ambiantes, l'oxyde de zinc cristallise dans le groupe d'espace $P6_3mc$ et des paramètres de maille $a = 3.2494 \text{ \AA}$ et $c = 5.2069 \text{ \AA}$. Cette structure peut être décrite à partir de deux sous réseaux hexagonaux d'ions Zn^{2+} et d'ions O^{2-} décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8 c$. Dans cette structure, les polyèdres de coordination sont constitués de tétraèdres $[ZnO_4]$ et de tétraèdres $[OZn_4]$ comme montré sur la Figure I-3 [PEU1996].

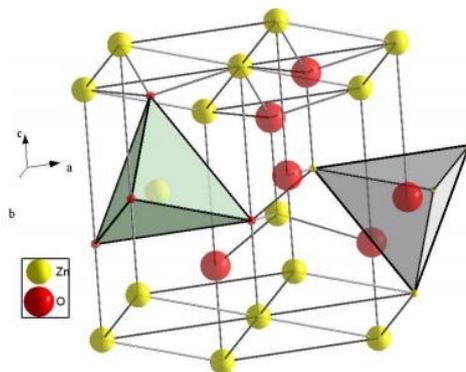


Figure I-3. Structure hexagonale de type Würtzite.

La structure est formée de l'alternance de plans d'atome de zinc et d'oxygène et les paires de couches apparaissent empilées les unes sur les autres avec un déplacement horizontal. Dans un empilement de type -Zn-O-Zn-O- (Fig. I-4), la maille élémentaire possède un axe polaire qui est l'axe c (groupe d'espace non-centrosymétrique). Cette maille contient quatre atomes dont les positions sont : O^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn^{2+} : $(0, 0, 3/8)$; $(2/3, 1/3, 7/8)$ [RIV2002].

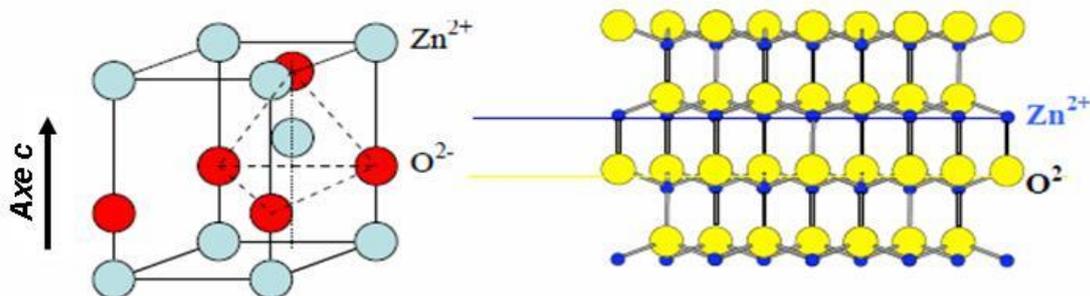


Figure I-4. Maille élémentaire de la structure hexagonale compact de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO [PAG2007].

II-3 Structure électronique

Dans l'oxyde de zinc, les configurations électroniques de bandes des atomes d'oxygène et du zinc sont $\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ et $\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction. La structure électronique de ZnO a fait l'objet de nombreuses études théoriques pour calculer la structure de bande par des méthodes *ab initio* fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT [MOR2009]. Ces calculs confirment que **l'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-IV à gap direct qui est classé parmi les semi-conducteurs à large bande**

interdite d'environ 3.37 eV [MOR2009] mais cette valeur varie entre 3.30 eV et 3.39 eV suivant le mode de synthèse et le taux de dopage [AHM2012; MIS2001].

Il est par ailleurs possible de modifier les propriétés électroniques de l'oxyde de zinc par le dopage :

- ✓ soit en substituant les atomes d'oxygène ou de zinc du réseau par d'autres atomes possédant une bande de valence différente comme les éléments du groupe III, F⁻ ou Cl⁻.
- ✓ Ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) ou par l'introduction d'un excès d'atomes de zinc en position interstitielle pour s'écarter de la stœchiométrie équimolaire ZnO [KOH2000].

Tominoga *et al.* ont montré que le dopage du ZnO avec l'aluminium a diminué la concentration du Zn en position interstitielle, ce qui a permis de réduire l'oxydation du Zn [TOM2001]. Ceci est d'une grande importance pour la réduction de l'absorption de l'oxygène qui était pendant longtemps la cause principale de la limitation de l'utilisation de l'oxyde de zinc comme **conducteur transparent**.

II-4 Propriétés électriques

Les propriétés de transports de l'oxyde de zinc peuvent être décrites par la conductivité électrique σ . Cette grandeur caractérise la capacité de « vectorisation » du courant électrique par le matériau. Spécifiquement dans le ZnO, le transport électronique est assuré par l'agitation thermique, par les trous de bande de valence et les électrons de la bande de conduction. La conductivité électrique peut être décrite par une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

(Eq. I-1)

où E_a représente l'énergie d'activation, kT l'agitation thermique, et σ_0 la conductivité qui dépend de la mobilité des porteurs, du nombre de porteurs disponibles participant au transport du courant électrique, et de leur efficacité à vectoriser le courant. Pour un semi-conducteur idéal, l'énergie d'activation est égale à une énergie située à mi gap, nommée l'énergie du niveau de Fermi E_f comme illustré sur la Figure I-5.

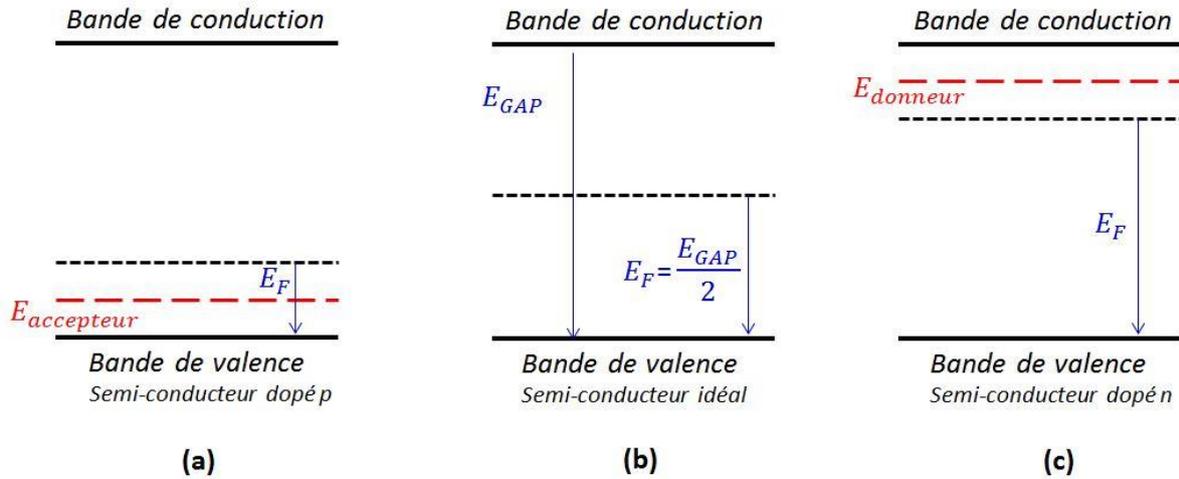


Figure I-5. Semi-conducteur « idéalement » dopé p (a), semi-conducteur intrinsèque idéal (b), et semi-conducteur « idéalement » dopé n (c). Le niveau de Fermi est décalé vers la bande de conduction pour le dopage n et vers la bande de valence pour le dopage p.

En pratique, les propriétés de transport de l'oxyde de zinc sont très liées à la substitution de l'atome de zinc et/ou d'oxygène par des atomes possédant des propriétés bien choisies. Cette substitution nommée **dopage** correspond à la substitution d'une certaine quantité d'atomes ($< 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$) sans aucune modification de la structure cristalline. Ces atomes dopants devraient posséder un niveau d'énergie situé autour de l'énergie du gap, typiquement d'une variation d'une dizaine de meV de la bande de valence et de la bande de conduction. Si ces atomes sont situés à des niveaux énergétiques proches de la bande de valence, ils sont appelés accepteurs. Contrairement aux atomes situés sur les niveaux énergétiques proches de la bande de conduction qui sont appelés donneurs. Le décalage du niveau de Fermi résultant de la présence de ces niveaux accepteurs et donneurs influence la conductivité électrique par l'énergie d'activation des porteurs.

II-5 Propriétés piézoélectriques

Le ZnO est parmi les matériaux piézoélectriques les plus appréciés pour son couplage électromécanique et piézoélectrique important en comparaison aux autres piézoélectriques non céramiques. L'origine de la piézoélectricité du ZnO est sa structure cristalline hexagonale qui ne possède pas de centre de symétrie. Ainsi, comme nous l'avons discuté plus haut, la maille élémentaire de ZnO est constituée d'un empilement de charges positives (Zn^{2+}) et de charges négatives (O^{2-}), on peut y voir un dipôle électrique élémentaire dirigé selon l'axe c . Ce dernier possède aussi une polarisation spontanée qui existe en l'absence de toute déformation extérieure. Si on applique une contrainte extérieure, les charges positives et

négatives vont se déplacer créant une polarisation piézoélectrique. Ainsi, la polarisation totale peut être modulée en appliquant une contrainte mécanique. Elle est égale à la somme des deux polarisations spontanées et piézoélectriques. En 1976, Fujishima *et al.* ont réalisé des lignes à retard pour les récepteurs de télévision à base de couches minces d'oxyde de zinc qui furent les premiers matériaux piézoélectriques commercialisés [FUJ1976].

II-6 Propriétés optiques

Pour ces propriétés on distingue le monocristal idéal, le monocristal réel possédant des défauts non intentionnellement introduits. Le passage du monocristal aux nanostructures entraîne également des effets propres aux nanomatériaux, tels le confinement quantique ou l'exaltation des effets de surface. Compte tenu du faible rayon de Bohr dans ZnO (2.3 nm), les effets de confinement ne sont accessibles qu'aux très petites tailles. Les défauts peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité tels que des atomes interstitiels, des lacunes, des défauts étendus comme les dislocations, ou encore des molécules adsorbées à la surface qui agiront de la même façon qu'un défaut de surface. Ces défauts vont considérablement influencer sur les propriétés électroniques. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, et la photoluminescence PL. Les spectres de PL montrent l'existence de 2 pics d'émission, un premier pic situé dans le domaine ultra-violet ($\lambda = 375$ nm) et un deuxième dans le domaine du visible ($\lambda = 640$ nm). La bande d'émission dans l'ultra-violet correspond à la transition du gap optique, soit 3.31 eV. Leung *et al.* ont montré que les spectres de PL présentent une bande d'émission dans le domaine du visible plus importante selon la méthode d'élaboration ou de traitement. Cette deuxième bande correspond à une émission de couleur.

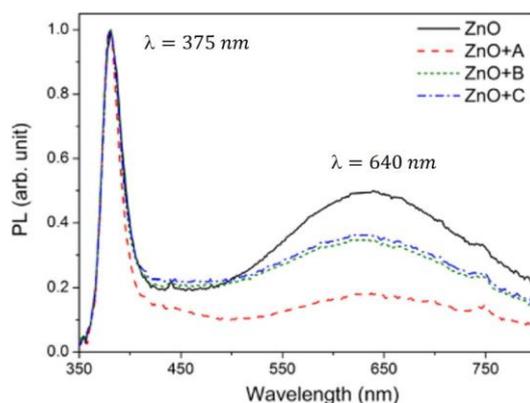


Figure I-6. Spectres de photoluminescences de ZnO pur et modifié par des réactifs : A(trichloro(dodécyl)silane), B((3-Aminopropyl)triéthoxysilane), et C(3-(Triméthoxysilyl)propyl methacrylate). D'après [LEU2012].

III- Applications

Grâce aux propriétés du ZnO, de nombreuses applications peuvent être envisagées, nous citerons ici les plus significatives.

III-1 Varistances :

Étymologiquement, varistance signifie « résistance variable ». Ainsi, la varistance est un composant dont la résistance varie fortement avec la tension appliquée et permet de protéger une installation électrique d'éventuelles surtensions. Les varistances sont généralement des céramiques polycristallines obtenues par frittage d'un mélange de poudre d'oxyde de zinc et de faibles quantités d'autres oxydes. La caractéristique courant-tension (I-V) résultante est fortement non linéaire. Aux faibles valeurs de la tension, la varistance impose une forte résistivité au passage du courant [DAV1999], permettant ainsi la réalisation de parafoudre efficace. Les parafoudres à varistances ZnO sont actuellement les plus utilisés pour la protection des réseaux et des appareils électriques contre les surtensions [DUR2002; INA1980; ZHA2002; ZHA2005].

III-2 Capteurs chimiques et détecteurs mécaniques :

L'utilisation d'oxyde nanostructuré dans les capteurs chimiques assure une miniaturisation, une simplicité d'utilisation, un faible encombrement et une faible consommation énergétique. De même leur faible coût et leurs temps de réponse relativement courts font de ces capteurs des instruments idéaux par rapport aux différentes techniques classiques utilisées aujourd'hui pour mesurer le niveau de concentration de différents polluants dans l'atmosphère. Parmi ces capteurs chimiques on trouve les capteurs à base de nanoparticules d'oxyde de zinc comme par exemple les capteurs ampérométriques de l'hydrazine qui ont été fabriqués par Mehta *et al.* [MEH2012], et qui ont présenté une très haute sensibilité de $97.133 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$ et une très faible limite de détection 147.54 nM. En effet, en fonction des différentes méthodes de synthèse, le ZnO peut couvrir un large éventail de tailles et de morphologies. Cette diversité de nanostructures lui permet une absorption plus efficace de l'espèce à détecter en surface, et permet de moduler plus facilement la conductivité électrique du matériau avec la nature et la quantité d'espèces chimiques à détecter [DAR2012; UMA2008]. ZnO est par ailleurs utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques discutées plus haut [BUK1997].

III-1 Diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes (DEL) ou « Light Emitting Diodes » (LED) à base d'oxyde de zinc sont très étudiées en vue d'applications en éclairage à l'état solide, ou « solid state lighting » (SSL). C'est une alternative sérieuse aux sources habituelles de lumière comme les lampes à incandescence, à plasma ou à gaz, et présente un potentiel écologique, énergétique et économique très important [GUO2008; KON2004; OZG2005; BRO2012; WAN2009; WIL2009; ZHA2008]. Le principe de la diode électroluminescente consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident dans sa forte liaison excitonique (60 meV), sa large bande interdite directe (3.4 eV), et sa disponibilité à bon marché. Cependant, le développement de ces applications est entravé par la difficulté de doper ZnO en type p. L'impureté permettant d'obtenir une conductivité électrique associée à des porteurs de charges positifs (trous), et donc la réalisation de jonctions pn à base de ZnO, n'a pas encore été réellement identifiée, malgré de nombreux travaux présents dans la littérature [BRO2012]. Des études récentes portent sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN, [LEE2009].

III-2 Générateurs thermoélectriques

La thermoélectricité est une technologie qui permet de transformer directement un flux de chaleur en énergie électrique. À l'inverse, elle peut aussi, en consommant de l'énergie électrique, transférer de la chaleur entre une source froide et une source chaude, ce qui est le principe de la réfrigération ou de la pompe à chaleur. Il existe trois effets thermoélectriques qui résultent du couplage entre les phénomènes de conduction électrique et thermique : les effets Seebeck, Peltier et Thomson. Une cellule thermoélectrique est composée d'un semi-conducteur de type n et d'un semi-conducteur de type p connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement (voir Figure I-7). L'efficacité des dispositifs thermoélectriques dépend des propriétés des matériaux qui les constituent. En effet cette efficacité augmente avec son facteur de mérite ZT où T est la température et Z est un paramètre défini par : $Z = \sigma S^2 / K$. Avec σ est la conductivité électrique, S est le pouvoir thermoélectrique ou le coefficient Seebeck et K est la conductivité thermique. Les matériaux intermétalliques comme Bi_2Te_3 possèdent des performances thermoélectriques élevées [LI2006; POU2008], mais ils sont facilement décomposés ou oxydés à l'air à des températures élevées, donc leurs applications sont très limitées.

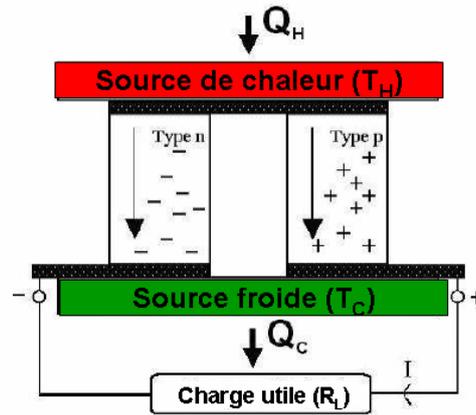


Figure I-7. Représentation schématique d'une cellule thermoélectrique.

- Elément thermoélectrique semi-conducteur de type n.
- Elément thermoélectrique semi-conducteur de type p.
- Eléments métalliques connectant les éléments thermoélectriques.

En revanche, l'oxyde de zinc présente un grand coefficient de Seebeck, une stabilité thermique élevée et il est non-toxique [SOU2006]. Des études récentes sur des céramiques à base de ZnO montrent que leurs propriétés thermoélectriques peuvent être améliorées par substitution avec l'aluminium, [CAI2003; CHE2009; OHT1996], avec le titane [PAR2007], avec l'antimoine [PAR2008] et avec le nickel [PAR2009]. Il est par ailleurs intéressant de noter que la nanostructuration conduit à une augmentation de σS^2 ce qui améliore le facteur de mérite ZT [HIC1993].

III-3 Cellules solaires à colorant

Les cellules solaires à colorant ou dye-sensitized solar cell (DSSC) sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque qui consiste à capter l'énergie des photons reçus pour libérer les porteurs de charge de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction. Depuis une trentaine d'années, les DSSC ont suscité un grand intérêt en raison de leur faible coût de production par rapport aux cellules photovoltaïques traditionnelles à base de silicium et leur relative bonne efficacité de conversion d'énergie (11%) [GRA2005]. Un des composants clés d'une DSSC est la photoanode constituée d'un film mésoporeux de semi-conducteur à large bande interdite. La taille et la morphologie des particules d'oxyde sont déterminantes pour le rendement de photoconversion comme cela a été récemment démontré pour des nanoparticules d'oxyde de titane [MAG2012] qui est le matériau classiquement utilisé dans la littérature. Une option très

prometteuse pour développer des cellules photovoltaïques nanostructurées consiste à utiliser des nanoparticules de ZnO [BAR2014; KIM2013]. Nous verrons dans le chapitre IV pourquoi les cellules solaires à base de ZnO peuvent être une alternative intéressante aux cellules solaires à base de TiO₂.

IV- Procédés d'élaboration

Deux stratégies ont été développées dans la littérature scientifique pour élaborer des nanomatériaux : (i) la Stratégie descendante nommée : « **Top-Down** » qui regroupe les méthodes physiques consistant à fragmenter un matériau massif jusqu'à la taille nanométrique. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande disparité en tailles et en formes. Ces méthodes ne permettent pas le contrôle de la composition chimique. (ii) La stratégie opposée, dite ascendante ou « **Bottom-Up** », concerne les méthodes chimiques. Ces méthodes partent plutôt de l'atome pour aller vers le nanomatériau et sont généralement assez faciles à mettre en œuvre. Ces méthodes sont également moins exigeantes en énergie que les précédentes et permettent un meilleur contrôle de la taille, de la composition et de la forme [TOS1998]. Les deux stratégies sont illustrées sur la Figure I-8.

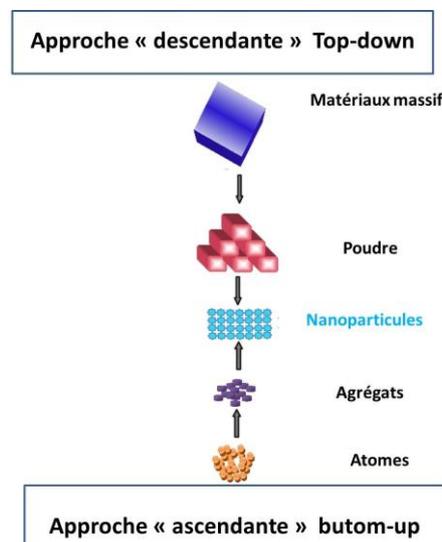


Figure I-8. Stratégies d'élaboration des nanoparticules.

Dans ce qui suit, nous donnerons un aperçu de l'approche « bottom-up » appliquée aux nanoparticules d'oxyde de zinc et illustrée par des méthodes physiques ou chimiques.

IV-1 Méthodes physiques

Ces méthodes englobent la vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique ou par ablation laser. Ces méthodes ont été utilisées dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc pour des applications comme couches sensibles dans les dispositifs optoélectroniques et les capteurs de gaz, [BUL2004; DON1997].

✓ Evaporation/condensation/oxydation

Dans cette méthode physique, le matériau de départ est la poudre de zinc qui chauffée génère des vapeurs de Zn, qui sont transférées ensuite à une région de basse température par un gaz inerte comme l'argon. En raison de la haute température d'évaporation, la concentration de la vapeur de Zn augmente rapidement et les atomes de Zn se condensent en formant des amas liquides dans la région de basse température. Ces gouttelettes se déposent sur le substrat, et sous l'effet de l'inertie thermique, le zinc à l'intérieur continu à s'évaporer pour se déposer tout en s'oxydant pour former des nanofils de ZnO à la surface de la sphère. Le mécanisme de croissance de ces nanofils est auto-catalytique et de type de Vapeur-Liquide-Solide ou VLS. Ainsi, des oursins creux décorés par des nanofils d'oxyde de zinc de structure Würtzite ont été préparés par cette méthode [SHE2005]. En modifiant les paramètres de la synthèse, ce procédé a conduit à produire également une grande variété de nanostructures, comprenant des nanofils et des nanotubes [BAE2004; HUP2004; KON2003; LAO2002; LEU2004; LIU2004]. D'autres structures plus complexes comme les nanohélices et nanorubans ont été synthétisées par Kong *et al.* [KON2003]. Avec un procédé similaire, Ren *et al.* [LAO2004; LAO2002; WEN2003] ont élaboré des nanostructures hiérarchiques de ZnO par chauffage d'un mélange de poudres de ZnO, In_2O_3 et de graphite à 820-870 °C. Yao *et al.* [YAO2002] ont obtenu des nanofils, des nanotiges et des nanorubans en chauffant à 1100 °C un mélange de poudres de ZnO et de graphite. Après refroidissement, les nanostructures se sont formées sur la paroi du four.

✓ CVD et PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou « Chemical Vapor Deposition » consiste à décomposer des composés organométalliques (MOCVD) à pression atmosphérique [KAS2000; TER2013] ou à basse pression [HAG2003; KAS2002]. En 2000, Kashiwaba *et al.* [KAS2000] ont préparé avec succès par la méthode CVD à la pression atmosphérique des films de ZnO en utilisant de l'acétylacétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) et de l'oxygène comme précurseurs. Récemment en 2013, Terasako *et al.* [TER2013] ont aussi élaboré des films de ZnO dopé par le

Ga sur un substrat de saphir en utilisant le procédé CVD à pression atmosphérique. En 2002, Kashiwaba *et al.* [KAS2002] ont synthétisé des films de ZnO déposés sur un substrat en silice, à basse pression et à une température comprise entre 475 °C et 540 °C. Ils ont observé ces films par microscope à force atomique et ont déduit une taille de grain supérieure à 200 nm.

✓ Pyrolyse

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, encore appelé « spray pyrolysis », part de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc et les vaporisent sous pression atmosphérique pour déposer des couches de ZnO [CAI1992; ORT2013]. En 1992, Caillaud *et al.* [CAI1992] ont élaboré par pulvérisation des films de ZnO contenant des additifs comme le bismuth, le manganèse, le cuivre ou le cobalt à partir de précurseurs contenant du zinc dissous dans l'eau. Plus récemment en 2013, Ortel *et al.* [ORT2013] ont préparé des couches minces de ZnO par pyrolyse pulsée en utilisant une solution aqueuse d'acétate de zinc comme précurseur. Ils ont montré qu'il faut dépasser la température de Leidenfrost¹ pour former des couches minces de hautes qualités.

✓ L'Atomic Layer Deposition (ALD)

L'ALD est un procédé de dépôt de couches minces atomiques par épitaxie dont le principe consiste à exposer successivement la surface d'un substrat à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces [SAR2014; SIN2014]. L'avantage de ce procédé est de réaliser des monocouches ayant un rapport d'aspect très élevé du fait que la réaction se fait directement à la surface. En 2014, Särkijärvi *et al.* [SAR2014] ont fait croître par ce procédé du ZnO sur un substrat de GaN en utilisant le diéthyle de zinc et de la vapeur d'eau comme précurseurs. Ils ont montré, par microscopie électronique à balayage et par diffraction aux rayons X, que les couches minces ainsi élaborées sont de très bonnes qualités. Singh *et al.* [SIN2014] ont utilisé le Si (100) comme substrat. Ils ont montré que l'augmentation de l'épaisseur des couches élaborées de 43 nm à 225 nm fait diminuer la largeur de la bande interdite.

Toutefois, les méthodes qu'on vient de discuter présentent l'inconvénient d'être coûteuses en énergie, puisqu'elles nécessitent des températures (>450°C) et demandent généralement des installations sophistiquées comme les techniques du vide. Un autre inconvénient est lié à la forte toxicité des gaz précurseurs qui sont par ailleurs corrosifs, inflammables et/ou explosifs [EHR1980].

¹ L'effet de Leidenfrost est un phénomène qui met en lévitation une goutte d'un liquide sur une plaque chauffée

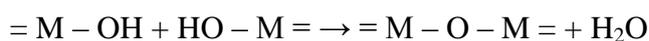
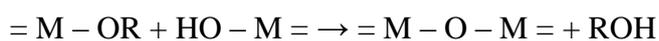
IV-2 Méthodes chimiques

Ces méthodes ont l'avantage d'être plus simples à réaliser, moins coûteuses et s'adaptent plus facilement au scale-up. Elles sont particulièrement riches tant par le nombre important de variétés morphologiques obtenues que par la souplesse et la versatilité des procédés impliqués. Ceci permet de faire varier un grand nombre de paramètres pour contrôler la taille et la forme des particules. Les principales méthodes chimiques d'élaborations de nanoparticules d'oxyde de zinc sont la méthode sol gel, la méthode par précipitation, la synthèse hydrothermale ou solvothermale et l'hydrolyse forcée en milieu polyol qui sera utilisée au cours de ce travail.

IV-2-1 Méthode « Sol gel »

La méthode « sol gel » est la méthode la plus utilisée pour la préparation des composés inorganiques et notamment les oxydes nanostructurés par hydrolyse de précurseurs métalliques, généralement des alcoxydes en solution alcoolique ou des sels métalliques en solution aqueuse. Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation inorganique analogue à la polymérisation organique, plus connue [BRI1990]. Les synthèses par voie sol-gel commencent par une étape d'hydrolyse d'un alcoxyde, selon la réaction :

$$= M - OR + H_2O \rightarrow = M - OH + ROH$$
 où M est un cation métallique et R, un groupe organique alkyl. Cette étape est suivie d'une étape de condensation pour former un réseau covalent, dit gel, selon deux types de réactions :



L'étape de séchage du gel aboutit à une poudre solide (xérogel). La dernière étape est la déshydratation du gel à haute température pour obtenir l'oxyde métallique. Dans le cas où la poudre ainsi obtenue est amorphe, l'augmentation de la cristallinité est assurée par un traitement thermique prolongé et peut être suivie par diffraction aux rayons X. La littérature fournit un grand nombre de publications pour produire ZnO par la méthode « sol gel ». Ainsi, Ristić *et al* [RIS2005] ont utilisé cette méthode pour obtenir de l'oxyde de zinc nanocristallin. Pour cela une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) a été ajoutée à une solution de 2-éthylhexanoate de zinc (ZEH) dans du propan-2-ol. La suspension colloïdale obtenue a été laissée pendant 30 minutes, puis lavée avec de l'éthanol et de l'eau. Les particules de ZnO obtenues ont des tailles comprises entre 20 et 50 nm.

Par extension, des auteurs comme Benhebal *et al* appellent la décomposition thermique d'un gel à 650°C, « méthode sol gel » [BEN2013]. Ces auteurs ont élaboré le ZnO en utilisant l'acétate de zinc dihydraté comme précurseur métallique et l'acide oxalique et l'éthanol comme solvants. L'oxyde de zinc ainsi préparé a une structure de Würtzite hexagonale avec des particules de morphologie sphérique. La surface spécifique de la poudre de ZnO calcinée est de 10 m² / g, caractéristique d'un matériau bien cristallisé et de faible porosité.

IV-2-2 Méthode par précipitation contrôlée

Il s'agit en général d'une réaction de précipitation par ajout d'une base à une solution d'un sel de zinc. L'oxyde de zinc a pu ainsi être préparé par ajout de KOH à une solution aqueuse d'acétate de zinc [KOL2010]. Les paramètres contrôlés sont la concentration des réactifs, la vitesse d'addition des réactifs, et la température de la réaction. Le procédé de précipitation contrôlée a également été utilisé par Hong *et al.* [HON2006], qui ont utilisé deux solutions aqueuses d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ces deux solutions ont été ajoutées goutte à goutte sous agitation continue à une solution aqueuse de polyéthylène glycol (PEG). Le précipité résultant a été calciné et conduit à des particules de ZnO de 30 nm de diamètre. Lanje *et al.* [LAN2013] ont utilisé le nitrate de zinc comme précurseur et le NaOH comme base. Ils ont obtenu des particules sphériques, uniformes et de taille de l'ordre de 40 nm. Un autre procédé de précipitation contrôlée de l'oxyde de zinc a été proposé par Wang *et al.* [WAN2010]. L'oxyde de zinc nanométrique a été obtenu par précipitation à partir de solutions aqueuses de NH_4HCO_3 et de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Il a conduit à des distributions de tailles étroites, entre 9 et 20 nm. La taille des particules est affectée par la température, la durée de la calcination, le débit et la concentration de l'alimentation.

Dans les procédés de synthèse de nanopoudres par précipitation, l'un des moyens employés pour éviter la croissance des cristallites est l'utilisation d'agents tensioactifs. La présence de ces composés affecte non seulement la nucléation et la croissance des particules, mais également leur coagulation et leur floculation. Wang *et al.* [WAN2002] ont obtenu de l'oxyde de zinc nanométrique (sphériques de 50 nm de diamètre) en utilisant ZnCl_2 comme précurseur métallique et NH_4OH en présence d'un agent tensioactif cationique CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium). La synthèse a été réalisée à température ambiante, et la poudre obtenue est calcinée à 500 °C pour éliminer les résidus de l'agent tensioactif. Il a été constaté que le CTAB affecte le processus de nucléation, de croissance des cristallites lors de la synthèse, et empêche aussi la formation d'agglomérats.

IV-2-3 Méthode Solvothermale et hydrothermale

Le procédé hydrothermal ne nécessite ni l'utilisation de solvants organiques ni aucun traitement supplémentaire du produit, comme le broyage ou la calcination, ce qui en fait une technique simple. La synthèse a lieu dans un autoclave, où le mélange de réactifs est chauffé progressivement jusqu'à une température comprise entre 100 et 300 °C et laissé pendant plusieurs jours. A la suite du chauffage et du refroidissement, des germes cristallins se forment, et croissent par la suite. Ce procédé présente de nombreux avantages comme la possibilité de réaliser la synthèse à basse température, l'obtention de diverses formes et tailles de cristaux en fonction de la composition du mélange de départ, de la température du procédé et de la pression, le produit synthétisé possède un haut degré de cristallinité, et la matière obtenue est pure [DJU2012; TSU2012]. Un exemple de synthèse de l'oxyde de zinc par la méthode hydrothermale est proposé par Chen *et al.* [CHE1999], en utilisant comme réactifs le $ZnCl_2$ et le NaOH, en milieu aqueux. Plusieurs morphologies d'oxydes de zinc ont ainsi été obtenues en ajustant différents paramètres de synthèse telle que la température et le temps de la réaction ainsi que le pH du milieu réactionnel. Il est intéressant de noter que l'ajout d'un agent tensioactif tel que l'hexaméthylènetétramine (HMTA) au milieu réactionnel permet de contrôler la croissance à l'échelle nanométrique [ISM2005]. Un certain nombre d'études [BON2003; CHE2003; MA2013; ZHA2010] ont montré que l'utilisation de réacteurs à micro-ondes dans les processus de synthèse hydrothermale apporte des avantages significatifs. En effet, ils permettent un chauffage rapide et homogène tout en évitant les pertes d'énergie. L'activation micro-onde permet ainsi d'accélérer la synthèse et assure un rendement plus élevé que l'activation thermique. Strachowski *et al.* [CHO2009; STR2003] ont effectué une étude systématique en comparant ces deux méthodes d'activation.

IV-2-4 Méthode polyol

Ce procédé fût développé dans les années 1980 pour produire des particules microniques de métaux facilement réductibles comme le cuivre, l'or, le palladium, l'argent et leurs alliages par réduction en milieu liquide polyol. D'autres métaux moins facilement réductibles comme le cobalt, le nickel et le fer ont par la suite été élaborés par ce même procédé [FIE2013].

IV-2-4-1 Principe

Comme les méthodes sol-gel, le procédé polyol est une voie de chimie douce où il est possible de maîtriser le processus de nucléation et de croissance des particules par l'ajout d'un polyol. Il s'agit d'une alternative à la méthode sol-gel alcoolique classique dans le sens où le solvant reste un alcool mais le précurseur n'est plus un alcoolate mais plutôt un sel ionique. Le procédé polyol consiste à mettre en suspension, dans un polyol liquide (le plus souvent un α -diol) un précurseur du métal considéré (des sels métalliques tels que des chlorures, des acétates ou des nitrates, des hydroxydes, des oxydes...). En chauffant à des températures modérées nous pouvons provoquer la réduction ou l'hydrolyse forcée donnant lieu à la formation de métaux, oxydes ou hydroxydes via les étapes de nucléation et de croissance. L'intérêt d'utiliser les polyols réside dans leur caractère polaire et leur point d'ébullition élevé, qui permet de solubiliser un grand nombre de précurseurs métalliques et d'activer les réactions. Les polyols sont aussi des agents réducteurs. Ils constituent également des milieux de nucléation et de croissance appropriés pour les particules à l'état finement divisé [PAL2000]. Ils jouent également le rôle de surfactant qui s'adsorbe à la surface des particules élémentaires et évite leur agglomération par gêne stérique. Les réactions de réduction et d'hydrolyse peuvent y être menées à condition de contrôler les paramètres de la synthèse. De nombreux matériaux ont été obtenus sous différentes formes à partir de précurseurs convenablement choisis, par précipitation en milieu polyol. Par réduction, nous pouvons citer le nickel, le cobalt [CAR2011; FEL2012; SOU2011] ou l'alliage Co-Ni [OUA2014; UNG2007]. Par hydrolyse, plusieurs classes de composés peuvent être obtenues comme des hydroxyacétates [POU2000], des alcoolates lamellaires [CHA2005] et des oxydes simples ou mixtes [ALT2010; BAL2014; CHE2013; HOS2014; HUI2014; MEZ2012].

IV-2-4-2 Propriétés des polyols

IV-2-4-2-1 Pouvoir solvatant

Un polyol est un composé organique de formule chimique générale $C_nH_{2n+1}O_n$ qui possède plusieurs fonctions alcool. Le terme polyol regroupe tous les polyalcools en général et les α -diols en particuliers comme le 1,2-éthanediol, appelé aussi éthylène glycol (EG) et le 1,2-propanediol (PG), qui sont les plus utilisés pour la synthèse de particules inorganiques. Des composés issus de la condensation d' α -diols comme le 2-hydroxyéthyl éther, appelé aussi diéthylène glycol (DEG) sont aussi utilisés. Des exemples de polyols couramment utilisés sont donnés dans la Figure I-9 et montrent une structure en « pinces de crabe » avec un

écartement modulable permettant de favoriser la formation de complexes métalliques lors de la croissance de la nanoparticule.

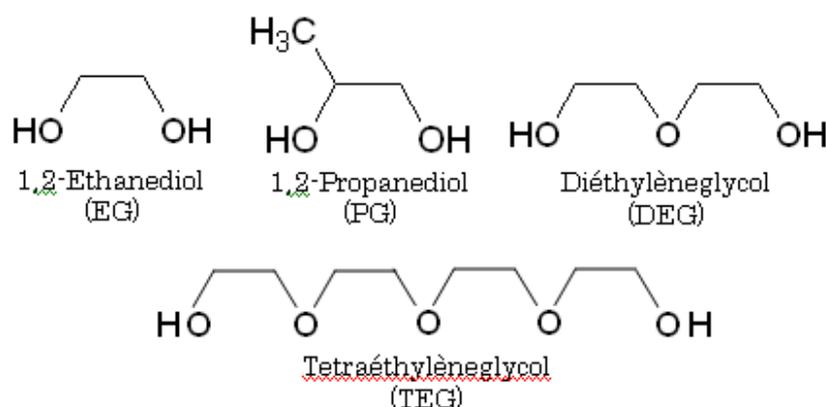


Figure I-9. Formules développées de quelques polyols.

Les polyols sont de bons solvants polaires susceptibles, en raison de leurs permittivités diélectriques (ϵ_r) assez élevées (Tableau I- 1), de dissoudre la plupart des sels ioniques des métaux de transition. De plus, leur température d'ébullition assez élevée comparée à celle de l'eau permet d'activer les réactions de synthèse dans un large domaine de température pouvant atteindre 245 °C dans le DEG et 325 °C dans le tétraéthylèneglycol (TEG), à pression atmosphérique.

Tableau I- 1: Caractéristiques physico-chimiques de quelques α -diols utilisés dans ce travail.

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Permittivité ϵ (pF/m)	Moment dipolaire μ (Debye)
Eau	100	78.5	1.45
Ethanol	78.3	24.4	1.66
Ethylèneglycol	198	38	2.28
Diéthyneglycol	245	32	2.31
1,2-propanediol	185	32	2.25

Les polyols sont aussi de bons solvants protoniques. En effet les protons des fonctions alcools dans les α -diols sont des acides très faibles. Cependant ils sont moins faibles que les monoalcools. Leurs protons sont plus labiles due à la stabilité, de leur forme basique par effet inductif attractif des deux fonctions alcool en position α .

IV-2-4-2-2 Pouvoir réducteur :

Le pouvoir réducteur des polyols est la propriété chimique la plus exploitée pour l'élaboration de métaux finement divisés par réduction de leurs sels métalliques respectifs et oxydation du polyol [FIG1984]. Les principales étapes de ce processus sont la dissolution du sel précurseur dans le polyol, suivie de la réduction des espèces dissoutes et la germination puis la croissance de la particule solide.

Il est à noter que pour les métaux nobles, un milieu polyol de pH neutre est suffisamment réducteur, par contre pour des métaux de transitions comme le cobalt ou le nickel, et plus encore pour le fer, la solution doit être impérativement basique pour assurer la réduction de ces métaux. Le pouvoir réducteur du polyol peut aussi être amplifié par l'ajout d'entités chimiques à fort pouvoir réducteur comme l'hypophosphite de sodium [ZHA2013], le borohydrure de potassium [ZHA2010], l'amino-borane [PAS2008] ou l'hydrazine [LIS1993; SOU2011; ZHA2013].

IV-2-4-2-3 Pouvoir complexant

D'une manière générale, les alcools sont des ligands labiles, mais la présence de deux fonctions alcool en position α induit un effet chélate qui favorise la formation de complexes métalliques avec les polyols comme illustré ci-dessous pour les alcoolates $M(OR)_n$ mis en solution dans un polyol (Figure I-10) [POU2000].

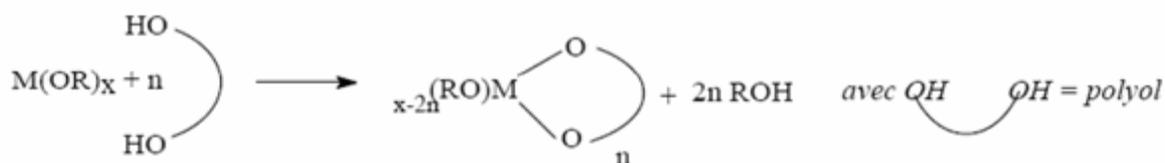


Figure I-10. Substitution de deux groupes alcoolates par des groupes glycolates

Des complexes de formule $M(EG)X_2$ où $M = Zn, Co, Ni$ etc. et $X = Br, Cl \dots$ dans lesquels l'éthylène glycol semble agir comme ligand monodente ou bidentate ont été synthétisés et caractérisés par Grün et *al.* [GRU1908; GRU1910], ainsi que Knetch et *al.* [KNE1976].

IV-2-4-3 Synthèse d'oxydes en milieu polyol :

Poul *et al.* ont montré qu'il est possible d'orienter la réaction dans un milieu polyol soit vers la réduction pour l'obtention d'un métal, soit vers l'hydrolyse forcée pour former des oxydes ou des hydroxydes [POU2000]. L'orientation vers l'une ou l'autre de ces voies **dépendra de la quantité d'eau dans le milieu réactionnel**. Ce paramètre appelé taux d'hydrolyse h est contrôlé par le rapport du nombre de moles d'eau sur celui du cation métallique présent dans le milieu soit $h = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{M}^{m+})$ [POU2003; POU2001]. Généralement les précurseurs les plus utilisés sont des sels d'acétates métalliques. Le caractère basique de l'ion acétate, de l'acétate de zinc est bien plus prononcé que celui de l'ion chlorure, du chlorure de zinc. Ceci confère à l'eau un caractère nucléophile fort. Par conséquent l'hydrolyse et la condensation inorganique sont possibles si on part d'acétate. Ceci aboutit à la formation d'hydroxyde ou d'oxyde, si les conditions de température le permettent. Le mécanisme réactionnel peut être divisé en deux étapes. (i) dans la première étape des liaisons hydrogène s'établissent entre l'eau (groupe entrant) et les ligands acétate, ensuite le proton est fixé par le groupement CO de l'ion acétate. (ii) la seconde étape est marquée par le départ de l'acide acétique, substitué par un ion OH^- , comme montré sur la Figure I-11. Ainsi, en dissolvant les acétates métalliques dans les polyols, il est raisonnable de penser que les ions acétates restent coordonnés au cation, vu que ces solvants sont peu dissociant comparés à l'eau. Cependant dans le cas de certains cations métalliques (cobalt par exemple) et pour des taux d'hydrolyse faibles, les ions glycolates peuvent partiellement substituer les ions acétates dans la sphère de coordination des cations [POU2003].

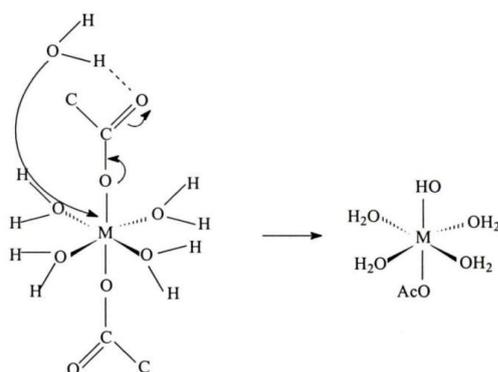


Figure I-11. Substitution nucléophile de l'acétate par l'eau en milieu polyol d'après [POU2000].

Un complexe est ainsi formé par un échange acido-basique entre les ions acétates et le polyol comme montré sur la Figure I-12. Dans ce cas, l'anion acétate, n'étant plus présent dans la sphère de coordination du cation, le schéma de la Figure I-12 ne peut plus décrire la

réaction d'hydrolyse. Mais comme le caractère basique de cet anion est suffisamment fort pour déprotonner le polyol, il confère à l'eau un caractère nucléophile relativement prononcé et permet ainsi les réactions d'hydrolyse [POU2000].

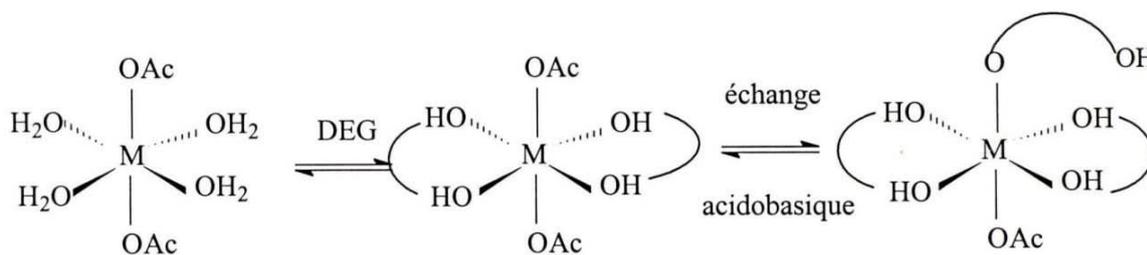


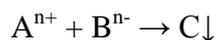
Figure I-12. Schéma de la réaction de substitution nucléophile de l'acétate par un glycolate en milieu polyol d'après [POU2000].

L'élévation de la température favorise la dissociation de l'eau, laquelle produit des ions OH^- qui sont de très bons agents nucléophiles. L'hydrolyse forcée entraîne alors le départ des groupes partants comme l'eau, le polyol et les ions acétates sous forme d'acide acétique. Ce dernier peut réagir avec le polyol pour donner un ester et de l'eau qui va participer à l'hydrolyse.

V- Effet du mélange

Du point de vue du génie des procédés, la synthèse de l'oxyde de zinc par la voie polyol peut être considérée comme une simple réaction de précipitation ou encore une cristallisation réactive impliquant deux réactifs initiaux l'eau et l'acétate de zinc.

La présence d'une base peut également influencer la cinétique de cette réaction d'hydrolyse forcée. D'un point de vue conceptuel, la réaction de précipitation a lieu entre les cations métalliques du zinc A^{n+} issus de la dissociation de l'acétate de zinc en milieu polyol et les anions hydroxydes B^{n-} issus de la décomposition de l'eau en milieu basique. La réaction en phase liquide entre ces ions aboutit à une phase solide précipitée d'oxyde de zinc qu'on notera C :



Dans le contexte des nanomatériaux, les qualités d'usage du produit fini C vont dépendre de sa pureté, de sa qualité cristalline, mais aussi de sa taille et distributions de taille, de sa morphologie et de sa porosité. Ces paramètres dépendent eux-mêmes de la probabilité de rencontre des ions A^{n+} et B^{n-} dans l'enceinte réactionnelle conditionnée par l'agitation et des différentes cinétiques de nucléation, croissance, attrition, brisure, et agglomération conduisant à une distribution de taille du produit fini. Par ailleurs, l'hydrodynamique du milieu de

synthèse et les différents transferts de matière et de chaleur peuvent influencer la taille et sa distribution, et la morphologie des particules.

Dans le contexte d'une précipitation classique où la taille des particules varie dans la gamme allant du millimètre jusqu'au micromètre, la précipitation résulte de la création d'une sursaturation locale. Comme illustré schématiquement sur la Figure I-13, l'augmentation de l'intensité du mélange a pour conséquence de rapprocher l'une des autres les espèces chimiques réactives et de favoriser ainsi la réaction aux échelles macroscopiques ou « macro », définies par la géométrie du réacteur, jusqu'aux échelles « micro » définies par une cascade de tourbillons générés par la turbulence consécutive de l'agitation [MER1999].

Ceci nous amène à définir **qu'est-ce que la turbulence**. Dans la littérature scientifique, il n'existe pas de définitions rigoureuses de cette notion, mais plutôt une description phénoménologique.

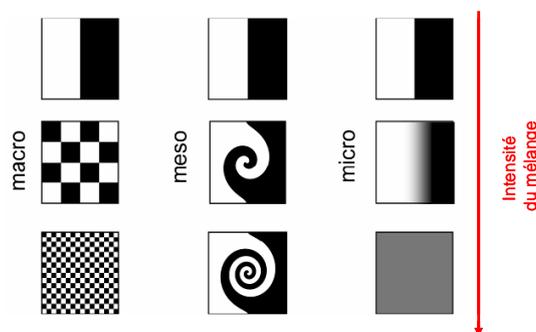


Figure I-13. Visualisation conceptuelle de l'effet de l'intensité du mélange sur le macro, méso et micro-mélange d'après [OTT1989].

Ainsi, la turbulence apparaît comme un état de mouvement irrégulier, en apparence aléatoire qui permet l'intensification des échanges de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. Un écoulement turbulent est toujours rotationnel c'est-à-dire qu'il conduit à la formation de tourbillons cohérents ou « eddies » localisés de façon « aléatoire » dans le milieu. L'énergie est transférée des grandes aux petites échelles de l'écoulement par effet d'interactions entre structures tourbillonnaires et un mécanisme de dissipation de l'énergie injectée en cascade.

Le concept de la dissipation de l'énergie turbulente par cascade d'énergie a été introduit dans les années 1940 par Kolmogorov [KOL1945] pour un écoulement fluide turbulent sans réaction. L'énergie initialement introduite dans le système via le mobile d'agitation pour les systèmes mécaniquement agités ou via une différence de pression en amont et en aval de la zone de mélange pour les T de mélange, génère de gros tourbillons. L'énergie de ces tourbillons est ensuite transférée aux tourbillons de plus petites tailles et ainsi de suite. Ce

processus se répète de proche en proche jusqu'aux échelles moléculaires de Kolmogorov. En présence de transfert de matière, cette cascade débute également aux macro-échelles de concentration et finissent par la dissipation des fluctuations de concentration aux échelles moléculaires, dites de Batchelor, comme montré sur la Figure I-14.

A ces différentes échelles, la qualité du mélange est définie par un temps et une longueur caractéristiques qui dépendent essentiellement des paramètres hydrodynamiques comme les profils des vitesses, l'intensité de turbulence, l'énergie cinétique dissipée K et le taux de dissipation de cette dernière ε , [BAK1996; BAL1999; POP2000]. Dans les liquides, le macro-mélange se déroule sur de grandes échelles de longueur similaire à la géométrie du réacteur.

Ceci amène les deux réactifs liquides en contact, atténuant le gradient de concentration jusqu'aux échelles moléculaires associées au micro-mélange. Ainsi, diverses définitions permettant de caractériser le mélange ont été proposées dans la littérature. L'approche la plus couramment utilisée, fût proposée par Baldyga [BAL1988; POH1983].

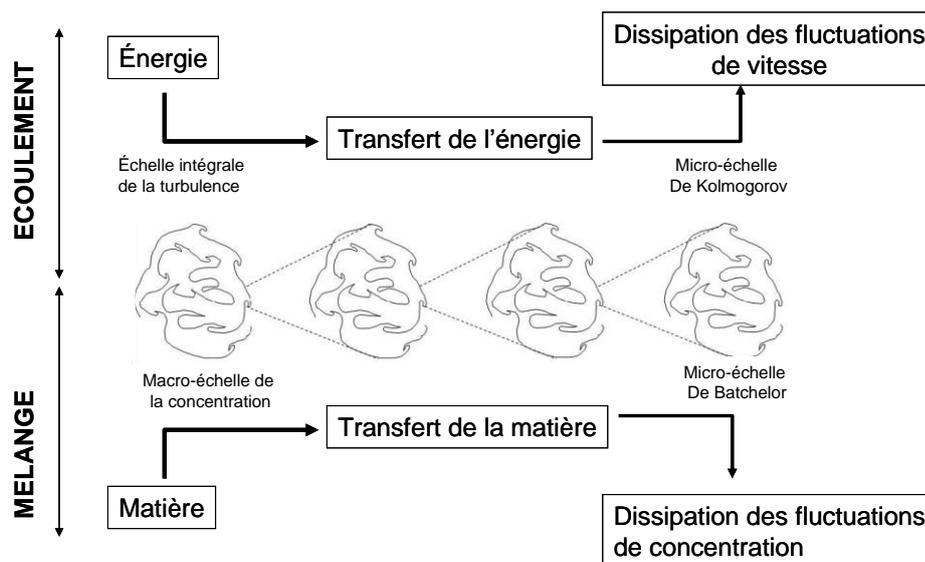


Figure I-14. Echelles caractéristiques de l'écoulement turbulent et ceux du mélange. D'après [HER2010].

Elle est appelée *Engulfment-Deformation-Diffusion (EDD) theory* ou théorie d'incorporation, de déformation et de diffusion [HER2010; ZAU2002]. Cette théorie distingue plusieurs mécanismes responsables du mélange, se déroulant simultanément mais à des échelles d'espace et de temps différentes. Elles peuvent se classer comme suit :

- le macro-mélange, ou le mélange par convection, est lié aux caractéristiques moyennes de l'écoulement et peut être corrélé à la vitesse moyenne de l'écoulement.
- le méso-mélange, ou mélange inertiel-convectif, est lié à l'échelle intégrale de la turbulence caractérisée par les plus gros tourbillons de l'écoulement.
- le micro-mélange par incorporation, ou le mélange visqueux-convectif, est lié aux micro-tourbillons de Kolmogorov,
- Enfin le micro-mélange par diffusion, ou le mélange visqueux-diffusif, est essentiellement contrôlé par le coefficient de diffusion moléculaire,

Notons que les deux derniers mécanismes de mélange sont affectés par les contraintes visqueuses, et par voie de conséquence par la viscosité moléculaire du fluide [HER2010].

En présence d'une réaction chimique, comme c'est le cas de la précipitation, le seul mécanisme capable de mettre en contact deux molécules réactives est la diffusion moléculaire. Le temps caractéristique de cette diffusion moléculaire s'exprime comme le rapport entre l'épaisseur de la couche de diffusion des deux entités à mélanger et le coefficient de diffusion. Afin de diminuer le temps nécessaire à la diffusion moléculaire, il est nécessaire de réduire la taille des éléments de fluide non mélangés. En effet, les réactions chimiques interviennent uniquement quand les espèces sont en contact aux échelles des tourbillons ou micro échelles dont les structures fines sont visualisées par fluorescence induite par laser (LIF) et représentées dans la Figure I-15. Ces structures sont définies par la longueur de Kolmogorov L_K donnée par l'équation (Eq. I-2) où ν est la viscosité cinématique du milieu fluide et ε le taux de dissipation de l'énergie turbulente.

$$L_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}}$$

(Eq. I-2)



Figure I-15. Visualisation par LIF des structures fines de l'écoulement d'après [GRA2010].

Toutefois, si une littérature abondante existe pour la précipitation de particules de tailles micrométriques, peu d'études ont été dédiées à l'influence du mélange dans le contexte d'une précipitation de particules nanométriques où la taille des particules est inférieure à ~100 nm.

En effet, pour ces particules l'intensité du mélange a un effet sur le confinement de la matière permettant de mieux contrôler la taille et moduler ainsi les propriétés intrinsèques du matériau. Parmi ces travaux nous pouvons citer [BAL2007; GRA2006; LIN2008; MAR2006; SCH2006]. Ces travaux ont récemment fait l'objet d'un ouvrage de synthèse par Bockhorn *et al.* [BOC2010] où il est essentiellement montré que l'effet de l'intensité du mélange sur la taille peut se mesurer par le nombre de Reynolds Re et l'intensité de l'énergie dissipée ϵ . Ainsi, dans l'expérience de la Figure I-16, du sulfate de baryum nanométrique a été obtenu par le mélange du chlorure de baryum $BaCl_2$ et de l'acide sulfurique H_2SO_4 dans un T de mélange. Pour les mêmes conditions stœchiométriques (0,5 M $BaCl_2$ et 0,33 M H_2SO_4), le débit total des réactifs a été varié et la distribution de la taille des particules a été mesurée pour cinq nombres débits différents. De la Figure I-15, nous pouvons déduire que l'augmentation du nombre de Reynolds Re de 255 à 6360 induit une baisse conséquente de la taille moyenne des nanoparticules de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Par ailleurs, l'augmentation du débit réduit la largeur de la distribution de taille des particules. La raison de cette diminution de la taille avec l'augmentation du nombre de Reynolds est attribuée à l'effet de ce dernier sur la sursaturation locale affectant les vitesses de nucléation et de croissance. Avec l'augmentation de la sursaturation locale aux forts nombres de Reynolds, la vitesse de nucléation augmente plus vite que la vitesse de croissance générant de plus fines particules qui se développent jusqu'à l'épuisement des réactifs. A l'opposé, de faibles intensités de mélange génèrent moins de nucléation et permettent d'obtenir une plus grande taille finale des particules. La forme de la distribution de la taille des particules dépend aussi de l'histoire du mélange des réactifs dans le réacteur et nous pouvons noter à partir de la Figure I-16 que plus le nombre de Reynolds est grand et plus la distribution est étroite ce qui est un avantage pour les applications des nanoparticules résultantes.

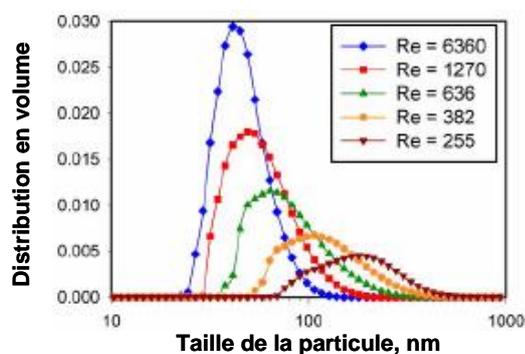


Figure I-16. Effet de l'augmentation du nombre de Reynolds sur la distribution de taille des nanoparticules de sulfate de baryum d'après Bockhorn *et al.* [BOC2010].

Sur la Figure I-17, nous montrons l'effet de l'intensité de l'énergie dissipée ϵ , sur la croissance de matériaux minéraux ou organiques. Plus ϵ est important, plus faible est la taille moyenne des particules. Comme la cinétique de formation de ces particules se trouve dans le même ordre de grandeur que le micro mélange (mêmes échelles de temps), nous pouvons déduire que l'intensité du mélange détermine de façon significative la distribution de taille pour un système donné.

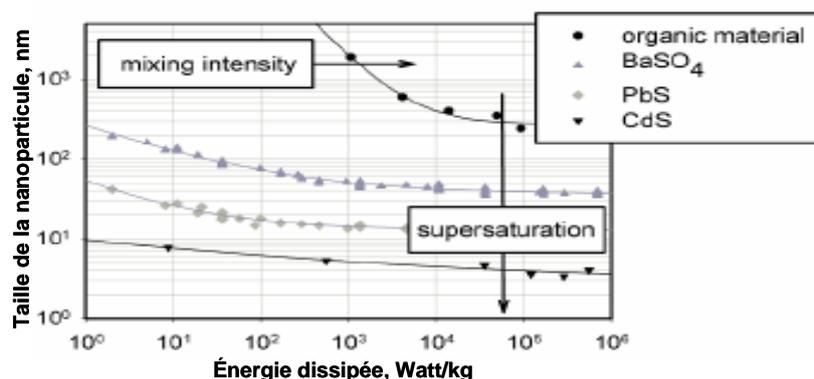


Figure I-17. Effet combiné de l'intensité du mélange et de la sursaturation sur la taille moyenne de différentes nanoparticules minérales et organiques. D'après Bockhorn *et al.* [BOC2010].

VI- Les systèmes de mélange

Afin de moduler l'intensité de mélange de deux ou plusieurs réactifs, différentes configurations représentées sur Figure I-18 peuvent se présenter. Elles incluent :

- les réacteurs agités (RA) fermés, semi-fermés ou continus,
- les disques tournants,
- les T de mélange,
- les jets libres confinés ou Confined Impinging Jets (CIJ),
- et les réacteurs à alimentations multiples, ou multi-inlet vortex (MIV).

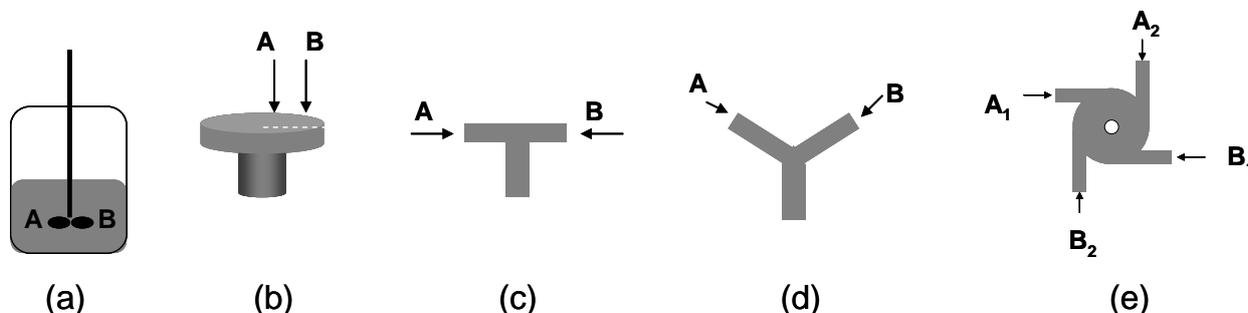


Figure I-18. Différentes configurations de mélange. (a) réacteurs agités (RA). (b) Disque tournant - Spinning Disc Reactor (SDR) (c) T de mélange. (d) Jets libres confinés -Confined Impinging Jets (CIJ). (e) Réacteurs à alimentations multiples - multi-inlet vortex (MIV) reactors.

Quelques exemples d'utilisation de ces dispositifs de mélange pour la synthèse de nanomatériaux sont consignés dans le Tableau I-2 et incluent les résultats de ce travail.

Tableau I-2 : Systèmes de mélange appliqués à la synthèse de nanoparticules.

<i>Système de mélange</i>	<i>Matériau</i>	<i>Procédé</i>	<i>Taille</i>	<i>Réf.</i>
Réacteur agité, (RA)	ZnO	Polyol	D = 8-30 nm	Ce travail
	ZnO	Polyol	D = 4-7 nm	[MEZ2012]
	LiFePO ₄	Polyol	L= 40 nm	[MAT2014]
	Fe ₃ O ₄ /Ag et α -Fe/Ag	Polyol	D = 5 nm	[ABB2014] [HUI2014]
	Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	Polyol	D = 30-40 nm	[GAU2014]
	CoFe ₂ O ₄	Polyol	D = 5 nm	
Spinning Disc Reactor, SDR	BaSO ₄	Précipitation		[BAF2002]
	CaCO ₃			[TRI2002]
	β carotène			[RAS2006]
	Hydroxyapatite		78-350 nm	[CAP2012]
	curcumin	précipitation	180–220 nm	[KHA2014]
	TiO ₂	précipitation	0.87-2.5	[MOH2014]
	AgI	précipitation	47.6-72.8	[LIU2012]
T de mélange	TiO ₂	Sol-Gel	~4 nm	[AZO2010]
	ZnO	Polyol	~6 nm	Ce travail
	Ceria	précipitation	~ 15 nm	[PAL2012]
	Polymères	nanoprécipitation		[VAL2012]
	Carbonate de calcium	précipitation	Particules primaires ~ 6nm	
Jet libre, (CIJ)	ZnO	Polyol	~12 nm	Ce travail
Réacteur à alimentations multiples, (MIV)	Co-précipitation de matériaux organiques et de polymères	Flash NanoPrecipitation (FNP)	Variable selon la nature de la molécule organique et la longueur de la chaîne polymère.	[CHE2010]
	Sulfure de molybdène (MoS ₂)	précipitation	60 nm	[BEN2014]
			84 nm	
			135 nm	

VI-1 Les cuves mécaniquement agitées

Les cuves mécaniquement agitées sont les appareils de mélange les plus utilisées dans l'industrie chimique et de nombreux ouvrages leurs sont consacrés [EDW2004; XUE2006]. Le dimensionnement de tels équipements dépend de la structure de l'écoulement généré qui peut être axiale, radiale ou tangentielle selon le mobile d'agitation utilisé (voir Figure I-19). Les mobiles à écoulement axial appartiennent à la famille des pâles droites et des hélices. Quant aux mobiles à écoulement radial, ils font partie de la famille des turbines. Enfin, les mobiles à écoulement mixte (axial/radial) se présentent généralement sous la forme de turbines à pâles inclinées. Il est à noter que pour assurer un bon transfert de matière, il est préférable d'utiliser des mobiles d'agitation à refoulement axial ou radial, de petits diamètres. Par contre pour assurer un bon transfert thermique, les mobiles d'agitation à refoulement tangentiel comme les mobiles raclant ou à ancre sont préconisés [HER2010].

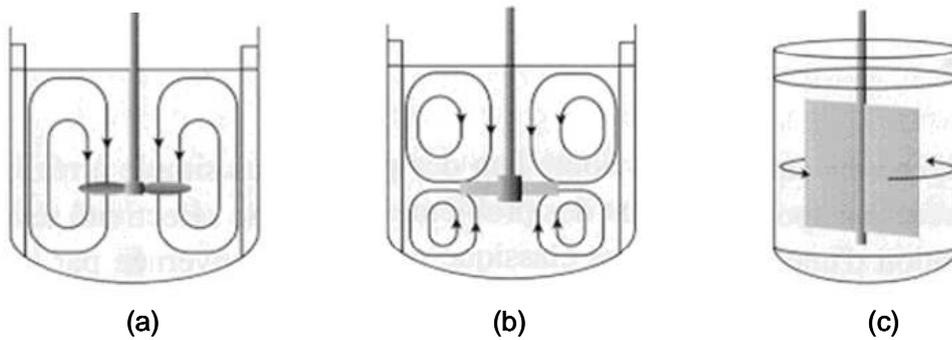


Figure I-19. Différents types d'écoulement dans un réacteur ou cuve agités. (a) écoulement axial (b) écoulement radial. (c) écoulement tangentiel. D'après [HER2010].

Pour les systèmes mécaniquement agités, l'intensité de l'agitation peut être variée par la vitesse de rotation du mobile. Ceci permet de moduler le transfert thermique et de matière. Cependant, des phénomènes indésirables comme la germination secondaire ou la brisure peuvent survenir à forte intensité d'agitation [RAN1977]. Par ailleurs, la puissance dissipée dans le fluide, qu'on notera P (W), correspond à la puissance totale, P_T (W) transmise à l'axe du mobile d'agitation, à laquelle il faudra soustraire la puissance à vide, P' (W) [KLE2009]. La puissance dissipée P (W) s'exprime ainsi par la relation (Eq. I-3):

$$P = P_T - P' = N_p \rho N^3 D^5 \quad (\text{Eq. I-3})$$

Où N_p est le nombre de puissance du système d'agitation ou encore le coefficient de traînée du mobile d'agitation dans le fluide et N est la vitesse de rotation du mobile d'agitation (1/s). ρ est la masse volumique du fluide (kg/m^3) et D est le diamètre du mobile d'agitation (m).

Pour une famille de systèmes d'agitation en similitude géométrique, le nombre de puissance, N_p , est uniquement fonction des deux nombres sans dimension : le nombre de Reynolds, Re , et le nombre de Froude, Fr .

$$N_p = c Re^x Fr^y \quad (\text{Eq. I-4})$$

Où c , x et y sont des constantes dans chaque plage des nombres adimensionnels de Re et de Fr donnés par :

$$Re = \frac{\rho ND^2}{\mu} \quad (\text{Eq. I-5})$$

$$Fr = \frac{N^2 D}{g} \quad (\text{Eq. I-6})$$

Dans ces équations, μ est la viscosité du fluide en (Pa.s) et g est l'accélération de la pesanteur en (m/s^2).

Une représentation universelle du nombre Φ défini par le rapport $\Phi = \frac{N_p}{Fr^y}$ est donnée sur la Figure I-20 pour des systèmes cuves-agitateurs géométriquement semblables. Nous pouvons remarquer que pour les faibles nombres de Reynolds du mobile d'agitation, l'écoulement est dit rampant sur l'objet solide. En revanche, pour des nombres de Reynolds élevés, l'écoulement présente un décrochement et des tourbillons secondaires à proximité de l'objet solide. Enfin, pour des nombres de Reynolds intermédiaires, l'écoulement présente un décrochement à proximité de l'objet solide. Cette configuration est extrêmement complexe car elle dépend de manière importante de la géométrie du système d'agitation [KLE2009]. Lorsque le fluide ne présente pas de déformation de sa surface libre, comme c'est le cas en présence de chicanes, le nombre de puissance N_p devient indépendant du nombre de Froude, Fr .

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le régime d'écoulement le plus intéressant pour la synthèse des nanomatériaux est le régime turbulent qui permet d'augmenter l'énergie dissipée locale. Ces écoulements présentent un comportement chaotique, si bien que la vitesse instantanée du fluide est décomposée en deux contributions : la vitesse moyenne du fluide et la fluctuation de la vitesse, u' . Le même type de décomposition peut être appliqué à la pression.

$$u = \bar{u} + u'$$

(Eq. I-7)

$$P = \bar{P} + P'$$

(Eq. I-8)

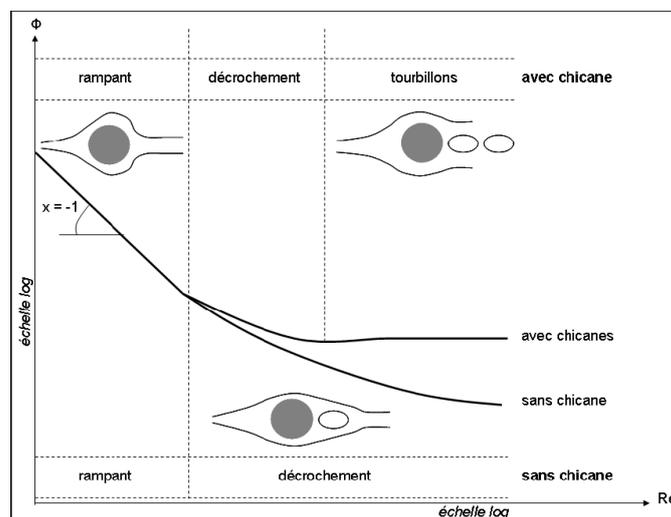


Figure I-20. Représentation universelle en échelle log-log du nombre de puissance Φ en fonction du nombre de Reynolds dans une cuve agitée mécaniquement en présence et en absence de chicanes. D'après [KLE2009].

VI-2 Les disques tournants

L'utilisation du disque tournant a progressivement évolué depuis le début des années 1900 par l'étude de l'écoulement de films minces liquides sur des surfaces planes à la fois théoriquement et expérimentalement [BOO1999]. Ceci a permis des applications intéressantes dans les opérations unitaires du génie chimique nécessitant une forte intensité de mélange comme pour la synthèse par polymérisation [BOO1999]. Le réacteur à disque tournant ou Spinnig Disc Reactor (SDC) a récemment été utilisé pour produire des nanoparticules de sulfate de baryum [CAF2002]. C'est un appareil efficace pour la production contrôlée de nanoparticules par voie humide. Il permet des temps de mélange relativement courts compris entre 0.1 et 0.5 ms [BAL1994]. La rotation de la surface du disque à grande vitesse crée un champ de vitesse centrifuge avec la formation d'un film liquide mince d'épaisseur 50 à 500 μm à la surface du disque [CAP2012]. Ce film est très cisailé et présente de nombreuses surfaces instables et des ondulations propices à l'intensification du mélange localement sur le disque. Ces appareils ont été utilisés avec succès pour assurer le micro-mélange lors de processus de polymérisation, de réactions organiques compétitives et de réactions de précipitation de nanoparticules. L'avantage étant de réduire considérablement le temps de

mélange par rapport au temps de nucléation et d'assurer une forte sursaturation locale. En plus, en raison de la très forte vitesse de nucléation, la taille des nanoparticules est fortement réduite permettant de produire une large variété de tailles et de morphologies. Dans cette configuration, les réactifs A et B sont introduits en deux positions radiales distinctes du disque tournant et se mélangent par les forces du cisaillement induites par la rotation du disque.

Comme montré sur la Figure I-21, les positions d'injection peuvent varier. L'efficacité du mélange dépend du régime hydrodynamique qui fût étudié dès 1916 par les travaux de Nusselt sur les films liquides tournants [NUS1916]. D'après le modèle de Nusselt, le film liquide est stable au-dessus du disque et l'accélération n'est due qu'aux forces de gravitation. Cependant, si le film liquide est continuellement alimenté, des instabilités locales apparaissent au-dessus de la surface et des accélérations supplémentaires doivent être considérées. Ainsi, Espig et Hoyle [ESP1965] ont corrigé le modèle de Nusselt par la prise en compte d'ondes à la surface du film. L'épaisseur du film se trouve augmentée d'environ 40 à 50% par rapport au modèle de Nusselt. Par ailleurs, ces auteurs ont expérimentalement mis en évidence trois régimes d'écoulement

- un régime laminaire sans ondulations vers la zone d'injection
- une zone d'écoulement asymétrique avec formation d'ondes
- une zone turbulente à la périphérie du disque composée de la superposition d'ondes asymétriques et hélicoïdales [CAP2012].

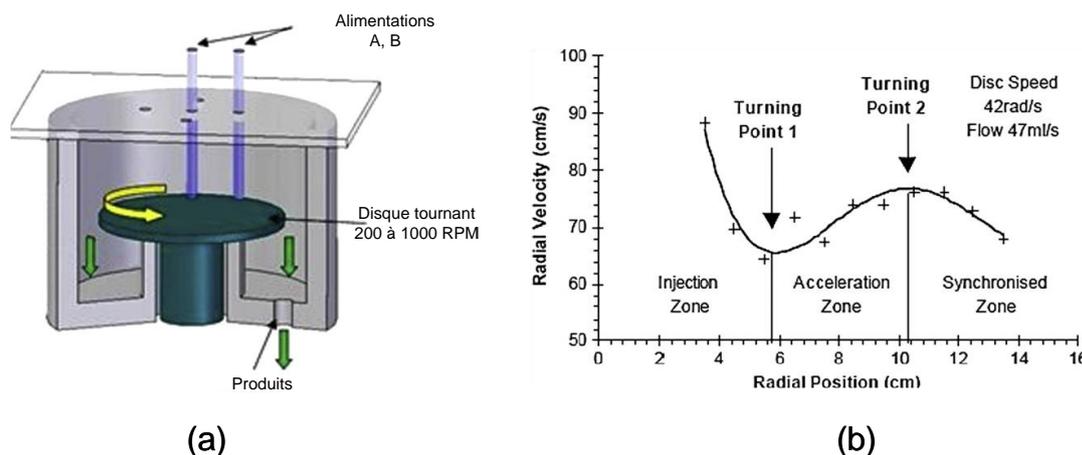


Figure I-21. (a) Schéma de principe du réacteur à disque tournant. (b) Vitesse radiale du fluide en fonction de la position radiale. Deux points de retournement séparent trois zones d'écoulement sur le disque. D'après [CAP2012].

Woods et Watts [WOO1973] ont étudié les transferts de chaleur et de matière sur le disque tournant. Ils ont identifié trois régimes différents. Pour décrire l'hydrodynamique du fluide au-dessus du disque, ils ont proposé un modèle en deux dimensions connu sous le nom de modèle de Pigford. Ce modèle tient en compte les forces d'inertie et les contraintes visqueuses représentées par les deux équations suivantes :

$$v_r \frac{\partial v_r}{\partial t} - \frac{v_t^2}{r} = \frac{12\Pi^2 r^2 k_1 v_t}{Q^2} v_r^3 \quad (\text{Eq. I-9})$$

$$v_r \frac{\partial v_t}{\partial t} + \frac{v_r v_t}{r} = \frac{12\Pi^2 r^2 k_2 v_t}{Q^2} v_r^2 (r\omega - v_t) \quad (\text{Eq. I-10})$$

où v_r et v_t en (m/s) sont les composantes radiales et tangentielles de la vitesse, Q (m^3/s) est le débit volumique, r la position radiale par rapport au centre du disque, t est le temps, ω la vitesse angulaire de rotation du disque (rad/s) et k_1 et k_2 deux constantes empiriques du modèle.

Le couplage entre les équations hydrodynamiques et de transfert de matière a récemment été réalisé par Caprariis et *al.* [CAP2012] pour la synthèse d'hydroxyapatite (HAP) par le mélange de trois réactifs injectés sur un disque tournant en milieu aqueux. Toutefois même si la méthode du disque tournant a prouvé son efficacité dans le contrôle de la taille des nanoparticules, elle présente des inconvénients liés principalement à la difficulté de prédictions des coefficients de transfert de matière et de chaleur liés aux instabilités de la surface du film mais également à la perte de matière par éclaboussement aux fortes vitesses de rotation.

VI-3 Les jets confinés

Une autre façon de mélanger deux ou plusieurs réactifs consiste à appliquer un gradient de pression de part et d'autre de la section de mélange. Ceci peut se réaliser à l'aide d'un T de mélange, des jets libres en forme de Y ou des jets multiples.

VI-3-1 T de mélange

Les T de mélange sont principalement utilisés pour assurer le micro-mélange de deux réactifs impliqués dans des réactions chimiques rapides. Ces réacteurs sont caractérisés par des temps du mélange du même ordre de grandeur que ceux de certaines réactions rapides. Le

rapport entre le temps de mélange sur celui de réaction chimique donne le nombre de Damköhler (Da) qui est dans ce cas inférieur ou égal à 1. Ce dispositif a été utilisé par Azouani *et.al* pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 par procédé sol-gel [AZO2009; AZO2010]. D'une façon générale, le T de mélange est constitué de deux tubes d'injection de diamètre millimétrique et d'un tube de sortie dont le diamètre interne est plus important que ceux d'entrée de façon à conserver le nombre de Reynolds entre les entrées et la sortie. Les deux tubes d'injection se rencontrent dans une chambre circulaire où les jets tangentiels d'entrée forment un vortex favorisant ainsi le micro-mélange (voir Figure I-22). Dans ce vortex, le mélange est supposé turbulent à cause de la forte énergie mécanique fournie au fluide par l'intermédiaire du gradient de pression appliqué aux entrées ($\Delta P = 5 \times 10^5$ à 10^6 Pa). Par ailleurs, des gradients de concentrations d'espèces chimiques se constituent dans ce vortex. Comme nous l'avons discuté plus haut, la dissipation de l'énergie turbulente procède par cascades d'énergie pour réduire ces gradients de concentration jusqu'aux tourbillons de petites échelles.

La valeur de l'énergie dissipée ε ($W \cdot kg^{-1}$) peut être estimée d'une façon moyenne par l'équation (Eq. I-11):

$$\varepsilon = \frac{\Delta P Q}{\rho V_{mix}}$$

(Eq. I-11)

Où ΔP (Pa) est le gradient de pression de part et d'autre du T de mélange, Q est le débit volumique ($m^3 \cdot s^{-1}$), ρ est la masse volumique du fluide ($kg \cdot m^{-3}$) et V_{mix} (m^3) le volume du tube du T de mélange. Plus le gradient de pression est important, plus forte est l'énergie dissipée dans la zone de micro-mélange. Ceci nous donne un paramètre supplémentaire pour contrôler la taille des particules dans le contexte des nanomatériaux. Toutefois, ce procédé présente également quelques inconvénients. Il n'est pas adapté à une production en masse du fait du faible diamètre des alimentations nécessaire au confinement. Cet inconvénient peut être pallié par l'utilisation de plusieurs T de mélanges montés en parallèle. De même, la nucléation hétérogène sur les parois du tube est inévitable à cause de sa proximité de la zone de micro-mélange affectant ainsi la reproductibilité.

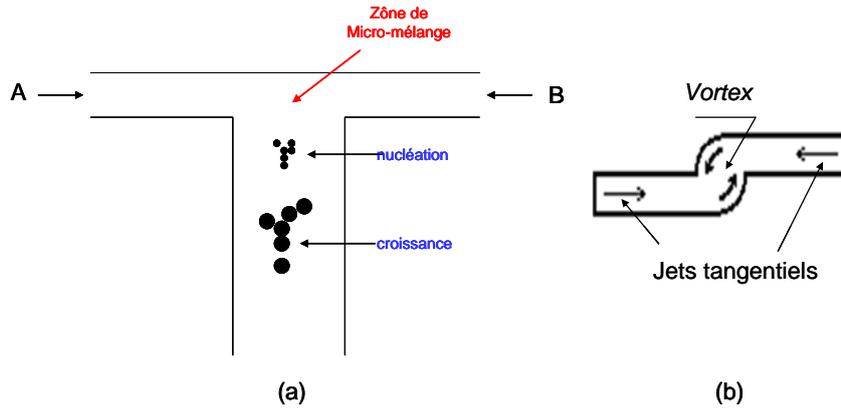


Figure I-22. Schéma de principe d'un T de mélange. (a) coupe longitudinale. (b) coupe transversale montrant les jets tangentiels et le vortex. D'après [AZO2009].

VI-3-2 Double jet libre

Historiquement, la collision entre deux jets liquides cylindriques est une configuration utilisée en atomisation pour l'injection de carburants [CHE2013]. Par exemple, ce type d'injecteur fût utilisé à la fois dans la chambre de combustion et dans le générateur de gaz lors de l'alunissage d'Apollo. Le double jet est en effet une méthode très efficace pour la pulvérisation et le mélange. Dans cette configuration, la pression initiale du jet est utilisée pour mélanger de façon intense les flux et ce à une courte distance après l'impact. Un plan liquide résultant se forme alors puis se désintègre en forme de brouillard de gouttelettes sous l'influence de la tension superficielle, des forces visqueuses, des forces d'inertie, et des forces aérodynamiques. Le processus aboutit finalement à la fragmentation des jets liquides de départ et la formation de riches variétés de structures, allant des jets simples oscillants pour les faibles débits jusqu'à la désintégration violente à des débits plus élevés. Les paramètres permettant de classer ces structures sont le nombre de Reynolds et celui de Weber. Le nombre de Weber (We) est ici utilisé pour caractériser l'écoulement à l'interface du système multiphasique constitué des liquides mélangés et de l'atmosphère gazeuse environnante. Il correspond au rapport des forces aérodynamiques et la tension superficielle.

On le définit comme :

$$We = \frac{\rho v^2 D}{\sigma}$$

(Eq. I-12)

Le nombre We caractérise ainsi la capacité d'une goutte ou d'un jet à résister aux forces aérodynamiques auxquelles elle est soumise grâce aux forces de tension de surface. Pour une goutte liquide de vitesse v_{liq} et de tension interfaciale σ_{liq} placée dans un gaz de vitesse v_g et de masse volumique ρ_g , le nombre de Weber s'écrit :

$$We = \frac{\rho_g (v_{liq} - v_g)^2 d}{\sigma_{liq}}$$

(Eq. I-13)

Par exemple, si cette goutte a un Weber supérieur à 12, elle se désagrègera en de nombreuses petites gouttes. De même, les différentes structures d'un jet libre peuvent varier en fonction des nombres de We et de Re comme montré sur la Figure I-23.

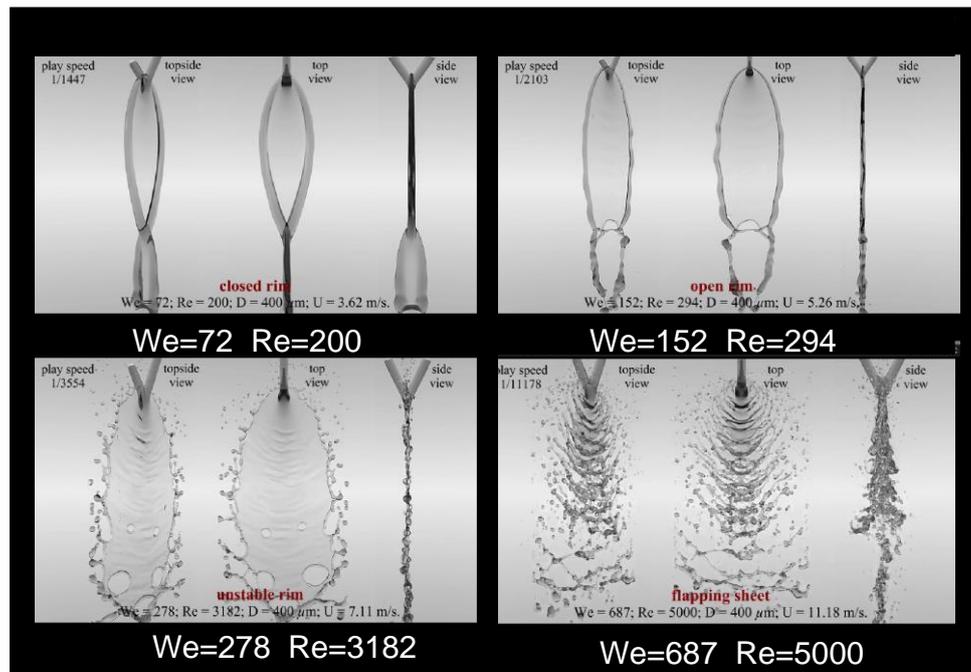


Figure I-23. Différentes structures d'un double jet libre en fonction des nombres adimensionnels de Weber We et de Reynolds Re . D'après les simulations de [CHE2013].

Ces résultats ont été obtenus d'après les simulations de Chen *et al.* [CHE2013] pour un écoulement de deux jets identiques de diamètre $D=400 \mu\text{m}$ contenant une solution liquide du mélange eau-glycérine dans l'air à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'utilisation d'un double jet liquide libre comme microréacteur a récemment été proposée par [ERN2013] pour la synthèse de micro particules de carbonate de calcium. Comme montré sur la Figure I-24, la collision entre les deux jets réactifs forme une nappe liquide mince qui permet de confiner les réactions de précipitation et améliorer le micromélange. Par ailleurs, ce dispositif présente l'avantage d'éviter au point d'impact, la présence de toute paroi, source éventuelle de nucléation hétérogène. D'après Erni *et al.*, l'interaction entre les la tension superficielle, la viscoélasticité du fluide, et la cinétique de la réaction contrôlent *in fine* la forme et la taille des particules. A notre connaissance, ce procédé n'a jusqu'ici pas été

exploité pour la synthèse de nanoparticules. Nous exposerons son application au procédé polyol dans le Chapitre III.

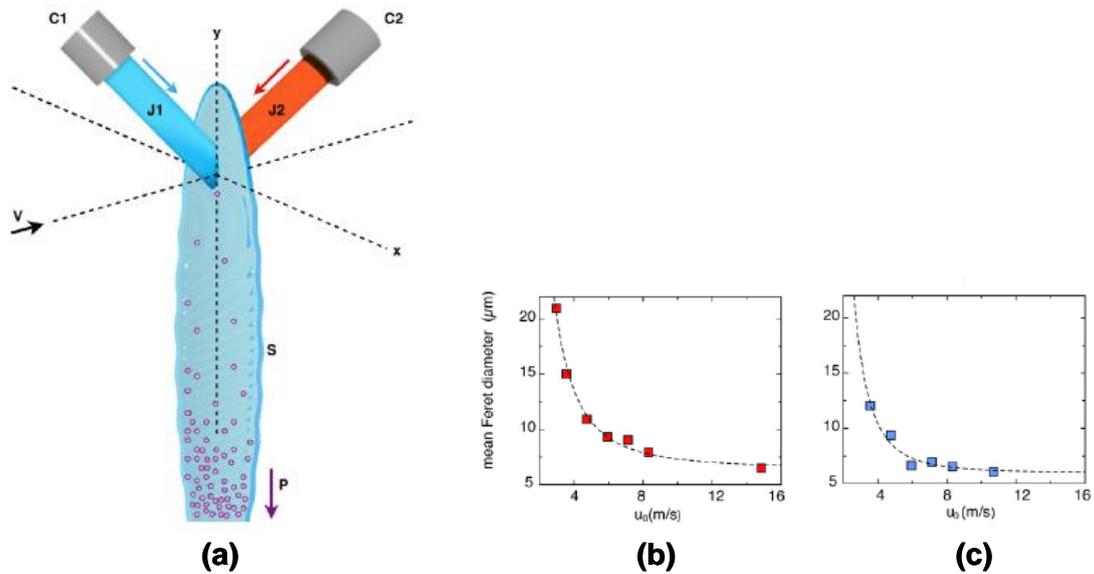


Figure I-24. (a) Double jet libre pour la synthèse de particules. (b) et (c) distribution de la taille des particules en fonction de la vitesse d'injection pour deux conditions opératoires. D'après [ERN2013].

VI-3-3 Jets multiples, Flash Nano Précipitation (FNP)

Une nouvelle technique de mélange appelée «Flash nanoprécipitation (FNP)» ou nano précipitation rapide a été proposée pour la production et la stabilisation de nanoparticules ainsi que pour la synthèse de nanoparticules fonctionnelles comme les colorants [GES2005] les produits cosmétiques [MUL2002], les produits pharmaceutiques [ALL1993; KIP2004; MUL1998; MUL2002], et de nombreuses autres applications [BOE2000; ZHA2003; ROM2002]. Par exemple, [CHE2010] a proposé d'utiliser ce dispositif pour produire des nanoparticules stabilisées par des copolymères amphiphiles et utilisées pour le traitement sélectif de tumeurs cancéreuses.

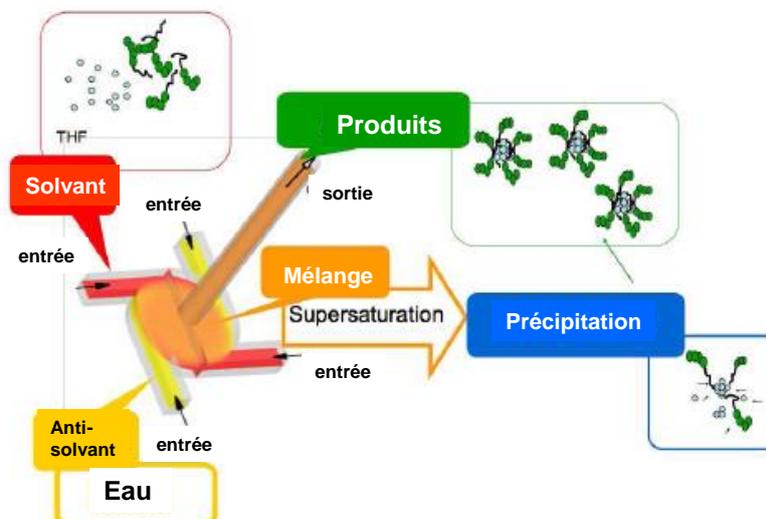


Figure I-25. Dispositif de nano précipitation rapide. D'après [ERN2013].

Comme illustré sur la Figure I-25, le médicament et le copolymère sont dissous dans le solvant et injecté dans le dispositif à jets multiples. Le solvant et l'anti-solvant sont mélangés pour créer la sursaturation et précipiter les particules. Comme pour le jet libre, la FNP est un système de mélange très rapide capable de créer de fortes sursaturations et de séparer les étapes de nucléation et de croissance assurant un contrôle précis de la taille des particules.

VII- Notions de base de cristallisation/précipitation

La précipitation peut être considérée comme une cristallisation réactive et rapide obtenue par le mélange de deux ou plusieurs réactifs. Généralement, en raison des niveaux élevés de sursaturation, les taux de nucléation sont très élevés et la taille des particules est relativement faible par rapport à une cristallisation conventionnelle. Le mélange des réactifs peut, comme nous venons de l'exposer, influencer la distribution de la taille des particules et par conséquent affecte les propriétés du produit final. Ainsi, l'apparition dans le réacteur de forts gradients de sursaturation suite à un mauvais mélange affecte les taux de précipitation. Ainsi, en raison des périodes d'induction courtes et des vitesses de nucléation élevées, le mélange peut devenir un facteur déterminant pour la précipitation.

VII-1 Sursaturation

La sursaturation est définie comme la différence de potentiel chimique d'un solide en solution et sous sa forme solide. La cristallisation ne peut avoir lieu que si le potentiel chimique du soluté en solution est supérieur à celui du solide. Pour le cas de la précipitation, la sursaturation est la force motrice du processus et peut se calculer à partir de la concentration instantanée du solide c et celle à l'équilibre c^* sous la forme d'un rapport de sursaturation S ou d'une sursaturation relative σ .

$$S = \frac{c}{c^*}$$

(Eq. I-14)

$$\sigma = \frac{c - c^*}{c^*} = S - 1$$

(Eq. I-15)

VII-2 Cinétique

Il est largement admis que les phénomènes cinétiques impliqués en précipitation peuvent être décomposés en processus élémentaires primaires comme la nucléation, la croissance, l'agglomération, et la brisure ainsi que d'autres processus secondaires comme le mûrissement d'Ostwald. Ceci peut-être illustré de façon synoptique sur la Figure I-26. L'interaction entre tous ces processus et leur dépendance à la sursaturation, à l'hydrodynamique et au mélange détermine la distribution finale de la taille des particules.

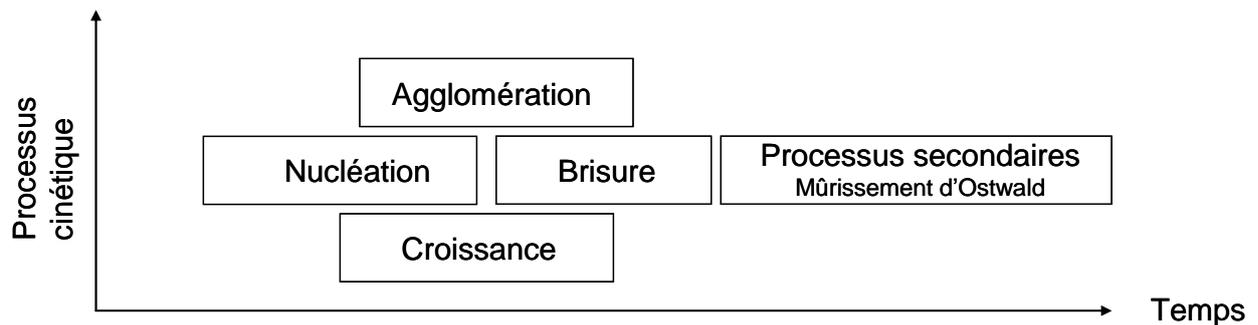


Figure I-26. Processus élémentaires en cristallisation/précipitation [ZAU1999].

VII-2-1 Nucléation

La nucléation consiste à la formation d'un nuclei stable qui constitue l'embryon du futur cristal. Comme montré sur la Figure I-27, la nucléation peut être divisée en :

- ❖ **nucléation primaire** où les nucleus naissent à partir d'une solution exempte de solide de même nature. Elle se divise en :
 - Nucléation homogène marquée par l'apparition spontanée d'un cristal dans une solution ultra-pure sursaturée.
 - Nucléation hétérogène caractérisée par l'apparition d'un cristal catalysée par une impureté ou une paroi.
- ❖ **la nucléation secondaire** est en revanche induite par des cristaux qui sont présents dans la solution ou intentionnellement ajoutés

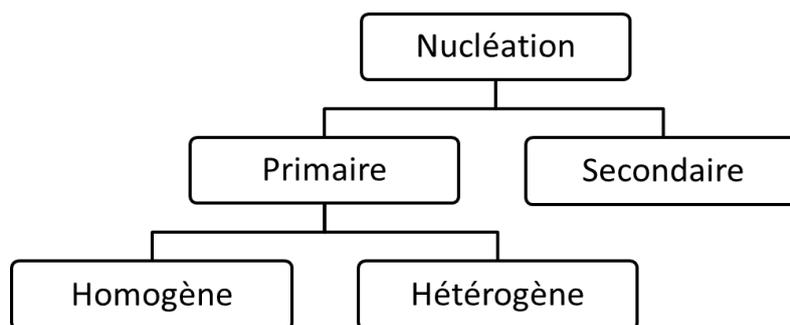


Figure I-27. Les mécanismes de la nucléation.

Le processus de nucléation homogène est déterminé par la formation de clusters stables dans une solution sursaturée. Les monomères A en solution forment des agrégats (dimère, trimères) jusqu'à atteindre la taille de nuclei cristallins stables et cela d'autant plus facilement que la sursaturation S est élevée. Gibbs estime que la vitesse à laquelle apparaissent les germes, également appelée fréquence ou taux de nucléation, est le nombre de germes formés par unité de temps et de volume de solution. Cette fréquence K_n s'écrit dans le cas de la nucléation primaire homogène sous la forme du produit d'un facteur exponentiel et d'un facteur préexponentiel :

$$\begin{aligned}
 k_n &= 0 && \text{pour } l < l_c \\
 k_n &= A \exp \left[- \frac{16 \pi \sigma^3 V_m^2}{3 (k_B T)^3 (\ln s)^2} \right] && \text{pour } l \geq l_c
 \end{aligned}$$

(Eq. I-16)

Avec l_c est le nombre critique de molécules nécessaires pour former le noyau, A est un facteur préexponentiel, σ est l'énergie interfaciale solide-liquide du noyau avec le solvant, V_m est le volume de la molécule, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température de réaction, et $S = C / C_s$ est le degré de sursaturation dans la phase liquide.

VII-2-2 Croissance

Après la nucléation, la croissance des cristaux est un autre processus cinétique qui consiste à incorporer les molécules en solution aux germes cristallins déjà existants. La cinétique de cette seconde étape ne se produit jamais à une vitesse infinie elle est limitée par deux phénomènes principaux :

- le temps de diffusion décrit par le modèle de la **réaction-diffusion** [BER1912]. Dans ce modèle, la croissance est considérée comme un processus de transfert de masse donné par la relation suivante :

$$\frac{dm}{dt} = k_m A(C - C^*)$$

(Eq. I-17)

où k_m est le coefficient de transfert de masse ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

Qui peut être divisée en deux étapes :

La diffusion :
$$\frac{dm}{dt} = k_d A(C - C_I)$$

Et la réaction :
$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C_I - C^*)^r$$

Avec C_I est la concentration à l'interface, ce qui conduit à :

$$\frac{dm}{dt} = k_g A(C - C^*)^g$$

Par conséquent, en utilisant la définition de sursaturation donnée dans (Eq. I-15) on obtient :

$$G \propto \sigma^g$$

Avec G est la vitesse de croissance.

- la cinétique d'attachement des molécules en solution qui arrivent à la surface du cristal décrite par les modèles d'intégration de surface.

Plusieurs théories de la croissance des cristaux par intégration ont été développées et appliquées avec succès pour modéliser la croissance des cristaux [MUL2001].

VII-2-3 Agglomération

Quand les niveaux de sursaturation sont élevés dans la solution, la formation rapide d'un très grand nombre de noyaux augmente et les particules ont tendance à s'agréger (particules maintenues ensemble avec des forces de cohésion faibles) et à s'agglomérer (particules maintenues ensemble avec des forces interparticulaires fortes) [WAC1992].

En général, deux types d'agrégation peuvent être distingués [ELI1995] :

- l'agrégation pericinétique dans les fluides statiques où les particules sont en mouvement brownien

$$D^3(t) = A_3 + B_3 t$$

(Eq. I-18)

- l'agrégation orthocinétique provoqué par le cisaillement dû à l'hydrodynamique du fluide porteur en régime laminaire ou turbulent.

$$\log D(t) = A_4 + B_4 t$$

(Eq. I-19)

En précipitation, le mécanisme en vigueur est généralement l'agglomération orthocinétique. Cependant, l'équation (Eq. I-19) n'est valable que si une taille critique de l'agglomérat est atteinte. L'agglomération pericinétique devient importante pour des particules ($L < 0.2 \mu\text{m}$) [OTA1992].

VII-2-4 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène où les petits cristaux en suspension dans la solution tendent à se dissoudre pour accroître la sursaturation et alimenter par croissance la taille des plus gros cristaux. La raison de ce comportement est la tendance du système à atteindre un stade avec une énergie de Gibbs globale minimale. La dépendance de la solubilité avec la taille peut s'écrire :

$$\ln \left[\frac{c(r)}{c^*} \right] = \frac{2\gamma v}{VRT r}$$

(Eq. I-20)

Cette relation confirme que les plus petites particules ont une solubilité plus grande que les grosses particules pour des tailles de cristaux $r < 1 \mu\text{m}$.

VII-3 Bilans de population

Pour prédire quantitativement l'évolution d'une distribution de taille de particules sujette à une dynamique donnée par les processus élémentaires qu'on vient de décrire, la notion de bilan de population est le plus souvent utilisée. En effet, dans sa forme générale, le modèle du bilan de population est applicable à la majorité des processus précités. Cela peut concerner aussi des particules solides, des bulles, des gouttes, etc. intervenant en cristallisation, précipitation, absorption, extraction liquide-liquide, etc... Ces entités se caractérisent par des variables discrètes ou continues comme la taille, la forme, ou la composition chimique qui dépend des conditions locales de formation. Le nombre de particules d'une certaine taille par exemple pourrait être exprimé comme une densité de population qu'on notera n . La densité de population de la taille L , $n(L)$ étant définie comme le

rapport du nombre de particules dN , dans un voisinage différentiel dL autour de L comme montré sur la Figure I-28.

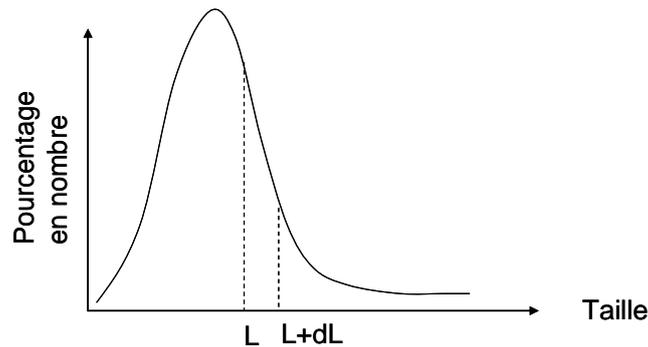


Figure I-28. Courbe de la densité de population en pourcentage en nombre de chaque classe de taille.

Soit $n(L) = dN/dL$, $N(L)$ étant le nombre total de particules de taille L .

Dans un système parfaitement agité où seules l'agrégation et la rupture sont prises en compte le bilan peut s'écrire simplement par :

$$\{\text{Accumulation}\} = \{\text{Entrée}\} - \{\text{Sortie}\} + \{\text{Génération}\}$$

Où le terme de génération décrit la formation/disparition d'une population de particules $n(L)$ par les mécanismes décrits plus haut. Dans le cas d'un procédé discontinu, les termes d'entrée et de sortie s'annulent et le bilan se simplifie par :

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} - A(L) + D(L) = 0$$

(Eq. I-21)

Où $A(L)$ représente le nombre de particules apparues par unité de temps et par unité de volume et $D(L)$ le nombre de particules disparues par unité de temps et par unité de volume. En effet, puisqu'on suit une population de particules donnée et que l'on utilise pour cela une approche *Lagrangienne*, les particules ne peuvent se transformer que par mort (D : disparition) ou par naissance (A : apparition).

Dans le cas d'un procédé continu, le bilan de population s'écrit :

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} + \nabla(vn(L)) - A(L) + D(L) = 0$$

(Eq. I-22)

où le deuxième terme de l'équation comptabilise les entrées/sorties des particules de taille L à la vitesse v dans un élément de volume. Cette équation est très similaire à l'équation de continuité définie par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(v \rho) = 0$$

(Eq. I-23)

D'après le modèle de *Smoluchowski* (1917), toutes les collisions mènent à l'agrégation, avec une efficacité de 1. Les particules sont sphériques et monodisperses et le restent après collision et il n'y a pas de rupture des agrégats. Les équations du bilan de population peuvent se déduire alors des collisions entre deux corps à partir des expressions analytiques définissant le processus d'agrégation suivante:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta_{i,j} n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{i,k} n_i n_k$$

(A) (D)

(Eq. I-24)

où i, j et k sont des particules discrètes. $\beta_{i,j}$ est le noyau d'agrégation des particules i et j . Ce paramètre décrit le taux de collision entre deux particules i et j de rayon respectif r_i et r_j . Le terme de gauche de l'équation (Eq. I-24) représente l'accumulation du nombre de particules de taille k . Le membre de droite regroupe deux contributions :

- (A) qui décrit l'augmentation du nombre de particules de taille k par agrégation de deux particules. Le facteur $\frac{1}{2}$ permet simplement de ne pas comptabiliser deux fois la même collision.
- et (D) qui comptabilise la disparition de particules de taille k par agrégation avec des particules d'autres tailles.

Ces équations différentielles non linéaires sont résolues à chaque valeur de k et permettent de prédire la distribution de tailles pour un procédé d'agrégation donné. Toutefois, dans le contexte de la précipitation, la pertinence du modèle de *Smoluchowski* est significativement contrainte par les hypothèses simplificatrices présentées plus haut.

VIII-Mise à l'échelle

Comme nous l'avons souligné plus haut, le système de production de nanoparticules en masse le plus approprié à une échelle industrielle reste la cuve agitée qui est par ailleurs très utilisée dans les opérations de cristallisation et de précipitation industrielles. D'une manière générale, la mise à l'échelle ou « scale-up » d'un procédé donné nécessite de combiner l'effet des paramètres de ce procédé sur la quantité et la qualité du produit et doit intégrer des données technico-économiques.

La première étape consiste à étudier le procédé à l'échelle du laboratoire à la manière de ce que nous ferons dans le chapitre II. Si, par exemple, la réaction chimique est l'étape déterminante, le volume du réacteur est crucial pour l'échelle du procédé. A l'opposé, pour un procédé limité par le transfert thermique, le rapport surface sur volume pourrait avoir un impact significatif sur la mise à l'échelle [ZLO1991]. Dans certains cas, les données de l'échelle laboratoire sont insuffisantes pour le scale-up et une échelle pilote intermédiaire est nécessaire. C'est ce que nous développerons dans le chapitre III. Ainsi, le rapport de mise à l'échelle peut-être défini par le rapport :

$$\text{Rapport de mise à l'échelle} = \frac{\text{taux de production de la grande échelle}}{\text{taux de production de l'échelle laboratoire}}$$

(Eq. I-25)

Ce rapport varie de 10 à 1000 pour un scale-up entre les échelles laboratoire et pilote et entre 10 et 1500 entre les échelles pilote et industrielle [ZAU1999]. Pour des procédés difficiles à mettre à l'échelle telle que des systèmes de précipitation mettant en jeu des cinétiques à plusieurs étapes mal définies, plusieurs échelles pilotes pourraient être nécessaires avant de passer à l'échelle industrielle.

Dans le cas le plus simple, des similitudes géométrique, thermique et / ou chimique peuvent être maintenues avec l'échelle. Pour ce faire, des groupes sans dimension comme par exemple, le nombre de Reynolds ou celui de *Damköhler* doivent être maintenus aux différentes échelles. Cependant, une similitude totale à différentes échelles ne peut être établie car il est difficile, voire impossible, de maintenir la constance de tous les groupes sans dimension qui caractérisent un procédé. Dans ces cas, un compromis entre ces nombres adimensionnels doit être trouvé à l'aide de coefficients de pondération. Le Scale-up perd alors sa base théorique et devient empirique [DIC1993].

Une alternative plus élégante à cette approche consiste à résoudre les équations de la mécanique des fluides (CFD: Computational Fluid Dynamics) couplées aux équations de bilans de population (PBE : Population Balance Equation) pour prédire la distribution de la taille des particules en fonction des paramètres du procédé.

VIII-1 Méthodes empiriques du scale-up

Ces méthodes sont inspirées de nombreuses opérations unitaires du génie chimique où des règles empiriques de mise à l'échelle similaires ont été établies par des approches heuristiques fondées sur la connaissance de l'ingénieur. En particulier, pour les systèmes où la

cinétique de précipitation est conditionnée par l'intensité du mélange, différents critères de mise à l'échelle ont été proposés et qui seront discutés dans la suite.

VIII-1-1 Mise à l'échelle avec une vitesse d'agitation constante

Ce critère est fondé sur la maintenance d'un taux de pompage par unité de volume constant quel que soit l'échelle. Il conduit alors à un macro-mélange similaire aux différentes échelles, puisque le temps de circulation des réactifs dans le réacteur est le même.

Le débit de pompage Q_{pomp} ($m^3 s^{-1}$) est défini comme le débit de liquide qui passe effectivement par le mobile d'agitation [HER2010]. Il se calcule à partir de la vitesse de rotation du mobile N (s^{-1}), son diamètre d (m) et le volume du réacteur V (m^3).

$$Q_{pomp} = \frac{k_{pomp} N d^3}{V} \quad (\text{Eq. I-26})$$

La constante k_{pomp} (sans unité) est définie comme étant le coefficient du taux de pompage et se mesure expérimentalement.

Pour un scale-up avec un débit de pompage constant entre les échelles 1 et 2, nous obtenons :

$$Q_{pomp} = \frac{k_{pomp} N_1 d_1^3}{V_1} = \frac{k_{pomp} N_2 d_2^3}{V_2} = \text{constante} \quad (\text{Eq. I-27})$$

Pour une vitesse d'agitation constante, $N_1 = N_2$, ceci conduit à un critère de choix du diamètre de la pale imposé par l'équation:

$$\frac{d_2}{d_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. I-28})$$

Cependant d'après Zauner [ZAU1999], ce critère ne permet pas une reproductibilité totale de l'opération de précipitation de microparticules d'oxalate de calcium lors du scale-up. En effet, d'après ses résultats reportés sur la Figure I-29 nous pouvons constater que pour une vitesse constante de 1000 RPM, il persiste une disparité dans la taille moyenne des particules entre 15 et 25 μm . Ceci est attribué d'après Zauner à l'effet négligeable du macro-mélange sur la taille des particules. En effet, le macro-mélange est responsable de la distribution macroscopique des réactifs dans le volume agité et le temps caractéristique qui lui est associé

est déterminé par le temps de pompage. Ce dernier correspond au rapport entre le volume occupé par le fluide et le débit de pompage précédemment défini.

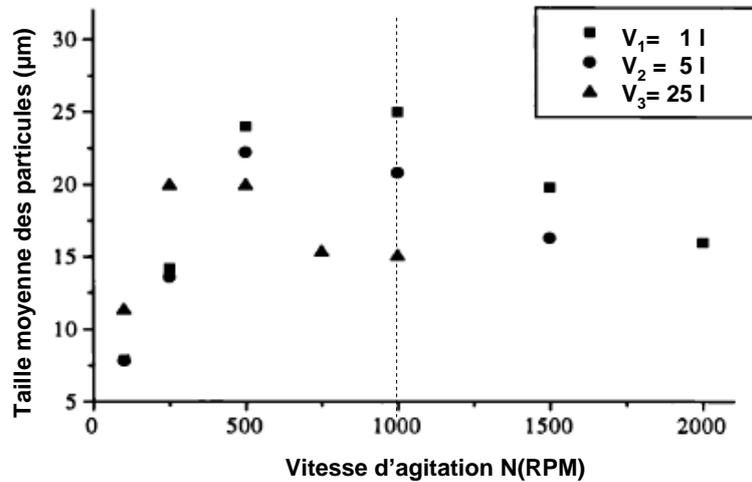


Figure I-29. Evolution de la taille moyenne de particules d'oxalate de calcium en fonction de la vitesse d'agitation pour trois échelles de réacteurs 11, 21 et 25 l. D'après [ZAU1999].

VIII-1-2 Mise à l'échelle avec une vitesse au niveau de la pâte constante

Une autre méthode de mise à l'échelle couramment utilisée consiste à maintenir constante la vitesse au niveau du mobile d'agitation quel que soit l'échelle considérée. Ceci se traduit pour un scale-up entre deux échelles 1 et 2 par l'égalité suivante :

$$N_1 \pi d_1 = N_2 \pi d_2 = \text{constante}$$

(Eq. I-29)

Conduisant au critère suivant :

$$N_2 = N_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-1/3}$$

(Eq. I-30)

Ce critère a été appliqué par Zauner [ZAU1999], pour le même système de précipitation de l'oxalate de calcium discuté plus haut. Il permet de réduire la disparité des diamètres des particules, comme indiqué sur la Figure I-30.

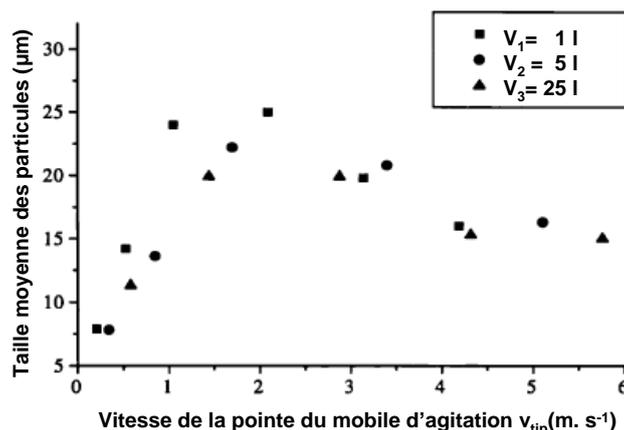


Figure I-30. Evolution de la taille moyenne de particules d'oxalate de calcium en fonction de la vitesse de la pointe du mobile d'agitation pour trois échelles de réacteurs. D'après [ZAU1999].

La mise à l'échelle avec une vitesse de pointe constante, implique un cisaillement constant dans la région du mobile d'agitation. Ceci pourrait être attribué à l'échelle de mélange intermédiaire ou méso mélange. En effet, d'après Oldshue (1983), le mélange des réactifs est lié au champ de cisaillement local. Ce critère n'est donc qu'une approximation, fondée sur des taux de cisaillement moyens.

VIII-1-3 Mise à l'échelle avec une puissance par unité de volume constante

Le critère de scale-up le plus utilisé dans les systèmes de précipitation sensibles au mélange est celui fondé sur une puissance par unité de volume constante [ZAU1999]. Ce paramètre est défini par :

$$\varepsilon = \frac{k_{\text{puis}} d^5 N^3}{V}$$

(Eq. I-31)

La constante k_{puis} (sans unité) est définie comme un coefficient de puissance. Pour un scale-up avec une puissance par unité de volume constante entre les échelles 1 et 2, nous obtenons :

$$\varepsilon = \frac{k_{\text{puis}} d_1^5 N_1^3}{V_1} = \frac{k_{\text{puis}} d_2^5 N_2^3}{V_2} = \text{constante}$$

(Eq. I-32)

Conduisant au critère suivant :

$$N_2 = N_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-2/9}$$

(Eq. I-33)

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le taux de dissipation de l'énergie turbulente reliée à la puissance moyenne injectée par unité de volume influence le micro-mélange défini par la longueur de *Kolmogorov* L_K . Toutefois, même le critère de $\varepsilon = \text{cte}$ n'assure pas systématiquement une bonne reproductibilité de la taille des particules. Ceci est illustré par la Figure I-31 représentant la précipitation de particules micrométriques d'oxalate de calcium dans trois réacteurs continus de type MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) de volumes différents.

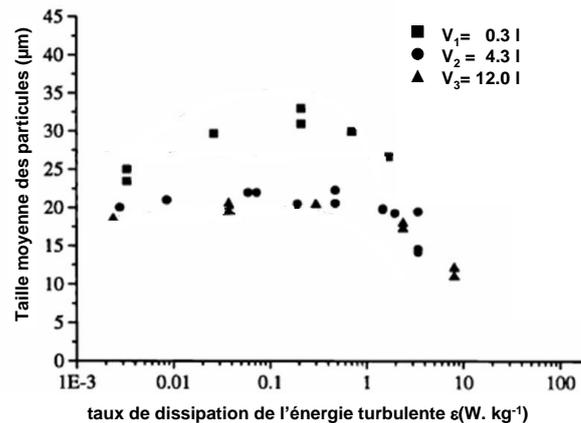


Figure I-31. Evolution de la taille moyenne de particules d'oxalate de calcium en fonction de la vitesse du taux de dissipation de l'énergie turbulente. D'après [ZAU1999].

VIII-1-4 Recommandations pour le scale-up

Le fait que les trois critères précédemment discutés n'ont pas assuré la reproductibilité de la taille des particules, aux différentes échelles de réacteurs, est synonyme de l'interdépendance des phénomènes de macro, méso et micro-mélange. Aussi, pour pallier à ce problème, certains auteurs ont proposé des modèles dits « à compartiments » ou Segregation Feed Model (SFM) applicable aux réacteurs ouverts ou semi-fermés. Ces modèles divisent le réacteur en trois compartiments représentant les deux alimentations et le « bulk » ou le sein du volume et résolvent les équations de bilan en tenant compte des transferts de matière entre les échelles méso et macro (voir Figure I-32).

D'autres auteurs ont proposé de résoudre les équations de mécanique des fluides (CFD) couplées aux équations de bilan de population (PBE).

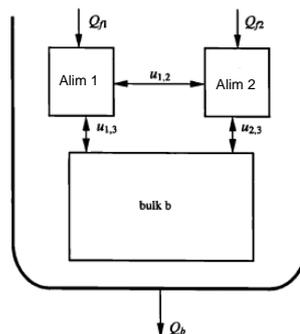


Figure I-32. Vue synoptique du modèle à compartiments Segregation Feed Model (SFM). D'après [ZAU1999].

VIII-2 Modélisation

La modélisation nécessite de connaître les données cinétiques relatives aux processus élémentaires mis en jeu comme les vitesses de nucléation, de croissance, d'agglomération, etc.... L'approche a été utilisée pour des particules de tailles millimétriques à microniques comme pour la pseudo-boehmite [ROU2001], le molybdate de strontium SrMoO_4 [CAM2007], le sulfate de baryum [BAL2001; JAW2003; MAR2002].

La résolution couplée (CFD-PBE) a été étendue aux nanoparticules par [FAL2001; WAN2003]. Les équations de *Navier-Stokes* sont le plus souvent résolues en utilisant la formulation (RANS) pour *Reynolds-Averaged Navier-Stokes*. En effet, le traitement de la turbulence peut être approché par la décomposition de Reynolds afin de simplifier le problème en faisant disparaître les fluctuations de périodes et d'amplitudes courtes (voir Chapitre III). Par ailleurs, les modèles de mélange ont été ajoutés pour tenir compte des mélanges à des échelles inférieures à la résolution du maillage [BAL2001; MAR2002]. Le couplage CFD-PBE a d'abord été étudié pour la synthèse de nanoparticules en phase gazeuse [MUH2002]. Pour simuler la précipitation dans des réacteurs agités en milieu liquide, certains auteurs ont appliqué des modèles dits « à compartiments » ou « à cellules de mélange » au lieu d'utiliser la CFD. En effet, ceci permet de réduire considérablement le temps de calcul CPU [ZAU2002]. Toutefois, la capacité de prédiction de la largeur de distribution des tailles des particules de ces modèles est mauvaise. Pour inclure les fluctuations temporelles et spatiales de l'écoulement dans le réacteur, la simulation numérique directe ou *Direct Numerical Simulation* (DNS) a été proposée en couplage avec les modèles de bilan de population à l'aide d'une approche *Lagrangienne* [SCH2006]. Cette méthode est plus précise car toutes les structures tourbillonnaires potentiellement présentes, sont explicitement calculées.

Trop gourmande en ressources de calcul, cette méthode n'est pas adaptée aux cas d'intérêt industriel. On l'utilise néanmoins de plus en plus dans le monde de la recherche afin d'élucider des mécanismes physiques au sein des écoulements étudiés. Plus récemment, la cinétique des réactifs couplés avec le modèle de bilan de population (PBM) et la dynamique des fluides computationnelle (CFD) a été mise en œuvre pour simuler la formation de nanoparticules d'argent [LIU2014]. Les Méthodes numériques pour résoudre les équations (PB-CFD) ont été récemment revues en termes de robustesse, de précision et de temps CPU par [FAV2014].

IX- Conclusion

Ce chapitre nous a d'abord permis de faire le point sur l'oxyde de zinc, sa structure, ses propriétés et applications ainsi que les méthodes de sa synthèse. C'est un matériau qui suscite un intérêt croissant dans le monde de la recherche tant fondamentale qu'appliquée car ses propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. L'oxyde de zinc nanométrique a la particularité de pouvoir moduler ses propriétés électriques, optiques, électroniques et piézo-électriques en fonction de sa taille et de sa morphologie. Pour moduler la taille et la morphologie, il est nécessaire de maîtriser le procédé de synthèse et les mécanismes élémentaires qui le composent. C'est ce que nous avons tenté de faire à travers le procédé polyol développé il y a déjà 30 ans et qui paraît un bon candidat pour produire en masse des nanoparticules d'oxyde de zinc de taille et de morphologies contrôlées. Se pose alors le problème de la mise à l'échelle du procédé que nous avons également abordé aussi bien sous l'angle expérimental que par la modélisation. Les chapitres suivants seront l'occasion de détailler point par point notre démarche pour l'optimisation de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par voie polyol, sa mise à l'échelle et l'application de ces nanoparticules en photovoltaïque.

Références bibliographiques

- [ABB2014] Abbas M., Parvatheeswara Rao B., Abdel-Hamed M. O., *et al.* (2014), Modified polyol route for synthesis of Fe₃O₄/Ag and α -Fe/Ag nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, Supplement 1, 0, pp. S308-S312.
- [AHM2012] Ahmed F., Kumar S., Arshi N., *et al.* (2012), Direct relationship between lattice volume, bandgap, morphology and magnetization of transition metals (Cr, Mn and Fe)-doped ZnO nanostructures. *Acta Materialia*, 60, 13–14, pp. 5190-5196.
- [ALL1993] Allemann E., Gurny R., Doelker E. (1993), Drug-loaded nanoparticles – preparation methods and drug targeting issue. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 39, 5, pp. 173-191.
- [ALT2010] Altincekic T. G., Boz İ., Baykal A., *et al.* (2010), Synthesis and characterization of CuFe₂O₄ nanorods synthesized by polyol route. *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 1–2, pp. 493-498.
- [AZO2009] Azouani R. (2009). Development of new photocatalytic nanomaterials active in the visible range, Université Paris-Nord - Paris XIII,
- [AZO2010] Azouani R., Michau A., Hassouni K., *et al.* (2010), Elaboration of pure and doped TiO₂ nanoparticles in sol–gel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 9, pp. 1123-1130.
- [BAE2004] Bae S. Y., Seo H. W., Choi H. C., *et al.* (2004), Heterostructures of ZnO Nanorods with Various One-Dimensional Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 33, pp. 12318-12326.
- [BAK1996] Bakker R. A. (1996). Micromixing in Chemical Reactors: Models, Experiments and Simulations, Delft University of Technology, Nederland,
- [BAL1988] Baldyga J., Bourne J. R. (1988), Micromixing in inhomogeneous turbulence. *Chemical Engineering Science*, 43, 1, pp. 107-112.
- [BAL1999] Baldyga J., Bourne J. R. (1999). Turbulent Mixing and Chemical Reactions. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- [BAL1994] Baldyga J., Bourne J. R., Zimmermann B. (1994), Investigation of mixing in jet reactors using fast, competitive—consecutive reactions. *Chemical Engineering Science*, 49, 12, pp. 1937-1946.
- [BAL2007] Baldyga J., Makowski Ł., Orciuch W. (2007), Double-Feed Semibatch Precipitation Effects of Mixing. *Chemical Engineering Research and Design*, 85, 5, pp. 745-752.
- [BAL2001] Baldyga J., Orciuch W. (2001), Barium sulphate precipitation in a pipe — an experimental study and CFD modelling. *Chemical Engineering Science*, 56, 7, pp. 2435-2444.
- [BAL2014] Balti I., Smiri L. S., Rabu P., *et al.* (2014), Synthesis and characterization of rod-like ZnO decorated with γ -Fe₂O₃ nanoparticles monolayer. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, Supplement 1, 0, pp. S476-S482.
- [BAR2014] Barpuzary D., Qureshi M. (2014), Enhanced Photovoltaic Performance of Semiconductor-Sensitized ZnO–CdS Coupled with Graphene Oxide as a Novel Photoactive Material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 22, pp. 11673-11682.
- [BAU1962] Baud P., H. Brusset, J. Jousset-Dubien, *et al.* (1962). Nouveau traité de chimie minérale. Paris.p.188.
- [BEN2013] Benhebal H., Chaib M., Salmon T., *et al.* (2013), Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process. *Alexandria Engineering Journal*, 52, 3, pp. 517-523.

[BEN2014] Bensaid S., Deorsola F. A., Marchisio D. L., *et al.* (2014), Flow field simulation and mixing efficiency assessment of the multi-inlet vortex mixer for molybdenum sulfide nanoparticle precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 238, 0, pp. 66-77.

[BER1912] Berthoud (1912), A Théorie de la formation des faces d'un crystal *Journal de Chimie Physique*, 10, pp. 624-653.

[BOC2010] Bockhorn H., Mewes D., Peukert W., *et al.* (2010). Micro and Macro Mixing Analysis, Simulation and Numerical Calculation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg

[BOE2000] Boehm Le Roy A. L. , R. Zerrouk, Fessi H. (2000), Poly epsilon-caprolactone nanoparticles containing a poorly soluble pesticide: formulation and stability study. *Journal of Microencapsulation*, 17, 2, pp. 195-205.

[BON2003] Bondioli F. F., A.M. ; Braccini, S. ; Leonelli, Cristina ; Pellacani, Gian Carlo ; Opalińska, A. ; Chudoba, Tadeusz ; Grzanka, Ewa ; Palosz, Bogdan F. ; Łojkowski, Witold (2003), Microwave – Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Pr - Doped Zirconia Powders at Pressures up to 8 MPa *Solid State Phenomena*, 94, pp. 193-196

[BOO1999] Boodhoo-MEng K. V. K. (1999). PROCESS INTENSIFICATION: SPINNING DISC REACTOR FOR THE POLYMERISATION OF STYRENE, Faculty of Engineering of the University of Newcastle Upon Tyne,

[BRI1990] Brinker C. J., Scherer G. W. (1990). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Gulf Professional Publishing.

[BUK1997] Bukowski T. J., McCarthy K., McCarthy F., *et al.* (1997), Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 17, 1-4, pp. 339-347.

[BUL2004] Bulgakov A. V., Ozerov I., Marine W. (2004), Silicon clusters produced by femtosecond laser ablation: non-thermal emission and gas-phase condensation. *Applied Physics A*, 79, 4-6, pp. 1591-1594.

[CAF2002] Cafiero L. M., Baffi G., Chianese A., *et al.* (2002), Process Intensification: Precipitation of Barium Sulfate Using a Spinning Disk Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 21, pp. 5240-5246.

[CAI2003] Cai K. F., Müller E., Drašar C., *et al.* (2003), Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 104, 1-2, pp. 45-48.

[CAI1992] Caillaud F., Smith A., Baumard J.-F. (1992), Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 9, 6, pp. 447-452.

[CAM2007] Cameirao A., Alexandra, Dos, Santos, Nicolau, Esteves (2007). Etude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entrecristaux de morphologies différentes : application au molybdate de strontium, thèse de L'institut National Polytechnique de Toulouse,

[CAP2012] Caprariis d. B., Di Rita M., Stoller M., *et al.* (2012), Reaction-precipitation by a spinning disc reactor: Influence of hydrodynamics on nanoparticles production. *Chemical Engineering Science*, 76, 0, pp. 73-80.

[CAR2011] Carroll K. J., Reveles J. U., Shultz M. D., *et al.* (2011), Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 6, pp. 2656-2664.

[CHA2005] Chakroune N., Viau G., Ammar S., *et al.* (2005), Synthesis, characterization and magnetic properties of disk-shaped particles of a cobalt alkoxide: $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$. *New Journal of Chemistry*, 29, 2, pp. 355-361.

[CHA2009] Chassaing P.-M. (2009). Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO, Thèse de l'Université de Toulouse,

- [CHE1999] Chen D., Jiao X., Cheng G. (1999), Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications*, 113, 6, pp. 363-366.
- [CHE2003] Chen S.-J., Li L.-H., Chen X.-T., *et al.* (2003), Preparation and characterization of nanocrystalline zinc oxide by a novel solvothermal oxidation route. *Journal of Crystal Growth*, 252, 1-3, pp. 184-189.
- [CHE2013] Chen S., Zhou B., Hu W., *et al.* (2013), Polyol mediated synthesis of ZnO nanoparticles templated by bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 92, 2, pp. 1953-1959.
- [CHE2009] Cheng H., Xu X. J., Hng H. H., *et al.* (2009), Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International*, 35, 8, pp. 3067-3072.
- [CHE2010] Cheng J.-C. (2010). A comprehensive model study for Flash Nanoprecipitation: Computational fluid dynamics, micro- particle image velocimetry, and population balance modeling, Iowa State University Ames,
- [CHO2008] Cho S., Jung S.-H., Lee K.-H. (2008), Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 33, pp. 12769-12776.
- [CHO2009] Choduba T. Ł., W.; Reszke, E.; Strachowski, T. . (2009). Way of Conducting of Synthesis and Chemical Electrode Reactor. US3450617 A.
- [DAR2012] Dar G. N., Umar A., Zaidi S. A., *et al.* (2012), Ultra-high sensitive ammonia chemical sensor based on ZnO nanopencils. *Talanta*, 89, 0, pp. 155-161.
- [DAV1999] David Clarke R. (1999), Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3, pp. 485-502.
- [DES1998] Desgreniers S. (1998), High-density phases of ZnO:Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, 58, 21, pp. 14102-14105.
- [DIC1993] Dickey D. S. (1993), Dimensional analysis, similarity and scale-up. *AIChE Symp. Ser.*, 293, pp. 143-150.
- [DJU2012] Djuricic A. B., Chen X. Y., Leung Y. H. (2012), Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials. *Recent Patents on Nanotechnology*, 6, 2, pp. 124-134.
- [DON1997] Dong L., Cui Z., Zhang Z. (1997), Gas sensing properties of nano-ZnO prepared by arc plasma method. *Nanostructured materials*, 8, 7, pp. 815-823.
- [DUR2002] Durán P., Capel F., Tartaj J., *et al.* (2002), Low-temperature fully dense and electrical properties of doped-ZnO varistors by a polymerized complex method. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1, pp. 67-77.
- [EDW2004] Edward L. Paul, Victor A. Atiemo-Obeng, Kresta S. M. (2004). Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice. John Wiley & Sons.1448.
- [EHR1980] Ehrlich D., Osgood R. M., Deutsch T. (1980), Laser microphotochemistry for use in solid-state electronics. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 16, 11, pp. 1233-1243.
- [ELI2008] Elias J. (2008). Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées, Université Paris 12,
- [ELI1995] Elimelech M., Gregory J., Jia X., *et al.* (1995). Preface. *In: Particle Deposition & Aggregation. Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R. A., Williams J. G. J. A. eds.*, Butterworth-Heinemann, Woburn, pp. xiii-xv.
- [ERN2013] Erni P., Elabbadi A. (2013), Free Impinging Jet Microreactors: Controlling Reactive Flows via Surface Tension and Fluid Viscoelasticity. *Langmuir*, 29, 25, pp. 7812-7824.

[ESP1965] Espig H., Hoyle R. (1965), Waves in a thin liquid layer on a rotating disk. *Journal of Fluid Mechanics*, 22, 04, pp. 671-677.

[FAL2001] Falk L., Schaer E. (2001), A PDF modelling of precipitation reactors. *Chemical Engineering Science*, 56, 7, pp. 2445-2457.

[FAV2014] Favero J. L., Silva L. F. L. R., Lage P. L. C. (2014), Comparison of methods for multivariate moment inversion—Introducing the independent component analysis. *Computers & Chemical Engineering*, 60, 0, pp. 41-56.

[FEL2012] Fellah F., Schoenstein F., Dakhlaoui–Omri A., *et al.* (2012), Nanostructured cobalt powders synthesised by polyol process and consolidated by Spark Plasma Sintering: Microstructure and mechanical properties. *Materials Characterization*, 69, 0, pp. 1-8.

[FIE2013] Fiévet F. (2013). *Nanomaterials: A Danger or a Promise? (A Chemical and Biological Perspective)*. Springer, pp. 400.

[FIG1984] Figlarz M., Fievet F., Lagier J. P. (1984). Procédé de réduction de composés métalliques par les polyols, et poudres métalliques obtenues par ce procédé. US4539041.

[FUJ1976] Fujishima S. (1976). Surface acoustic wave VIF filters for TV using ZnO sputtered films. *Proceedings 30th Ann. Symp. On Frequency Control*, Washington : Electronic Industries Assoc, pp. 119-122.

[GAO2006] Gao S., Zhang H., Wang X., *et al.* (2006), ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 32, pp. 15847-15852.

[GAU2014] Gaudisson T., Artus M., Acevedo U., *et al.* (2014), On the microstructural and magnetic properties of fine-grained CoFe₂O₄ ceramics produced by combining polyol process and spark plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 370, 0, pp. 87-95.

[GES2005] Gesquiere A. J., Uwada T., Asahi T., *et al.* (2005), Single Molecule Spectroscopy of Organic Dye Nanoparticles. *Nano Letters*, 5, 7, pp. 1321-1325.

[GRA2010] Gradl J., Peukert W. (2010). Nanoparticles in a T-MixerMicro and Macro Mixing: Analysis, Simulation and Numerical Calculation. *In: Characterization of Micro Mixing for Precipitation of*. Springer, pp. 105-124.

[GRA2006] Gradl J., Schwarzer H. C., Schwertfirm F., *et al.* (2006), Precipitation of nanoparticles in a T-mixer: Coupling the particle population dynamics with hydrodynamics through direct numerical simulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45, 10, pp. 908-916.

[GRA2005] Grätzel M. (2005), Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, 44, 20, pp. 6841-6851.

[GRU1908] Grün A., Bockisch F. (1908), Komplexverbindungen mehrwertiger Alkohole. (Eine Klasse cyclischer Metallkomplexsalze.). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 41, 3, pp. 3465-3478.

[GRU1910] Grün A., Boedecker E. (1910), Über Komplexverbindungen von Glykolen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 43, 1, pp. 1051-1062.

[GUO2008] Guo H., Zhou J., Lin Z. (2008), ZnO nanorod light-emitting diodes fabricated by electrochemical approaches. *Electrochemistry Communications*, 10, 1, pp. 146-150.

[HAG2003] Haga K., Suzuki T., Kashiwaba Y., *et al.* (2003), High-quality ZnO films prepared on Si wafers by low-pressure MO-CVD. *Thin Solid Films*, 433, 1-2, pp. 131-134.

[HER2010] Herman C. (2010). Contribution à l'étude de la cristallisation, par refroidissement en cuve agitée, de substances d'intérêt pharmaceutique présentant un polymorphisme cristallin, Thèse de l'Université Libre de Bruxelles (ULB), pp. 346

- [HIC1993] Hicks L. D., Dresselhaus M. S. (1993), Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47, 19, pp. 12727-12731.
- [HON2006] Hong R., Pan T., Qian J., *et al.* (2006), Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 119, 2–3, pp. 71-81.
- [HOS2014] Hosni M., Farhat S., Schoenstein F., *et al.* (2014), Ultrasound assisted synthesis of nanocrystalline zinc oxide: Experiments and modelling. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, Supplement 1, 0, pp. S472-S475.
- [HUP2004] Hu P. A., Liu Y. Q., Fu L., *et al.* (2004), Creation of novel ZnO nanostructures: self-assembled nanoribbon/nanoneedle junction networks and faceted nanoneedles on hexagonal microcrystals. *Applied Physics A*, 78, 1, pp. 15-19.
- [HUI2014] Huili H., Grindi B., Viau G., *et al.* (2014), Effect of cobalt substitution on the structure, electrical, and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared by the polyol process. *Ceramics International*, 40, 10, Part B, pp. 16235-16244.
- [INA1980] Inada M. (1980), Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19, 3, pp. 409.
- [ISM2005] Ismail A. A., El-Midany A., Abdel-Aal E. A., *et al.* (2005), Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique. *Materials Letters*, 59, 14–15, pp. 1924-1928.
- [JAF1993] Jaffe J. E., Hess A. C. (1993), Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48, 11, pp. 7903-7909.
- [JAN2009] Jang J.-M., Kim S.-D., Choi H.-M., *et al.* (2009), Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 1, pp. 389-394.
- [JAW2003] Jaworski Z., Nienow A. W. (2003), CFD modelling of continuous precipitation of barium sulphate in a stirred tank. *Chemical Engineering Journal*, 91, 2–3, pp. 167-174.
- [JEO2013] Jeong J., Li C., Kwon Y., *et al.* (2013), Particle shape effect on the viscosity and thermal conductivity of ZnO nanofluids. *International Journal of Refrigeration*, 36, 8, pp. 2233-2241.
- [JIA2008] Jiang H., Hu J., Gu F., *et al.* (2008), Large-Scaled, Uniform, Monodispersed ZnO Colloidal Microspheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 32, pp. 12138-12141.
- [JIA2009] Jiang L.-Y., Wu X.-L., Guo Y.-G., *et al.* (2009), SnO₂-Based Hierarchical Nanomicrostructures: Facile Synthesis and Their Applications in Gas Sensors and Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 32, pp. 14213-14219.
- [KAS2000] Kashiwaba Y., Katahira F., Haga K., *et al.* (2000), Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method. *Journal of Crystal Growth*, 221, 1–4, pp. 431-434.
- [KAS2002] Kashiwaba Y., Sugawara K., Haga K., *et al.* (2002), Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by low-pressure MO-CVD method. *Thin Solid Films*, 411, 1, pp. 87-90.
- [KHA2014] Khan W. H., Rathod V. K. (2014), Process intensification approach for preparation of curcumin nanoparticles via solvent–nonsolvent nanoprecipitation using spinning disc reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 80, 0, pp. 1-10.
- [KIM2013] Kim H., Jeong H., An T. K., *et al.* (2013), Hybrid-Type Quantum-Dot Cosensitized ZnO Nanowire Solar Cell with Enhanced Visible-Light Harvesting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 2, pp. 268-275.
- [KIP2004] Kipp J. E. (2004), The role of solid nanoparticle technology in the parenteral delivery of poorly water-soluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 284, 1–2, pp. 109-122.

[KLE2009] Klein J.-P. (2009). L'agitation mécanique. Rapport technique, Institut Universitaire Technique (IUT) de Lyon-Génie chimique.,

[KLI2007] Klingshirn C. (2007), ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem*, 8, 6, pp. 782-803.

[KNE1976] Knetsch D., Groeneveld W. L. (1976), Far-infrared spectra and magnetic measurements of complexes of ethylene glycol. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 12, 1, pp. 27-32.

[KOH2000] Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., *et al.* (2000), First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61, 22, pp. 15019-15027.

[KOL1945] Kolmogorov A. N. (1945), A number of target hits by several shots and general principles of effectiveness of gun-fire. *Proc. Moscow Inst. Math.*, 12, pp.

[KOL2010] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Krysztalkiewicz A. (2010), Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn (CH₃COO)₂. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 44, pp. 93-102.

[KON2004] Könenkamp R., Word R. C., Schlegel C. (2004), Vertical nanowire light-emitting diode. *Applied Physics Letters*, 85, 24, pp. 6004-6006.

[KON2003] Kong X. Y., Wang Z. L. (2003), Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts. *Nano Letters*, 3, 12, pp. 1625-1631.

[LAN2013] Lanje A. S., Sharma S. J., Ningthoujam R. S., *et al.* (2013), Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology*, 24, 1, pp. 331-335.

[LAO2004] Lao J. Y., Huang J. Y., Wang D. Z., *et al.* (2004), Hierarchical oxide nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 4, pp. 770-773.

[LAO2002] Lao J. Y., Wen J. G., Ren Z. F. (2002), Hierarchical ZnO Nanostructures. *Nano Letters*, 2, 11, pp. 1287-1291.

[LEE2009] Lee J. Y., Lee J. H., Seung Kim H., *et al.* (2009), A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED. *Thin Solid Films*, 517, 17, pp. 5157-5160.

[LEU2012] Leung Y. H., Chan C. M. N., Ng A. M. C., *et al.* (2012), Antibacterial activity of ZnO nanoparticles with a modified surface under ambient illumination. *Nanotechnology*, 23, 47, pp. 475703.

[LEU2004] Leung Y. H., Djurić A. B., Gao J., *et al.* (2004), Zinc oxide ribbon and comb structures: synthesis and optical properties. *Chemical Physics Letters*, 394, 4-6, pp. 452-457.

[LI2006] Li J.-F., Liu J. (2006), Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ polycrystals. *physica status solidi (a)*, 203, 15, pp. 3768-3773.

[LIN2008] Lince F., Marchisio D. L., Barresi A. A. (2008), Strategies to control the particle size distribution of poly-ε-caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 2, pp. 505-515.

[LIS1993] Lisiecki I., Pileni M. P. (1993), Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 10, pp. 3887-3896.

[LIU2004] Liu F., Cao P. J., Zhang H. R., *et al.* (2004), Controlled self-assembled nanoaeroplanes, nanocombs, and tetrapod-like networks of zinc oxide. *Nanotechnology*, 15, 8, pp. 949.

[LIU2012] Liu H.-S., Wang Y.-H., Li C.-C., *et al.* (2012), Characterization of AgI nanoparticles synthesized in a spinning disk reactor. *Chemical Engineering Journal*, 183, 0, pp. 466-472.

- [LIU2014] Liu H., Li J., Sun D., *et al.* (2014), Modeling of Silver Nanoparticle Formation in a Microreactor: Reaction Kinetics Coupled with Population Balance Model and Fluid Dynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 11, pp. 4263-4270.
- [LYU2002] Lyu S. C., Zhang Y., Ruh H., *et al.* (2002), Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires. *Chemical Physics Letters*, 363, 1-2, pp. 134-138.
- [MA2013] Ma J., Liu J., Bao Y., *et al.* (2013), Synthesis of large-scale uniform mulberry-like ZnO particles with microwave hydrothermal method and its antibacterial property. *Ceramics International*, 39, 3, pp. 2803-2810.
- [MAG2012] Magne C., Dufour F., Labat F., *et al.* (2012), Effects of TiO₂ nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232, 0, pp. 22-31.
- [MAR2002] Marchisio D. L., Barresi A. A., Garbero M. (2002), Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation. *AIChE Journal*, 48, 9, pp. 2039-2050.
- [MAR2006] Marchisio D. L., Rivautella L., Barresi A. A. (2006), Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation. *AIChE Journal*, 52, 5, pp. 1877-1887.
- [MAT2014] Mathew V., Alfaraqi M. H., Gim J., *et al.* (2014), Morphology-controlled LiFePO₄ cathodes by a simple polyol reaction for Li-ion batteries. *Materials Characterization*, 89, 0, pp. 93-101.
- [MEH2012] Mehta S. K., Singh K., Umar A., *et al.* (2012), Ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor based on low-temperature grown ZnO nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 69, 0, pp. 128-133.
- [MER1999] Mersmann A. (1999), Crystallization and precipitation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38, 4-6, pp. 345-353.
- [MEZ2012] Mezni A., Kouki F., Romdhane S., *et al.* (2012), Facile synthesis of ZnO nanocrystals in polyol. *Materials Letters*, 86, 0, pp. 153-156.
- [MIS2001] Misra P., Bhattacharya P., Mallik K., *et al.* (2001), Variation of bandgap with oxygen ambient pressure in Mg_xZn_{1-x}O thin films grown by pulsed laser deposition. *Solid State Communications*, 117, 11, pp. 673-677.
- [MOH2014] Mohammadi S., Harvey A., Boodhoo K. V. K. (2014), Synthesis of TiO₂ nanoparticles in a spinning disc reactor. *Chemical Engineering Journal*, 258, 0, pp. 171-184.
- [MOR2009] Morkoç H., Özgür Ü. (2009). Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [MUH2002] Mühlenweg H., Gutsch A., Schild A., *et al.* (2002), Process simulation of gas-to-particle-synthesis via population balances: Investigation of three models. *Chemical Engineering Science*, 57, 12, pp. 2305-2322.
- [MUL1998] Müller R. H., Peters K. (1998), Nanosuspensions for the formulation of poorly soluble drugs: I. Preparation by a size-reduction technique. *International Journal of Pharmaceutics*, 160, 2, pp. 229-237.
- [MUL2002] Müller R. H., Radtke M., Wissing S. A. (2002), Solid lipid nanoparticles (SLN) and nanostructured lipid carriers (NLC) in cosmetic and dermatological preparations. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, Supplement, 0, pp. S131-S155.
- [MUL2001] Mullin J. W. (2001). Crystallization, 4th Edition. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford U.K.
- [NUS1916] Nusselt W. (1916), Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes the surface condensation of water. *Zetschr. Ver. Deutch. Ing.*, 60, pp. 541-546.
- [OHT1996] Ohtaki M., Tsubota T., Eguchi K., *et al.* (1996), High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O. *Journal of Applied Physics*, 79, 3, pp. 1816-1818.

[ORT2013] Ortel M., Wagner V. (2013), Leidenfrost temperature related CVD-like growth mechanism in ZnO-TFTs deposited by pulsed spray pyrolysis. *Journal of Crystal Growth*, 363, 0, pp. 185-189.

[OTA1992] Otakar S., Garside J. (1992). Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications. 391 pages.

[OTT1989] Ottino J. M. (1989). The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport. Cambridge University Press. pp. 364

[OUA2014] Ouar N., Bousnina M. A., Schoenstein F., *et al.* (2014), Spark Plasma Sintering of Co₈₀Ni₂₀ nanopowders synthesized by polyol process and their magnetic and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 0, pp.

[OZG2005] Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., *et al.* (2005), A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98, 4, pp. -.

[PAG2007] Pages C. (2007). Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation, 216.

[PAL2012] Palanisamy B., Paul B. (2012), Continuous flow synthesis of ceria nanoparticles using static T-mixers. *Chemical Engineering Science*, 78, 0, pp. 46-52.

[PAL2000] Palchik O., Zhu J., Gedanken A. (2000), Microwave assisted preparation of binary oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 10, 5, pp. 1251-1254.

[PAR2007] Park K., Ko K. Y. (2007), Effect of TiO₂ on high-temperature thermoelectric properties of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 1-2, pp. 200-204.

[PAR2009] Park K., Seong J. K., Kim G. H. (2009), NiO added Zn_{1-x}Ni_xO (0 ≤ x ≤ 0.05) for thermoelectric power generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 473, 1-2, pp. 423-427.

[PAR2008] Park K., Seong J. K., Nahm S. (2008), Improvement of thermoelectric properties with the addition of Sb to ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 455, 1-2, pp. 331-335.

[PAS2008] Pasumansky L., Haddenham D., Clary J. W., *et al.* (2008), Synthesis and Reactions of Aminoboranes. *Synfacts*, 2008, 06, pp. 0638-0638.

[PEU1996] Peulon S., Lincot D. (1996), Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, 8, 2, pp. 166-170.

[POH1983] Pohorecki R., Baldyga J. (1983), The use of a new model of micromixing for determination of crystal size in precipitation. *Chemical Engineering Science*, 38, 1, pp. 79-83.

[POP2000] Pope S. B. (2000). Turbulent Flows. Cambridge University Press ed.

[POU2008] Poudel B., Hao Q., Ma Y., *et al.* (2008), High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*, 320, 5876, pp. 634-638.

[POU2003] Poul L., Ammar S., Jouini N., *et al.* (2003), Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 1-3, pp. 261-265.

[POU2001] Poul L., Ammar S., Jouini N., *et al.* (2001), Metastable solid solutions in the system ZnO • CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics. *Solid State Sciences*, 3, 1-2, pp. 31-42.

[POU2000] Poul L., Jouini N., Fiévet F. (2000), Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chemistry of Materials*, 12, 10, pp. 3123-3132.

[QIU2011] Qiu J., Zhang S., Zhao H. (2011), Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160, 1, pp. 875-890.

[ZHA2003] Qiu Zhao Q., Boxman A., Chowdhry U. (2003), Nanotechnology in the Chemical Industry – Opportunities and Challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 5-6, pp. 567-572.

[RAN1977] Randolp A. D. (1977), Industrial Crystallization, Ed., J. W. Mullin, Plenum Press, N.Y. (1976). 473 pages. \$45.00. *AIChE Journal*, 23, 1, pp. 134-134.

[RIS2005] Ristić M., Musić S., Ivanda M., *et al.* (2005), Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 397, 1–2, pp. L1-L4.

[RIV2002] Rivaton A., Mailhot B., Soulestin J., *et al.* (2002), Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing. *European Polymer Journal*, 38, 7, pp. 1349-1363.

[ROM2002] Romanus E., Hüchel M., Groß C., *et al.* (2002), Magnetic nanoparticle relaxation measurement as a novel tool for in vivo diagnostics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 0, pp. 387-389.

[ROU2001] Rousseaux J.-M., Vial C., Muhr H., *et al.* (2001), CFD simulation of precipitation in the sliding-surface mixing device. *Chemical Engineering Science*, 56, 4, pp. 1677-1685.

[SAR2014] Särkijärvi S., Sintonen S., Tuomisto F., *et al.* (2014), Effect of growth temperature on the epitaxial growth of ZnO on GaN by ALD. *Journal of Crystal Growth*, 398, 0, pp. 18-22.

[SCH2006] Schwarzer H. C., Schwertfirm F., Manhart M., *et al.* (2006), Predictive simulation of nanoparticle precipitation based on the population balance equation. *Chemical Engineering Science*, 61, 1, pp. 167-181.

[SHE2005] Shen G., Bando Y., Lee C.-J. (2005), Synthesis and Evolution of Novel Hollow ZnO Urchins by a Simple Thermal Evaporation Process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 21, pp. 10578-10583.

[SIN2014] Singh T., Lehnen T., Leuning T., *et al.* (2014), Thickness dependence of optoelectronic properties in ALD grown ZnO thin films. *Applied surface science*, 289, 0, pp. 27-32.

[SKI1992] Skinner A. J., LaFemina J. P. (1992), Surface atomic and electronic structure of ZnO polymorphs. *Physical Review B*, 45, 7, pp. 3557-3564.

[SOU2006] Souma T., Ohtaki M., Shigeno M., *et al.* (2006). Fabrication and power generation characteristics of p-NaCo₂O₄/n-ZnO oxide thermoelectric modules. *Thermoelectrics, 2006. ICT '06. 25th International Conference on*, 6-10 Aug. 2006, pp. 603-606.

[SOU2011] Soumare Y., Dakhlaoui-Omrani A., Schoenstein F., *et al.* (2011), Nickel nanofibers and nanowires: Elaboration by reduction in polyol medium assisted by external magnetic field. *Solid State Communications*, 151, 4, pp. 284-288.

[SRI1998] Srikant V., Clarke D. R. (1998), On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83, 10, pp. 5447-5451.

[BRO2012] Stéphane B. (2012). Propriétés électriques du ZnO monocristallin Thèse de l'Université de Grenoble,

[STR2003] Strachowski Tomas E. G., Bogdan F. Palosz, A. Presz, Ludomir Ślusarski, Witold Łojkowski (2003), Microwave Driven Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanopowders *Solid State Phenomena* 94, pp. 189-192.

[SUN2006] Sun Y., George Ndifor-Angwafor N., Jason Riley D., *et al.* (2006), Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth. *Chemical Physics Letters*, 431, 4–6, pp. 352-357.

- [TER2013] Terasako T., Ogura Y., Fujimoto S., *et al.* (2013), Carrier transport and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films grown by ion-plating and by atmospheric-pressure CVD. *Thin Solid Films*, 549, 0, pp. 12-17.
- [TOM2001] Tominaga K., Murayama T., Mori I., *et al.* (2001), Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO:Al film. *Thin Solid Films*, 386, 2, pp. 267-270.
- [TOS1998] Toshima N., Yonezawa T. (1998), Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, 22, 11, pp. 1179-1201.
- [TSU2012] Tsuzuki T., He R., Wang J., *et al.* (2012), Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications. *International Journal of Nanotechnology*, 9, 10, pp. 1017-1029.
- [UMA2008] Umar A., Rahman M. M., Kim S. H., *et al.* (2008), Zinc oxide nanonail based chemical sensor for hydrazine detection. *Chemical Communications*, 2, pp. 166-168.
- [UNG2007] Ung D., Soumare Y., Chakroune N., *et al.* (2007), Growth of Magnetic Nanowires and Nanodumbbells in Liquid Polyol. *Chemistry of Materials*, 19, 8, pp. 2084-2094.
- [VAL2012] Valente I., Celasco E., Marchisio D. L., *et al.* (2012), Nanoprecipitation in confined impinging jets mixers: Production, characterization and scale-up of pegylated nanospheres and nanocapsules for pharmaceutical use. *Chemical Engineering Science*, 77, 0, pp. 217-227.
- [WAC1992] Wachi S., Jones A. G. (1992), Dynamic modelling of particle size distribution and degree of agglomeration during precipitation. *Chemical Engineering Science*, 47, 12, pp. 3145-3148.
- [WAN2003] Wang L., Fox R. O. (2003), Application of in situ adaptive tabulation to CFD simulation of nanoparticle formation by reactive precipitation. *Chemical Engineering Science*, 58, 19, pp. 4387-4401.
- [WAN2002] Wang Y.-d., Ma C.-l., Sun X.-d., *et al.* (2002), Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method. *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 10, pp. 751-755.
- [WAN2010] Wang Y., Zhang C., Bi S., *et al.* (2010), Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor. *Powder Technology*, 202, 1-3, pp. 130-136.
- [WAN2007] Wang Z. L. (2007), Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity, and sensing. *Applied Physics A*, 88, 1, pp. 7-15.
- [WAN2009] Wang Z. L. (2009), ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 64, 3-4, pp. 33-71.
- [WEN2003] Wen J., Lao J., Wang D., *et al.* (2003), Self-assembly of semiconducting oxide nanowires, nanorods, and nanoribbons. *Chemical Physics Letters*, 372, 5, pp. 717-722.
- [WIL2009] Willander M., Nur O., Zhao Q. X., *et al.* (2009), Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*, 20, 33, pp. 332001.
- [WOO1973] WOOD R. M., WATTS B. E. (1973), The flow, heat and mass transfer characteristics of liquid films on rotating discs. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 51, pp. 315-322.
- [XUE2006] Xuereb C. (2006). Agitation et mélange : Aspects fondamentaux et applications industrielles. DUNOD, 398.
- [YAO2002] Yao B. D., Chan Y. F., Wang N. (2002), Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Applied Physics Letters*, 81, 4, pp. 757-759.
- [YUH2005] Yu H., Zhang Z., Han M., *et al.* (2005), A General Low-Temperature Route for Large-Scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/Nanotube Arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 8, pp. 2378-2379.

- [ZAU1999] Zauner R. (1999). Scale-up of precipitation processes, PhD thesis University of London,
- [ZAU2002] Zauner R., Jones A. G. (2002), On the influence of mixing on crystal precipitation processes application of the segregated feed model. *Chemical Engineering Science*, 57, 5, pp. 821-831.
- [ZHA2002] Zhang C., Hu Y., Lu W., *et al.* (2002), Influence of TiO₂/Sb₂O₃ ratio on ZnO varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1, pp. 61-65.
- [ZHA2004] Zhang H., Yang D., Ji Y., *et al.* (2004), Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 13, pp. 3955-3958.
- [ZHA2005] Zhang J., Cao S., Zhang R., *et al.* (2005), Effect of fabrication conditions on I–V properties for ZnO varistor with high concentration additives by sol–gel technique. *Current Applied Physics*, 5, 4, pp. 381-386.
- [ZHA2010] Zhang J., Wang J., Zhou S., *et al.* (2010), Ionic liquid-controlled synthesis of ZnO microspheres. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 43, pp. 9798-9804.
- [ZHA2013] Zhang J., Wang X., Li L., *et al.* (2013), Effect of reductant and PVP on morphology and magnetic property of ultrafine Ni powders prepared via hydrothermal route. *Materials Research Bulletin*, 48, 10, pp. 4230-4234.
- [ZHA2008] Zhang Y. W., Li X. M., Yu W. D., *et al.* (2008), Epitaxial growth and luminescence properties of ZnO-based heterojunction light-emitting diode on Si(1 1 1) substrate by pulsed-laser deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 20, pp. 205105.
- [ZHU2011] Zhu Z., Yang D., Liu H. (2011), Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO rod-assembled microspheres and their photocatalytic performances. *Advanced Powder Technology*, 22, 4, pp. 493-497.
- [ZLO1991] Zlokarnik M. (1991). Dimensional analysis and scale-up in chemical engineering. Springer.

Chapitre II : Etude paramétrique

Etude paramétrique

I- Introduction	66
II- Protocole général de synthèse	68
II-1 Protocole 1	68
II-2 Protocole 2	70
II-3 Protocole 3	70
III- Résultats	71
III-1 Paramètres stœchiométriques	71
III-1-1 Taux de basicité, b	71
III-1-2 Taux d'hydrolyse	79
III-1-3 Concentration en précurseur métallique, z	87
III-2 Paramètres chimiques	94
III-2-1 Nature du polyol	94
III-2-2 Nature de la base	103
III-3 Paramètres thermiques	105
III-3-1 Injection des réactifs	105
III-3-2 Activation par ultrasons	113
IV- Conclusion	122
Références bibliographiques	124

Etude paramétrique

Ce chapitre sera dédié à l'étude de l'influence de l'ensemble des paramètres du procédé polyol sur la morphologie, la taille, et les propriétés structurales des nanoparticules. Des paramètres stœchiométriques, chimiques, et thermiques, mais également la nature chimique du polyol et de la base ainsi que le mode d'activation de la réaction seront explorés.

I- Introduction

Le procédé polyol a été développé par F. Fiévet *et al.* en 1984 [FIG1984]. Historiquement ce procédé a été proposé en 1984 pour l'élaboration des poudres métalliques micrométriques puis en 1985 il a été étendu à la synthèse de particules sphériques submicroniques [FIE1985]. Plus récemment, différents types d'oxydes et de métaux ont été élaborés par ce même procédé [TAI2002; TAH2008] qui consiste à mettre en suspension dans un polyol liquide (le plus souvent un α -diol) un précurseur du métal considéré (hydroxyde, acétate, oxyde,...) et à chauffer jusqu'à une température pouvant atteindre la température d'ébullition du polyol. Sa particularité réside dans le rôle joué par le polyol comme solvant, comme agent complexant et comme un agent tensioactif qui s'adsorbe sur la surface des particules élémentaires empêchant ainsi leur agglomération. Comme il a été montré dans le chapitre I, en milieu polyol les deux réactions de réduction et d'hydrolyse sont en compétition. Il est cependant possible de contrôler les réactions mises en jeu en milieu polyol et ainsi orienter la réaction, soit vers la réduction, soit vers l'hydrolyse [POU2003]. Ce contrôle se fait via un paramètre clé appelé **taux d'hydrolyse h**, défini précédemment. Pour chaque précurseur métallique, il existe un taux d'hydrolyse critique en dessous duquel la réaction de **réduction** est favorisée. Cette réduction aboutit à la formation de métaux finement divisés, si l'électropositivité des cations métalliques n'est pas trop grande. Au-dessus de ce taux, c'est la réaction d'**hydrolyse**

qui se produit, conduisant à la formation d'oxyde ou d'hydroxyde en fonction de la valeur de h . Si la valeur de h est très grande (par exemple $h > 100$), les températures atteintes par le milieu réactionnel sont fortement abaissées par rapport à la température d'ébullition du polyol seul et les réactions de condensation par hydroxylation sont les seules possibles. Ces réactions conduisent à la formation de phases de type hydroxydes. En revanche, si h est plus faible, typiquement de quelques unités à quelques dizaines d'unités, les réactions de condensation par oxolation sont possibles et les phases oxydes sont obtenues.

En utilisant ce procédé de synthèse, Jézequel *et al.* [JEZ1995] et Poul *et al.* [POU2003; POU2001] ont synthétisé des particules micrométriques et sub micrométriques de ZnO de taille et de forme relativement contrôlées par hydrolyse de l'acétate de zinc dihydraté dans le diéthylène glycol. La taille des particules a été discutée en fonction du taux d'hydrolyse. Plus tard, Lee *et al.* [LEE2008] ont élaboré des nanoparticules de ZnO à partir de l'acétate de zinc dihydraté, le diéthylène glycol et un polymère organique, le polyvinylpyrrolidone ou PVP. Ces auteurs ont discuté la variation de la morphologie des particules en fonction de la quantité d'eau et de la méthode de son addition dans le milieu réactionnel. Dakhlaoui *et al.* [DAK2009] ont réussi aussi à synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc pour lesquelles la morphologie et la taille ont été contrôlées en ajustant d'autres paramètres de synthèse comme la température, le taux alcalin et le taux d'hydrolyse. Récemment B.Woei Chieng *et al.* [CHI2012] ont obtenu des nanoparticules de ZnO en utilisant l'acétate de Zinc dihydraté comme précurseur et différents types de polyols comme solvants tels que l'éthylène glycol (EG), le di et tétra-éthylène glycol, respectivement (DEG) et (TTEG). Ils ont montré que la taille des particules obtenues est en corrélation avec la longueur de la chaîne carbonée du polyol. La morphologie des nanoparticules de ZnO a changé de sphérique (ZnO / EG), à nanosphère (ZnO / DEG) ou cubo-octaédrique (ZnO / TTEG).

Dans ce chapitre, nous avons fait appel à trois types de protocoles pour la synthèse de l'oxyde de zinc. Le premier protocole est celui largement décrit dans la littérature et notamment par Poul *et al.* [POU2000], Dakhlaoui *et al.* [DAK2009]. Notre objectif est de reproduire les résultats obtenus par ces différents auteurs en vue de s'en servir comme base pour l'élaboration à grande échelle, objet du chapitre III. Les deux autres protocoles (synthèse par injection et synthèse par activation ultrasons) constituent des nouvelles contributions de notre travail.

II- Protocole général de synthèse

Pour l'étude paramétrique, trois montages expérimentaux ont été développés dans ce travail. Les deux premiers utilisent un réacteur en verre à trois cols équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau et d'un thermocouple Pt100 pour la mesure de la température du milieu réactionnel. Le ballon est chauffé électriquement à l'aide d'un système de chauffage électromantel de puissance maximale 1000 Watts. Un régulateur de température PID permet un contrôle précis de la température et une interface LabVIEW a été programmée pour l'acquisition et le contrôle de ce paramètre avec une précision inférieure à 1 °C. Pour le deuxième protocole, une pompe péristaltique a été utilisée pour l'injection continue des réactifs. Pour le troisième protocole, un générateur ultrasonique S-4000 qui transforme le courant alternatif d'un réseau électrique en vibrations électriques ultrasons d'une fréquence de 20 kHz a été utilisé pour activer la réaction.

II-1 Protocole 1

La synthèse de ZnO selon ce protocole décrite dans la littérature dépend de plusieurs paramètres : nature du polyol, nature du précurseur, le taux de basicité et le taux d'hydrolyse :

➤ Le polyol:

Plusieurs types de polyols ont été utilisés : les plus importants sont le EG, DEG, TEG et le 1,3 propanediol. Dans ce travail, le polyol le plus utilisé est le diéthylène glycol (DEG), mais d'autres polyols tels que le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 1,2-propanediol et le 1,3-propanediol ont également été testés. A notre connaissance, ces derniers n'ont jamais été utilisés auparavant pour la synthèse de l'oxyde de zinc à l'exception du 1,3 propanediol.

➤ Le précurseur :

En raison de sa bonne solubilité dans ces polyols, le précurseur métallique utilisé dans toute l'étude est l'acétate de zinc dihydraté de formule chimique $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

➤ La base:

Pour ajuster la basicité du milieu, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été ajouté. Le paramètre de basicité b sera défini comme le rapport molaire des nombres de moles d'eau et de base par :

$$b = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{NaOH}}}$$

Certaines synthèses ont nécessité l'utilisation de l'acétate de sodium (CH_3COONa) comme base ($\text{p}K_b=9.25$).

➤ L'eau :

Pour contrôler le taux d'hydrolyse, une quantité connue d'eau est ajoutée. Le taux d'hydrolyse est défini par le rapport molaire des nombres de moles d'eau et de précurseur métallique par :

$$h = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Zn}^{2+}}}$$

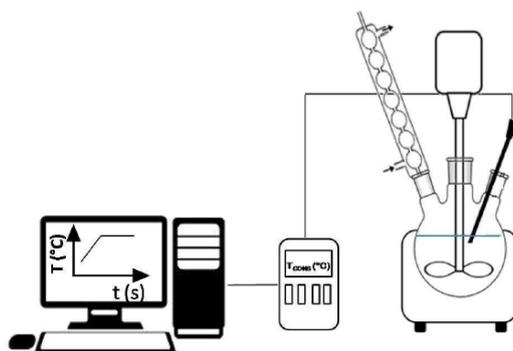


Figure II-1. Montage expérimental du protocole 1.

Lors du protocole 1, le mélange constitué du précurseur, du polyol, de l'eau et éventuellement de la base est chauffé sous reflux et sous agitation, jusqu'à une température comprise entre 120 et 227 °C maintenue sur un palier d'environ 1 heure. La vitesse de montée en température peut être contrôlée dans une plage allant de 6 à 18 °C.min⁻¹. Dans un premier temps, la dissolution progressive du précurseur dans le polyol aboutit à une solution transparente. Quand le palier de température est atteint, environ 20 minutes après le début de l'expérience, il apparaît un précipité blanc laiteux visible à l'œil nu. Le chauffage est maintenu sous agitation pendant encore 1 heure. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante et le précipité correspondant à la phase oxyde est récupéré par centrifugation (9000 tr.min⁻¹ pendant 10 min), lavé avec de l'éthanol absolu puis avec l'acétone et dispersé vigoureusement aux ultrasons, puis centrifugé à nouveau. Les lavages à l'éthanol (4 ou 5 fois) et à l'acétone (7 fois) sont répétés jusqu'à ce que le surnageant devienne totalement limpide. La poudre est ensuite séchée dans une étuve à 50 °C.

II-2 Protocole 2

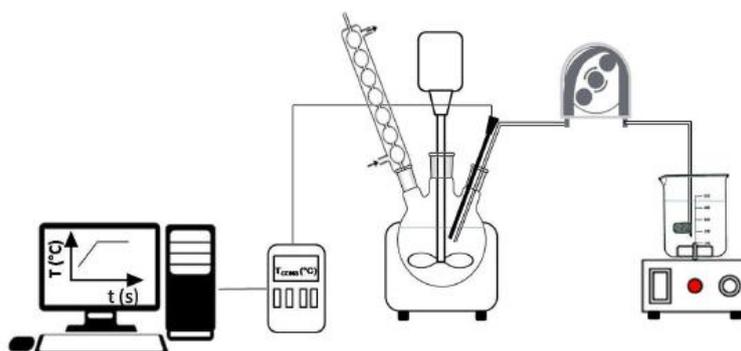


Figure II-2. Montage expérimental du protocole 2.

Dans ce procédé, le polyol et l'acétate de zinc dihydraté sont introduits dans le ballon à 25 °C. La suspension est ensuite chauffée sous agitation à 130 °C et l'acétate de zinc se dissout progressivement. Toutefois, lorsque la température atteint son palier, la nucléation (qu'on identifie quand la solution devient légèrement trouble) commence du fait de l'eau contenue dans l'acétate de zinc dihydraté. Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est alors injectée à chaud dans le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique opérant à débit constant de $6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le démarrage de la pompe se fera avant ou après la nucléation. La température globale de la réaction demeure égale à 130 °C, le faible débit d'injection de la solution alcaline ne perturbe pas la température du milieu réactionnel qui reste continuellement régulée autour de sa consigne. Après l'injection, la solution devient progressivement laiteuse et la réaction est poursuivie pendant 60 min, avant que le réacteur soit refroidi à l'ambiante. Les procédures de récupération des particules sont identiques à celles décrites dans le protocole 1.

II-3 Protocole 3

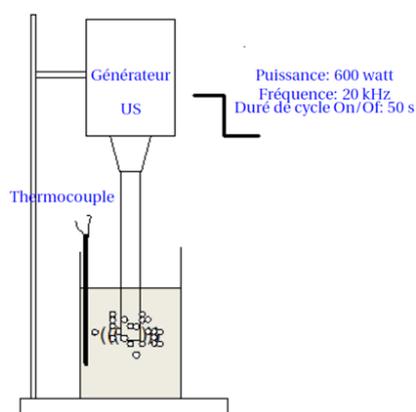


Figure II-3. Montage expérimental du protocole 3.

Dans ce protocole, une quantité appropriée d'acétate de zinc dihydraté est dissoute dans un volume V de diéthylène glycol et d'eau désionisée. La solution est refroidie jusqu'à 25 °C, ensuite elle a été irradiée par des ultrasons à une puissance de 600 Watts et une fréquence de 20 kHz. La durée totale de la réaction était de 28 min avec un mode d'application de l'onde sonore en cycle de 50 s On et 50 s Off (voir Figure II-3).

III- Résultats

A l'aide des trois protocoles mis en place, nous allons évaluer dans cette partie l'influence des différents paramètres réactionnels sur la morphologie et la microstructure des différentes particules synthétisées. Nous avons choisi de présenter les résultats en trois parties selon la nature du paramètre étudié :

- Dans la première partie, nous donnerons les résultats obtenus en variant les paramètres stœchiométriques h, et b, qui sont largement étudiés dans la littérature scientifique. L'originalité de notre approche vient de la variation du taux d'hydrolyse h pour les deux cas extrêmes du taux de basicité, soit $b = 0$ et $b = 4$.
- Dans la deuxième partie, nous aborderons les paramètres chimiques comme la nature du polyol et la nature de la base.
- Dans la dernière partie, nous analyserons l'effet du mode d'activation thermique de la réaction sur la morphologie des nanoparticules.

III-1 Paramètres stœchiométriques

III-1-1 Taux de basicité, b

Dans son étude, L. Poul [POU2000] a montré que les mécanismes mis en jeu au cours de la précipitation des oxydes en milieu polyol s'apparentent à des réactions d'hydrolyse et de condensation, qui sont gouvernées par la quantité d'ion hydroxyde OH^- dans le milieu.

C'est dans ce cadre que nous avons voulu identifier le rôle de la concentration des ions OH^- sur la morphologie des particules de ZnO en variant le taux de basicité b.

Tous les essais de cette série d'expériences ont été réalisés dans le DEG en adoptant le premier protocole expérimental. La concentration d'acétate de zinc dihydraté z a été fixée à 0.5 M. Les autres paramètres sont résumés dans le tableau II-1. Notons que la température du milieu est imposée par la température d'ébullition de l'azéotrope eau-DEG qui se forme dans le milieu.

Tableau II-1 : Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc.

Echantillons	b	h	T _{max} (°C)	T _{cons} (°C)	t _{pal} (h)
Z ₁	0	20	123	245	1
Z ₂	2		124		
Z ₃	4		126		

T_{max} : température maximale mesurée

T_{cons} : température de consigne

t_{pal} : durée du palier de température

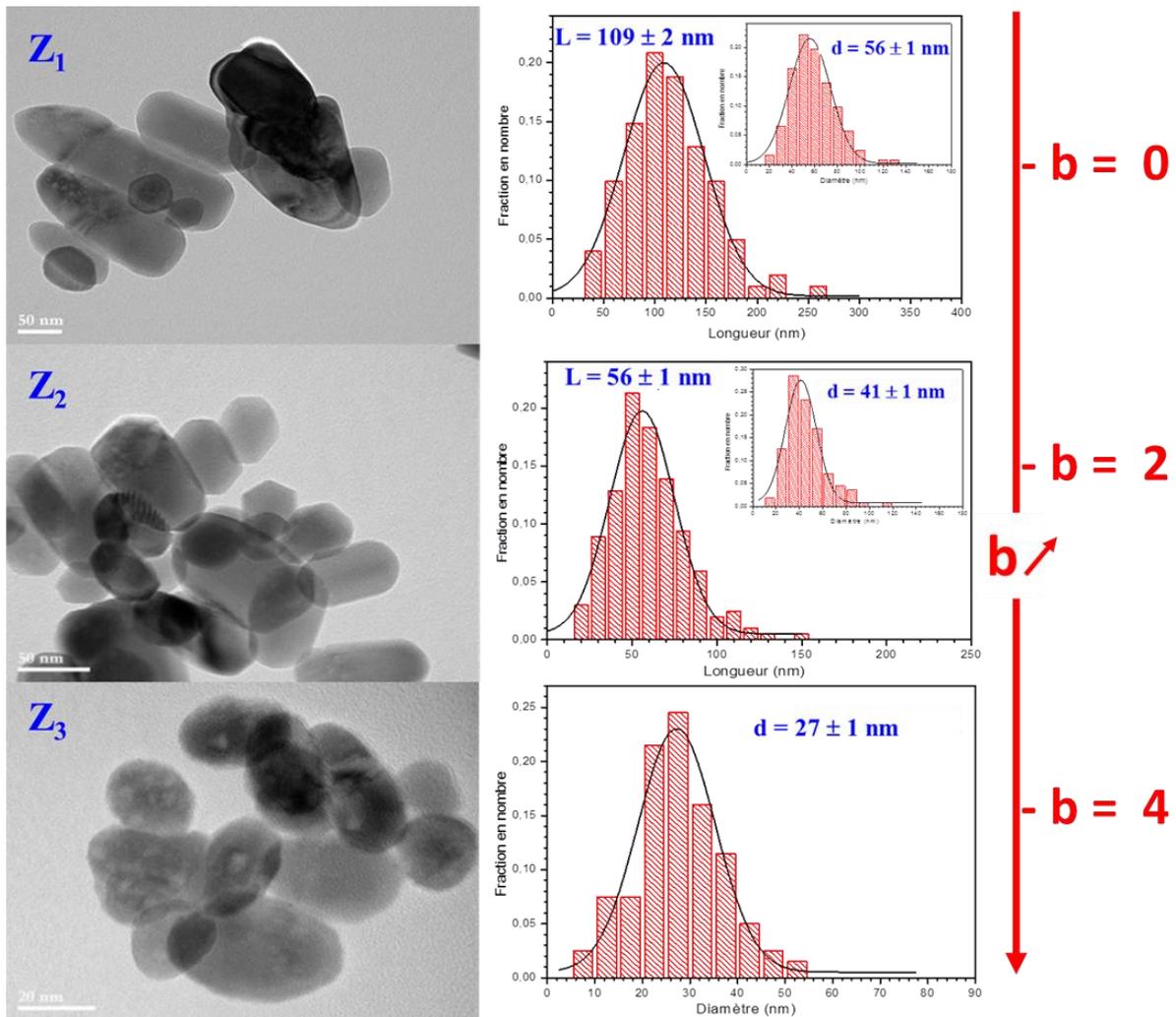


Figure II-4. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées à différents taux de basicité.

Les particules obtenues dans les expériences (Z₁-Z₃) ont été caractérisées dans un premier temps par une microscopie électronique en transmission afin de déterminer leur morphologie et leur taille. Pour cela, quelques milligrammes de poudre sont dispersés dans un excès d'éthanol sous ultrasons. Une goutte de ce mélange est prélevée puis déposée sur une grille de carbone S160-4 pour l'observation au microscope électronique. Le microscope

électronique en transmission (MET) utilisé est un microscope JEOL 2011 fonctionnant à 200 kV (voir Annexe II-A).

Les clichés MET des échantillons (Z_1 - Z_3) sont donnés dans la Figure II-4, ainsi que les diagrammes de distributions en taille obtenus par une étude statistique sur environ une centaine de particules issues de différents clichés d'une même synthèse en utilisant le logiciel ImageJ.

L'observation de ces images montre que pour un taux de basicité ($b = 0$; expérience Z_1), des particules bien individualisées de taille nanométrique sont obtenues sous forme d'un mélange de nanobâtonnets de 56 nm de diamètre et de 109 nm de long. On remarque que ces nanobâtonnets possèdent deux bouts plats et pointus respectivement. A priori, la croissance commence par le bout plat et se propage par incorporation de précurseur dans la direction de l'axe de croissance facile de la structure Würtzite (axe c). Par manque de précurseur dans le milieu réactionnel, le bâtonnet commence à se rétrécir pour finir par un bout pointu lors du dépôt du dernier atome. Ainsi, la vitesse de croissance relative des faces polaires (001) a été plus grande que celle des autres faces. En augmentant légèrement le taux de basicité ($b = 2$; expérience Z_2), des nanotiges possédant une longueur moyenne de 56 nm et un diamètre moyen de 41 nm sont obtenues avec deux bouts identiques ceci s'explique par le fait que les deux faces polaires (001) et $(10\bar{1})$ croissent à peu près avec la même vitesse. En augmentant encore le taux de basicité ($b = 4$; expérience Z_3), des particules ellipsoïdales de diamètre moyen 27 nm ont été obtenues. Dans ce cas il n'y a pas de croissance préférentielle selon l'axe c et les particules primaires ont conservé leur morphologie quasi-sphérique et leur taille nanométrique.

Conclusion partielle :

Nous pouvons conclure que la croissance selon l'axe c des nanoparticules de ZnO est inhibée quand le taux de basicité augmente. L'augmentation de la basicité fait ainsi progressivement diminuer le rapport d'aspect longueur / largeur jusqu'à une morphologie sphérique. Nos résultats confirment ceux antérieurs de Dakhlaoui *et al.* [DAK2009] et de Wang *et al.* [WAN1997].

La caractérisation des particules par diffraction des rayons X sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes telles que : l'identification des phases, l'analyse quantitative du mélange des phases, l'affinement de structure cristallographique en s'appuyant éventuellement sur des hypothèses structurales, la mesure des tailles des cristallites, la mesure

des contraintes locales et l'analyse de textures. Pour cela l'étude microstructurale précédente a été complétée par une analyse structurale.

Des diffractogrammes de rayons X ont été systématiquement réalisés pour toutes les poudres afin de vérifier la formation de la phase ZnO Würtzite pure pour les différentes préparations et pour confirmer aussi la morphologie des nanoparticules obtenues d'une part, et la taille des cristallites d'autre part. Ces résultats seront ensuite comparés aux études de microscopie électronique en transmission.

Les diffractogrammes enregistrés sont reportés à la Figure II-5. Tous les pics de diffraction indexés sont en bon accord avec les pics de diffraction théoriques de l'oxyde de zinc. Ceci confirme que les particules de ZnO sont bien cristallisées et que la structure est hexagonale de type Würtzite (groupe d'espace $P6_3mc$, JCPDF 36-1451).

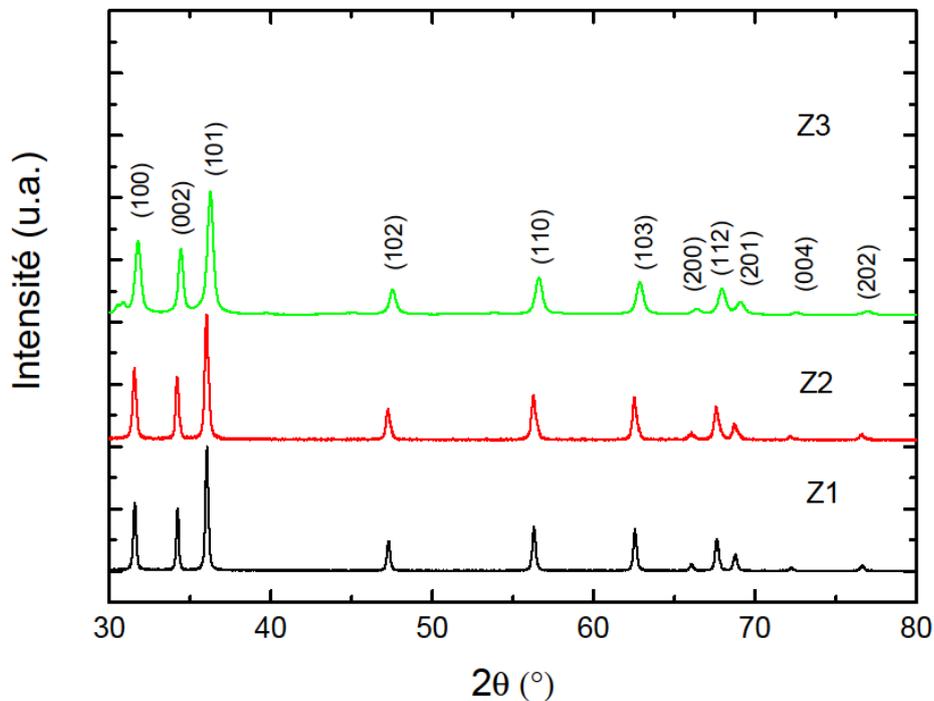


Figure II-5. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans le DEG à différents taux de basicité.

L'affinement Reitveld des diagrammes expérimentaux [RIE1969] fondé sur l'analyse de la position des pics de diffraction a permis de remonter à la valeur des paramètres de maille, a et c des phases Würtzite préparées à l'aide du programme Maud [LUT1998].

La qualité de l'affinement est d'autant acceptable que la superposition du diffractogramme expérimental avec celui calculé est meilleure. Vu que cette méthode

d'affinement est utilisée tout au long de ce travail, nous exposons dans ce qui suit ses détails illustrés sur les expériences (Z_1 - Z_3).

La Figure 6 rassemble les diffractogrammes de rayons X expérimentaux et calculés pour les trois échantillons (Z_1 - Z_3). Les valeurs des paramètres de maille a et c , obtenues sont présentées dans le tableau II-2. L'analyse du diffractogramme de rayon X permet certes d'accéder aux paramètres structuraux d'un matériau solide donné, mais est également riche en informations concernant ses caractéristiques microstructurales.

En effet, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet d'accéder à la taille moyenne des cristallites et leur déformation moyenne générée par les micro-contraintes qu'ils subissent. Différentes méthodes mathématiques plus ou moins simples existent, permettant de déterminer approximativement la contribution de ces paramètres à la largeur à mi-hauteur. Comme nous le verrons, l'élargissement des raies de diffraction est souvent très important dans notre cas. Compte tenu de la faible taille des cristallites, il est peu probable que celles-ci soient soumises à de fortes micro-contraintes.

La mesure de la taille moyenne des cristallites dans une direction donnée (hkl) a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction en utilisant la formule de Scherrer [WAR1969]:

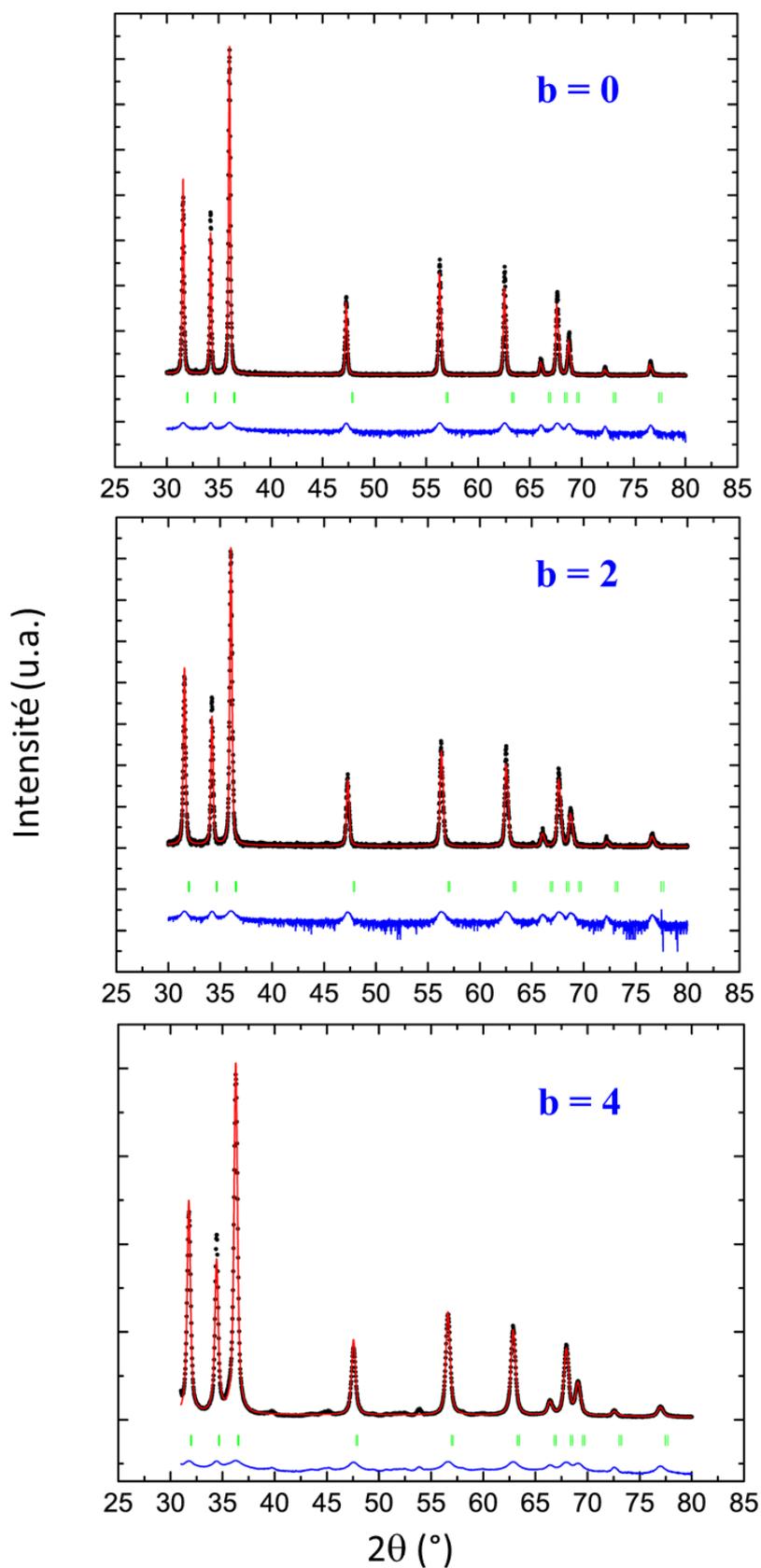


Figure II-6. L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans le DEG à différents taux de basicité.

$$L_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{B(2\theta) \cdot \cos(\theta)}$$

Avec

$$B(2\theta) = \sqrt{B_{\theta}^2 - B_i^2}$$

Où

- λ la longueur d'onde du rayonnement X
- L_{hkl} la taille moyenne des cristallites selon le plan (hkl)
- $B(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur corrigé de l'élargissement instrumental $B(2\theta)$

Les résultats sont consignés dans le tableau II-2 et comparés aux mesures obtenues à partir des observations MET. Il en découle deux conclusions :

- (i) La basicité influence la morphologie en favorisant la formation de nano sphères.
- (ii) Pour les nanobâtonnets, il existe une différence entre la longueur estimée par microscopie électronique LTEM et la taille moyenne de la famille de plans (002), $D(002)$.

Tableau II-2 : Les paramètres structuraux obtenus par DRX et MET.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a, R_w , χ^2
Z ₁	$D_{TEM} = 56 \pm 1$ $L_{TEM} = 109 \pm 2$	$D_{(100)} = 48.3$ $D_{(002)} = 67.6$ $D_{(101)} = 53.6$	a = 3.2629 (1) c = 5.2266 (1) c/a = 1,602 $R_w = 12,4 \%$ $\chi^2 = 1,59$
Z ₂	$D_{TEM} = 41 \pm 1.02$ $L_{TEM} = 56 \pm 0.97$	$D_{(100)} = 36.4$ $D_{(002)} = 45.2$ $D_{(101)} = 35.7$	a = 3.2627 (1) c = 5.2264 (2) c/a = 1,602 $R_w = 12,6 \%$ $\chi^2 = 1,24$
Z ₃	$D_{TEM} = 27 \pm 0.56$	$D_{(100)} = 22.3$ $D_{(002)} = 30.8$ $D_{(101)} = 22.5$	a = 3.2523 (1) c = 5.2107 (2) c/a = 1,602 $R_w = 6,06 \%$ $\chi^2 = 4,02$

L'analyse multicritères de la Figure II-7 illustre ces conclusions. En effet, la variation de la morphologie des nanoparticules avec la basicité est bien visible aussi bien pour la taille des cristallites que pour la nanoparticule.

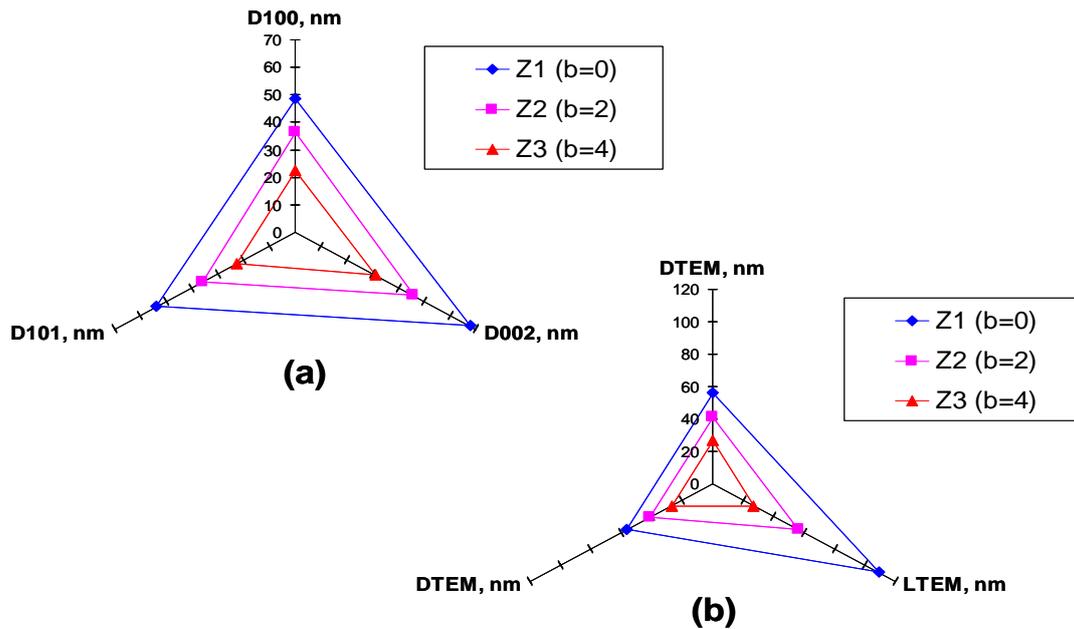


Figure II-7. Effet de la basicité sur la taille des cristallites à partir des mesures DRX (a) et la taille des nanoparticules à partir des mesures MET (b).

La Figure II-8 donne l'évolution de la morphologie ainsi que les longueurs et les tailles moyennes des particules en fonction du taux de basicité.

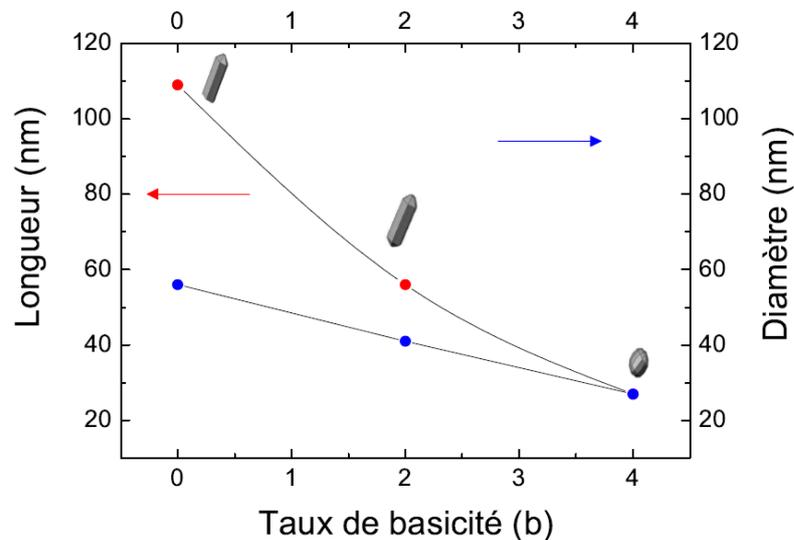


Figure II-8. Evolution de la longueur moyenne et du diamètre moyen des particules d'oxyde de zinc en fonction du taux de basicité.

La Figure II-9 montre que les paramètres de maille a et c sont presque constants pour la même morphologie (bâtonnet) et diminuent de façon remarquable quand on passe des bâtonnets aux sphères à forte basicité. L'évolution des paramètres radiocristallographiques suit celle de la taille des particules.

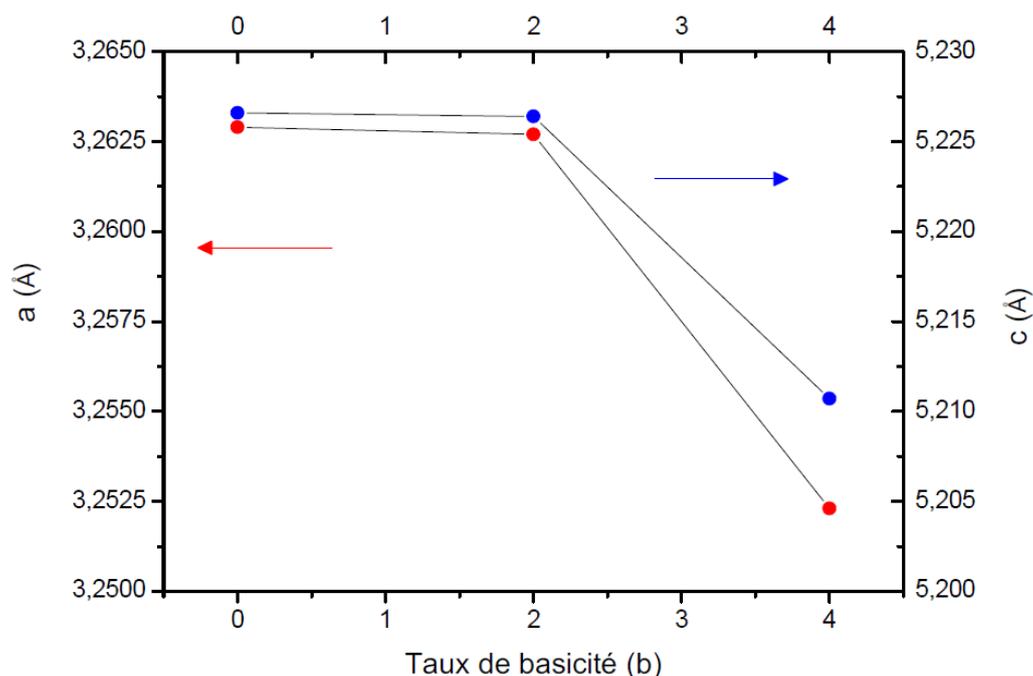


Figure II-9. Variation des paramètres de maille a et c des particules d'oxyde de zinc en fonction du taux de basicité.

Conclusion partielle :

Les résultats DRX confirment les observations MET où des valeurs élevées de b favorisent l'obtention de nanosphères tandis que de faibles valeurs de b favorisent la formation de nanofils. Ceci est dû à la compétition de la croissance relative des faces du cristal selon l'axe facile qui est l'axe c de la maille hexagonale de la structure Würtzite. Donc la base a un rôle important sur la morphologie. Le contrôle de la concentration des ions OH^- permet ainsi d'obtenir des morphologies variées allant des nanosphères aux nanofils.

III-1-2 Taux d'hydrolyse

L'effet du taux d'hydrolyse h sur la morphologie des particules d'oxyde de zinc en milieu polyol a été étudié auparavant par Poul *et al.* [POU2001] qui ont montré que le taux d'hydrolyse modifie le mode de croissance. En effet, l'augmentation de ce taux inhibe la croissance par agrégation des particules primaires et favorise le mode de croissance par diffusion conduisant à des particules primaires de taille micronique.

Des résultats similaires ont été observés par Lee *et al.* [LEE2008] qui ont confirmé que l'augmentation de h conduit à une augmentation de la taille des particules avec une légère variation de la morphologie.

Notre étude au paragraphe précédent a montré que la variation de la concentration de la soude nous a permis d'obtenir deux morphologies limites qui sont nanofils (pour $b = 0$) et nanosphères (pour $b = 4$).

A la lumière de ces résultats pour mieux comprendre et contrôler la morphologie et la taille de ces deux cas extrêmes de morphologies, il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet du taux d'hydrolyse dans le cas des nanofils ($b = 0$) et des nanosphères ($b = 4$). Il est à signaler qu'une première étude a été consacrée au cas des nanofils.

Effet du taux d'hydrolyse pour $b = 0$:

En fixant le taux de basicité à 0, nous avons étudié l'influence du taux d'hydrolyse sur la morphologie et la taille des particules.

Les détails des conditions expérimentales sont résumés dans le tableau II-3 où de même que précédemment, la température est imposée par la quantité d'eau présente dans le système. Plus h est faible, et on plus se rapproche de la température d'ébullition du DEG pur.

Tableau II-3 : Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc à différents taux d'hydrolyse pour $b = 0$.

Echantillons	b	h	T _{max} (°C)	T _{cons} (°C)	t _{pal} (h)
Z ₄	0	2	182	245	1
Z ₅		5	161		
Z ₁		20	123		
Z ₆		30	115		

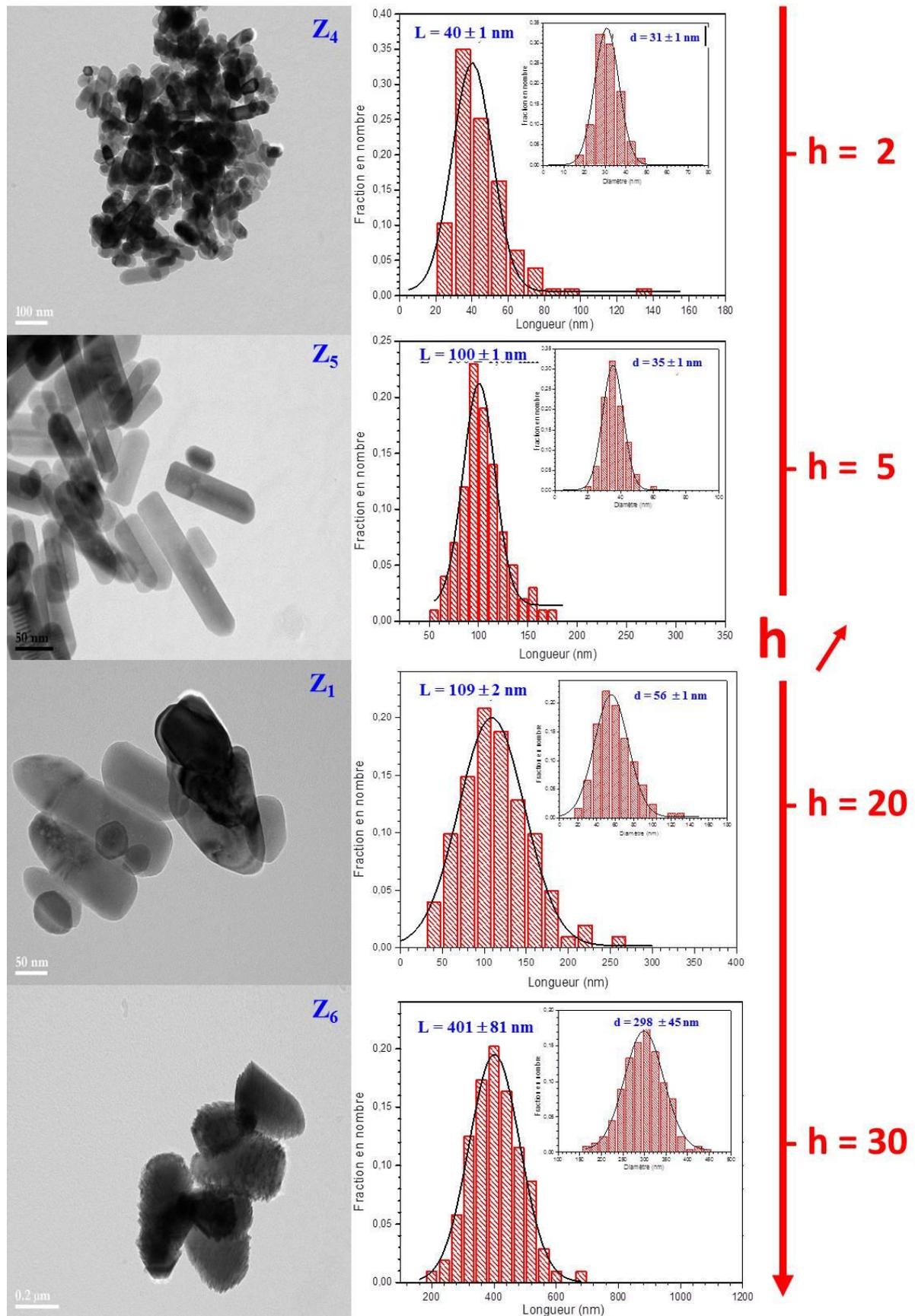


Figure II-10. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées à $b = 0$ avec différents taux d'hydrolyse.

Les images caractéristiques des particules obtenues à différents taux d'hydrolyse, et les courbes statistiques des dimensions caractéristiques de ces particules sont présentées sur la Figure II-10.

- Pour un taux d'hydrolyse $h = 2$, les particules obtenues sont des nanobâtonnets avec 40 nm de long et de diamètre moyen de 31 nm.
- Pour $h = 5$, les particules sont aussi des nanobâtonnets plus longs et plus épais que ceux déjà obtenus à $h = 2$. Ils possèdent une longueur de l'ordre de 100 nm et un diamètre de 35 nm.
- En augmentant le taux d'hydrolyse à $h = 20$, les particules ont toujours la forme d'un nanobâtonnet encore plus long et plus épais que ceux déjà obtenus dans les expériences précédentes. Les dimensions de ces nanobâtonnets sont 109 nm pour la longueur et 56 nm pour le diamètre moyen.
- A un taux d'hydrolyse $h = 30$, la morphologie change radicalement. Les particules perdent leur forme régulière tout en gardant l'allure allongée de longueur 400 nm, elles se présentent sous forme de plaquettes allongées avec un diamètre de 298 nm.

En conclusion l'analyse des images de microscopie électronique dans le cas d'un taux de basicité nul montre qu'une augmentation du taux d'hydrolyse ($2 < h < 20$) conduit à une augmentation de la taille avec une légère modification de la morphologie et à partir d'un taux d'hydrolyse $h = 30$, les particules commencent à s'agglomérer et à perdre leur forme régulière.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Poul *et al.* [POU2000]. Il convient toutefois de remarquer que les bâtonnets obtenus ici ont relativement bien individualisés et moins agglomérés.

Les diffractogrammes des rayons X montrent que nous gardons la structure cristallographique hexagonale Würtzite (Figure II-11) quel que soit h . Les résultats des observations de la microscopie électronique à transmission ainsi que les calculs de la taille des cristallites (tableau II-4) montrent le même type de morphologie pour tous les échantillons.

Tableau II-4 : Paramètres structuraux obtenus par analyse DRX et MET pour $b = 0$.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a, R_w , χ^2
Z ₄	$D_{TEM} = 31 \pm 1$ $L_{TEM} = 40 \pm 1$	$D_{(100)} = 32.1$ $D_{(002)} = 54.7$ $D_{(101)} = 34.1$	a = 3.2619 (1) c = 5.2249 (1) c/a = 1,602 $R_w = 12,9 \%$ $\chi^2 = 1,62$
Z ₅	$D_{TEM} = 35 \pm 1$ $L_{TEM} = 100 \pm 1$	$D_{(100)} = 29.8$ $D_{(002)} = 50.7$ $D_{(101)} = 30.8$	a = 3.2619 (1) c = 5.2250 (1) c/a = 1,602 $R_w = 12,96 \%$ $\chi^2 = 1,62$
Z ₁	$D_{TEM} = 56 \pm 1$ $L_{TEM} = 109 \pm 2$	$D_{(100)} = 49.1$ $D_{(002)} = 68.1$ $D_{(101)} = 54.6$	a = 3.2629 (1) c = 5.2266 (1) c/a = 1,602 $R_w = 12,4 \%$ $\chi^2 = 1,59$
Z ₆	$D_{TEM} = 298 \pm 45$ $L_{TEM} = 401 \pm 82$	$D_{(100)} = 74.4$ $D_{(002)} = 76.6$ $D_{(101)} = 78.1$	a = 3.2628 (1) c = 5.2263 (1) c/a = 1,602 $R_w = 21,52 \%$ $\chi^2 = 1,70$

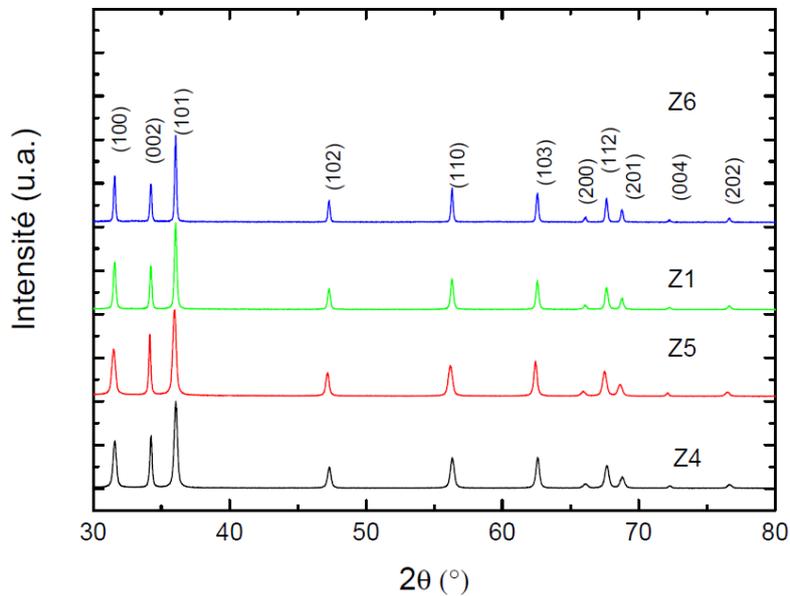


Figure II-11. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans le DEG à un taux de basicité $b = 0$ et à différents taux d'hydrolyse.

La comparaison des tailles des particules déduites des analyses MET avec les valeurs des tailles de cristallites calculées selon les deux directions (002) et (100) montre que les particules possèdent un caractère anisotrope. Par ailleurs la croissance semble s'effectuer selon l'axe c pour aboutir à des bâtonnets. Ces bâtonnets apparaissent polycristallins par un mécanisme d'agrégation de cristallites selon l'axe c. En effet, on observe pour les échantillons Z₅, Z₁ et Z₆ que la taille des particules déduite du MET est nettement plus élevée que la taille des cristallites selon la direction (002) déduite de l'analyse des DRX.

Effet du taux d'hydrolyse pour b = 4:

L'effet du taux d'hydrolyse pour un taux de basicité élevé a été aussi étudié et les paramètres des synthèses sont consignés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc à différents taux d'hydrolyse pour b = 4.

Echantillons	b	h	T _{max} (°C)	T _{cons} (°C)	t _{pal} (h)
Z ₇	4	2	185	245	1
Z ₈		5	162		
Z ₃		20	125		
Z ₉		30	116		

Les images MET (Figure II-12) montrent que pour un taux d'hydrolyse h = 2 les particules obtenues ont une morphologie sphérique avec un diamètre moyen de 20 nm. Lorsqu'on augmente le taux d'hydrolyse à h = 5, les particules demeurent quasi-sphériques avec cependant un léger allongement. Leur taille augmente très faiblement (25 nm). La même tendance est également observée pour un taux d'hydrolyse h = 20 : des particules quasi-sphériques légèrement allongées avec un diamètre moyen de 27 nm ont été obtenues. A partir d'un taux d'hydrolyse h = 30, les particules n'ont plus toutes une forme sphérique. Il se forme deux populations des particules : les unes sphériques de 26 nm de diamètre et les autres sous forme de plaquettes allongées d'une cinquantaine de nanomètre de diamètre.

Les diffractogrammes des rayons X (Figure II-13) montrent également que la phase obtenue dans un milieu riche en ions OH⁻ (b = 4) est la phase hexagonale Würtzite pur et ceci quel que soit la quantité d'eau.

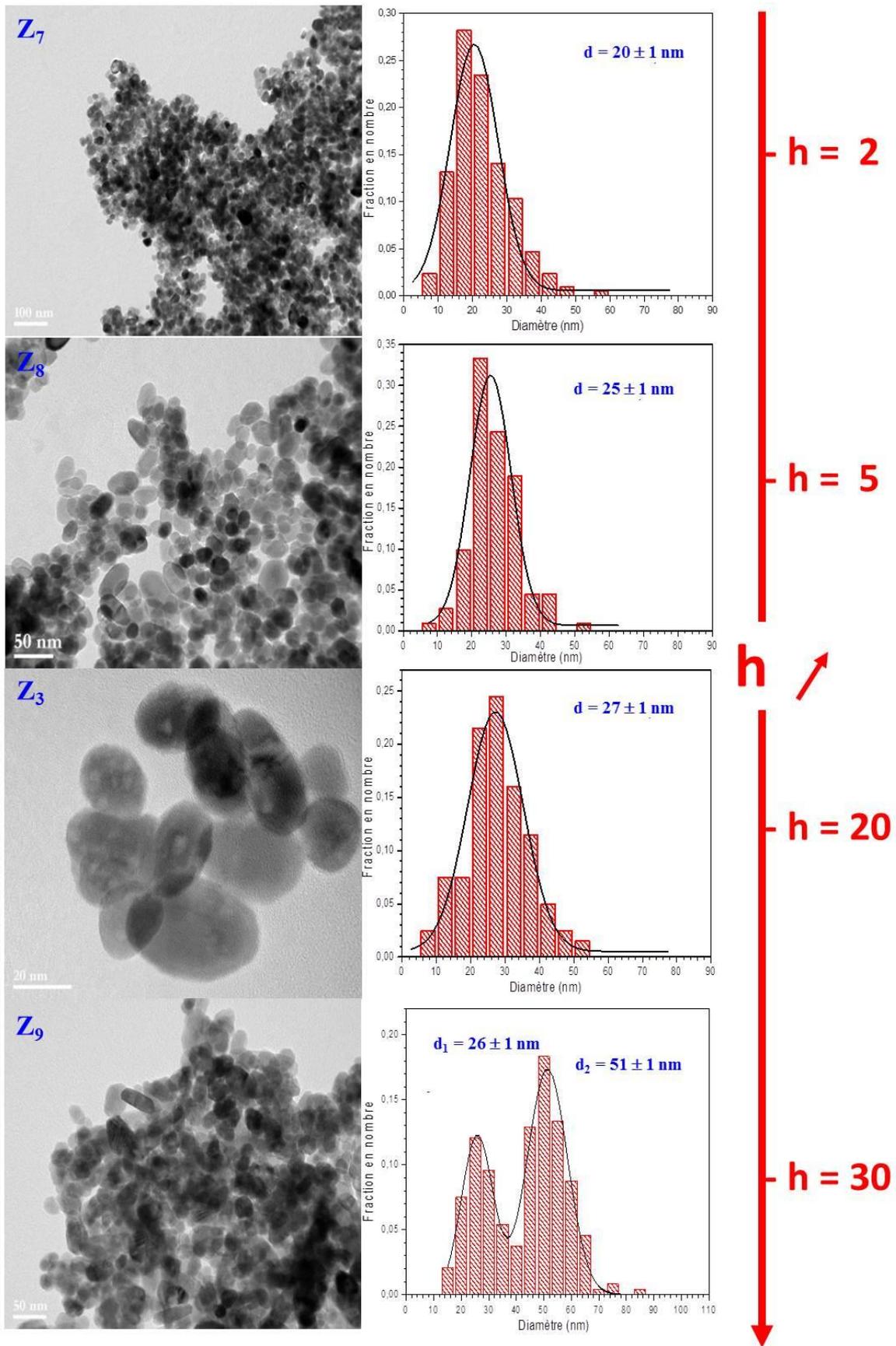


Figure II-12. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées à $b = 4$ avec différents taux de d'hydrolyse.

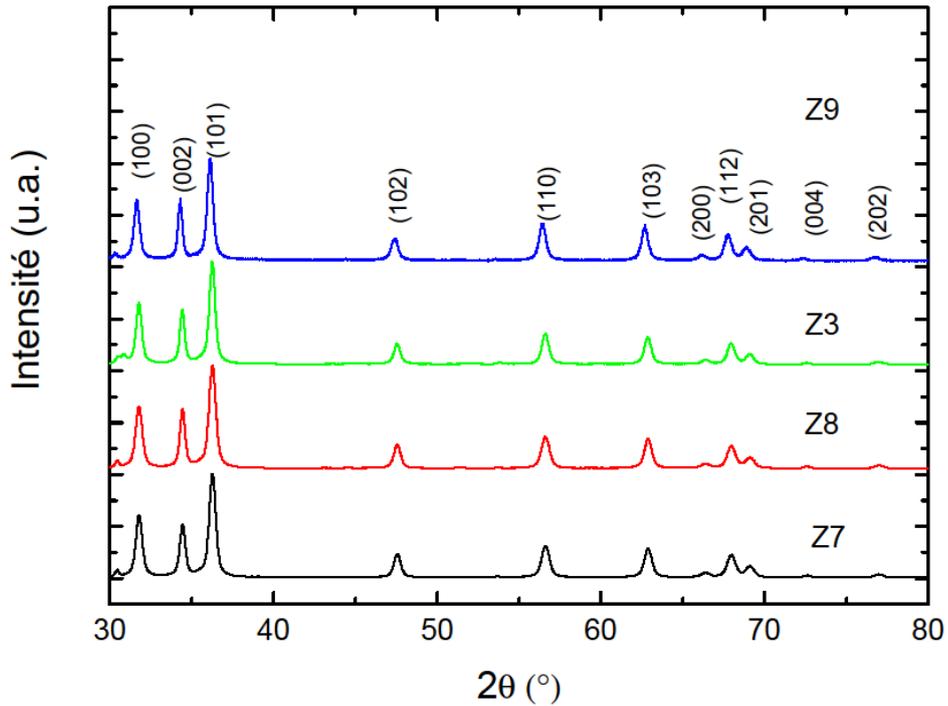


Figure II-13. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans le DEG à un taux de basicité $b = 4$ et à différents taux d'hydrolyse.

Les tailles des cristallites pour les réflexions (100), (002), et (101) du ZnO Würtzite, notées respectivement $D_{(100)}$, $D_{(002)}$ et $D_{(101)}$, ont été calculées à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Tous les cristallites de cette série sont isotropes et ont relativement la même taille moyenne pour les deux directions cristallographiques (100), (002), c'est-à-dire perpendiculairement et parallèlement à l'axe c de la phase hexagonale. En plus, on remarque que les valeurs données par les deux techniques (Diffraction des rayons X et MET) sont très proches (tableau II-6), montrant que la poudre est constituée de particules monocristallines, à l'exception peut être de l'échantillon Z₉.

Tableau II-6: Paramètres structuraux obtenus par analyse DRX et MET pour $b = 4$.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a, R_w , χ^2
Z ₇	$D_{TEM} = 20 \pm 1$	$D_{(100)} = 20.5$ $D_{(002)} = 23.4$ $D_{(101)} = 19.6$	a = 3.2497 (1) c = 5.2046 (2) c/a = 1,602 $R_w = 9,2 \%$ $\chi^2 = 4,14$
Z ₈	$D_{TEM} = 25 \pm 1$	$D_{(100)} = 19.8$ $D_{(002)} = 28.4$ $D_{(101)} = 20.0$	a = 3.2527 (1) c = 5.2102 (2) c/a = 1,602 $R_w = 8,3 \%$ $\chi^2 = 3,89$
Z ₃	$D_{TEM} = 27 \pm 0.56$	$D_{(100)} = 22.3$ $D_{(002)} = 30.8$ $D_{(101)} = 22.5$	a = 3.2523 (1) c = 5.2107 (2) c/a = 1,602 $R_w = 6,06 \%$ $\chi^2 = 4,02$
Z ₉	$D_{TEM} = 26 \pm 1$ et $D_{TEM} = 51 \pm 1$	$D_{(100)} = 23.4$ $D_{(002)} = 33.4$ $D_{(101)} = 23.6$	a = 3.2587 (1) c = 5.2206 (2) c/a = 1,602 $R_w = 9,9 \%$ $\chi^2 = 1,32$

Conclusion partielle :

La taille des particules peut être également contrôlée par le taux d'hydrolyse h . En effet l'augmentation de ce taux dans le domaine $2 < h < 20$ à $b = 0$ et à $b = 4$ favorise l'augmentation de la taille des particules primaires issues de la nucléation tout en gardant leur morphologie. On peut supposer que l'ajout d'eau entraîne une diminution de la quantité de germes formés au cours de l'étape de nucléation, et conduit donc pour une même concentration initiale à des cristallites de taille plus grande. A partir d'un taux d'hydrolyse de $h = 30$, les deux morphologies en forme de fils ou de sphères commencent à perdre leur forme régulière.

III-1-3 Concentration en précurseur métallique, z

Ce paramètre est borné par des limites physiques puisque la valeur de z ne peut dépasser la limite de solubilité des précurseurs dans le milieu réactionnel. De plus, une faible valeur de z réduit la quantité de matière produite affectant le rendement du procédé.

Pour cela nous avons fait varier z dans une fourchette de 0.05 M à 0.75 M tout en gardant constants la basicité et le taux d'hydrolyse ($b = 0$ et $h = 5$). Le tableau II-7 présente un récapitulatif des expériences réalisées.

Tableau II-7 : Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc à un taux de basicité $b = 0$, un taux d'hydrolyse $h = 5$, et à différentes concentrations.

Echantillons	z (M)	b	h	$t_{\text{pal}}(h)$
Z ₁₀	0.05	0	5	1
Z ₁₁	0.10			
Z ₁₂	0.25			
Z ₅	0.50			
Z ₁₃	0.75			

Dans la Figure II-14 les clichés MET montrent des particules d'oxyde de zinc préparées à différentes concentrations du précurseur métallique zinc. L'analyse de ces clichés montre une évolution de la taille et de la morphologie en fonction de la concentration de Zn^{2+} .

Des nanoparticules de morphologies quasi-sphériques avec un diamètre moyen de 15 ± 1 nm ont été obtenues pour une concentration faible de Zn^{2+} ($z = 0.05$ M), l'augmentation de la concentration du précurseur de ZnO jusqu'à $z = 0.75$ M induit deux modifications importantes:

- le passage d'une morphologie quasi-sphérique à des bâtonnets et l'augmentation du rapport d'aspect en passant de $z = 0.05$ M à $z = 0.50$ M. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en diminuant la quantité initiale de sels métalliques dissouts en solution, la quantité de matière disponible va vite manquer dans le milieu réactionnel limitant ainsi la croissance préférentielle sur les particules préexistantes (mécanisme de croissance par diffusion).
- lorsque z augmente jusqu'à 0.75 M, on remarque une diminution significative du rapport d'aspect, et une augmentation de la taille des particules qui sont visiblement moins agrégées que celles obtenues à $z = 0.05$ M. Donc la concentration de Zn^{2+} au cours de la précipitation commande la vitesse des réactions de nucléation, de croissance et d'agrégation.

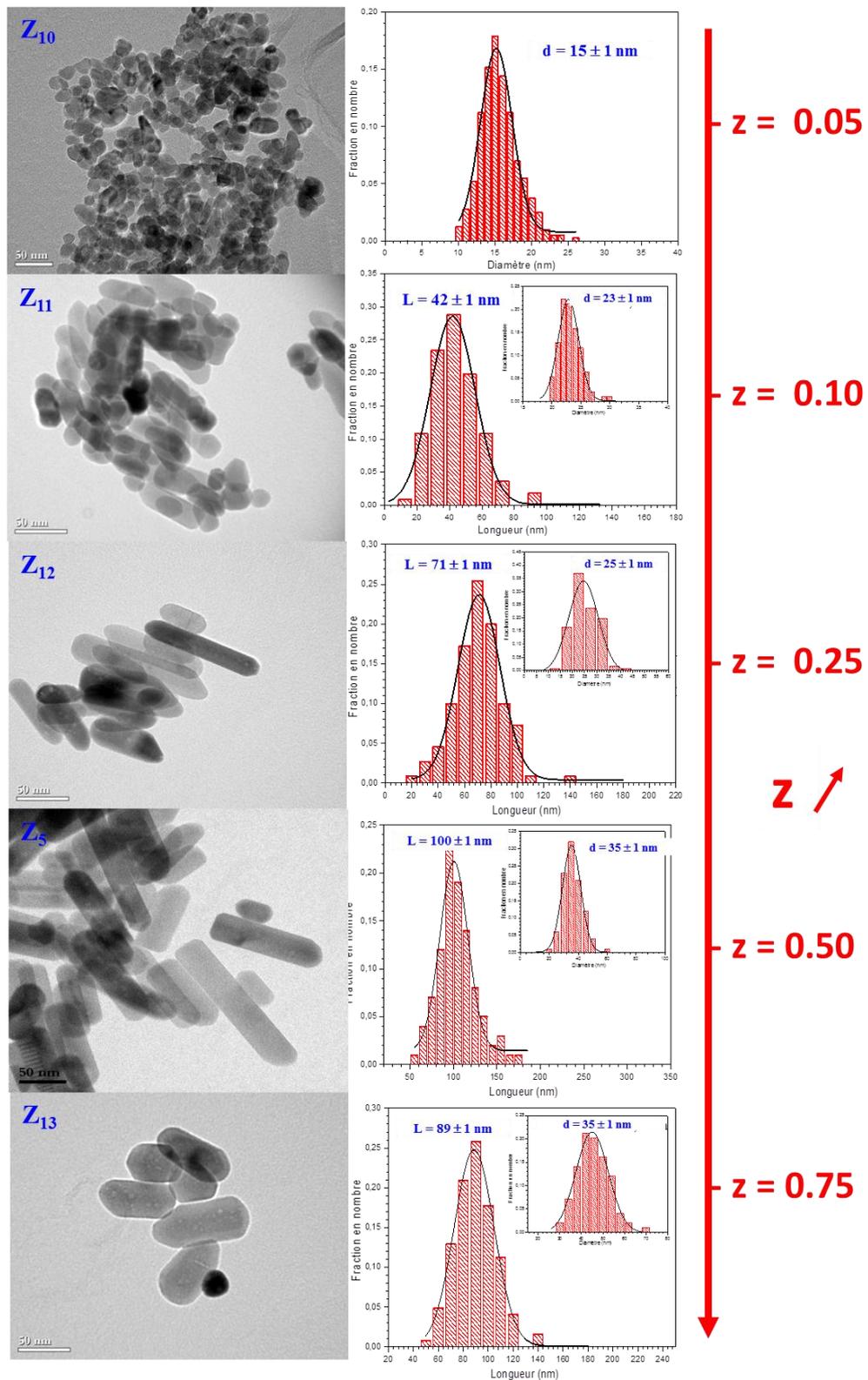


Figure II-14. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées à $b = 0$ et $h = 5$ pour différents taux de concentration.

On peut supposer que même si l'augmentation de la concentration et ainsi la sursaturation est atteinte avant l'étape de germination, ceci tend à augmenter la vitesse de nucléation [LAM1950; TAO2006]. Le rapport entre le nombre de noyaux et les cations Zn^{2+} disponibles dans la solution diminue avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} , ce qui conduit à de plus grandes cristallites à la fin du processus de nucléation-croissance.

L'augmentation de la taille des cristallites induit une diminution des interactions de type van der Waals responsables de l'agrégation. En fait, il apparaît que, pour une concentration en soluté donnée, qui contrôle la quantité de matière disponible dans le milieu réactionnel, plus le nombre de germes présent en solution est petit, plus la taille des particules formées est grande, et inversement plus ce nombre est grand, plus la taille des particules est petite. La taille des germes conditionne la taille minimale que peuvent atteindre les particules formées dans ces milieux.

Ces résultats montrent qu'avec des concentrations faibles de précurseurs métalliques (par exemple $z = 0.05$ M), les particules obtenues sont quasi-sphériques avec une taille relativement faibles mais elles sont agglomérées.

A partir de $z = 0.1$ M, des bâtonnets se forment avec un rapport d'aspect qui croit jusqu'à un maximum $\sigma = 2.85$ quand la concentration z des cations métalliques augmente et atteint une valeur de $z = 0.5$ M. Au-delà de cette concentration, le rapport d'aspect décroît et les bâtonnets deviennent plus gros et plus courts.

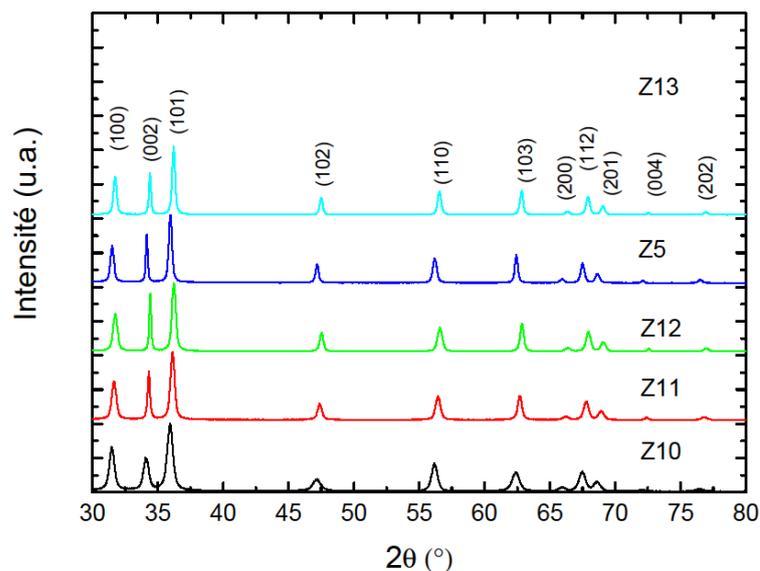


Figure II-15. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans le DEG à un taux de basicité $b = 0$ et à un taux d'hydrolyse $h = 5$ pour différents taux de concentration.

L'augmentation de la concentration initiale de précurseurs métalliques en solution conduit toujours à une phase hexagonale pure comme le montre la Figure I-15 qui rassemble les diffractogrammes des rayons X enregistrés pour les différentes poudres obtenues à partir de différentes concentrations en sels métalliques.

Les résultats des valeurs des tailles moyennes par MET et par DRX ainsi que les paramètres de mailles sont rassemblés dans le tableau II-8.

Tableau II-8: Paramètres structuraux obtenus par analyse DRX et MET pour $b = 0$, $h = 5$, et à différents taux de concentration.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a , R_w , χ^2
Z ₁₀	$D_{TEM} = 15 \pm 1$	$D_{(100)} = 19.9$ $D_{(002)} = 21.3$ $D_{(101)} = 18.3$	$a = 3.2655$ (3) $c = 5.2344$ (7) $c/a = 1,603$ $R_w = 8.5 \%$ $\chi^2 = 2.01$
Z ₁₁	$D_{TEM} = 23 \pm 1$ $L_{TEM} = 42 \pm 1$	$D_{(100)} = 22.8$ $D_{(002)} = 49.2$ $D_{(101)} = 24.2$	$a = 3.2581$ (1) $c = 5.2187$ (7) $c/a = 1,602$ $R_w = 9,7 \%$ $\chi^2 = 2,62$
Z ₁₂	$D_{TEM} = 25 \pm 1$ $L_{TEM} = 71 \pm 2$	$D_{(100)} = 24.2$ $D_{(002)} = 65$ $D_{(101)} = 26.3$	$a = 3.2514$ (1) $c = 5.2070$ (3) $c/a = 1,601$ $R_w = 11,9 \%$ $\chi^2 = 3,39$
Z ₅	$D_{TEM} = 35 \pm 1$ $L_{TEM} = 100 \pm 1$	$D_{(100)} = 29.8$ $D_{(002)} = 50.7$ $D_{(101)} = 30.8$	$a = 3.2610$ (2) $c = 5.2236$ (4) $c/a = 1,602$ $R_w = 10,9 \%$ $\chi^2 = 2,63$
Z ₁₃	$D_{TEM} = 45 \pm 1$ $L_{TEM} = 89 \pm 1$	$D_{(100)} = 32.7$ $D_{(002)} = 56.2$ $D_{(101)} = 35.4$	$A = 3.2443$ (1) $c = 5.1964$ (2) $c/a = 1,602$ $R_w = 9,7 \%$ $\chi^2 = 2,07$

La figure II-16 représente le rapport d'aspect des particules en fonction de la concentration en précurseurs métalliques, elle fait apparaître une fenêtre de concentration comprise entre 0.3 et 0.4 pour laquelle le rapport d'aspect est le plus élevé possible soit σ de l'ordre de 3.

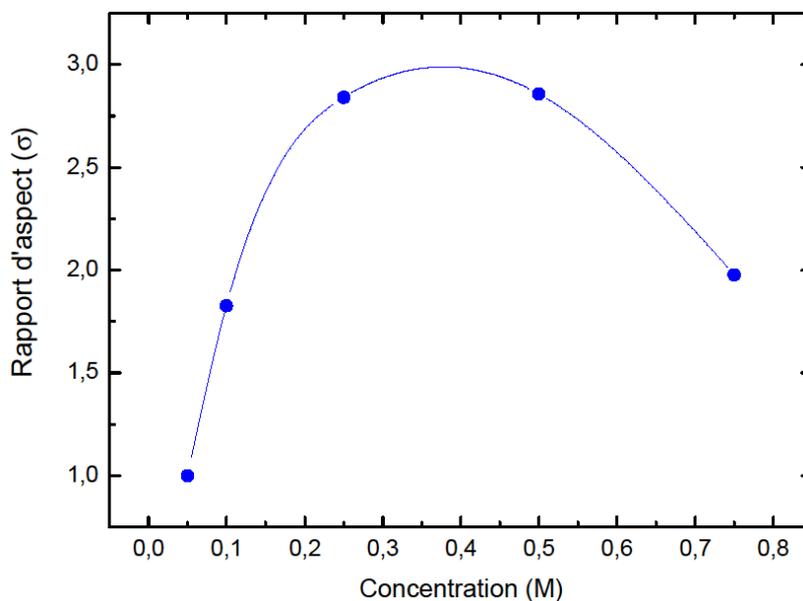


Figure II-16. Variation du rapport d'aspect en fonction de la concentration du précurseur métallique exprimé en mol/L.

Conclusion partielle :

La concentration en précurseur métallique z permet de moduler le facteur d'aspect σ des nanoparticules d'oxyde de zinc entre $\sigma = 1$ (sphère) à faible z et $\sigma = 3$ (bâtonnet) à $z = 0.4$ M. Ce résultat pourrait être attribué à une dépendance différente de la croissance des faces relatives du cristal par rapport à la concentration des ions Zn^{2+} dans la solution. L'ensemble des résultats obtenus en variant les paramètres stœchiométriques h , b et z permet d'établir une fenêtre de travail pour élaborer des nanoparticules d'oxyde de zinc de taille et de forme préétablie comme résumé de façon synoptique dans le schéma de la Figure II-17. Une interprétation de ces résultats serait une dépendance différente de la vitesse de croissance G_{hkl} de chaque face (hkl) du cristal ZnO par rapport à la concentration des réactifs dans la solution $G_{hkl} = k[h]^\alpha[b]^\beta[z]^\gamma$ où k est la constante cinétique qui dépend de la température et α , β et γ sont les ordres partiels de la réaction.

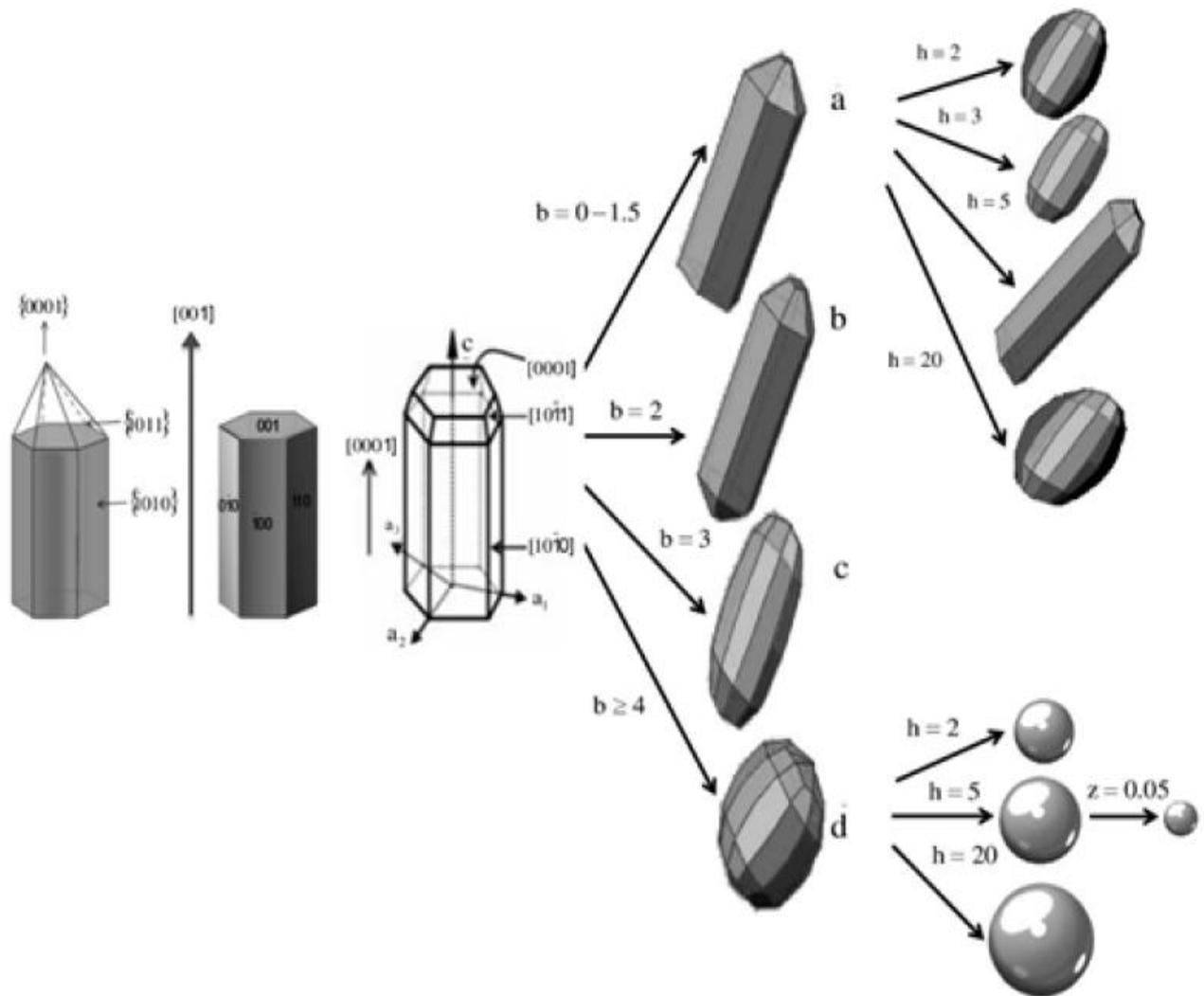


Figure II-17. Evolution de la morphologie et de la taille des particules d'oxyde de zinc en fonctions des différents paramètres stoechiométriques.

III-2 Paramètres chimiques

III-2-1 Nature du polyol

Les études antérieures ont montré l'importance de la nature du polyol sur la taille et la morphologie des particules d'oxyde de zinc. Buong Woei Chieng *et al.* [CHI2012] ont utilisé trois types de polyols (EG, DEG, TTEG) et ils ont étudié l'influence de la longueur de la chaîne alkyl du polyol sur la taille et la morphologie des particules d'oxyde de zinc résultantes. Ces auteurs ont montré que la taille des particules augmente quand la longueur de la chaîne alkyl augmente. Dans ce travail, nous avons utilisé deux autres familles de polyol:

- les butanediols (1,2 butanediol ; 1,3 butanediol et 1,4 butanediol),
- les propanediol (1,2 propanediol ; 1,3 propanediol).

Plusieurs échantillons ont été préparés afin de mettre en évidence une influence éventuelle de la position des groupements OH du polyol, d'une part, et l'influence de la longueur de la chaîne carbonée, d'autre part, sur la morphologie des particules obtenues.

Effet de la position des groupements OH dans le butanediol:

Nous avons étudié l'influence de la position des groupements OH du polyol pour deux valeurs limites du taux de basicité ($b = 0$ et $b = 4$) et une concentration en précurseurs $z = 0.5$ M.

Le tableau II-9 récapitule les conditions expérimentales et les clichés MET enregistrés sont donnés sur la Figure II-18 pour $b=0$ et sur la Figure II-19 pour $b = 4$. Les diagrammes de distribution en taille respectifs sont également insérés dans ces figures.

Tableau II-9 : Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde.

Echantillons	Nature du polyol	b	h	T _{max} (°C)	t _{pal} h
Z ₁₄	1,2 butanediol	0	5	180	1
Z ₁₅	1,3 butanediol			207	
Z ₁₆	1,4 butanediol			230	
Z ₁₇	1,2 butanediol	4		180	
Z ₁₈	1,3 butanediol			207	
Z ₁₉	1,4 butanediol			230	

➤ Pour $b = 0$:

D'après les clichés de la figure II-18 nous pouvons déduire que :

- Avec le 1,2 butanediol, des particules quasi-sphériques de diamètre moyen 45 nm sont obtenues.

➤ Le 1,3 butanediol, conduit à un mélange de particules ellipsoïdales et des bâtonnets.

➤ Dans le 1,4 butanediol, les particules obtenues sont aussi un mélange de particules ellipsoïdales mais plus allongées que celles obtenues dans le 1.3 butanediol et des bâtonnets également plus longs et plus élevé que ceux obtenus avec le 1,3 butanediol.

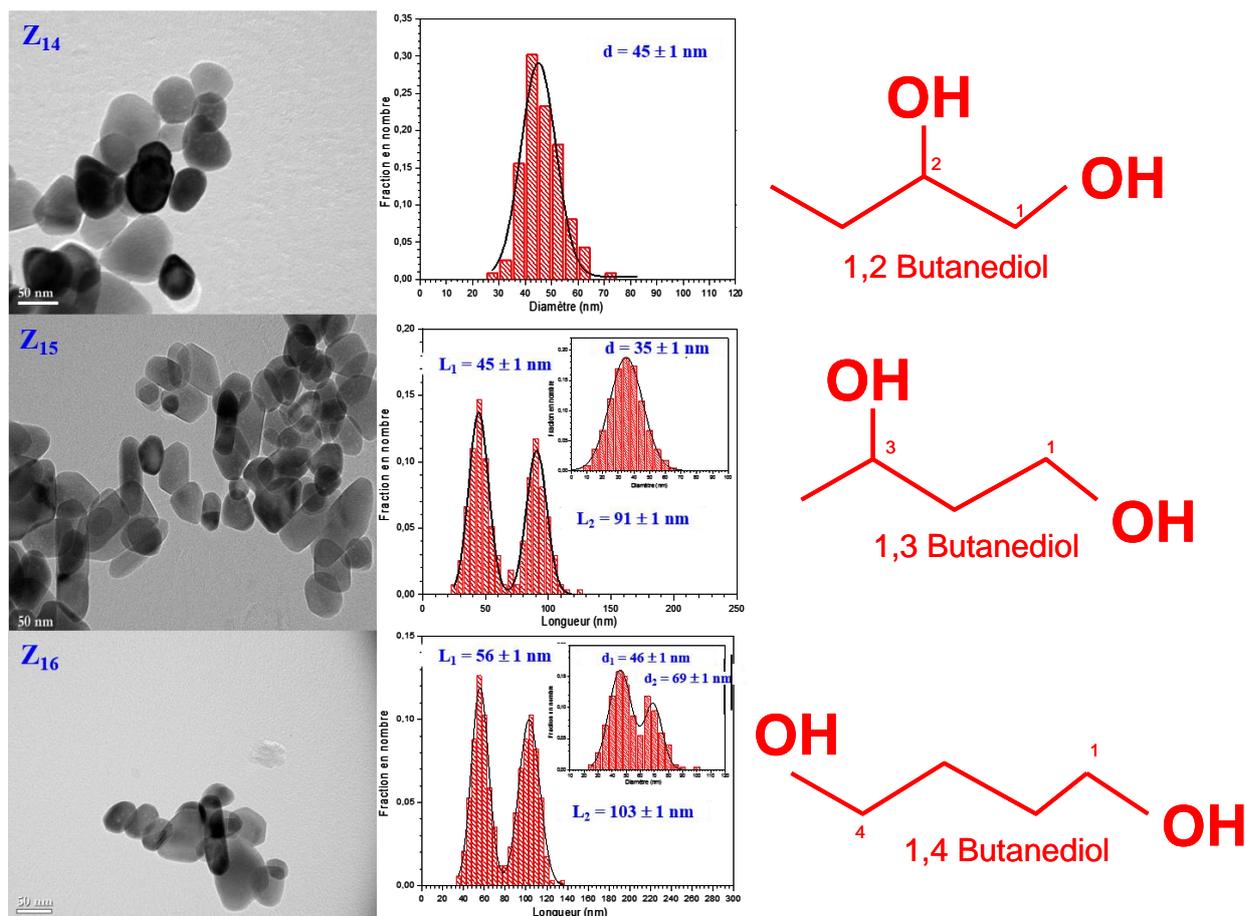


Figure II-18. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées dans trois butanediols à un taux de basicité $b = 0$ et un taux d'hydrolyse $h = 5$.

➤ Pour $b = 4$:

➤ Pour le 1,2 butanediol, des particules isotropes, peu agglomérées et présentant une faible dispersion en taille est obtenue.

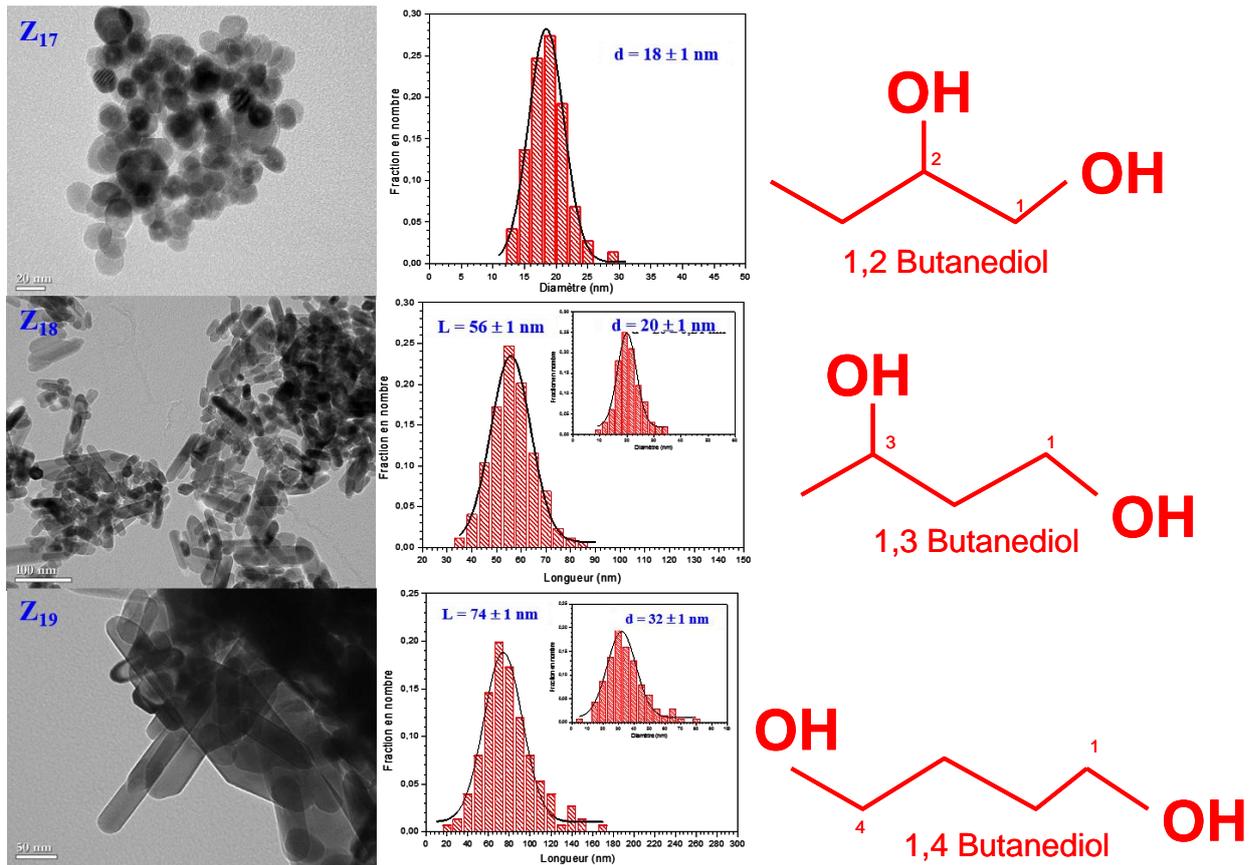


Figure II-19. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées dans trois butanediols à un taux de basicité $b = 4$ et un taux d'hydrolyse $h = 5$.

- En revanche, le 1,3 butanediol conduit à des particules anisotropes en forme de bâtonnets de tailles assez homogènes,. La longueur de ces bâtonnets est proche de 56 nm et leur diamètre est de 20 nm.
- Dans le 1,4 butanediol les particules obtenues sont aussi des bâtonnets plus longs (74 nm) et un diamètre plus élevé (32 nm). Les diffractogrammes de la Figure II-20 montrent que dans tous les butanes diol quel que soit le taux de basicité, c'est la phase hexagonale Würtzite seule qui est obtenue.

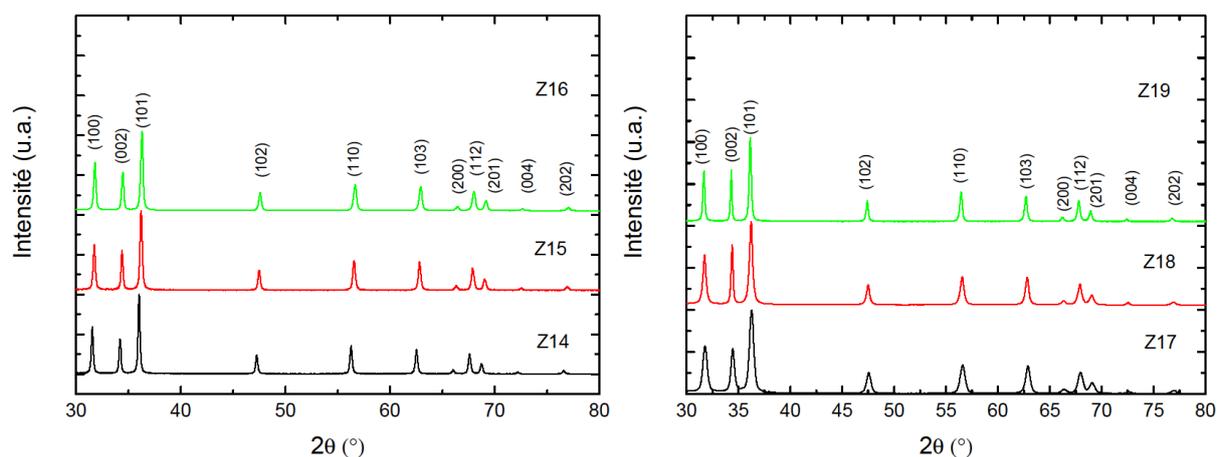


Figure II-20. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans différents isomères du butanediol à un taux de basicité $b = 0$ (à gauche) et $b = 4$ (à droite).

Les résultats des tailles des cristallites donnés dans le tableau II-10 viennent confirmer les variations du diamètre moyen et de longueur moyenne obtenues par observation en MET à l'exception de Z_{15} et Z_{16} où la morphologie n'est pas homogène. En effet, on observe pour ces expériences un mélange de particules ellipsoïdales et de particules anisotropes (bâtonnets). Dans le 1,2 butanediol les deux groupements OH sont situés sur deux carbones adjacents, la morphologie des particules obtenue est quasi sphérique quel que soit le taux de basicité. Quand le solvant est le 1,3 butanediol, les particules ainsi élaborées se présentent sous forme de bâtonnets indépendamment du taux de basicité. Avec le 1,4 butanediol, les particules obtenues sont aussi des bâtonnets plus longs et un diamètre plus élevé pour les deux taux de basicité $b = 0$ et $b = 4$.

Tableau II-10: Paramètres structuraux obtenus par analyse DRX et MET de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées dans différents polyols.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a, R _w , χ ²
Z ₁₄	D _{TEM} = 45 ± 1	D ₍₁₀₀₎ = 45.4 D ₍₀₀₂₎ = 49.5 D ₍₁₀₁₎ = 49.5	a = 3.2640 (1) c = 5.2286 (1) c/a = 1,602 R _w = 9,8 % χ ² = 1,70
Z ₁₅	D _{TEM} = 45 ± 1 L _{1TEM} = 35 ± 1 L _{2TEM} = 91 ± 1	D ₍₁₀₀₎ = 39.5 D ₍₀₀₂₎ = 49.9 D ₍₁₀₁₎ = 40.4	a = 3.2539 (1) c = 5.2130 (1) c/a = 1,602 R _w = 9,8 % χ ² = 1,35
Z ₁₆	D _{1TEM} = 46 ± 1 D _{2TEM} = 69 ± 1 L _{1TEM} = 56 ± 1 L _{2TEM} = 103 ± 1	D ₍₁₀₀₎ = 39.7 D ₍₀₀₂₎ = 44.5 D ₍₁₀₁₎ = 38.7	a = 3.2507 (1) c = 5.2080 (1) c/a = 1,602 R _w = 6,04 % χ ² = 7,27
Z ₁₇	D _{TEM} = 18 ± 1	D ₍₁₀₀₎ = 17.5 D ₍₀₀₂₎ = 22.3 D ₍₁₀₁₎ = 17.5	a = 3.2541 (2) c = 5.2109 (3) c/a = 1,601 R _w = 6,9 % χ ² = 2,45
Z ₁₈	D _{TEM} = 20 ± 1 L _{TEM} = 56 ± 1	D ₍₁₀₀₎ = 23.8 D ₍₀₀₂₎ = 47.5 D ₍₁₀₁₎ = 24.4	a = 3.2551 (1) c = 5.2148 (1) c/a = 1,602 R _w = 7,9 % χ ² = 0,75
Z ₁₉	D _{TEM} = 32 ± 1 L _{TEM} = 74 ± 1	D ₍₁₀₀₎ = 44.2 D ₍₀₀₂₎ = 68.7 D ₍₁₀₁₎ = 41.2	a = 3.2414 (2) c = 5.1942 (3) c/a = 1,602 R _w = 10,8 % χ ² = 2,07

Effet de la position des groupements OH dans le propanediol:

Pour compléter l'analyse de l'influence de la nature du polyol, nous avons étudié l'effet de la position des groupements hydroxyles sur une chaîne alkyle de 3 carbones d'après les conditions du tableau II-11 où les deux groupements -OH se situent en positions 1,2 ou 1,3 dans le propanediol.

Cette série d'expérience confirme que lorsque les deux groupements -OH sont sur les deux carbones adjacents (1,2 propanediol) la morphologie est sphérique, quel que soit le taux de basicité (b = 0 ou b = 4). En revanche, la morphologie devient anisotrope sous forme de

bâtonnets indépendamment du taux de basicité quand les groupements -OH s'éloignent l'un de l'autre (1,3 propanediol) voir Figure II-21 et Figure II-22.

Tableau II-11: Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc.

Echantillons	Nature du polyol	b	h	T _{max} (°C)	t _{pal} h
Z ₂₁	1,2 propanediol	0	5	189	1
Z ₂₂	1,3 propanediol			213	
Z ₂₃	1,2 propanediol	4		189	
Z ₂₄	1,3 propanediol			213	

➤ Pour b = 0:

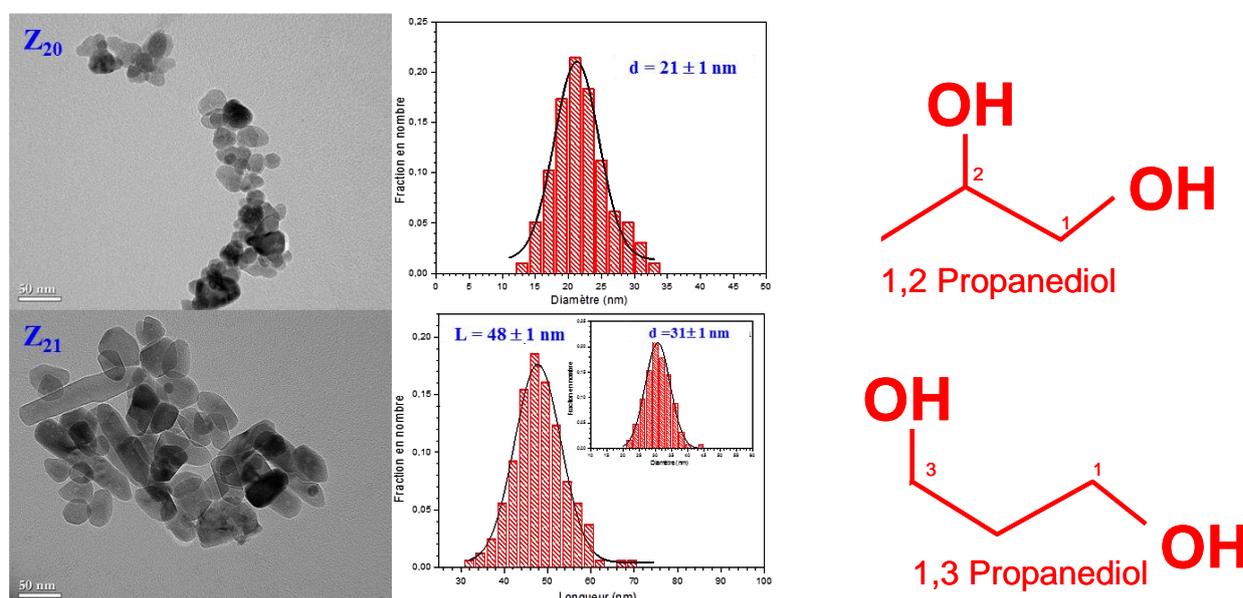


Figure II-21. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées dans différents isomères du propanediol à un taux de basicité $b = 0$ et à un taux d'hydrolyse $h = 5$.

➤ Pour $b = 4$:

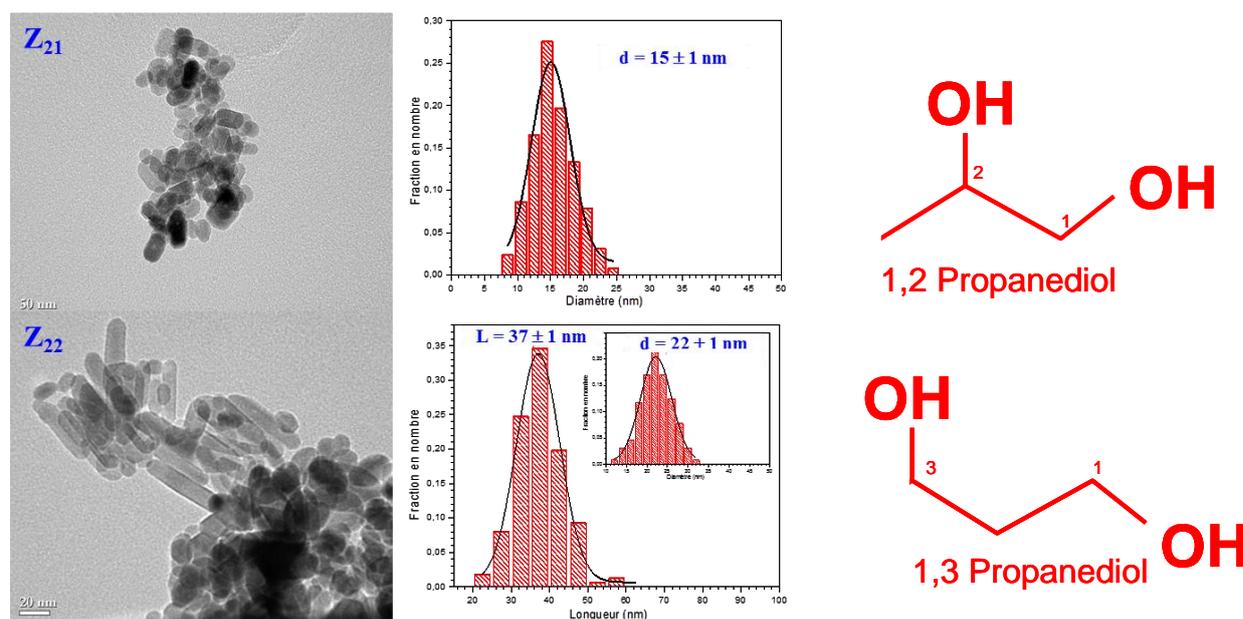


Figure II-22. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées dans différents isomères du propanediol à un taux de basicité $b = 4$ et à un taux d'hydrolyse $h = 5$.

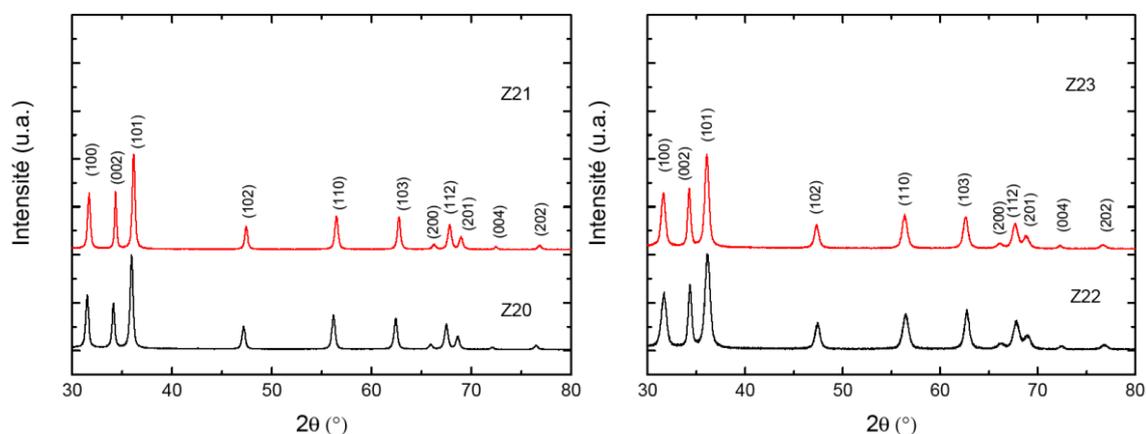
Ces résultats laissent supposer un lien étroit entre la forme des particules et la position des groupements $-OH$. Nous avons en effet pu remarquer que pour des positions de groupements OH adjacents la forme est quasi-sphérique tandis que pour des groupements $-OH$ en position alpha la forme s'allonge pour former des bâtonnets et plus ces groupements s'éloignent l'un de l'autre plus les bâtonnets obtenus semblent croître significativement selon l'axe c .

Les diffractogrammes des échantillons (Z_{20} , Z_{21} , Z_{22} et Z_{23}) sont représentés sur la Figure II-23. Les pics de diffraction correspondent à la structure hexagonale Würtzite et les résultats du tableau II-12 sont en bon accord avec les tailles de cristallites déterminées par microscopie électronique en transmission, montrant que les poudres obtenues sont bien monocristallines.

Les résultats obtenus, que ce soit dans les différentes formes isomères du butanediol, ou dans le propanediol, montrent clairement que la morphologie des particules est gouvernée par la position des groupements hydroxyles et ce indépendamment de la basicité ($b = 0$ ou $b = 4$).

Tableau II-12: Paramètres structuraux obtenus par analyse DRX et MET dans trois butanediols à un taux de basicité $b = 0$ et 4 et un taux d'hydrolyse $h = 5$.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a , R_w , χ^2
Z ₂₀	$D_{TEM} = 21 \pm 1$	$D_{(100)} = 27.6$ $D_{(002)} = 32.3$ $D_{(101)} = 27.1$	$a = 3.2686$ (1) $c = 5.2385$ (1) $c/a = 1,603$ $R_w = 6,3 \%$ $\chi^2 = 1,89$
Z ₂₁	$D_{TEM} = 31 \pm 1$ $L_{TEM} = 48 \pm 1$	$D_{(100)} = 28.7$ $D_{(002)} = 45.4$ $D_{(101)} = 28.7$	$a = 3.2524$ (1) $c = 5.2101$ (2) $c/a = 1,602$ $R_w = 8,7 \%$ $\chi^2 = 1,56$
Z ₂₂	$D_{TEM} = 15 \pm 1$	$D_{(100)} = 14.8$ $D_{(002)} = 23.3$ $D_{(101)} = 15.4$	$a = 3.2507$ (3) $c = 5.2047$ (6) $c/a = 1,601$ $R_w = 9,3 \%$ $\chi^2 = 1,59$
Z ₂₃	$D_{TEM} = 22 \pm 1$ $L_{TEM} = 37 \pm 1$	$D_{(100)} = 19.1$ $D_{(002)} = 27.7$ $D_{(101)} = 185$	$a = 3.2535$ (3) $c = 5.2110$ (9) $c/a = 1,602$ $R_w = 7,6 \%$ $\chi^2 = 1,99$


Figure II-23. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans différents propanediols à un taux de basicité $b = 0$ (à gauche) et $b = 4$ (à droite).

Nous avons également constaté que lorsque les deux groupements -OH sont sur deux carbones successifs de la chaîne alkyle du polyol (1,2 butanediol ou 1,2 propanediol dans notre étude) la morphologie est sphérique et plus les groupements -OH sont éloignés l'un de l'autre plus la croissance anisotrope selon l'axe c est favorisée.

Effet de la longueur de la chaîne alkyle:

Enfin, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle est étudiée pour deux systèmes de position des groupements -OH (1,2 butanediol; 1,2 propanediol et 1,3 butanediol ; 1,3 propanediol). Dans cette étude, le taux de basicité a été fixé égal à 0 ($b = 0$).

La taille moyenne des particules obtenues pour toutes les poudres synthétisées (Z_{14} , Z_{20} , Z_{15} et Z_{21}) augmente en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle mais la morphologie a été conservée pour les deux longueurs de la chaîne alkyle C3 et C4 pour les deux cas de la position des groupements -OH: la position 1,2 (Z_{14} , Z_{20}) et la position 1,3 (Z_{15} , Z_{20}). Cette relation étroite entre la longueur de la chaîne alkyle et la taille des particules a également été reportée par B.Woei Chieng *et al.* [CHI2012].

Conclusion partielle :

Les polyols les plus étudiés pour la synthèse de l'oxyde de zinc et qui ont fait l'objet de nombreuses publications sont: l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol. Cette étude nous a permis de montrer qu'il était possible d'obtenir l'oxyde de zinc dans d'autres polyols tels que les propanes diol et les butanes diol avec une phase hexagonale Würtzite pure. Au vu des résultats de l'effet de la position des groupements hydroxyles du polyol sur la taille et la morphologie des particules obtenues, on peut confirmer que dans la réaction le polyol joue plusieurs rôles: il joue le rôle de solvant et d'agent complexant par l'intermédiaire de ces groupements fonctionnels -OH encombrants qui limitent stériquement la croissance de l'ensemble des plans cristallins, produisant ainsi une forme sphérique dans le cas où les groupement -OH sont sur des positions adjacentes. Pour donner une image, ces groupements hydroxyles agiraient comme deux « pinces de crabe » qui chélatent le nuclei et inhibent sa croissance selon l'axe c. A l'inverse quand les fonctions OH sont portées par des carbones plus ou moins éloignés, la croissance anisotrope est favorisée.

Les résultats concernant l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la taille et la morphologie nous ont permis de constater que l'augmentation du nombre de carbone de la chaîne alkyle du polyol conduit à une augmentation de la taille des particules résultantes tout en conservant la même morphologie. Ces résultats rejoignent ceux de B.Woei Chieng *et al.* [CHI2012].

III-2-2 Nature de la base

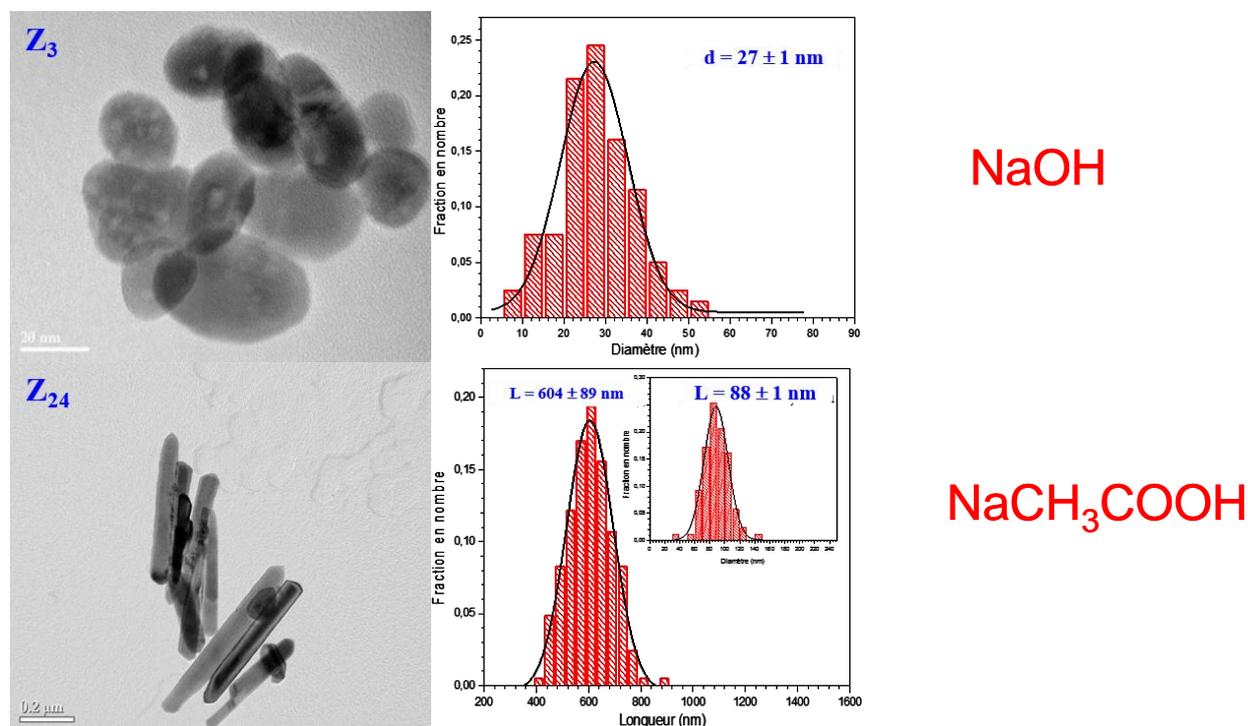


Figure II-24. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées dans le DEG à $b = 4$ et $h = 5$ avec deux bases différentes (Z₃ synthétisés avec NaOH, et Z₂₄ avec l'acétate de sodium anhydre).

Un autre effet spectaculaire est obtenu en changeant la nature de la base. En remplaçant la soude par l'acétate de sodium anhydre, nous avons reproduit les conditions de l'expérience Z₃ avec le DEG comme solvant et le taux de basicité et le taux d'hydrolyse fixés à 4 et 20 respectivement. Comme le révèle les clichés de la microscopie MET (Figure II-24), un changement surprenant et drastique de la morphologie a été obtenu. La morphologie a évolué de sphères de 27 ± 1 nm de diamètre moyen dans le cas où la base est l'hydroxyde de sodium à des fils de 604 ± 89 nm de longueur et un diamètre moyen de 88 ± 1 nm dans le cas où la base est l'acétate de sodium anhydre. Ceci nous a mené à déterminer un paramètre morphologique qui est égal au rapport des vitesses de croissance des deux faces (002) et (100). Ce paramètre dépend fortement de la température, de la concentration des réactifs et de la nature de la base utilisée.

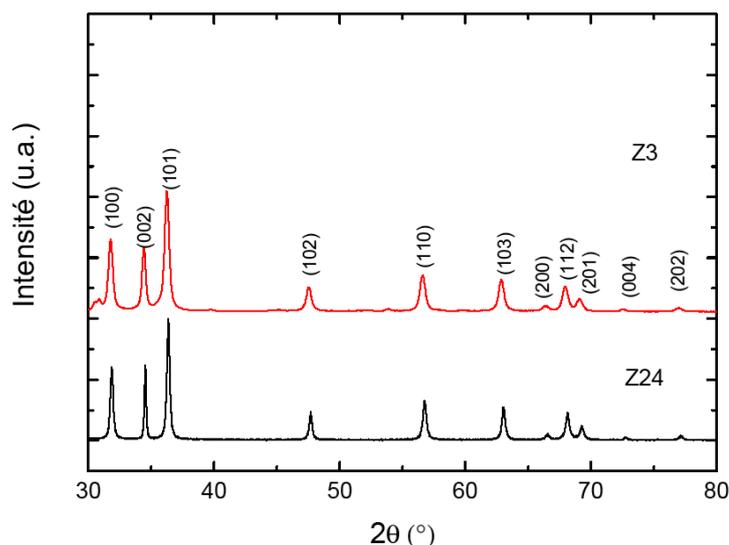


Figure II-25. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc obtenue en ajoutant l'acétate de sodium anhydre comme base dans le milieu réactionnel pour un taux d'hydrolyse $h = 20$ et un taux de basicité $b = 4$.

Les diffractogrammes de rayons X de la Figure 25 confirment que l'ajout de l'acétate de sodium comme base dans le milieu réactionnel n'affecte pas la pureté de la phase.

Pour l'échantillon Z_{24} la mesure de la taille moyenne des cristallites suivant la direction (100) est 33.4 nm et de 67.1 nm suivant la direction (002). Dans le cas où la base utilisée est l'acétate de sodium, l'anisotropie cristalline confirme aussi une croissance préférentielle suivant l'axe c de la phase hexagonale.

Conclusion partielle :

En remplaçant la soude par l'acétate de sodium anhydre, de très longs nanofils de ZnO ont été obtenus avec un facteur d'aspect σ qui atteint 6.8.

III-3 Paramètres thermiques

III-3-1 Injection des réactifs

L'effet de l'injection des réactifs pendant la synthèse de nanoparticules par voie polyol a été suggéré par Lee *et al.* [LEE2008] et par Poul *et al.* [POU2000]. En effet, la vitesse d'introduction des ions OH^- dans la solution influence la morphologie des particules élaborées et peut changer la concentration locale. Ainsi, dans une première expérience Poul *et al.* [POU2000] ont ajouté à fort débit la soude dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, les particules d'oxyde de zinc élaborées ont une morphologie prismatique polydisperse et une taille submicronique. Lors d'une seconde expérience, les ions OH^- ont été lentement introduits dans le milieu réactionnel à travers une membrane de dialyse. Les particules obtenues ont une structure hiérarchique formée de sphéroïdes, elles mêmes composés d'aiguilles, de 0.7 μm de longueur. Par ailleurs, Lee *et al.* [LEE2008] ont montré que la vitesse d'addition de l'eau dans le milieu réactionnel joue un rôle très important dans la morphologie des particules synthétisées. Deux procédés d'addition d'eau sont proposés pour produire des nanoparticules d'oxyde de zinc par voie polyol:

- Procédé 1: C'est le protocole classique décrit plus haut pour la synthèse en milieu polyol. le réacteur opère en mode fermé et l'eau est ajoutée au départ de la synthèse comme réactif. Les particules ainsi obtenues sont sous la forme de bâtonnets.
- Procédé 2: le réacteur opère en mode semi fermé et l'eau est injectée quand la température atteint la valeur de 180 °C avec un débit constant de 1 $\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$. Les particules obtenues sont de forme sphérique.

Dans ce travail, nous avons mis en place deux modes de fonctionnement pour étudier l'effet du procédé d'addition d'une solution aqueuse de soude sur la morphologie et la taille des particules élaborées pour deux taux de basicité ($b = 2$ et $b = 4$) dans le DEG à une température de consigne de 245 °C et un temps de palier de 1h.

Pour cela deux séries d'expériences ont été réalisées en mode de réacteur fermé selon le protocole expérimental 1 discuté plus haut pour l'échantillon Z_2 et en mode de réacteur semi fermé selon le protocole expérimental 2 pour les échantillons Z_{25} et Z_{26} .

Les tableaux II-13 et II-15 récapitulent les paramètres des synthèses en modes fermé et semi fermé, respectivement.

Pour $b = 2$:

Tableau II-13: Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc.

Echantillons	b	h	T_{max} (°C)
Z_2	2	20	123
Z_{25} (injection au moment de la dissolution)			150
Z_{26} (injection après nucléation)			173

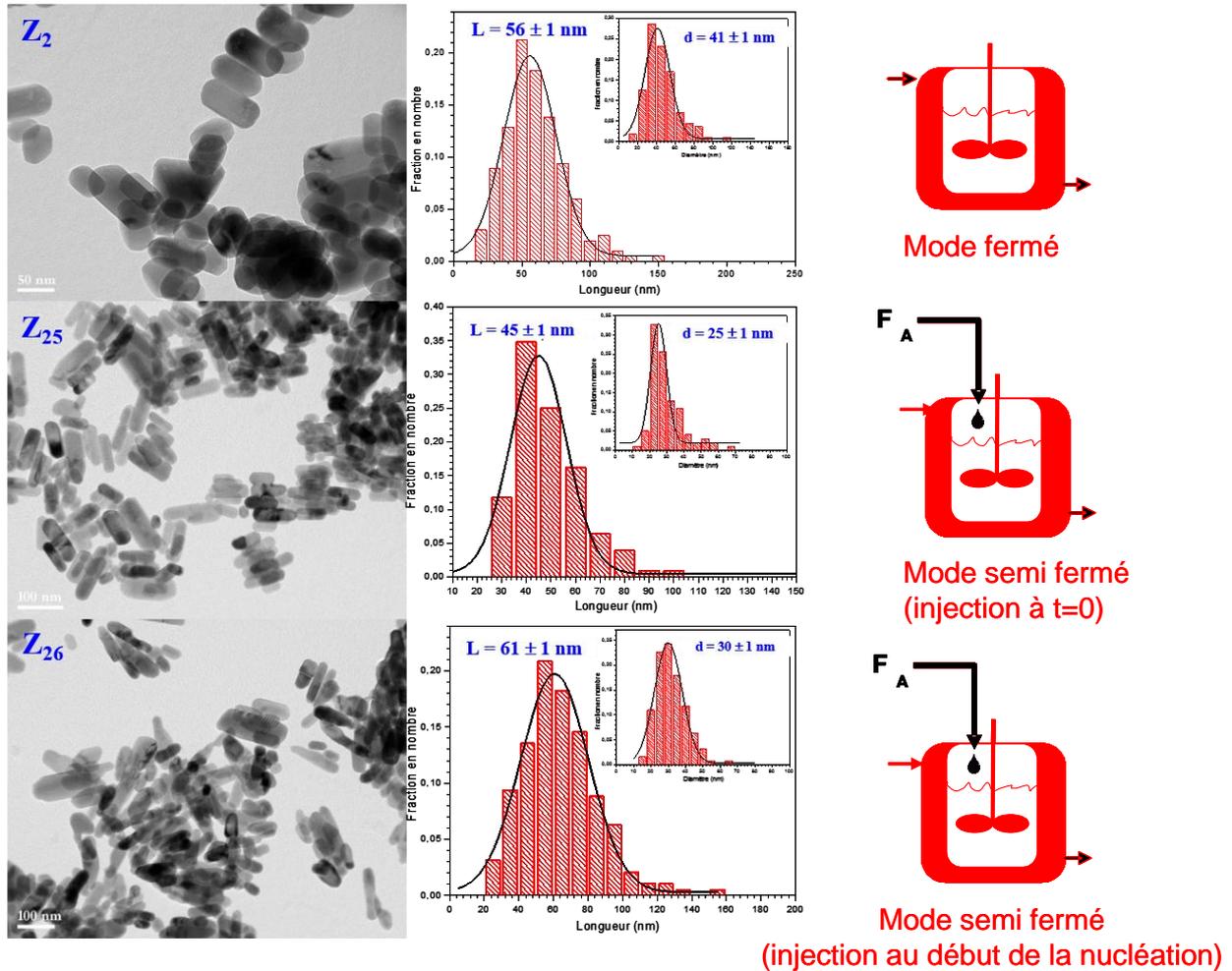


Figure II-26. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées à partir de différentes méthodes d'ajout d'une solution aqueuse de NaOH pour un taux d'hydrolyse $h = 20$ et un taux de basicité $b = 2$ (Z_2 sans injection, Z_{25} avec injection au moment de la dissolution, et Z_{26} avec injection après nucléation).

En mode semi fermé, contrairement aux études précédentes réalisées en mode fermé et où le contrôle de la température de la réaction se fait par le choix du solvant et du taux d'hydrolyse h , l'ajout de l'eau et de la base au milieu réactionnel n'affecte pas de façon notable le palier de température.

En fait, il apparaît que lorsque l'eau et la soude sont ajoutées dès le début de la réaction la température maximale la réaction ne dépasse pas 123 °C. Par contre quand l'eau et la soude sont introduites de façon continue et à faible débit au moment de la dissolution repérée expérimentalement quand la solution est parfaitement transparente, la température maximale de réaction atteint alors 150 °C. Et elle peut atteindre 173 °C dans le cas où l'eau et la soude sont injectées après la nucléation, c'est à dire quand un trouble blanc apparaît à cause de l'eau contenue dans l'acétate.

Les clichés MET de la Figure II-26 montrent une nette différence d'anisotropie entre Z_2 , Z_{25} et Z_{26} . Ceci pourrait être expliqué par l'effet combiné de h , b et T sur la réaction. En effet, comme l'illustre la Figure II-27, le taux d'hydrolyse h , la basicité b et la température T varient différemment dans le temps selon la configuration.

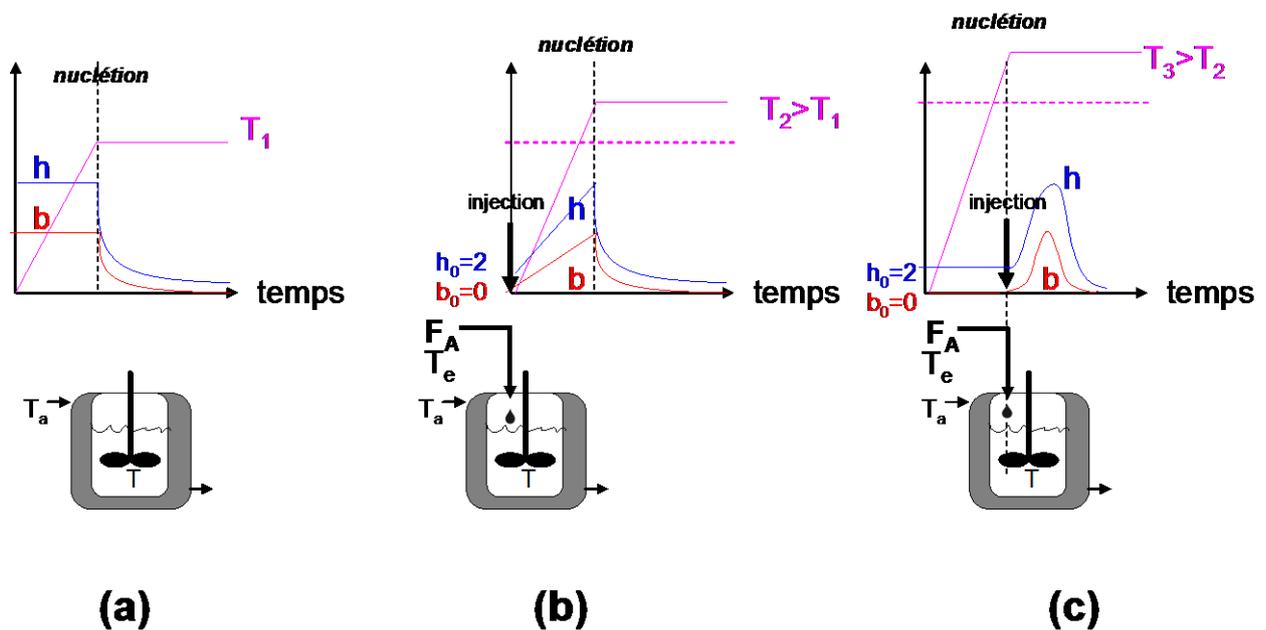


Figure II-27. Protocole de synthèse en mode fermé (a) et en mode semi fermé par injection d'eau et de soude au temps initial (b) et à la nucléation (c).

Pour le réacteur fermé (a), en supposant que le mélange est homogène au niveau moléculaire, que la température du milieu est homogène et que le volume est constant, les bilans de matière et d'énergie sont transitoires et les concentrations de l'eau et de la soude initialement constants, changent dès le début de la nucléation comme montré sur la Figure II-27-a. Du fait du chauffage à puissance constante, la température va également augmenter pour atteindre un palier. Mathématiquement cela donne le bilan de matière suivant :

$$V \frac{dC_i}{dt} = r_i V ; i = \text{eau } (h), \text{ soude } (b), \text{ etc ...}$$

(Eq. II-1)

avec V le volume du réacteur, C_i la concentration de l'espèce i , r_i la vitesse de disparition ou d'apparition de i par les réactions chimiques.

De même, le bilan d'énergie est donné par :

$$m C_p \frac{dT}{dt} = U A (T_a - T) + r_A (-\Delta H_r V) \quad (\text{Eq. II-2})$$

avec m la masse contenue dans le réacteur, C_p la capacité calorifique à pression constante du mélange, T et T_a les températures du réacteur et du manteau, r_A la vitesse de réaction d'un réactif clé A et ΔH_r l'enthalpie de la réaction.

Réacteur semi fermé (b) ou (c), en injectant l'eau et la soude qu'on nommera indifféremment réactif A à un débit molaire constant F_A , les équations précédentes deviennent :

bilan de matière :

$$V \frac{dC_A}{dt} = r_A V + F_A \quad (\text{Eq. II-3})$$

Pour une espèce A donnée (ici l'eau et la soude) C_A est la concentration de cette espèce, r_A la vitesse de sa disparition, F_A le débit molaire de son alimentation. Du fait de cette alimentation, le volume instantané V du réacteur obéit à l'équation différentielle :

$$\frac{dV}{dt} = F_A \quad (\text{Eq. II-4})$$

Le bilan d'énergie s'écrit :

$$m C_{p,A} \frac{dT}{dt} = U A (T_a - T) + r_A \Delta H_r V + F_A C_{p,A} (T_e - T) \quad (\text{Eq. II-5})$$

avec en plus des grandeurs définies précédemment, T_e la température d'alimentation des réactifs et $C_{p,A}$ la capacité calorifique du réactif A .

Pour le réacteur semi fermé, les profils de b et de h dépendent du moment d'injection de l'eau et de la soude par rapport au début de la réaction (la nucléation). Pour une injection à $t = 0$, montré en Figure II-27-b, les deux profils varient linéairement jusqu'à la nucléation puis diminuent. Pour une injection à la nucléation, montré en Figure II-27-c, les profils de h et de b sont d'abord constants et valent respectivement $h_0 = 2$ (eau résiduelle dans l'acétate) et $b_0 = 0$ pour la soude, puis h et b croissent du fait de l'ajout des réactifs mais diminuent

simultanément du fait de leur consommation. Cette situation doit mener à un profil de h et b présentant un maximum comme montré schématiquement sur la Figure II-27-c. Notons que pour le procédé polyol, la température du milieu et le taux d'hydrolyse sont intimement liés par l'équilibre liquide vapeur qui s'établit en chauffant le système. Plus h est important et plus la température est faible c'est-à-dire qu'on s'éloigne de la température d'ébullition imposée de 245 °C.

D'après nos résultats, les particules élaborées en réacteur fermé à 123 °C sont des bâtonnets de 56 ± 1 nm de longueur et 41 ± 1 nm de diamètre moyen ce qui correspond à un rapport d'aspect de 1.4 environ. Pour les particules élaborées en réacteur semi fermé, la température de synthèse augmente jusqu'à 150 °C, la morphologie est conservée avec une légère augmentation du rapport d'aspect. En effet on obtient des bâtonnets avec une longueur de 45 ± 1 nm et un diamètre moyen de 25 ± 1 nm conduisant à un rapport d'aspect de 1.8. Cette tendance est également observée pour la température de synthèse de 173 °C, la morphologie ne varie pas mais le rapport d'aspect augmente et devient égal à 2.

Tableau II-14: Paramètres structuraux obtenus par analyse DRX et MET de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à partir de différentes méthodes d'ajout d'une solution aqueuse de NaOH pour un taux d'hydrolyse $h = 20$ et à un taux de basicité $b = 2$ (Z_2 sans injection, Z_{25} avec injection au moment de la dissolution, et Z_{26} avec injection après nucléation).

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a, R_w , χ^2
Z_2	$D_{TEM} = 41 \pm 1$ $L_{TEM} = 56 \pm 1$	$D_{(100)} = 36.4$ $D_{(002)} = 45.2$ $D_{(101)} = 35.7$	$a = 3.2627$ (1) $c = 5.2264$ (2) $c/a = 1,602$ $R_w = 12,6 \%$ $\chi^2 = 1,24$
Z_{25}	$D_{TEM} = 25 \pm 1$ $L_{TEM} = 45 \pm 1$	$D_{(100)} = 27.3$ $D_{(002)} = 48.6$ $D_{(101)} = 28$	$a = 3.2522$ (1) $c = 5.2099$ (2) $c/a = 1,602$ $R_w = 7.2 \%$ $\chi^2 = 4.74$
Z_{26}	$D_{TEM} = 30 \pm 1$ $L_{TEM} = 61 \pm 0.83$	$D_{(100)} = 33.2$ $D_{(002)} = 49.8$ $D_{(101)} = 34.3$	$a = 3.2526$ (3) $c = 5.2102$ (8) $c/a = 1,602$ $R_w = 8.6 \%$ $\chi^2 = 1,91$

Conclusion partielle :

Compte tenu de ces résultats, la combinaison des trois paramètres h , b et T semblent jouer un rôle crucial dans le contrôle de la taille et de la morphologie des objets. Ceci confirme les résultats de l'étude paramétrique obtenus en variant séparément les paramètres h , b et z et montré en Figure II-17. La dépendance de la vitesse de croissance G_{hkl} de chaque face (hkl) du cristal ZnO par rapport aux valeurs instantanées $h(t)$, $b(t)$, $z(t)$ et $T(t)$, $G_{hkl} = k(T(t)) [h(t)]^\alpha [b(t)]^\beta [z(t)]^\gamma$ impose la morphologie finale de la particule et nécessite des données cinétiques qui à notre connaissance, n'ont pas fait l'objet d'études expérimentales ou théoriques antérieures.

Pour $b = 4$:

Pour un taux de basicité $b = 4$, les deux tendances semblent se confirmer. Quand l'eau et la soude sont ajoutées à la température ambiante à la solution des précurseurs, les particules obtenues sont sphériques de diamètre moyen 27 ± 1 nm. L'injection selon le protocole 2 de l'eau et la soude à une température maximale de réaction égale à 176 °C conduit à des particules anisotropes sous forme de fils ayant un rapport d'aspect $\sigma = 3$.

Tableau II-15: Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc.

Echantillons	b	h	T _{max} (°C)
Z ₃	4	20	126
Z ₂₇ (Injection après nucléation)			176

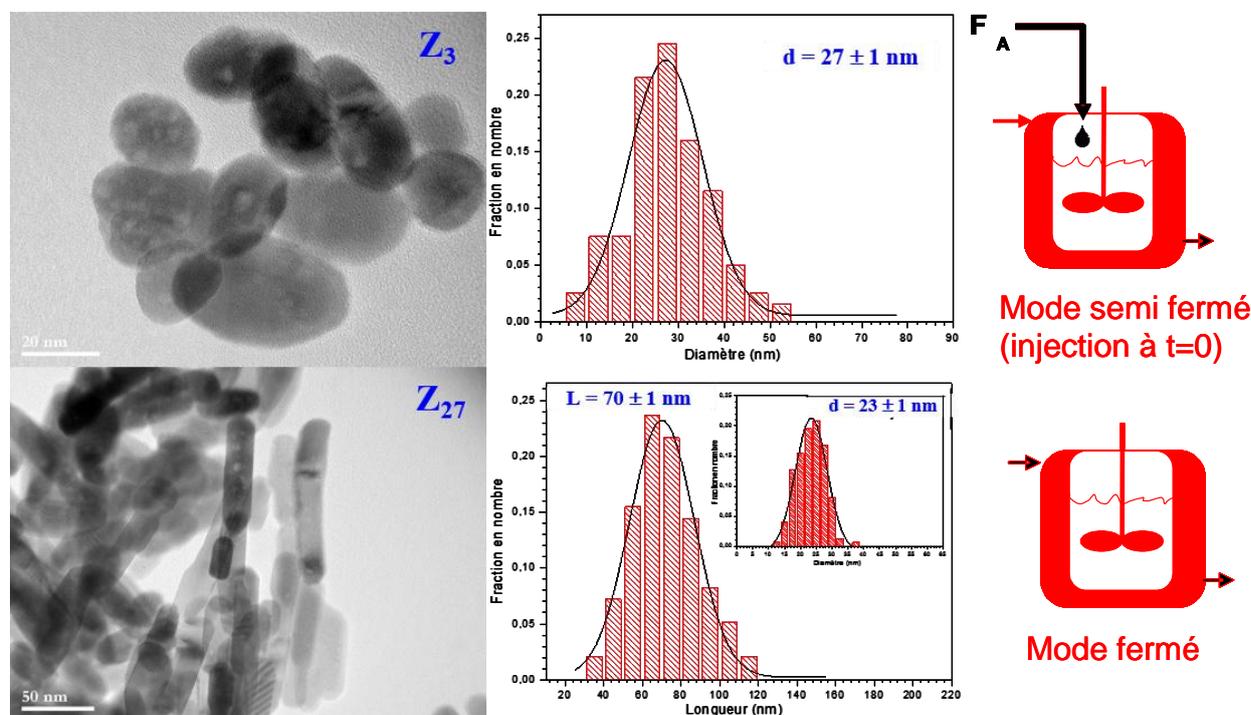


Figure II-28. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées à partir de différentes méthodes d'ajout d'une solution aqueuse de NaOH pour un taux d'hydrolyse $h = 20$ et un taux de basicité $b = 4$ (Z_3 sans injection, Z_{25} avec injection au moment de la dissolution, et Z_{27} avec injection après nucléation).

Dans le cas où l'eau et la soude sont ajoutées au début de la réaction, un changement de couleur de la solution qui passe de transparent à blanc laiteux se produit à 41 °C. Dans ce cas, nous pensons que la nucléation et la croissance se chevauchent. Dans le milieu, la plupart des ions Zn^{2+} subissent une hydrolyse rapide et une condensation, formant de nombreux noyaux. Cette étape est suivie par une croissance rapide des particules. La présence de nombreux noyaux empêche la croissance préférentielle selon l'axe c en raison d'une quantité limitée d'ions Zn^{2+} .

Tandis qu'avec le protocole d'injection de l'eau et de la soude, le changement de couleur de la solution qui passe aussi de transparent à blanc laiteux ne se produit qu'au moment de l'injection ce qui correspond à une température comprise entre 150 °C et 176 °C. Dans ces conditions à priori le processus de nucléation qui se déclenche à partir de l'eau de constitution

de l'acétate de zinc est lent, le nombre de noyaux est faible en raison de la faible quantité d'eau et d'ions OH⁻ présents dans le milieu réactionnel. Après avoir atteint une valeur de température maximale comprise entre 150 °C à 176 °C, l'apport d'eau et d'ions OH⁻ provoque en outre la nucléation et la croissance.

Tableau II-16: Conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), c/a, R _w , χ ²
Z ₃	D _{TEM} = 27 ± 0.56	D ₍₁₀₀₎ = 22.3 D ₍₀₀₂₎ = 30.8 D ₍₁₀₁₎ = 22.5	a = 3.2627 (1) c = 5.2264 (2) c/a = 1,602 R _w = 12,6 % χ ² = 1,24
Z ₂₇	D _{TEM} = 23 ± 0.26 L _{TEM} = 70 ± 0.68	D ₍₁₀₀₎ = 27.3 D ₍₀₀₂₎ = 48.6 D ₍₁₀₁₎ = 28.0	a = 3.2522 (1) c = 5.2099 (2) c/a = 1,602 R _w = 7.2 % χ ² = 4.74

Étant donné que la nucléation hétérogène est préférable à la nucléation homogène, on pense que les ions de Zn²⁺ dans le solvant ont tendance à se condenser sur les surfaces des noyaux préexistants, au lieu de former de nouveaux noyaux [DEH2006]. Un autre paramètre très important qui favorise aussi la croissance sur des noyaux préexistants est la forte dépendance de la viscosité du polyol avec la température. Donc plus la température est élevée plus la viscosité est faible ce qui facilite le mode de croissance par diffusion. Lorsque le processus de croissance est relativement rapide, les particules vont se transformer en tiges, en raison des dépôts de matière sur la surface des sites les plus stables par lesquels l'énergie de surface globale peut être minimisée. L'axe c est connu comme étant l'axe de facile croissance en raison de la faible énergie qui caractérise les faces (001) [HOF2006; LIU2004; POU2001].

Les diffractogrammes de rayons X (Figure II-29) illustrent la pureté de la phase et la bonne cristallinité des nanopoudres de ZnO synthétisées en utilisant différentes méthodes d'addition de la solution aqueuse de NaOH pour les deux taux de basicité b = 2 et b = 4.

L'analyse de ces diffractogrammes nous a permis de calculer les tailles des cristallites de ces échantillons ainsi que leurs paramètres de maille a et c (voir tableau II-14 et II-16).

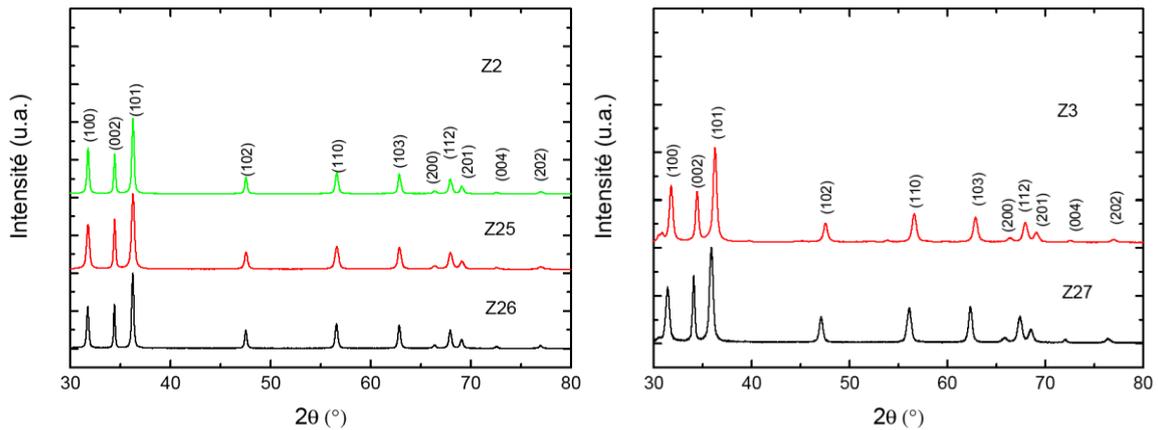


Figure II-29. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc à partir de différentes méthodes d'ajout de l'eau et de la soude dans le milieu réactionnel pour un taux d'hydrolyse $h = 20$ et pour un taux de basicité $b = 0$ (à gauche) et $b = 4$ (à droite).

III-3-2 Activation par ultrasons[♦]

A l'origine, la méthode polyol utilise une activation thermique par l'intermédiaire d'un système simple de chauffage sous agitation mécanique. Néanmoins, la synthèse assistée par ultrasons (US) pourrait avantageusement remplacer les étapes de chauffage et de mélange qui consomment de l'énergie. Dans le procédé US, le générateur ultrasonique convertit la tension du secteur en énergie électrique de haute fréquence à 25 kHz (25,000 cycles par seconde).

Cette énergie électrique de haute fréquence est transmise à un transducteur piézo-électrique, où elle est transformée en vibrations mécaniques. Les vibrations du convertisseur sont intensifiées par la sonde, créant des ondes de compression dans le liquide. Cette action génère des millions de bulles microscopiques (cavités) qui se propagent pendant la phase de pression négative, et implosent violemment pendant la phase de pression positive. C'est ce phénomène, appelé cavitation, qui dissipe une énergie considérable au niveau de la pointe de la sonde, permettant une agitation intense des molécules présentes dans le liquide. Ces impulsions rapides et violentes sont de courte durée et génèrent des températures locales d'environ 5000 K et des pressions d'environ 1800 atm [FIG1984]. Ces points chauds localisés peuvent être considérés comme des micro-réacteurs dans lesquels l'énergie mécanique est transformée en une énergie chimique. En plus de la génération de ces points chauds, il peut aussi y avoir des effets mécaniques produits à la suite de chocs violents [MAS2003]. L'énergie

[♦] Cette partie a fait l'objet de l'article :

M. Hosni, S. Farhat, F. Schoenstein, F. Karmous, N. Jouini, B. Viana, and A. Mgaidi, "Ultrasound assisted synthesis of nanocrystalline zinc oxide: Experiments and modelling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615,, pp. S472-S475, 2014.

libérée par ce processus, connu sous le nom de cavitation acoustique, peut améliorer la réactivité chimique et la vitesse de la réaction [OXL2003].

Très peu de travaux ont porté sur la synthèse de l'oxyde de zinc par activation ultrasonique. Shao *et al.* [SHA2007] ont développé un protocole de synthèse de nanofils de ZnO à partir d'une solution aqueuse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mélangée avec des quantités de NaOH et une petite quantité de poudre de zinc. Le système a été traité aux ultrasons pendant 8 à 60 min, avec et sans ajout de poudre de zinc. Deux modes US ont été testés. Dans le premier, des cycles de 2 s (On) et 3 s (Off) ont été utilisés. Dans le second mode, ces paramètres sont de 15 s (On) et 15 s (Off). Les particules obtenues sont des nanofils avec un diamètre moyen compris entre 15 et 70 nm. D'après les résultats de Shao *et al.* [SHA2007], la croissance du germe cristallin a lieu au cours de la période de l'irradiation par US, alors que celle du cristal a lieu pendant la période d'arrêt des US [DOK1990]. En 2007 Gao *et al.* [GAO2007] ont développé une méthode US pour le dépôt d'un film transparent de ZnO à partir d'une solution aqueuse. Les films de ZnO obtenus présentent une bonne cristallinité avec une orientation préférentielle le long de l'axe c. Selon les auteurs, l'irradiation ultrasonore était déterminante pour améliorer la surface et la cristallinité des nanoparticules. En 2009, Goharshadi *et al.* [GOH2009] ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de zinc par le procédé sonochimique dans un liquide ionique par irradiation ultrasonique pendant 1 h. Les nanoparticules obtenues sont sphériques avec une faible agglomération et un diamètre ~ 60 nm. Kalandaragh *et al.* [KAL2009], ont proposé une voie facile par irradiation ultrasonore en utilisant une solution aqueuse d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour la préparation de nanocristallites hexagonales de ZnO. Bhatte *et al.* [BHA2011] ont élaboré en 2011 des nanoparticules de ZnO par ultrasons à partir d'acétate de zinc et du 1,4 butanediol. Le temps de synthèse était de 2 h avec un mode d'impulsion de 5 s (5 s On et 5 s Off). Les nanoparticules obtenues sont de forme polygonale avec une taille moyenne de 45 ± 17 nm déterminée par diffusion dynamique de lumière et par microscopie électronique à transmission. Plus récemment, Peng *et al.* [PEN2013] ont produit des nanofils d'oxyde de zinc par un processus sol-gel assisté par ultrasons en utilisant le diéthylène glycol (DEG) comme solvant et d'acétate de zinc comme précurseur. La durée de la synthèse est de 2 h avec un mode de 2 s sous tension et 2 s hors tension. Les nanofils obtenus font ~ 30 nm de large et 50-70 nm de longueur. L'analyse par spectroscopie de masse et par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) effectuée lors de la synthèse suggère une réaction d'élimination d'ester par l'attaque nucléophile du groupe hydroxyle du diéthylène-glycol sur l'atome de carbone de la

fonction carbonyle de l'acétate de zinc. Il convient de remarquer que ce mécanisme réactionnel ne tient pas compte de la sonochimie et de la dynamique des bulles.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'irradiation US pour produire des nanoparticules d'oxyde de zinc en milieu polyol. Une comparaison avec la méthode d'activation thermique (AT) a été réalisée dans la même stœchiométrie chimique ($h = 5$; $z = 0.5 \text{ M}$; $b = 0$; DEG). Pour cela, deux échantillons Z_{28} et Z_5 sont respectivement synthétisés par deux méthodes d'activation aux ultrasons US en adoptant le protocole expérimental 3 et activation thermique AT selon le protocole expérimental 1.

Les poudres ont été ensuite caractérisées par MET, DRX et spectroscopie Raman. La Figure II-29 représente l'évolution temporelle de la température du milieu de la réaction pendant l'expérience. Lorsque l'irradiation ultrasonique a été utilisée (Figure II-30 à gauche). L'oscillation de la pression sonore induit des variations périodiques de la température. La partie croissante de la courbe de la température en fonction du temps est attribuée au processus de chauffage lors de l'application des ultrasons. La vitesse de chauffage varie de $26 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ au début, à $14 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à la fin de l'expérience.

Les périodes décroissantes du profil de température sont dues à des processus dissipatifs couplés à la convection dans le milieu liquide. Après 15 minutes d'application des US, la température atteint $139 \text{ }^\circ\text{C}$ et un précipité blanc apparaît instantanément. Après 28 minutes du début de l'expérience, la réaction est arrêtée.

Pour la synthèse par activation thermique, le système a été chauffé jusqu'à ce que la température atteigne $160 \text{ }^\circ\text{C}$, puis celle-ci est maintenue à cette valeur pendant encore une heure. Le profil de température tracé dans la Figure II-30 à droite présente une pente quasi constante correspondant à une vitesse de $8 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à puissance constante.

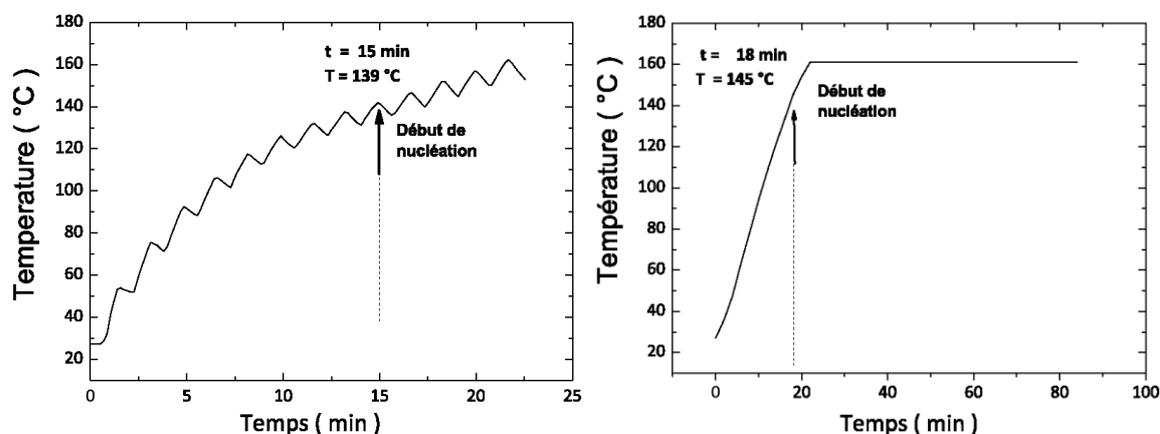


Figure II-29. Les profils de température au cours de la synthèse de l'oxyde de zinc avec l'irradiation ultrasonore (à gauche) et l'activation thermique (à droite).

La morphologie et la taille des particules ont été déterminées par microscopie électronique en transmission. La Figure II-30 rassemble les deux clichés des deux poudres et leurs distributions de taille respectives.

L'effet de l'activation sur la croissance et la taille des particules est tout à fait évident à partir des observations au MET. La courbe de distribution de taille de la Figure II-30 montre que les particules obtenues par activation US sont sphériques avec un diamètre moyen de 15 ± 2 nm. En revanche, lorsque le système est thermiquement activé, des nanofils de longueur moyenne de 108 ± 40 nm, et de diamètre moyen de 35 ± 10 nm ont été obtenus (Figure II-30). Malgré le même environnement chimique, le résultat suggère deux mécanismes de croissance différents selon le mode d'activation. L'activation US, avec un effondrement implosif des bulles favoriserait la nucléation plutôt que la croissance. Par conséquent, les particules obtenues possèdent une forme sphérique avec une taille relativement faible. Ces observations sont en accord avec les résultats déjà rapportés dans la littérature pour la cristallisation industrielle [MUL2001]. En effet, les résultats de l'activation par ultrasons montrent une augmentation de la solubilité, et donc une diminution de la sursaturation des espèces dans la solution. Les ultrasons peuvent également améliorer la nucléation primaire spontanée. L'augmentation de la densité de nucléation dans la solution se traduit par une réduction de la taille des particules pour une même concentration de précurseurs.

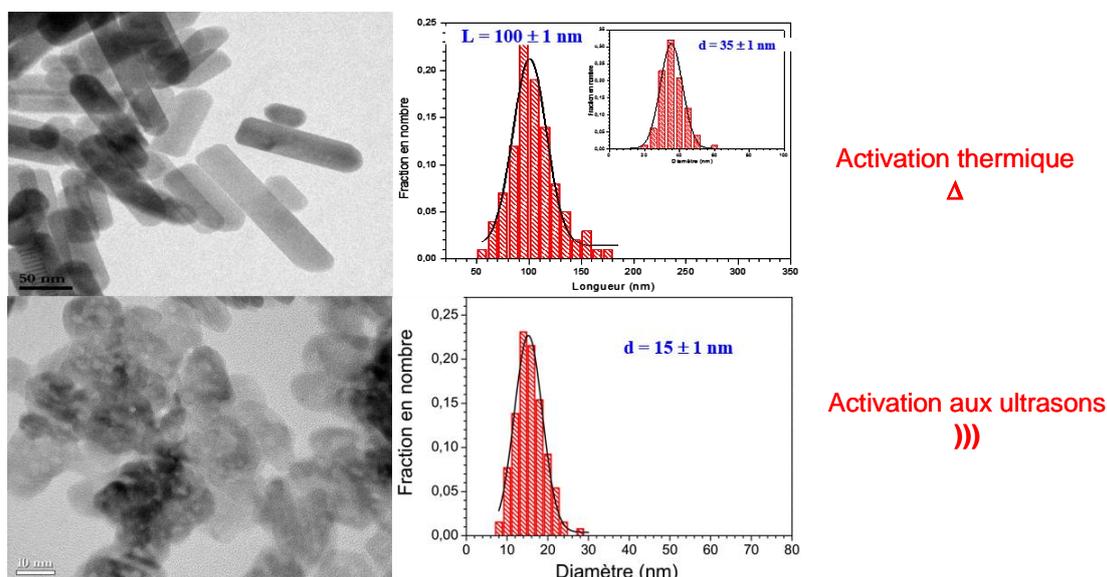


Figure II-30. Images MET de particules d'oxyde de zinc synthétisées à partir de différentes méthodes d'activation par ultrason (Z_{28}) et par activation thermique (Z_5).

La diffraction des rayons X a été utilisée pour confirmer la phase d'oxyde de zinc ainsi que la morphologie des poudres obtenues dans les deux modes d'activation. Ainsi, des pics de diffraction sont en accord avec ceux théoriques de l'oxyde de zinc. Ceci confirme que les nanoparticules de ZnO sont bien cristallisées et que la structure est hexagonale de type Würtzite.

Les paramètres de la mailles a et c ont été calculés à partir de l'affinement Reitveld développé dans l'Annexe et l'équation de Scherrer a été utilisée pour calculer les tailles des cristallites. Les Résultats DRX sont résumés dans le tableau II-17.

La Figure II-31 montre que les pics obtenus par (US) sont plus larges que ceux obtenus par (AT) ceci est attribué à de plus faibles tailles de cristallites en mode (US) et confirment par la même les résultats observés en microscopie électronique en transmission. Les pics référencés par une étoile dans le diffractogramme des poudres obtenues par irradiation ultrasonique pourraient être attribués à la présence d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$. En outre, les tailles des cristallites obtenues par diffraction des rayons X en mode (US) sont comparables dans les trois directions cristallographiques (100), (002) et (101) indiquant l'absence d'anisotropie. D'autre part, les tailles des cristallites obtenues par MET et DRX sont très proches confirmant le caractère monocristallin des nanoparticules.

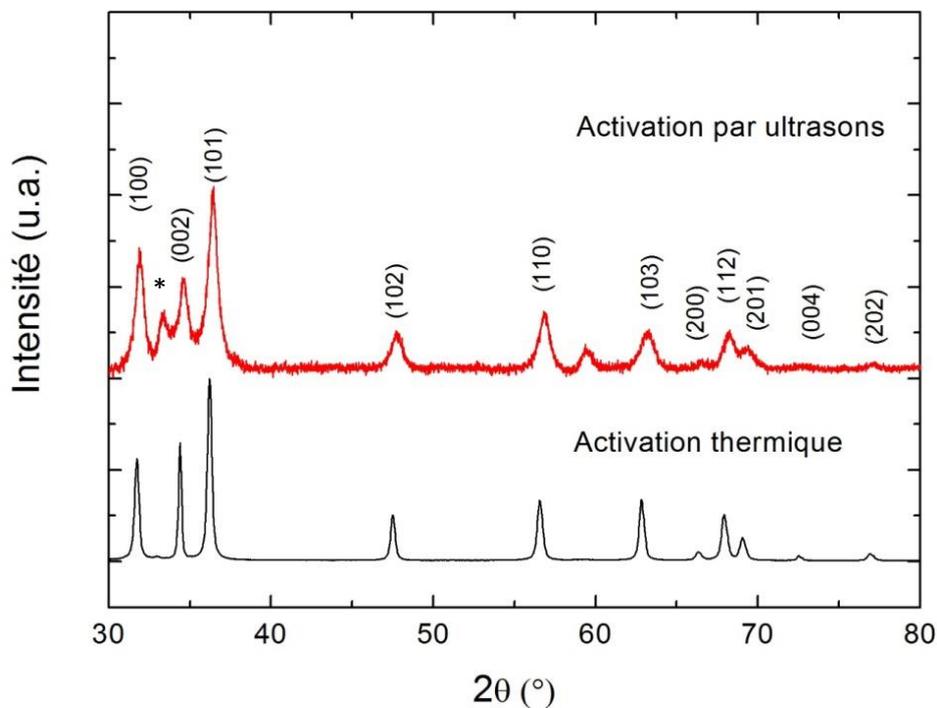


Figure II-31. Diffractogrammes des rayons X de la poudre obtenue sous ultrasons (lignes noires) et par activations thermiques (lignes grises). Les positions des pics d'oxyde de zinc sont indexées.

Tableau II-17 : Les paramètres structuraux obtenus par l'analyse de DRX et MET.

Echantillons	Taille MET (nm)	Taille DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å), R_w , χ^2
Synthèse par US	$D_{TEM} = 15 \pm 2$	$D_{(100)} = 15.4$ $D_{(002)} = 18.6$ $D_{(101)} = 15.5$	$a = 3.2429 (6)$ $c = 5.1935 (9)$ $R_w = 3.63 \%$ $\chi^2 = 3.65$
Synthèse par AT	$D_{TEM} = 35 \pm 10$ $L_{TEM} = 108 \pm 40$	$D_{(100)} = 29.8$ $D_{(002)} = 50.7$ $D_{(101)} = 30.8$	$a = 3.2523 (1)$ $c = 5.2102 (1)$ $R_w = 7.58 \%$ $\chi^2 = 4.07$

Spectroscopie Raman:

La spectroscopie Raman a été utilisée pour confirmer la structure du matériau. En effet, les spectres Ramans sont très sensibles à la structure du cristal ainsi qu'aux défauts présents dans la structure cristalline. Selon la théorie de groupe, il existe plusieurs ensembles de phonons optiques de la zone du centre illustré par des pics dans la première colonne du tableau II-17. Les spectres Raman des deux échantillons synthétisés par les deux procédés d'activation sont représentés dans la Figure II-32. Le principal pic intense et dominant indexé à 437 cm^{-1} a été observé. Il est attribué au mode de vibration E2 (high) qui caractérise la phase hexagonale de type Würtzite de ZnO [KHA2010]. D'autres pics sont aussi généralement observés, un pic à 98 cm^{-1} connu comme E2 (low) et un troisième pic à 339 cm^{-1} correspondants à des vibrations du second ordre du spectre Raman.

Tableau II-18 : Comparaison des modes actifs Raman des nanostructures de ZnO obtenus pour les échantillons US et AT en comparaison avec les valeurs théoriques. Position des Pic avec leurs décalages par rapport à la théorie (toutes les valeurs sont en cm^{-1}).

Symmetry	Theory (cm^{-1}) [KHA2010]	ZnO sous US		ZnO sous AT	
E2(low)	101	101.6	+0.6	101.6	+0.6
A1(TO)	380	-	-	-	-
E1(TO)	407	-	-	-	-
E2(High)	437	442.2	+5.2	441.0	+4
A1(LO)	574	-	-	-	-
E1(LO)	583	-	-	-	-

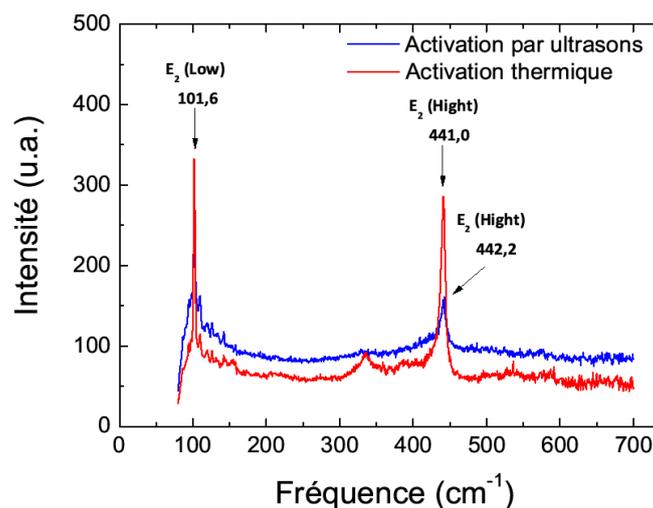


Figure II-32. Spectres Raman des nanoparticules de ZnO obtenues par activation thermique (rouge) et ultrasonique (bleu). Conditions : (h=5; z= 0.5; b= 0; Polyol=DEG).

A partir des deux spectres Raman de la Figure II-32, l'intensité des pics du mode E2 à 437 cm^{-1} est relativement élevée. Ces pics sont relativement fins en comparaison aux autres pics observés, ceci confirme une fois de plus que l'oxyde de zinc obtenu par les deux méthodes US et AT sont bien cristallisés.

En outre, le pic E2 (high) des nanostructures synthétisées, est décalé vers les faibles longueurs d'onde (bleu-shift), par rapport aux valeurs théoriques

Ce résultat est en accord avec l'observation de Khan, [KHA2010] qui a étudié les spectres Raman des différentes morphologies de ZnO tels que les nanofils, les sphères, les nanotubes sous forme d'une fleur, et les tétrapodes. Cet auteur a montré que le mode E2 (High) dépend de la morphologie des nanostructures. Il a également mis en évidence un décalage vers les faibles longueurs d'onde (bleu-shift) pour toutes les morphologies en comparaison avec les résultats théoriques [KHA2010]. Ce décalage en longueur d'onde est attribué à des défauts et des tensions internes dans les différentes directions de croissance.

Pour interpréter les résultats obtenus lors d'une activation par US, un modèle a été développé en tenant compte de la température et de la pression lors de la cavitation de la bulle induite par ultrasons. Sur la base de l'équilibre thermodynamique, nous avons estimé la distribution des espèces dans la bulle pour une gamme de température de 5000 K jusqu'à la température ambiante simulant le processus de trempe lors de la formation et l'effondrement des bulles en utilisant le logiciel *IVTANTHERMO*. Ce logiciel permet de calculer la distribution des espèces à l'équilibre pour une température, une pression et une composition chimique données [BEL1999]. Pour ces calculs nous avons pris en compte 51 espèces moléculaires et atomiques obtenues par la combinaison des atomes de H, C, O et Zn comme

consigné dans le tableau II-19. Les propriétés thermodynamiques de ces espèces sont calculées dans une gamme de température comprise entre 300 K et 5000 K en interne dans le logiciel et permet de simuler l'environnement chimique pendant l'effondrement de la bulle quand la température atteint 5000 K. En première approche, nous avons fait varier la température de l'ambiante à 5000 K pour les conditions de la synthèse correspondant à $z = 0.5$ M et $h = 5$ soient des fractions molaires initiales de : 0.747 pour le DEG, 0.042 pour l'acétate de zinc et 0.211 pour l'eau.

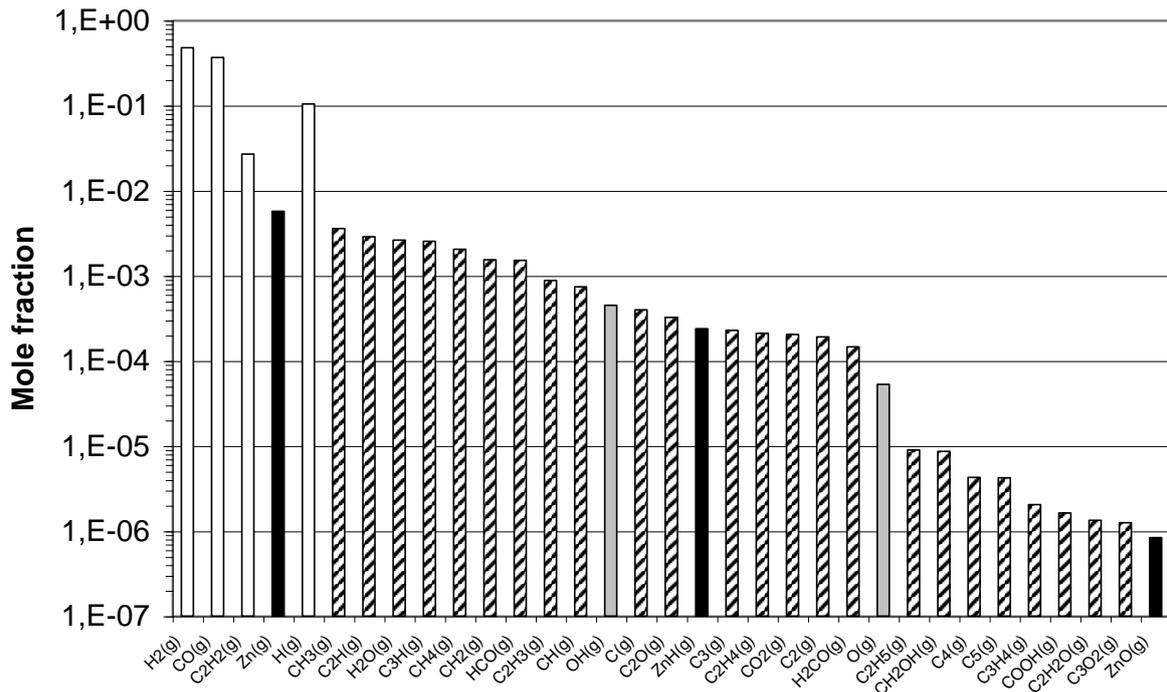


Figure II-33. Répartition d'équilibre des espèces majeure dans la cavitation du bulle, calculé à 5000 K et 1800 atm dans les conditions stœchiométriques de $z = 0,5$ mol/l et $h = 5$. Les principales espèces H₂, CO, C₂H₂ et H sont représentés en blanc. Les atomes de zinc Zn, d'hydruure de zinc ZnH et d'oxyde de zinc ZnO sont présentés en noir, l'oxygène atomique et les radicaux OH sont affichés en gris.

Les calculs simulant la composition lors de l'effondrement de la bulle, à 5000 K et 1800 atm sont présentés dans la Figure II-33. Ils indiquent que la bulle est dominée par l'hydrogène moléculaire (47.7% en moles), suivi du monoxyde de carbone (36.5% en moles), de l'hydrogène atomique (10.4% en moles), et de l'acétylène C₂H₂ (2.7% molaire). L'espèce majoritaire contenant l'élément zinc a été trouvée à l'état atomique Zn (0.6% molaire). En outre, on peut remarquer la présence de radicaux comme O et OH qui pourraient se recombinaer avec des atomes de zinc pour former de l'oxyde de zinc.

Tableau II-19 : Espèces gazeuses considérées dans les calculs thermodynamiques.

Espèces H et O	$H_2(g), H(g), H_2O(g), OH(g), O(g), O_2(g), HO_2(g), H_2O_2(g), O_3(g)$
Espèces C	$CO(g), C_2H_2(g), CH_3(g), C_2H(g), C_3H(g), CH_4(g), CH_2(g), HCO(g), C_2H_3(g), CH(g), C(g), C_2O(g), C_3(g), C_2H_4(g), C_2(g), CO_2(g), H_2CO(g), C_2H_5(g), CH_2OH(g), C_5(g), C_4(g), C_3H_4(g), C_2H_2O(g), COOH(g), C_3O_2(g), C_2H_6(g), C_3H_6(g), CH_3OH(g), HCOOH(g), CH_3O(g), C_3H_6(g), C_2H_4O(g), C_2H_5OH(g), C_3H_8(g), C_2H_4O_2(g), CH_2O_2(g), C_2H_4O_2(g), C_2H_4O_3(g), C_2H_4O_3(g)$
Espèces Zn	$Zn(g), ZnH(g), ZnO(g)$

Le modèle a été ensuite étendu pour simuler la dynamique de la bulle générée lors de l'irradiation ultrasonore. Pour ces calculs, nous avons utilisé les profils de température et de pression en fonction du temps de Gong et Hart [GON1998]. Leur modèle résout les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie dans de l'eau pure traitée par ultrasons à une fréquence de 21 kHz.

Étant donné que la masse volumique, la conductivité thermique et la capacité thermique de l'eau possèdent des valeurs proches de celles relatives au DEG, l'utilisation de ces profils en première approximation est justifiée.

La Figure II-34 montre clairement que le pourcentage d'oxyde de zinc augmente rapidement au cours de l'éclatement des bulles alors que les atomes de zinc dominent pendant la phase d'expansion et au début de l'effondrement.

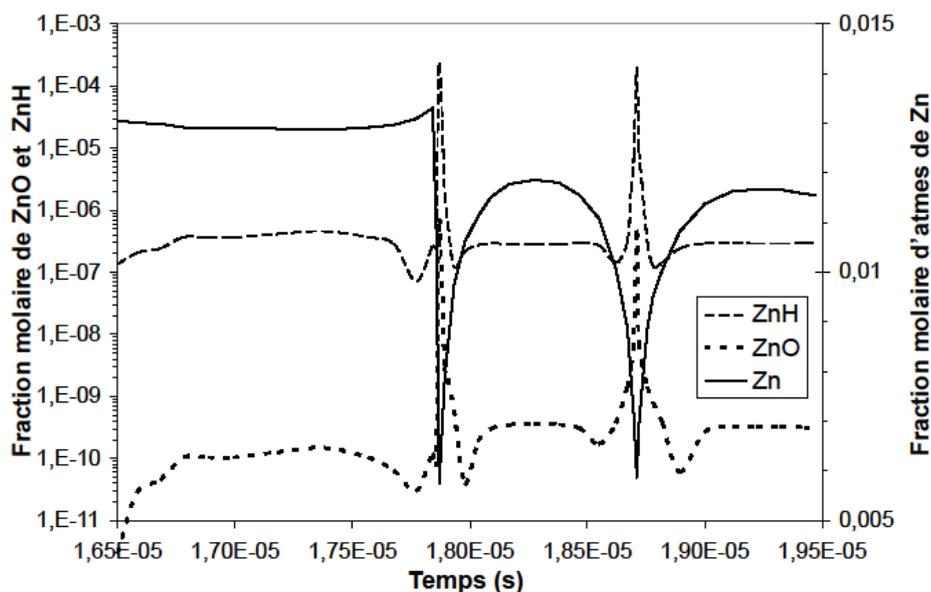


Figure II-34. Répartition de Zn, ZnH et des radicaux de ZnO au cours d'un cycle typique de l'oscillation d'une bulle. Calculé dans les conditions stœchiométriques de la synthèse de l'oxyde de zinc avec $z = 0,5 \text{ mol / l}$ et $h = 5$, de la température et des profils de pression à partir de Réf. [GON1998].

Ces résultats suggèrent un nouveau mécanisme de formation de l'oxyde de zinc sous irradiation ultrasonore que l'on pourrait résumer en quatre étapes.

- Etape 1: formation à température et pression élevées d'une bulle contenant des précurseurs gazeux comme Zn, ZnO et ZnH. En raison de l'explosion rapide de la bulle après l'effondrement, ces espèces peuvent s'accumuler dans la phase vapeur de la bulle et leur concentration augmente à chaque oscillation.
- Étape 2: après l'éclatement de la bulle, ces espèces diffusent dans le milieu liquide et la densité de nucléation va considérablement augmenter. Ceci favorise la formation de nanoparticules sphériques de faible taille.
- Étapes 3: Formation de Zn(OH)₂ dans la phase liquide.
- Etape 4: deshydroxylation de Zn(OH)₂ pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc comme le suggère le mécanisme proposé par Bhatte *et al.* [BHA2012].

Conclusion partielle :

La formation des nanoparticules d'oxyde de zinc dépend de l'activation de la réaction. Par les fortes conditions thermodynamiques de température et de pression, l'activation par ultrason change drastiquement les conditions thermocinétiques et la distribution des précurseurs de croissance affectant la morphologie et la taille. L'activation par ultrasons conduit à :

- * une diminution du temps d'induction et de nucléation,
- * un accroissement du taux de nucléation,
- * un changement de la morphologie et de la taille des particules obtenues.

IV- Conclusions

Ce chapitre nous a permis de mettre en place une étude paramétrique pour mieux contrôler les dimensions et la morphologie des nanoparticules d'oxyde de zinc qui influent à leur tour leurs propriétés finales. Les motivations d'une telle étude ont été doubles, à la fois fondamentales pour comprendre la sensibilité des paramètres sur le procédé et expérimentales et pour permettre de produire des nanoparticules de taille et de morphologie pré déterminées. Ainsi, l'influence de l'ensemble des paramètres du procédé polyol comme les paramètres stœchiométriques, chimiques, et thermiques, mais également la nature chimique du polyol et

de la base ainsi que le mode d'activation de la réaction ont été explorés expérimentalement de façon systématique. La caractérisation des poudres obtenues a été effectuée en combinant la diffraction aux rayons X, le MET et la spectroscopie Raman. L'ensemble des résultats permet d'établir une fenêtre de travail permettant de moduler la taille et la morphologie des particules d'oxyde de zinc synthétisées par le procédé polyol. On peut ainsi obtenir ces nanoparticules en forme de sphères aussi fines que 15 nm et bâtonnets aussi long que 600 nm mais également toutes les formes intermédiaires. Une interprétation de ces résultats serait une dépendance différente de la vitesse de croissance de chaque face du cristal ZnO par rapport à chaque paramètre du procédé. Une étude du mécanisme de croissance sera proposée en complément à cette étude dans le Chapitre 3. L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre nous permet d'envisager la mise à l'échelle du procédé afin de synthétiser en masse des nanoparticules d'oxyde de zinc destinées à diverses applications, dont les cellules photovoltaïques.

Références bibliographiques

- [BEL1999] Belov G. V., Iorish V. S., Yungman V. S. (1999), *IVTANTHERMO* for Windows — database on thermodynamic properties and related software. *Calphad*, 23, 2, pp. 173-180.
- [BHA2011] Bhatte K. D., Fujita S.-I., Arai M., *et al.* (2011), Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1, pp. 54-58.
- [BHA2012] Bhatte K. D., Sawant D. N., Pinjari D. V., *et al.* (2012), One pot green synthesis of nano sized zinc oxide by sonochemical method. *Materials Letters*, 77, 0, pp. 93-95.
- [CHI2012] Chieng B. W., Loo Y. Y. (2012), Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters*, 73, 0, pp. 78-82.
- [DAK2009] Dakhloui A., Jendoubi M., Smiri L. S., *et al.* (2009), Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. *Journal of Crystal Growth*, 311, 16, pp. 3989-3996.
- [DOK1990] Doktycz S., Suslick K. (1990), Interparticle collisions driven by ultrasound. *Science*, 247, 4946, pp. 1067-1069.
- [FIE1985] Fievet, J. P. Lagier, B. Beaudoin, *et al.* (1985), *Mat. Sci. Monographs*, 28A, pp. 555-556.
- [FIG1984] Figlarz M., Fievet F., Lagier J. P. (1984). Procédé de réduction de composés métalliques par les polyols, et poudres métalliques obtenues par ce procédé. US4539041.
- [GAO2007] Gao X.-D., Li X.-M., Yu W.-D., *et al.* (2007), Low-temperature deposition of transparent ZnO films by the ultrasonic-mediated stepwise method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 6, pp. 467-473.
- [GOH2009] Goharshadi E. K., Ding Y., Jorabchi M. N., *et al.* (2009), Ultrasound-assisted green synthesis of nanocrystalline ZnO in the ionic liquid [hmim][NTf₂]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 1, pp. 120-123.
- [GON1998] Gong C., Hart D. P. (1998), Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 104, 5, pp. 2675-2682.
- [HOF2006] Hoffmann R. C., Jia S., Jeurgens L. P. H., *et al.* (2006), Influence of polyvinyl pyrrolidone on the formation and properties of ZnO thin films in chemical bath deposition. *Materials Science and Engineering: C*, 26, 1, pp. 41-45.
- [MUL2001] J.W. Mullin (2001). *Crystallization*, Oxford. p.600.
- [JEZ1995] Jézéquel D., Guenot J., Jouini N., *et al.* (1995), Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics. *J. Mater. Res.*, 10 pp. 77.
- [KAL2009] Kalandaragh Y. A., Khodayari A., Behboudnia M. (2009), Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12, 4–5, pp. 142-145.
- [KHA2010] Khan A. (2010), Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures. *J. Pak. Mater. Soc*, 4, pp. 5-9.
- [LAM1950] LaMer V. K., Dinegar R. H. (1950), Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 11, pp. 4847-4854.
- [LEE2008] Lee S., Jeong S., Kim D., *et al.* (2008), ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices and Microstructures*, 43, 4, pp. 330-339.
- [LIU2004] Liu X. M., Zhou Y. C. (2004), Seed-mediated synthesis of uniform ZnO nanorods in the presence of polyethylene glycol. *Journal of Crystal Growth*, 270, 3–4, pp. 527-534.

- [LUT1998] Lutterotti L., Gialanella S. (1998), X-ray diffraction characterization of heavily deformed metallic specimens. *Acta Materialia*, 46, 1, pp. 101-110.
- [TAI2002] M. Taibi, N. Chakroune, L. Poul, *et al.* (2002). Elaboration et caractérisation de poudres ultra fines de métaux et d'oxydes par réduction ou hydrolyse dans les polyols *Matériaux 2002*, pp. 1-4.
- [MAS2003] Mason T. J., Lorimer J. P. (2003). *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 293.
- [OXL2003] Oxley J. D., Prozorov T., Suslick K. S. (2003), Sonochemistry and Sonoluminescence of Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 37, pp. 11138-11139.
- [PEN2013] Peng Y., Ji J., Zhao X., *et al.* (2013), Preparation of ZnO nanopowder by a novel ultrasound assisted non-hydrolytic sol-gel process and its application in photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 249. *Powder Technology*, 233, 0, pp. 325-330.
- [POU2000] Poul L. (2000). Oxydes et hydroxyacétates lamellaires de métaux de transition (zinc, cobalt, nickel): nouvelle voie de synthèse par hydrolyse en milieu polyol, caractérisation, Thèse de l'université Paris 6,
- [POU2003] Poul L., Ammar S., Jouini N., *et al.* (2003), Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 1-3, pp. 261-265.
- [POU2001] Poul L., Ammar S., Jouini N., *et al.* (2001), Metastable solid solutions in the system ZnO_{1-x}CoO_x: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics. *Solid State Sciences*, 3, 1-2, pp. 31-42.
- [DEH2006] R.T. DeHoff (2006). *Thermodynamics in Materials Science*.
- [RIE1969] Rietveld H. (1969), A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 2, pp. 65-71.
- [SHA2007] Shao H., Qian X., Huang B. (2007), Fabrication of single-crystal ZnO nanorods and ZnS nanotubes through a simple ultrasonic chemical solution method. *Materials Letters*, 61, 17, pp. 3639-3643.
- [TAH2008] Tahar L. B., Artus M., Ammar S., *et al.* (2008), Magnetic properties of CoFe_{1.9}RE_{0.1}O₄ nanoparticles (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho) prepared in polyol. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 23, pp. 3242-3250.
- [TAO2006] Tao A., Sinsersuksakul P., Yang P. (2006), Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures. *Angewandte Chemie*, 118, 28, pp. 4713-4717.
- [WAN1997] Wang B. G., Shi E. W., Zhong W. Z. (1997), Understanding and Controlling the Morphology of ZnO Crystallites under Hydrothermal Conditions. *Crystal Research and Technology*, 32, 5, pp. 659-667.
- [WAR1969] Warren B. E. (1969). *X-ray Diffraction*. Courier Dover Publications.

*Chapitre III : Effet du mélange et mise
à l'échelle du procédé*

Chapitre III

Effet du mélange et mise à l'échelle du procédé

I- Effet du mélange	126
I-1 Motivations	126
I-2 Protocole expérimental	128
I-3 Synthèses et caractérisations	131
I-4 Résultats et discussion	132
I-4-1 Temps de mélange	136
I-4-2 Temps de nucléation	140
I-4-3 Temps de croissance	142
I-4-4 Temps de coagulation	144
I-4-5 Mûrissement d'Ostwald	146
I-4-6 Conclusion sur les temps de mélange	147
I-4-7 Echelle spatiale	148
I-5 Simulation	150
1-5-1 Concepts	150
1-5-2 Modélisation de l'écoulement turbulent	152
1-5-3 Conditions aux limites	154
1-5-4 Résultats	154
II- Mise à l'échelle du procédé polyol	157
II-1 Protocole expérimental :	157
II-1-1 Description du grand réacteur	157
II-1-2 Etude thermique	159
II-2 Synthèses et caractérisations	164
II-2-1 Synthèses	164
II-2-2 Analyse structurale	164
II-3 Simulations	170
II-3-1 Comparaison entre petite et grande échelle	170
II-3-2 Simulations d'autres pâles	173
III- Conclusions et perspectives	175
Références bibliographiques	177
Webographies	180

Chapitre III

Effet du mélange et mise à l'échelle du procédé

Après avoir effectué dans le chapitre II l'analyse paramétrique du procédé de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par la voie polyol, nous nous intéressons ici à l'effet du mélange et à la mise en échelle ou «scale-up» du procédé dans l'objectif double :

- (i) d'étudier la structure fine de l'écoulement et son effet sur la taille et la morphologie des nanoparticules obtenues dans différentes configurations de mélange*
- (ii) de produire des quantités macroscopiques de nanoparticules permettant d'envisager des applications.*

Les méthodes et les résultats numériques concernant les structures d'écoulement dans les différentes configurations étudiées à petite et grande échelle, seront également présentés.

I- Effet du mélange

I-1 Motivations

En raison de la courte période d'induction et de la vitesse de nucléation élevée, caractéristique des réactions de précipitation, le « mélange » des réactifs peut devenir un facteur déterminant dans les milieux liquides. En effet, le mélange pourrait changer la **sursaturation locale** dans le réacteur, et ceci affecte la vitesse de précipitation et la distribution de tailles des particules obtenues. Depuis les travaux de Kolmogorov [KOL1991] sur la turbulence, le couplage mélange-réaction a été intensivement étudié sous l'angle de la mécanique des fluides, d'abord dans le contexte de la précipitation classique pour des tailles de particules allant du millimètre au micromètre [BAK1996; BAL1999; POP2000], et par la suite étendu à la synthèse de nanoparticules [BAL2007; GRA2006; LIN2008; MAR2002; SCH2006]. La configuration de mélange la plus utilisée reste le réacteur agité dans lequel différents types de mobiles d'agitation peuvent produire différents régimes d'écoulement axial, radial ou tangentiel [HAR1997; VIL1989; VIL1994]. En diminuant les dimensions de la zone de mélange à

l'échelle sous millimétrique, comme dans le T de mélange [GRA2006; LIN2008; MAH1996], ou dans les jets libres confinés [MAH1996], nous pouvons diminuer le temps de mélange ce qui pour certaines réactions peut devenir un paramètre crucial pour le contrôle non seulement de la taille mais aussi de la distribution de cette dernière. Récemment, des méthodes expérimentales et théoriques ont été proposées dans le contexte des nanomatériaux pour l'estimation du macro et du micro mélanges. Ces travaux ont été récemment revus dans l'ouvrage de Bockhorn *et al.* [BOC2010]. Ainsi, des techniques de Vélocimétrie par Image de Particules (PIV) et de Fluorescence Induite par Laser (LIF) ont été réalisées pour soutenir l'hypothèse que **la précipitation des nanoparticules dans les liquides nécessite une forte intensité de mélange** et que les dimensions moyennes des particules et la largeur de la distribution diminuent fortement avec l'augmentation de l'intensité du mélange.

En effet, contrairement à un mélange de gaz, qui est entièrement assuré par la diffusion moléculaire, même à de faibles nombres de Reynolds, un mélange intense reste nécessaire pour les liquides en raison de la faible constante de diffusion dans ces derniers. Après le mélange des réactifs, la précipitation est le résultat de plusieurs mécanismes que nous avons discuté dans le Chapitre I. Ce sont la nucléation, la croissance et les processus secondaires tels que l'agglomération, la brisure ou le mûrissement. La nucléation est la formation d'une phase solide à partir du liquide; ce processus se produit lorsqu'un nombre important de molécules se joignent ensemble pour former un agrégat thermodynamiquement stable, qui se développe lors de la croissance pour donner lieu à des particules plus grosses par ajout de précurseur. Ainsi, la nucléation et la croissance sont des phénomènes en concurrence parce que ces deux étapes consomment toutes les deux des molécules du précurseur. La taille des particules est par conséquent le résultat de cette compétition. Il paraît donc évident que les petites particules sont le fruit de taux de nucléation élevés, alors que les grosses particules sont produites par des taux de nucléation faibles. Ainsi, parce que le mélange et la réaction sont connectés, la manière dont les réactifs sont mélangés peut influencer de façon significative les cinétiques de nucléation et de croissance et par voie de conséquence, les tailles finales des particules. Bien que ces caractéristiques soient essentielles pour les applications, l'amélioration de la conception des systèmes de mélange pour la synthèse de nanoparticules reste un sujet relativement peu étudié dans la littérature scientifique.

I-2 Protocole expérimental

Pour étudier l'effet du mélange sur la précipitation de nanoparticules d'oxyde de zinc, nous avons expérimenté les trois dispositifs de la Figure III-1, regroupant un réacteur fermé et agité, un T de mélange et un jet libre confiné. Toutes les synthèses ont été effectuées avec les **mêmes paramètres stœchiométriques**, c'est à dire, une concentration du précurseur métallique $z = 0.2 \text{ mol. L}^{-1}$ et un taux d'hydrolyse $h = 5$. Pour simplifier cette étude le paramètre b a été fixé à $b = 0$.

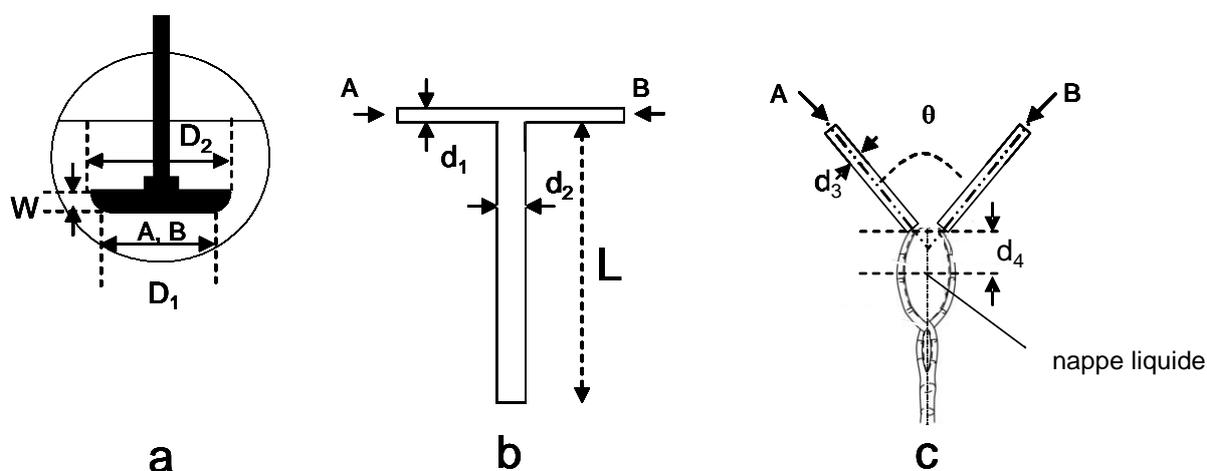


Figure III-1. Configurations de mélange. a: Réacteur agité avec une pale droite $D_1=5 \text{ cm}$, $D_2=7 \text{ cm}$ et $W=1 \text{ cm}$; b:T de mélange de diamètre interne $d_1=1 \text{ mm}$, diamètre externe $d_2=2 \text{ mm}$, Longueur $L=20 \text{ cm}$; et c: jet libre confiné: diamètre interne de l'aiguille $d_3=584 \text{ }\mu\text{m}$ ou $d_3=394 \text{ }\mu\text{m}$ et $d_4=3 \text{ mm}$ et $\theta = 45^\circ$.

Pour la configuration du **réacteur agité**, un réacteur sphérique à trois cols en verre, équipé d'un agitateur mécanique et d'un thermocouple Pt 100 été utilisé (voir Figure III-1-a). L'acétate de zinc dihydraté et une quantité appropriée d'eau distillée ont été dissous dans 200 ml de diéthylène glycol, puis chauffés à 353 K ou 403 K pendant 1 heure sous agitation continue. Pour le mélange des réactifs, nous avons utilisé une pale droite entraînée par un moteur RZR-2021 Heidolph. La vitesse de rotation a été maintenue à 220 tours par minute pendant toute l'expérience. La largeur et les diamètres de la pale sont de $W = 1 \text{ cm}$, $D_1 = 5 \text{ cm}$, et $D_2 = 7 \text{ cm}$, respectivement. D'après la littérature, cette pale génère un écoulement de type axial.

Pour la synthèse dans le **T de mélange**, nous avons utilisé un réacteur développé au sein de l'équipe NINO du LSPM. Ce réacteur a été conçu pour la synthèse de TiO_2 nanométrique, sa description détaillée est donnée dans [AZO2010]. Le T de mélange est composé de deux tubes d'entrée du fluide en inox de même diamètre interne, $d_1 = 1.0 \text{ mm}$. Après injection des

réactifs, ces derniers sont rapidement mélangés et quittent le système à travers un tube en inox de 20 cm de longueur, soudé aux deux premiers. Pour conserver le nombre de Reynolds entre l'entrée et la sortie, le diamètre externe a été choisi telle que $d_2 = 2,0 \text{ mm}$ [AZO2010]. Pour assurer la synthèse, deux solutions (A) et (B) ont été mises dans deux réservoirs thermostatés à double parois maintenus à 353 K et contenant respectivement de l'acétate de zinc et le diéthylène glycol (DEG) d'un côté et l'eau distillée et le DEG de l'autre. Ces deux solutions ont été injectées à contre-courant, par l'application d'une pression d'azote de part et d'autre comme le montre la Figure III-1-b. Le débit dans le T de mélange est contrôlé par la pression de l'azote gazeux fixé ici à $P = 6 \times 10^5 \text{ Pa}$. Comme la sortie du fluide se fait à la pression atmosphérique, la chute de pression à travers le système ($\Delta P = P - 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) assure un flux continu. Au cours du mélange, les solutions de réactifs ainsi que les tubes d'entrée et de sortie sont maintenues à 353 K par circulation d'eau à travers un réservoir thermostaté qui fonctionne dans la plage de température allant de 298K à 373 K.

Enfin, pour la configuration en **jets libres confinés**, le diamètre du tube d'injection a été réduit à quelques centaines de micromètres et la zone de mélange se situe dans un plan liquide à l'extérieure des tubes, comme le montre la Figure III-1-c. Pour réaliser cette expérience, nous avons utilisé deux seringues en verre (Furtuna Optima) équipées d'aiguilles calibrées en acier inoxydable de calibres «gauge 20» et «gauge 22» respectivement. Pour l'aiguille de calibre 20, le diamètre intérieur est de $d_3 = 584 \text{ }\mu\text{m}$, et pour l'aiguille de calibre 22, le diamètre interne est de $d_3 = 394 \text{ }\mu\text{m}$. Ces aiguilles forment un angle de $\theta = 45^\circ$, et le point de mélange est maintenu à une distance $d_4 \sim 3 \text{ mm}$ de l'orifice des aiguilles. Cette configuration a l'avantage de reléguer la zone de mélange à l'extérieure des tubes d'injection, évitant tout contact avec les parois et minimisant ainsi le risque de nucléation hétérogène. Les réactifs ont été injectés à la température de 353 K, et le débit d'injection calculé simplement à partir du temps et du volume d'injection mesurés expérimentalement. Etant donné que les injections ont été effectuées dans l'air ambiant, avec le risque de refroidissement, le jet sortant a été recueilli dans un récipient collecteur où il a été maintenu à 353 K, sans aucun mélange supplémentaire.

Les expériences décrites ci-dessus sont consignées dans le Tableau III-1, dans lequel le nombre de Reynolds est calculé à partir de l'expression (Eq. III-1) pour une cuve agitée et l'expression (Eq. III-2) pour le T de mélange et le jet libre confiné. Pour le calcul du nombre de Reynolds, la longueur caractéristique est prise égale au diamètre moyen D de la pâle pour le réacteur agité ou à la taille d du conduit d'alimentation des réactifs pour le T de mélange et le jet libre confiné.

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\mu}$$

(Eq. III-1)

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu}$$

(Eq. III-2)

Dans ces équations, N est la vitesse d'agitation, D est le diamètre moyen de la pâle, d est le diamètre interne du tube d'injection et v la vitesse d'écoulement déterminée à partir du débit volumique. Les nombres de Reynolds Re ont été calculés en utilisant la viscosité μ dépendante de la température comme montré sur la Figure III-2 et la masse volumique ρ du polyol. L'effet des nanoparticules sur la viscosité et la masse volumique du milieu, a été négligé.

Tableau III-1 : Conditions expérimentales de synthèse de l'oxyde de zinc pour différentes configurations de mélange avec $z=0.2 \text{ mol. L}^{-1}$ et $h=5$.

Expérience n°	Configuration de mélange	Conditions
Z0	Réacteur agité	N=220 RPM T=353 K $\mu = 4.718 \text{ cP}$ $\rho = 1.074 \text{ g.cm}^{-3}$ $Re^a=1801$ $Sc^b=4393$
Z1	Réacteur agité	N=220 RPM T=403 K $\mu = 1.325 \text{ cP}$ $\rho = 1.034 \text{ g.cm}^{-3}$ $Re=6187$ $Sc=789$
Z2	Jet libre confiné	$d_3=394 \text{ }\mu\text{m}$ $t_{inj}=16 \text{ s}$ T=353 K $\mu = 4.718 \text{ cP}$ $\rho = 1.074 \text{ g.cm}^{-3}$ $v = 5.12 \text{ m.s}^{-1}$ $Re=459$ $Sc=4393$
Z3	Jet libre confiné	$d_3=584 \text{ }\mu\text{m}$ $t_{inj}=7 \text{ s}$ T=353 K $\mu = 4.718 \text{ cP}$ $\rho = 1.074 \text{ g.cm}^{-3}$ $v = 5.33 \text{ m.s}^{-1}$ $Re=709$ $Sc=4393$
Z4	T de mélange	$\Delta P=5 \times 10^5 \text{ Pa}$ T=353 K $\mu = 4.718 \text{ cP}$ $\rho = 1.074 \text{ g.cm}^{-3}$ $v = 8.04 \text{ m.s}^{-1}$ $Re=1830$ $Sc=4393$

^aLe régime turbulent est généralement considéré comme complètement développé dans les petits réacteurs agités à des nombres de Reynolds $Re > 1000$ [NAU2008] et dans le T de mélange à $Re > 500$ [GRA2006; MAR2006; SCH2004]. ^bLe nombre de Schmidt Sc, a été calculé à partir de la viscosité cinématique ν et le coefficient de diffusion D_{AB} estimée à partir de l'équation de Wilke et Chang pour la diffusion dans les liquides [POL2001].

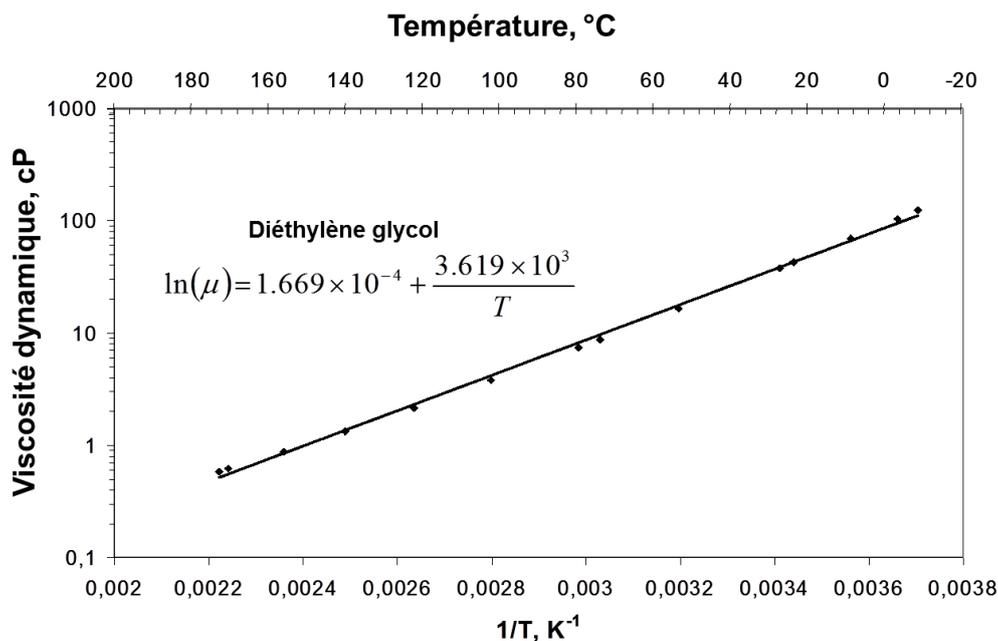


Figure III-2. Viscosité dynamique du DEG en fonction de l'inverse de la température. Points expérimentaux d'après [PROSIM] et interpolation.

I-3 Synthèses et caractérisations

Les trois stratégies de mélange discutées plus haut ont été appliquées dans les conditions expérimentales décrites précédemment. Pour le réacteur agité, les réactifs ont été mélangés et chauffés. Après dissolution, la nucléation et la croissance interviennent sur le palier de température et la solution change subitement de couleur pour devenir blanchâtre. Pour les configurations de T de mélange et de jet libre confiné, les réactifs ont été injectés séparément à la température spécifiée. Toutes les expériences du Tableau III-1 ont conduit à une suspension colloïdale blanche, à l'exception de l'expérience Z0, effectuée en réacteur agité à 80 °C. Dans cette expérience aucun précipité visible n'a été observé et la solution est restée transparente. La solution résultante de cette expérience été exposée à un faisceau laser et aucune déviation du faisceau provoqué par la présence éventuelle de nanoparticules n'a été observée. En outre, les mesures par diffusion dynamique de la lumière (DLS), avec une limite de détection d'environ 1 nm, n'ont montré aucun signal. Ceci suggère que, dans les conditions de cette expérience, la sursaturation n'a pas été atteinte. Néanmoins, la possibilité de formation de particules de tailles inférieures à 1 nm n'est pas exclue. En effet, Santilli *et al.* [SAN2012] ont mis en évidence l'existence de «quantum dots» de ZnO par mesures *in situ* effectuées à l'aide de spectroscopie d'absorption UV-Vis résolue dans le temps.

Les suspensions obtenues dans les expériences Z1 à Z4 sont centrifugées, filtrées et lavées plusieurs fois. Les poudres résultantes sont ensuite séchées et caractérisées à l'aide du

microscope électronique en transmission (MET). Les mesures de la taille des nanoparticules ont été effectuées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image (Image J). Une analyse statistique a été effectuée sur au moins 100 nanoparticules à partir de plusieurs images MET réalisées dans chaque expérience. Pour confirmer la phase d'oxyde de zinc, des spectres de diffraction des rayons X ont été collectés dans la plage angulaire de $30^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Les tailles des nanocristallites ont été calculées en utilisant l'équation de Scherrer discutée dans le Chapitre II.

I-4 Résultats et discussion

L'effet du mélange sur la croissance et l'agglomération des particules est tout à fait évident à partir des clichés MET. En effet, comme le montre les images MET de la Figure III-3, des tailles et des degrés d'agglomérations différentes ont été observées pour les expériences Z1 à Z4. Ces clichés montrent des particules agglomérées, composées de plusieurs cristaux élémentaires de taille relativement uniforme. Les interactions de van der Waals entre les surfaces des nanocristaux pourraient être à l'origine de cet auto-assemblage. En raison des effets de chélation du diéthylène glycol, les particules primaires se développent séparément, et en raison de leur réactivité de surface élevée, ils se réunissent pour former des nanoparticules secondaires. L'agglomération est inévitable lors du lavage des nanoparticules avec l'acétone et l'éthanol puisque le polyol qui possédait un caractère chélatant a été enlevé. En outre, l'évaporation de l'acétone et de l'éthanol lors de l'étape de séchage pourrait affecter la cinétique d'agglomération. Mais, la croissance des nanoparticules au cours des processus de lavage et de séchage est peu probable sans activation thermique suffisante. La distribution de taille des particules a été déterminée par analyse statistique réalisée sur des particules individuelles des images de MET, et les résultats sont tracés sur la Figure III-4. Le détail de l'analyse statistique de ces clichés est donné dans l'ANNEXE III-A.

Comme le montre la Figure III-4, les particules obtenues dans le réacteur agité (Z1) ont un diamètre moyen de 19.16 ± 4.15 nm. La taille moyenne des particules synthétisées dans le jet libre sont de 13.43 ± 3.70 nm pour (Z2) et 10.15 ± 2.54 nm pour (Z3). Enfin, en utilisant le T de mélange la taille moyenne des particules a considérablement été réduite à 6.60 ± 1.62 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature où l'effet du mélange sur la taille des nanoparticules a été démontré pour des systèmes de mélanges allant des réacteurs agités aux T de mélanges [BOC2010].

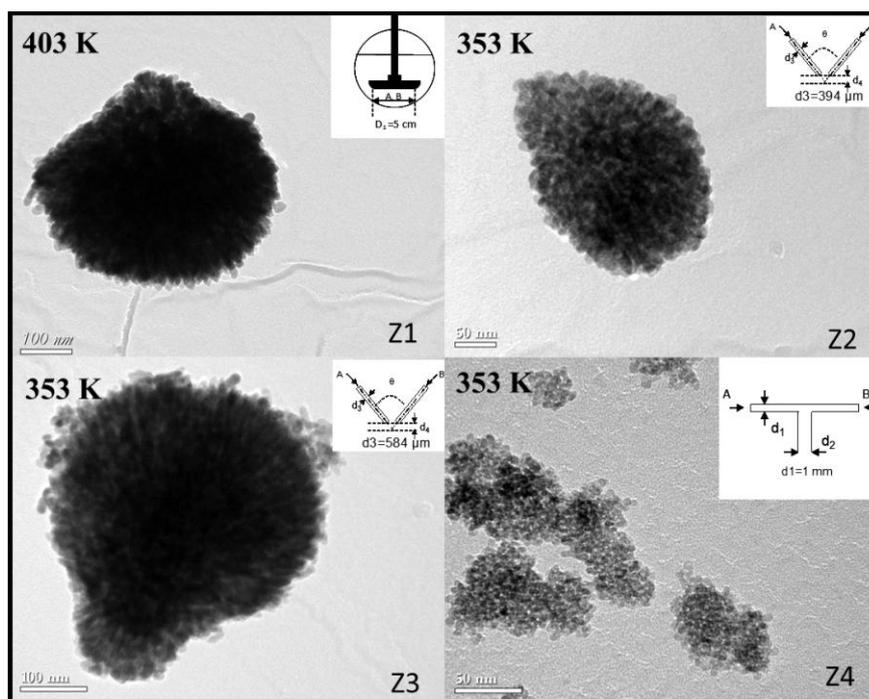


Figure III-3. Clichés MET obtenues avec différentes configurations de mélange. (Z1) Réacteur agité à 403 K; (Z2) Jet libre avec une seringue de 394 μm de diamètre; (Z3) Jet libre avec une seringue de 584 μm de diamètre ; et (Z4) T de mélange à 353 K.

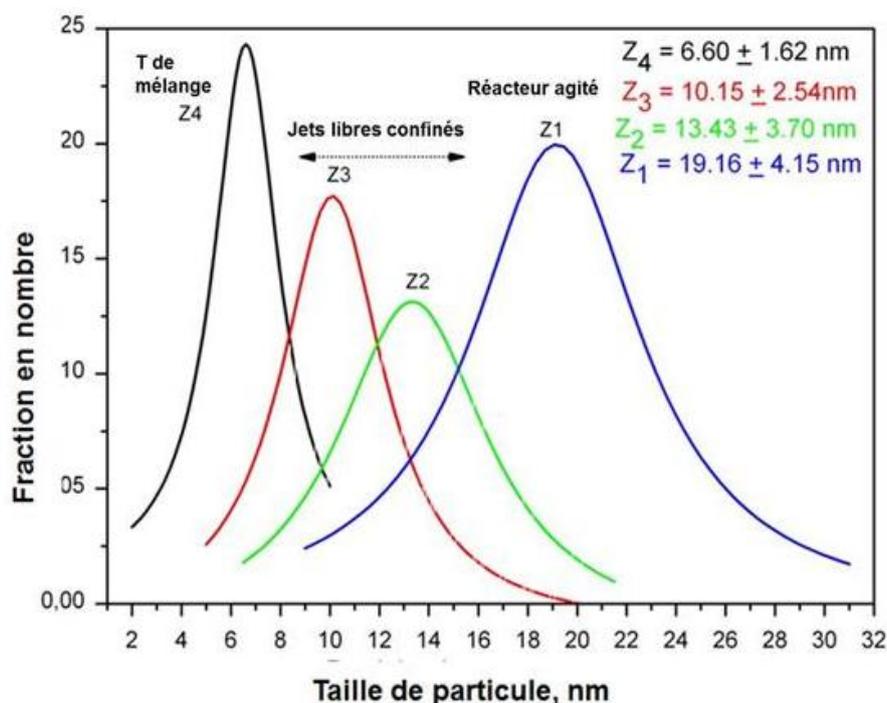


Figure III-4. Distribution de la taille des nanoparticules de ZnO obtenues à partir des clichés MET. (Z1) Réacteur agité à 403 K; (Z2) Jet libre avec une seringue de 394 μm de diamètre; (Z3) Jet libre avec une seringue de 584 μm de diamètre ; et (Z4) T de mélange à 353 K.

Deux paramètres importants semblent affecter la distribution de taille des particules: le débit des réactifs ou le nombre de Reynolds (Re) et le taux de dissipation de l'énergie turbulente (ϵ). Le plus souvent, l'augmentation de ces deux paramètres permet une réduction de la taille des particules et une diminution la largeur de la distribution. Par exemple, l'augmentation de l'énergie dissipée (ϵ) de 1 W/kg à environ 10^5 W/kg diminue la taille des nanoparticules de sulfure de cadmium (CdS), de 10 nm à 4 nm [BOC2010]. Le même comportement est observé par Azouani *et al.* [AZO2010] pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2), dans un T de mélange. Le contrôle de la durée d'injection des réactifs permet la séparation des étapes de nucléation et de croissance et conduit à des nanoparticules de TiO_2 aussi fines que 4 nm de diamètre, comme mesuré par diffusion de la lumière. Dans la même direction, santillo *et al.* [SAN2012] ont démontré qu'en augmentant le débit des réactifs par un ordre de grandeur, la distribution de taille devient plus étroite. Ainsi, le diamètre moyen des nanoparticules de sulfure de molybdène (MoS_2) a été réduit d'un facteur de deux. Concernant l'oxyde de zinc, Winkelmann *et al.* [WIN2012] ont étudié l'influence du mélange sur la précipitation. En augmentant l'intensité du mélange par la diminution du diamètre de la buse d'injection des réactifs, la taille moyenne des particules a été réduite de 120 nm à 35 nm. Aucune réduction de la taille des particules supplémentaire n'a été observée en modifiant la taille de la buse. Plus récemment, Ben Said *et al.* [BEN2014] ont contrôlé la synthèse de nanoparticules de MoS_2 en utilisant un réacteur à alimentations multiples. Ils ont remarqué que l'augmentation du nombre de Reynolds dans la chambre de mélange par un ordre de grandeur, diminue la taille des nanoparticules de 135 nm à 60 nm.

Après avoir analysé la taille, une étude par diffraction aux rayons X a été menée sur nos échantillons pour confirmer la structure et la pureté de la phase ZnO. Les diffractogrammes enregistrés pour les quatre expériences Z1 à Z4 sont reportés sur la Figure III -5. Toutes les raies de diffraction sont indexées et sont en bon accord avec les raies de diffraction théoriques de l'oxyde de zinc. Ceci confirme que les particules constituant les échantillons Z1 à Z4 sont bien formées d'oxyde de zinc cristallisé.

Par ailleurs, d'après la Figure III-5, nous pouvons conclure que les pics de la poudre synthétisée dans le T de mélange (Z4) sont plus larges que ceux obtenus par le jet libre confiné et par le réacteur agité, confirmant leur plus petite taille. Ce résultat est en accord avec les observations MET. Les tailles des cristallites calculées par l'équation de Scherrer à partir des spectres DRX et reportées dans le Tableau III-2, confirment ce résultat. Notons également que les paramètres de maille (a) et (c) calculées, réaffirment la structure

hexagonale Würtzite de l'oxyde de zinc. Les résultats du Tableau III- 2 sont ainsi compatibles avec les données de la littérature où le paramètre (a) est compris entre 3.247 et 3.286 Å et le paramètre (c) est compris entre 5.204 et 5.241 Å [MOR2009].

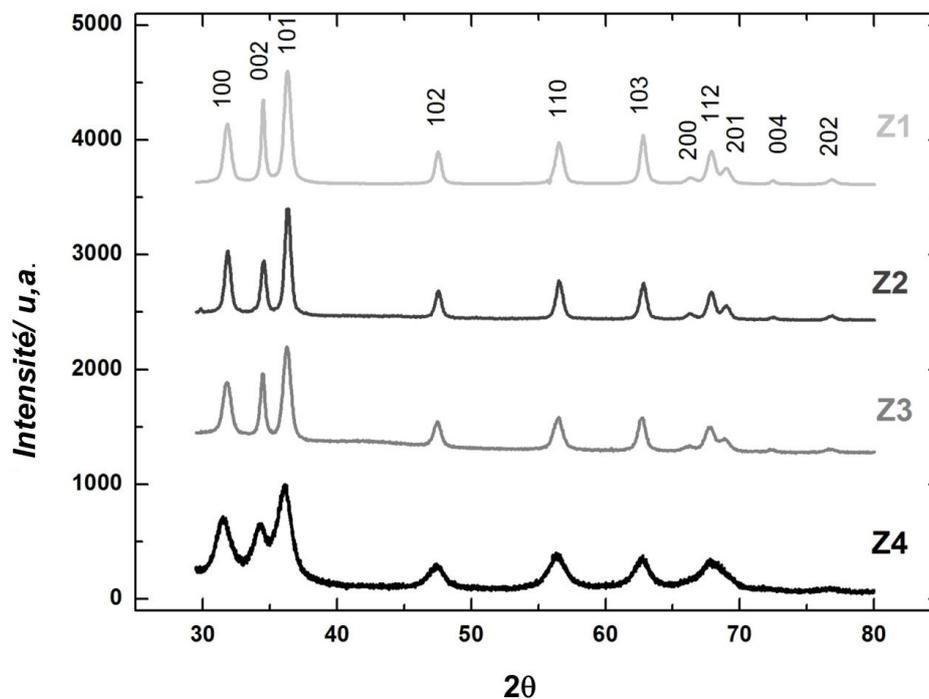


Figure III-5. Diffractogrammes de rayons X des particules d'oxyde de zinc synthétisées par différentes configurations de mélanges. (Z1) Réacteur agité à 403 K; (Z2) Jet libre avec une seringue de 394 µm de diamètre; (Z3) Jet libre avec une seringue de 584 µm de diamètre ; et (Z4) T de mélange à 353 K.

Tableau III- 2: Taille des nanoparticules d'oxyde de zinc obtenues par DRX et MET.

Echantillons	Taille par MET (nm)	Taille par DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å)
Z1	19.16 ± 4.15	D ₍₁₀₀₎ = 14.58 D ₍₀₀₂₎ = 14.46 D ₍₁₀₁₎ = 18.35	a = 3.260 c = 5.223
Z2	13.43 ± 3.70	D ₍₁₀₀₎ = 11.95 D ₍₀₀₂₎ = 14.47 D ₍₁₀₁₎ = 9.93	a = 3.263 c = 5.226
Z3	10.15 ± 2.54	D ₍₁₀₀₎ = 10.09 D ₍₀₀₂₎ = 11.84 D ₍₁₀₁₎ = 7.59	a = 3.267 c = 5.234
Z4	6.60 ± 1.62	D ₍₁₀₀₎ = 6.10 D ₍₀₀₂₎ = 5.64 D ₍₁₀₁₎ = 6.49	a = 3.247 c = 5.203

Conclusion partielle :

Pour les mêmes conditions stœchiométriques, la synthèse dans le réacteur agité permet d'obtenir des particules présentant la plus grande taille et la plus large distribution (Z1). En revanche, le T de mélange permet l'obtention des plus petites particules avec une distribution plus étroite. Les jets libres confinés produisent, quant à eux, des particules intermédiaires aussi bien en tailles qu'en largeur de distribution. Nous pouvons conclure quant à l'importance du mélange sur la distribution de taille des nanoparticules dans le contexte du procédé polyol.

Pour interpréter quantitativement ces résultats, nous allons dans ce qui suit, estimer les différents temps caractéristiques du mélange afin de les comparer aux temps des autres processus élémentaires comme la nucléation, la croissance, etc.

I-4-1 Temps de mélange

Les réactions chimiques ne peuvent avoir lieu que lorsque les espèces réactives entrent en contact au niveau des micro-échelles définies par des tourbillons élémentaires dans le liquide et caractérisées par l'échelle de Kolmogorov L_K donnée par l'équation (Eq. III.3) :

$$L_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Eq. III.3})$$

Où ν est la viscosité cinématique du fluide ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et ε l'énergie dissipée ($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Dans le cas des cuves agitées, l'énergie dissipée ε peut être calculée à partir de la puissance P transmise par les pâles d'agitation, le volume V du liquide, et la masse volumique ρ de ce dernier, selon l'équation (Eq. III.4) [PAU2004]:

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho V} \quad (\text{Eq. III.4})$$

Pour une vitesse d'agitation donnée N , la puissance moyenne consommée peut être calculée à partir de la géométrie de la pâle à travers son diamètre D et des propriétés du fluide telles que sa densité et sa viscosité par la relation donnée dans l'équation (Eq. III.5) :

$$P = N_p \rho N^3 D^5 \quad (\text{Eq. III.5})$$

Pour une pâle droite en régime turbulent, $N_p \sim 2$, et par conséquent, nous pouvons estimer ε à partir des données du Tableau III- 1. Pour le réacteur agité, comme la masse volumique du fluide est peu sensible à la température, l'énergie dissipée ε calculée pour l'expérience Z1 est de $0.83 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, tandis que la longueur de Kolmogorov associée est de $39.9 \mu\text{m}$.

Dans le cas des expériences du jet libre, nous pouvons supposer l'équilibre de l'énergie mécanique à travers l'ensemble du système constitué par les deux entrées du jet et sa sortie. La puissance dissipée pour alimenter le jet incident est donnée par le produit de la chute de pression et le débit, soit $\Delta P \times Q$. Le rapport entre cette puissance et la masse de la solution contenue dans le jet libre définit l'énergie dissipée par unité de masse, comme indiqué dans l'équation (Eq. III.6) :

$$\varepsilon = \frac{\Delta P Q}{\rho V_{mix}} \quad (\text{Eq. III.6})$$

Où ΔP est la chute de pression à travers la seringue, Q est le débit, ρ est la masse volumique du liquide, et V_{mix} est le volume du jet libre. Étant donné que la chute de pression ΔP est située principalement dans l'aiguille de la seringue, pour l'estimer on peut utiliser l'équation de Poiseuille (Eq. III.7) :

$$\Delta P = \frac{8 \mu Q}{\pi r^4} L \quad (\text{Eq. III.7})$$

Où μ est la viscosité dynamique, r et L sont respectivement le rayon et la longueur de l'aiguille de la seringue. Pour une longueur d'aiguille $L = 6 \text{ cm}$, nous avons estimé les pertes de charge dans les deux expériences par : (Z2) $\Delta P = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ et (Z3) $\Delta P = 1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Le volume de mélange V_{mix} est calculé à partir de la forme de la surface de la nappe du liquide «sheetrim» située dans un plan perpendiculaire au plan contenant les deux jets cylindriques (voir Figure III-1-c). Comme aucune chute de pression supplémentaire n'est

ajoutée depuis la sortie du liquide jusqu'à l'impact des deux jets à la pression atmosphérique, on peut combiner l'équation (Eq. III.6) et l'équation (Eq. III.7), pour estimer une valeur moyenne de ε .

Dans le cas du T de mélange, l'énergie dissipée par unité de masse est donnée par l'équation (Eq. III.6) avec ΔP est la chute de pression à travers le T de mélange et V_{mix} est le volume de mélange. Ce dernier est majoré par le volume du tube de sortie du T puisque le mélange s'effectue dans un volume partiel du tube de sortie, qui est à priori inconnu. La valeur estimée de ε pourra ainsi être considérée comme une borne inférieure de la valeur réelle. Le débit Q a été calculé à partir de la vitesse d'écoulement dans le tube principal du T de mélange, qui varie linéairement avec la racine carrée de la pression appliquée [AZO2010]. Cette situation permet de définir un coefficient de chute de pression ξ par l'intermédiaire de la relation donnée par l'équation (Eq. III.8), comme représenté sur la Figure III-5:

$$\Delta P = \frac{\xi \rho}{2} v^k \quad (\text{Eq. III.8})$$

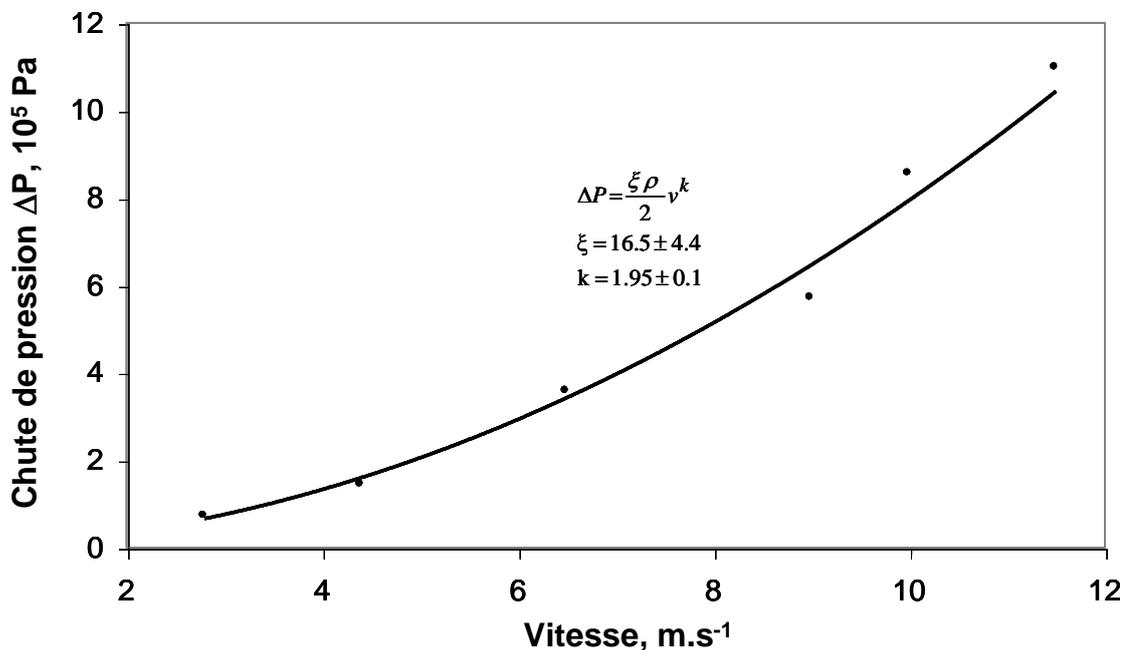


Figure III-5. Chute de pression dans le T de mélange en fonction de la vitesse du fluide (diéthylène-glycol) à 353 K.

Pour les liquides visqueux ayant un nombre de Schmidt élevé ($Sc \gg 1$), un terme correctif tenant compte de l'effet de la viscosité a été introduit par Corrsin [COR1964] selon l'équation (Eq. III.9) :

$$\tau_{mix} = 2 \left(\frac{L^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \ln(Sc)$$

(Eq. III.9)

Où le nombre de Schmidt Sc est calculé à partir de la viscosité cinématique ν du fluide et le coefficient de diffusion des espèces A et B à mélanger D_{AB} selon l'équation (Eq. III.10)

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

(Eq. III.10)

En calculant ε pour différentes valeurs de ΔP , nous pouvons déterminer, l'échelle de Kolmogorov L_K à partir de l'équation (Eq. III.3) et le temps de mélange τ_{mix} à partir de l'équation (Eq. III.9). Ces valeurs sont représentées sur la figure III-6 où l'augmentation de ΔP diminue comme attendu, à la fois la longueur de l'échelle de Kolmogorov L_K et le temps de mélange τ_{mix} , en parfait accord avec les résultats de la littérature.

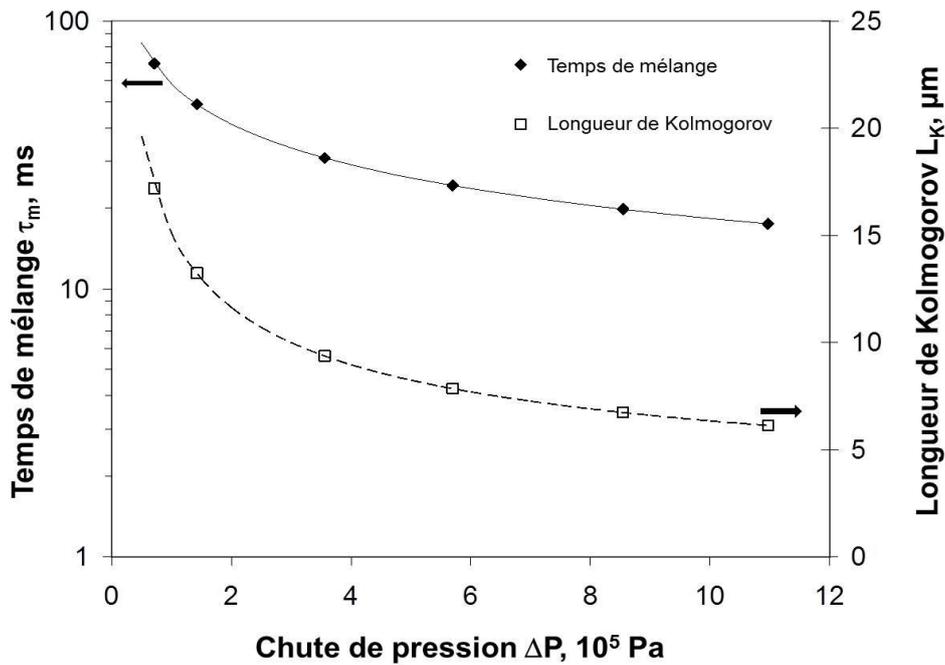


Figure III-6. Temps de mélange et longueur caractéristique de Kolmogorov en fonction de la chute de pression dans le T de mélange. Fluide = DEG; T = 353 K.

Le Tableau III-3 résume les caractéristiques du mélange de toutes les expériences présentées dans cette première partie. Nous y notons l'existence d'une corrélation entre les distributions de taille obtenues à partir de MET et DRX et les valeurs calculées de la longueur de Kolmogorov L_K et le temps de mélange τ_{mix} .

Tableau III-3: Paramètres caractéristiques du mélange relatifs aux quatre synthèses de ZnO.

Expérience n°	Chute de pression $\Delta P \times 10^5 \text{ Pa}$	Energie dissipée $\varepsilon, \text{ W. Kg}^{-1}$	Longueur de Kolmogorov $L_K, \mu\text{m}$	Temps de mélange $\tau_{\text{mix}}, \text{ s}$
Z1	-	0.83	39.9	1.119
Z2	3	3895	12.1	0.044
Z3	1.4	2847	13.1	0.048
Z4	5	18 347	8.2	0.026

D'après le Tableau III-3, on peut classer ces systèmes de mélange en trois catégories: (i) le réacteur agité avec un faible ε , (ii) les jets libre avec une valeur intermédiaire de ε , et (iii) le T de mélange avec un fort ε . L'augmentation de l'intensité de la turbulence réduit considérablement le temps de mélange et la longueur de Kolmogorov, ce qui améliore le micro et le macro-mélange. L'influence des phénomènes de micro et macro mélange est d'autant plus importante que les cinétiques de précipitation sont rapides.

Comme discuté dans le Chapitre I, le micro-mélange s'effectue sur des échelles de longueur allant de longueur de Kolmogorov L_K à la longueur moléculaire et le macro-mélange assure l'alimentation des réactifs à l'échelle des petits tourbillons, c'est à dire, à l'échelle de la longueur de Kolmogorov. L'intensification de la turbulence conduit donc à de plus petits tourbillons et des temps caractéristiques plus rapide. Pour une chimie à une échelle de temps donnée, la diminution du temps de mélange produit un nombre de Damköhler $Da \ll 1$. Le nombre Damköhler est calculé comme étant le rapport entre le temps de mélange et le temps de précipitation, qui est considérée comme une réaction instantanée. Néanmoins, le procédé peut être divisé en étapes séquentielles comprenant: (i) la nucléation, (ii) la croissance cristalline, (iii) la coagulation, et (iv) le mûrissement d'Ostwald. Chaque étape a son propre temps caractéristique, qui sera calculé dans les paragraphes suivant et comparé avec le temps de mélange.

I-4-2 Temps de nucléation

Le temps de nucléation peut être estimé à partir de la théorie classique, discutée dans le Chapitre I. En effet, comme peu d'impuretés existent dans le solvant de départ DEG et vu la très forte turbidité de la solution à la fin de l'expérience, nous pouvons supposer que la

nucléation est homogène. Ainsi, pendant la synthèse, la concentration de ZnO dans le polyol dépasse facilement sa faible solubilité, ce qui augmente la sursaturation (S), initiant la nucléation. Toutefois, bien que nous ayons utilisé la théorie de la nucléation homogène [MER1996; MER1999], la possibilité de nucléation hétérogène existe. Pour la nucléation des nanoparticules, la taille critique est généralement comprise entre 2 et 6 molécules, selon le type de soluté et de solvant [ETH2006-1; ETH2007; ETH2006-2]. Dans ce travail, nous avons retenu pour les calculs le **nombre critique de 2 molécules** comme suggéré pour la précipitation de l'oxyde de zinc dans les alcools [LAY2012].

D'après la théorie classique, la constante de la vitesse de nucléation est donnée par la relation (Eq. III.11) pour atteindre des particules de taille critique l_c :

$$\begin{aligned}
 k_n &= 0 && \text{pour } l < l_c \\
 k_n &= A \exp \left[-\frac{16 \pi \sigma^3 V_m^2}{3 (k_B T)^3 (\ln S)^2} \right] && \text{pour } l \geq l_c
 \end{aligned}
 \tag{Eq. III.11}$$

Où l_c est pris égal à 2 molécules d'oxyde de zinc, A est le facteur pré-exponentiel, σ est l'énergie interfaciale solide-liquide du nucléi avec le solvant, V_m est le volume d'une molécule de ZnO, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température de la réaction, et $S = C/C_s$ est le degré de sursaturation dans la phase liquide. C_s est la solubilité de ZnO, et C est la concentration de molécules de ZnO dans le solvant à un instant t donné. Hu *et al.* [HUZ2003] ont étudié la solubilité des nanoparticules de ZnO dans une série d'alcools à longueur de chaîne de carbone variable, allant de l'éthanol au 1-hexanol. Leurs résultats indiquent que la nucléation et la croissance de ZnO dans l'éthanol et le propanol ont été retardés par rapport aux alcools à chaîne plus longue, où la nucléation et la croissance sont plus rapides. En raison de l'absence de données sur la croissance de l'oxyde de zinc dans le diéthylène glycol, nous avons ajusté les données à partir du modèle de Layek *et al.* [LAY2012] dans lequel les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été synthétisées dans un réacteur agité en utilisant soit le méthanol ou l'éthanol comme solvant. Layek *et al.* ont également observé que les solvants ayant les plus petites longueurs de chaîne carbonée réduisent la taille des particules entre 1.5 nm et 5 nm. Par ailleurs leurs résultats indiquent que plus la température de synthèse est faible, et plus la taille des particules est faible. Ces observations sont en accord avec nos résultats expérimentaux. En effet, nous avons travaillé avec des longueurs de chaînes

carbonées plutôt grandes et des températures de synthèse relativement élevées, les tailles de ZnO obtenus sont par conséquent plus grandes que celles de Layek *et al.* [LAY2012].

En première approximation, nous avons estimé le temps de nucléation à partir d'une concentration de la solution $C \sim C_0$, où C_0 est la concentration molaire initiale des molécules de ZnO dissous dans la solution. En utilisant les données du Tableau III- 4, le temps de nucléation de ZnO dans le DEG est estimé $\tau_{\text{nuc}} = 6.1 \times 10^{-31}$ s à 403 K pour un réacteur agité. En revanche pour le T de mélange, la durée de la nucléation est réduite à $\tau_{\text{nuc}} = 2.0 \times 10^{-28}$ s en raison du plus faible volume de mélange. Dans les deux cas, le temps de nucléation est particulièrement court mais comparable aux valeurs de Layek *et al.* . Une raison à cela serait que la concentration du ZnO dans le solvant dépasse sa faible solubilité, ce qui rend rapidement la solution sursaturée. La variation paramétrique de la sursaturation n'affecte pas de manière significative le temps de nucléation puisque la sursaturation apparaît en tant que l'inverse de $(\ln(s))^2$ dans le terme exponentiel de l'équation (Eq. III.11). En effet, une étude de la sensibilité de l'équation (Eq. III.11), obtenue par la variation de la sursaturation sur plusieurs ordres de grandeur provoque une légère variation de la vitesse de nucléation k_n et donc une légère variation du temps de nucléation. Les temps de nucléation calculé par le modèle pour les quatre systèmes de mélange sont reportés sur la Figure III-7.

I-4-3 Temps de croissance

La croissance des nanoparticules de ZnO a été estimée à partir de la taille des nanoparticules individuelles, telle que mesurée par la diffraction aux rayons X. Nous supposons deux modes de croissance par diffusion et par convection. Pour la croissance par diffusion, l'épaisseur de la couche de diffusion est supposée égale au rayon de la nanoparticule [LAY2012]. En raison de la forte énergie de surface, l'incorporation des monomères dans la matrice est rapide par rapport à la diffusion en milieu liquide. La croissance par diffusion peut être représentée par une équation de diffusion du type (Eq. III.12), dans laquelle le flux total des molécules de ZnO à la surface est représenté par le terme gauche de cette équation. Ce flux est compensé par le taux de croissance d'une nanoparticule individuelle donné par le terme de droite de la même équation.

$$4\pi r^2 k_G (C - C_i) = \frac{d}{dt} \left(\frac{v}{V_m N_A} \right) \quad \text{avec } k_G = \frac{D_{AB}}{r} \quad (\text{Eq. III.12})$$

Où r est le rayon de la nanoparticule estimé à partir de mesures de DRX, k_G est le coefficient de transfert de masse, D_{AB} est le coefficient de diffusion du ZnO, C et C_i sont respectivement les concentrations de ZnO dans le solvant et à l'interface solide-liquide, t est le temps, v est le volume de la nanoparticule, V_m est le volume molaire de ZnO, et N_A est le nombre d'Avogadro. Pour une réaction de surface instantanée, la concentration de ZnO à l'interface est égale à sa solubilité, c'est-à-dire $C_i \approx C_s$. La variation du volume d'une particule de rayon r s'écrit alors :

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi V_m N_A D_{AB} C \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. III.13})$$

En remplaçant le volume v de la particule supposé sphérique par $4/3\pi r^3$ et en intégrant le rayon entre un rayon initial r_0 et le rayon final r (r_0 est négligeable par rapport à r , puisque nous considérons qu'un cluster n'est constitué que de deux atomes), l'expression du temps de croissance est simplifiée à :

$$\tau_g = \frac{1}{2\pi d N_A D_{AB} C} \quad (\text{Eq. III.14})$$

Dans nos conditions, le calcul de τ_g avec les données figurant dans le Tableau III-4 conduit à un temps de croissance $\tau_g = 1.37 \times 10^{-10}$ s pour le réacteur agité à 403 K et $\tau_g = 1.34 \times 10^{-09}$ s pour le T de mélange à 353 K. Les temps de croissance par diffusion pour toutes les configurations de mélange sont donnés dans la Figure III-7.

Pour la croissance par convection, le coefficient de transfert de masse liquide-solide peut être calculé à partir de l'équation de Frossling [MUL2001]. Pour des particules dont la dimension est plus petite que l'échelle de la longueur de Kolmogorov, Armenante et Kirwan [ARM1989] ont proposé et validé une corrélation où l'effet de la viscosité est pris en compte via le nombre de Schmidt comme indiqué dans l'équation (Eq. III.15). La contribution de la turbulence au transfert de masse se fait par le développement d'une couche limite résultant de l'échange de particules entre les tourbillons, et caractérisée par le nombre de Sherwood :

$$Sh = 2 + 0.52 Re^{0.52} Sc^{1/3} \quad \text{pour} \quad d \leq L_K \quad (\text{Eq. III.15})$$

Où $Sh = k_G d/D_{AB}$ est le nombre de Sherwood, Re et Sc sont respectivement les nombres de Reynolds et Schmidt. Comme le montre la Figure III-7, le transfert de masse par convection réduit le temps caractéristique de la croissance.

I-4-4 Temps de coagulation

La coagulation est un processus d'adhésion, de fusion ou de coalescence d'une nanoparticule avec une autre ; c'est donc un processus important pour comprendre l'évolution de la distribution de tailles lors de la précipitation. Il en existe différents types comme la coagulation thermique due aux mouvements Browniens et la coagulation turbulente due au mouvement relatif des particules induit par un écoulement turbulent. Dans le cas de la précipitation, une sursaturation élevée conduit à la formation rapide d'un très grand nombre de nuclei, ce qui augmente la probabilité des particules à s'agréger avec de faibles forces de cohésion et à s'agglomérer avec de fortes forces interparticulaires [WAC1992]. La cinétique de la coagulation brownienne de particules monodisperses peut être décrite par un processus d'ordre n par l'équation $dN / dt = - k_{coa} N^n$, où N est la concentration en nombre de particules et n est l'ordre de la réaction de coagulation [LOR2011]. La collision entre deux particules ne conduit pas nécessairement à leur coagulation : il est donc nécessaire d'introduire une **efficacité de collision** sous la forme d'un coefficient de coagulation k_{coa} défini par le nombre de chocs se produisant par unité de temps [BAZ2007]. Pour un système de particules de petit diamètre et de faible concentration, Thompson *et al.* [THO2008] ont proposé que l'agglomération peut être traitée comme une simple réaction chimique avec $n = 1$; Comme suggéré par Smoluchowski [SMO1916], le mouvement brownien conduit à l'agrégation dite pericinétiq ue représentée par une variation linéaire du cube du diamètre de la particule $d^3(t) = A_1 t + B_1$, avec A_1 et B_1 les constantes du modèle. Dans les systèmes agités, un autre processus d'agrégation dite orthocinétiq ue, peut également intervenir par l'intermédiaire des contraintes de cisaillement engendrées par le cisaillement du fluide ou par les forces de gravité. L'agrégation des systèmes agités est alors représenté par $\log d(t) = A_2 + B_2 t$, avec A_2 et B_2 des constantes indépendantes du temps.

La contribution de ces deux mécanismes à la coagulation globale ne s'ajoute pas forcément, cela dépend à la fois du milieu et des conditions de mélange, de la taille des particules et du taux de cisaillement [DIP2012; SIL2008].

Dans ce travail, la coagulation est représentée par l'auto-organisation de deux nanoparticules d'un diamètre initial d pour former un plus grand cristal de diamètre $d' > d$. Nous supposons que ces nanoparticules adjacentes partagent une orientation

cristallographique commune ce qui suggère une croissance par attachement orienté ou «**Oriented Attachment**» (OA) proposée par Penn [PEN2004] et récemment revue par Zhang *et al.* [ZHA2010] et Lv *et al.* [LVW2014]. Dans le cas de l'oxyde de zinc de type Würtzite, composé de huit faces, le cristal croît le long de l'axe c. Les faces inférieure et supérieure sont des faces polaires car elles se terminent par les ions Zn^{2+} et O^{2-} , et les six faces restantes sont nonpolaires [ETH2007]. Ainsi, la coagulation par attachement orienté des particules de ZnO peut se produire en deux étapes : (i) la fixation des deux particules par collision brownienne et (ii) la fusion subséquente pour former une particule plus grosse par diffusion à l'état solide des faces basales de charges opposées.

Dans ce processus, les plans à énergie de surface plus élevée disparaissent pour réduire l'énergie globale du système. Pour estimer le temps de coagulation, la fréquence de collision Brownienne q_{coa} est calculée par la relation:

$$q_{coa} = \frac{1}{32} \left(\frac{1}{w} \right) \frac{2k_B T}{3\mu} \left[2 + \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{1/3} + \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{Eq.III-16})$$

Pour l'attachement de deux nanoparticules supposées comme des cristaux à 8 faces, $1/32$ est la probabilité de fixation car seulement 2 des 64 positions relatives des deux cristaux peuvent conduire à une orientation favorable par fusion. Le paramètre W est le facteur de correction pour les interactions dipôle-dipôle et les interactions de van der Waals qui dépendent tous les deux de la température. Les volumes v_1 et v_2 sont relatifs aux deux nanoparticules en collision. Enfin, μ est la viscosité du solvant. Pour des particules d'un même volume $v_1 = v_2$, la fréquence de collision q_{coa} est simplifiée à:

$$q_{coa} = \frac{1}{32} \left(\frac{1}{w} \right) \frac{8k_B T}{3\mu} \quad (\text{Eq. III.17})$$

Comme discuté plus haut, la collision entre deux nanoparticules ne conduit pas nécessairement à leur coagulation. Aussi, le taux de coagulation k_{coa} est obtenu en prenant en compte l'efficacité de la collision :

$$k_{coa} = \beta q_p N_0 \quad (\text{Eq. III.18})$$

Où β est l'efficacité de la coagulation définie comme la fraction de collisions qui conduit à la coagulation, et N_0 est la densité du nombre total de nanoparticules après les étapes de nucléation et de croissance. Etant donné que l'agglomération est un processus qui conserve la masse, mais réduit le nombre de particules, ceci décale la distribution de taille de ces particules vers les plus grandes valeurs. Le paramètre N_0 a été calculé à partir de la concentration initiale C_0 par l'équation (Eq. III.19) :

$$N_0 = \frac{6C_0V_mN_A}{\pi d^3} \quad (\text{Eq. III.19})$$

Où d est le diamètre moyen des particules prises à partir des mesures de DRX dans notre cas, et C_0 est la concentration molaire des molécules de ZnO dissoutes dans la solution à l'instant $t = 0$. En tenant compte des conditions spécifiques des expériences Z1 à Z4, on obtient les temps de coagulation reportés sur Figure III-7.

I-4-5 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald ou Ostwald Ripening (OR) a lieu lorsqu'une partie des fines particules est légèrement dissoute dans la solution. Dans ce cas, il y a une augmentation de la sursaturation et la diffusion du soluté conduit à l'augmentation moyenne de la taille [LIF1961; WAG1961; VOL2014]. Pour la croissance des nanoparticules de ZnO par mûrissement d'Ostwald, nous pouvons estimer le temps caractéristique du mûrissement à partir d'un modèle diffusionnel :

$$d^3 - d^3 = k_{OR} t \quad (\text{Eq. III.20})$$

Où d^3 et d^3 sont respectivement le cube des diamètres moyens des particules finales et initiales. En raison des températures et des turbidités élevées dans notre système, il n'a pas été possible de mesurer *in situ* les diamètres des nanoparticules pendant la croissance. Par conséquent, d_f et d_i ont été considérés comme les mesures de MET et de diffraction des rayons X, respectivement, et la constante de vitesse K_{or} a été extrapolée à partir des données de [LAY2012] et consignée dans le Tableau III-4 avec le temps du mûrissement d'Ostwald estimé par intégration de l'équation (Eq. III.20).

Tableau III-4: Liste des paramètres utilisés dans l'analyse de l'échelle de temps.

Paramètre	Valeur	Ref.
Concentration initiale de ZnO, C_0	200 mM	Ce travail
Volume de mélange, V	Cuve agitée: $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ Jet libre confiné(Gauge 22) ^a : $4.4 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ Jet libre confiné (Gauge 20) ^a : $6.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ T de mélange ^b : $6.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$	Ce travail
Température, T	353 K et 403 K	Ce travail
Diamètre après la croissance, d	Cuve agitée à 403K: $1.44 \times 10^{-8} \text{ m}$ T de mélange à 353K: $5.64 \times 10^{-9} \text{ m}$	Ce travail
Diamètre après la coagulation, d'	Cuve agitée à 403K: $1.916 \times 10^{-8} \text{ m}$ T de mélange à 353K: $6.60 \times 10^{-9} \text{ m}$	Ce travail
Coefficient de diffusion de ZnO dans le DEG, D_{AB}	$1.62 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (353K) $6.60 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (403K) ^c	[POL2001]
Facteur pré-exponentiel, A	$1. \times 10^{34} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	[LAY2012]
Energie de surface, σ	0.1 J.m^{-2}	[LAY2012]
Volume moléculaire de ZnO, V_m	$2.41 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ par molécule	[LAY2012]
Solubilité de ZnO dans le DEG, C_s	$3.01 \times 10^{-09} \text{ mol.m}^{-3}$ (353 K) 1.34×10^{-08} (403 K)	Extrapolée à partir de [LAY2012]
Inverse du facteur de correction dipôle-dipôle et interactions de van der Waals, (1/W)	1.51 (353 K) 1.47 (403 K)	Extrapolé à partir de [LAY2012]
L'efficacité de la coagulation, β	6.51×10^{-07} (353 K) 8.60×10^{-07} (403 K)	Extrapolée à partir de [LAY2012]
$\tau_{\text{coa}} = 1/K_{\text{coa}}$	Z1: $1.26 \times 10^2 \text{ s}$ Z2: $3.64 \times 10^3 \text{ s}$ Z3: $2.71 \times 10^3 \text{ s}$ Z4: $4.83 \times 10^2 \text{ s}$	Ce travail
k_{OR}	$4.97 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (353K) $3.22 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (403K)	Extrapolé à partir de [LAY2012]
τ_{OR}	Z1: $1.22 \times 10^5 \text{ s}$ Z2: $2.22 \times 10^4 \text{ s}$ Z3: $9.49 \times 10^2 \text{ s}$ Z4: $1.8 \times 10^3 \text{ s}$	Ce travail

^a: estimée à partir de la surface de la feuille en expansion située dans un plan perpendiculaire au plan contenant les deux jets cylindriques du liquide [POL2001].

^b: évaluée par le volume du tube de sortie en tant que limite supérieure.

^c: corrélation de Wilke et Chang

I-4-6 Conclusion sur les temps de mélange

La Figure III-7 résume les temps caractéristiques de toutes les étapes élémentaires qui se produisent dans les quatre configurations de mélange décrites précédemment. Les valeurs particulièrement faibles du temps de nucléation impliquent que le procédé n'est pas limité par la nucléation qui paraît «quasi-explosive». Après la nucléation, l'étape de croissance se fait par transfert de masse par diffusion ou par convection, qui est également assez rapide. Pour le

réacteur agité, la température la plus élevée conduit à un temps de croissance plus court et à de plus grandes tailles de particules, ce qui est cohérent avec les résultats de Layek *et al.* [LAY2012]. Au cours des étapes de nucléation et de croissance, le mélange assure une concentration spatiale homogène. Cependant, parce que le temps de mélange $\tau_{mix} < \tau_{coa} < \tau_{OR}$, nous pouvons conclure que le mélange affecte de manière significative la coagulation par attachement orienté et les étapes de mûrissement d'Ostwald, ce qui explique la disparité des diamètres observés dans la Figure III-3. En conséquence, **la qualité du mélange des réactifs contrôle à la fois la taille et la dispersité des nanoparticules de ZnO produites par le procédé polyol. Les plus petites tailles et les distributions étroites nécessitent une forte intensité de mélange assurée par le T de mélange.**

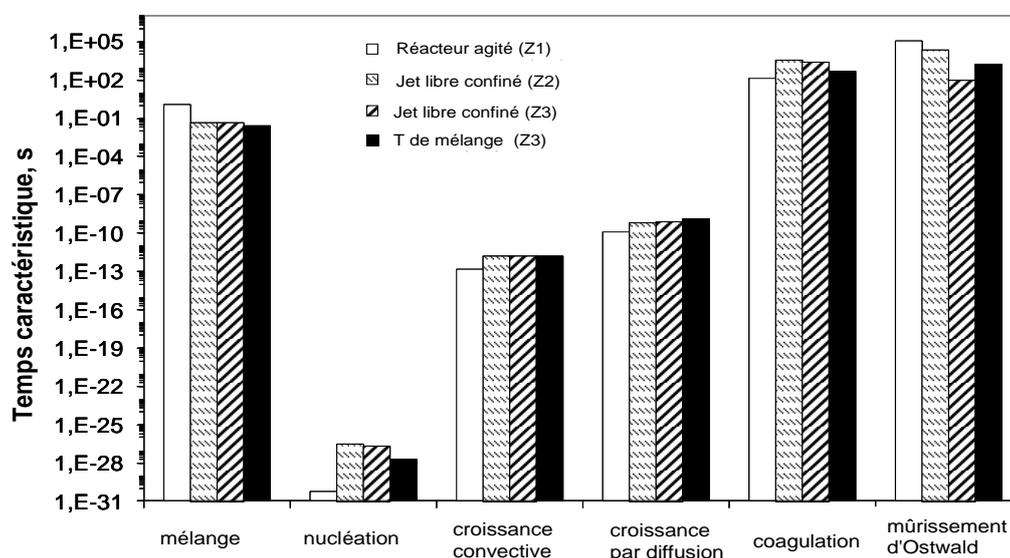


Figure III-7. Les temps caractéristiques calculés de la nucléation, la croissance, le mélange, la coagulation et le mûrissement d'Ostwald dans différentes stratégies de mélange.

I-4-7 Echelle spatiale

La Figure III-8 montre la variation de la taille des nanoparticules de ZnO en fonction de l'énergie dissipée (ϵ). On remarque que l'augmentation de l'énergie dissipée par environ quatre ordres de grandeur, diminue la taille des nanoparticules par un facteur ~ 3 .

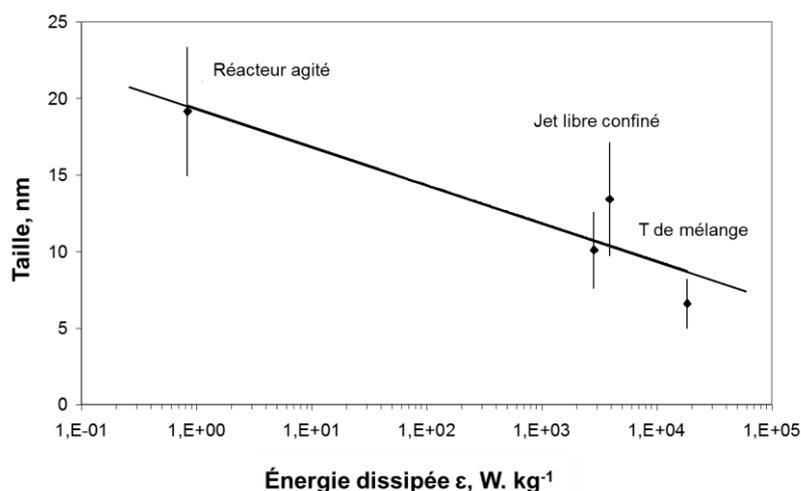


Figure III-8. Variation de la taille des nanoparticules de ZnO en fonction de l'énergie dissipée (ϵ) dans différentes configurations de mélange.

La Figure III-9 représente la variation de la taille des nanoparticules de ZnO en fonction de la longueur de Kolmogorov (L_k). En effet, la taille des nanoparticules peut être corrélée à l'échelle spatiale des tourbillons obtenus après la dissipation de l'énergie injectée. Ces tourbillons peuvent avoir une géométrie multi-spatiale mono dimensionnelle (1D), bi (2D) ou tri dimensionnelle (3D). La nucléation commence dans ces tourbillons, et la masse de nanoparticules formée est proportionnelle au plus petit volume tourbillonnaire L_K^D , où D est égal à 1, 2, ou 3, selon les géométries 1D, 2D et 3D. D'après les résultats de la Figure III-9, $D / 3 = 0.6 \pm 0.2$, ce qui permet de décrire les tourbillons comme des objets quasi 2D. La relation entre la taille des nanoparticules et le micro mélange reflète une interaction entre les échelles de temps des réactions chimiques et la dissipation des tourbillons.

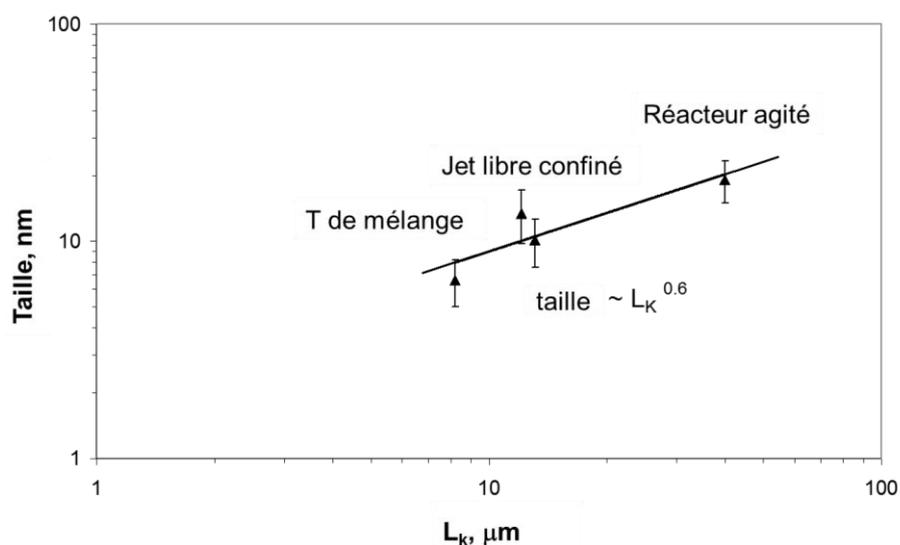


Figure III-9. Variation de la taille des nanoparticules de ZnO en fonction de la longueur de Kolmogorov (L_k) pour différentes configurations de mélange.

I-5 Simulation

Après avoir déterminé dans le paragraphe § I-4 une valeur moyenne de l'énergie dissipée ε dans différentes situations de mélange, nous allons présenter dans cette partie la simulation utilisée pour accéder à la **distribution spatiale de l'énergie dissipée ε** . Pour cela, nous avons simulé l'écoulement dans les deux cas limites correspondant au réacteur agité et au T de mélange. La simulation de l'écoulement dans les jets libres étant plus complexe à réaliser en raison de l'interaction du liquide avec l'atmosphère. En effet, le jet génère des instabilités et crée des gouttes par atomisation comme décrit dans le Chapitre I. La prise en compte de ces phénomènes nécessite une méthode numérique plus sophistiquée, fondée sur une approche du type volume of fluid (VOF) et un maillage adaptatif pour le suivi de l'interface liquide/air tout au long du processus d'expansion du jet [CHE2012].

1-5-1 Concepts

Pour simuler un écoulement turbulent, trois principales méthodes sont proposées dans littérature, selon différentes approches de la turbulence. Ce sont :

(i) **la simulation numérique directe (DNS)**, où toutes les structures tourbillonnaires, sont explicitement calculées. Les équations de Navier-Stokes (NS) sont résolues pour toutes les échelles micro, méso et macro. Le problème est que les variations des structures tourbillonnaires sont trop rapides pour être décrites finement dans le temps et dans l'espace.

(ii) **la simulation des grandes échelles (LES)**, dans laquelle sont seulement calculés les plus gros tourbillons. On résout ainsi les grandes échelles et on modélise les petites, qui ne sont pas capturées par le maillage.

(iii) **la simulation moyennée (RANS)** dans laquelle les équations Navier-Stokes ne décrivent que le champ moyen. On décompose ainsi les grandeurs instantanées en une partie moyenne qui s'ajoute à une partie fluctuante et on modélise ces fluctuations par l'action d'une viscosité turbulente. Cette approche offre un bon compromis précision/coût de calcul.

D'un point de vue pratique, les méthodes (DNS) offrent la meilleure résolution spatiale mais sont très coûteuses en temps de calcul, comparées aux méthodes (LES) et (RANS). Des méthodes hybrides (LES) / (RANS) ont été proposées. Elles cherchent à réunir les meilleures propriétés de ces deux approches.

Dans ce travail, nous avons retenu la simulation RANS, la plus simple à mettre en œuvre. Elle est disponible dans le code de calcul commercial ANSYS 13.0. Ce code utilise la méthode des volumes finis pour résoudre les équations de Navier-Stokes dans les trois dimensions de l'espace (3D). La méthode des volumes finis consiste à intégrer les équations aux dérivées partielles sur des volumes entourant chaque point du maillage. Numériquement, cette méthode, même si elle ne fournit qu'une précision du premier ordre, possède des qualités qui en font l'une des plus adaptées à l'étude des écoulements turbulents comme c'est le cas dans la cuve agitée et le T de mélange. Par ailleurs, cette méthode est très robuste et permet de traiter des équations comportant des termes sources complexes et non-linéaires. De plus, elle présente l'avantage de satisfaire la conservation de la masse sur chaque volume de contrôle. Enfin, elle peut être utilisée avec des maillages relativement grossiers, ce qui permet un coût raisonnable en temps de calcul.

La première étape de la mise en œuvre d'une simulation consiste à discrétiser le volume physique sous forme de volumes élémentaires ou mailles. Ainsi, la géométrie de chaque configuration a été créée à l'aide d'ANSYS Conception Modeler et le maillage respectif est généré par l'application ANSYS Maillage. Le code de calcul FLUENT a ensuite été utilisé pour résoudre les équations de transport dans chaque géométrie selon le schéma synoptique de la Figure III-10.

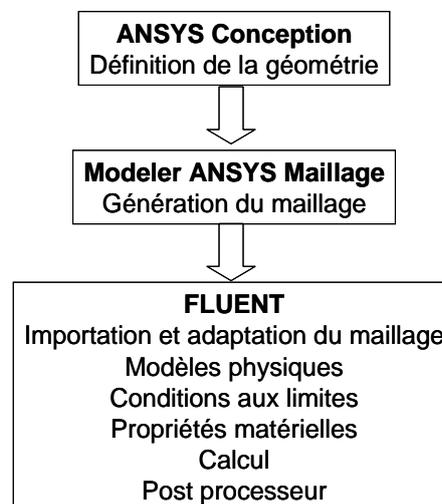


Figure III-10. Structure de base du logiciel ANSYS.

Pour le réacteur agité, la rotation de la pale a été modélisée dans des conditions stationnaires, en ne considérant aucune déformation de la surface libre à partir du modèle de rotation Moving Reference Frame (MRF) pour la zone en rotation. Ceci est justifié par la présence éventuelle des chicane pour casser le vortex dans le grand réacteur qu'on discutera plus loin et le faible volume du petit réacteur sphérique où le vortex peut être négligé. Ainsi,

le volume de calcul comprend deux zones: un volume intérieur en rotation comprenant la pâle, entouré par un volume fixe formant le reste du réacteur. Ces deux zones sont séparées par une interface imaginaire. Les maillages dans la région contenant la pâle et son arbre moteur ont été affinés afin de représenter plus finement les phénomènes d'écoulement qui s'y produisent.

Dans le cas du T de mélange, nous avons utilisé une approche appropriée aux écoulements incompressibles. Les équations d'écoulement ont été résolues dans les trois dimensions de l'espace définissant la géométrie du système.

1-5-2 Modélisation de l'écoulement turbulent

La structure hydrodynamique de l'écoulement turbulent a été simulée en utilisant un modèle turbulent tridimensionnel. Ce modèle résout l'équation de continuité et celle de conservation de la quantité de mouvement. On décompose la vitesse du fluide en une partie moyenne et une partie fluctuante qu'on injecte dans les équations de NS. Après moyenne, on aboutit aux équations suivantes :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{Eq. III.21})$$

$$\frac{\partial(\rho U_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_i U_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) + \rho g_i \quad (\text{Eq. III.22})$$

Dans ces équations, nous introduisons une décomposition des composantes spatiales de la vitesse instantanée en sa moyenne temporelle U_i et sa fluctuation u'_i . Les dérivées partielles sont déterminées par rapport aux trois coordonnées de l'espace x_i . Le terme de droite de l'équation (Eq. III.22) est composé du gradient de pression; de la divergence du tenseur des contraintes visqueuses, des contraintes turbulentes et de la force de gravitation. Dans le terme des contraintes turbulentes, encore appelé tenseur des contraintes de Reynolds, la barre au-dessus de u'_i indique que ces termes sont des valeurs moyennes dans le temps.

Toutefois, la résolution des dérivées partielles obtenues par passage à la moyenne des équations de Navier-Stokes engendre une perte d'informations et le système est dit «ouvert». Il convient alors de choisir judicieusement les schémas de «fermeture» pour qu'ils réintroduisent les informations perdues dans un nouveau système, fermé celui-ci, que l'on pourra résoudre numériquement.

Le modèle de turbulence standard k-ε utilise deux nouvelles variables qui sont l'énergie cinétique de la turbulence k et son taux de dissipation ε. En somme, nous considérons que la viscosité tourbillonnaire dépend de ces deux paramètres. Le modèle k-ε présente l'avantage de prendre en compte les variations spatiales de l'agitation turbulente. D'après l'hypothèse de Boussinesq, ce modèle entraîne la résolution de deux équations de transport supplémentaires pour modéliser la production, la distribution et la dissipation de l'énergie cinétique turbulente. On suppose que le tenseur de contraintes de Reynolds a la même forme qu'un tenseur de contraintes visqueuses, c'est-à-dire que l'écoulement turbulent se comporte comme un fluide de viscosité μ_t.

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_i k)}{\partial x_i} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right]}_{\text{Diffusion de k}} + \underbrace{G_k}_{\text{Production de k}} - \underbrace{\rho \varepsilon}_{\text{Dissipation de k}} \quad (\text{Eq. III.23})$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_i \varepsilon)}{\partial x_i} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right]}_{\text{Diffusion de } \varepsilon} + \underbrace{C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} G_k}_{\text{Production de } \varepsilon} - \underbrace{C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}}_{\text{Dissipation de } \varepsilon} \quad (\text{Eq. III.24})$$

Dans les équations (Eq. III.23) et (Eq. III.24), G_k représente la génération de l'énergie cinétique turbulente due aux gradients de la vitesse moyenne:

$$G_k = \mu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{Eq. III.25})$$

Les termes C_{1ε}, C_{2ε}, σ_k et σ_ε sont des constantes du modèle. Nous avons maintenant une nouvelle inconnue μ_t, qui est déterminée à partir d'une échelle de longueur turbulente où la vitesse de mélange est déterminée à partir de l'énergie cinétique turbulente $l_t = \frac{k\sqrt{k}}{\varepsilon}$ et d'une échelle de vitesse turbulente $V_t = \sqrt{k}$.

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. III-26})$$

Les constantes du modèle utilisées dans nos simulations sont les valeurs standards:

$$C_{1\varepsilon} = 1.44; C_{2\varepsilon} = 1.92; C_\mu = 0.09; \sigma_k = 1.0 \text{ et } \sigma_\varepsilon = 1.3.$$

1-5-3 Conditions aux limites

➤ Cuve agitée

L'axe, la pale de l'agitateur, ainsi que les parois de la cuve et éventuellement les chicanes sont considérées comme des parois imperméables avec une condition d'adhérence (vitesse nulle). La surface libre est représentée par une condition de symétrie, les flux normaux à cette surface sont supposés nuls. Cette condition de symétrie est d'autant plus vraie dans le cas des réacteurs cylindriques munis de chicanes qui assurent une surface libre plane. Ce type de réacteur sera simulé dans le paragraphe § II de ce chapitre. Le maillage a été divisé en deux zones l'une « tournante » et l'autre « fixe ». Ces deux zones sont séparées par une interface du type « grid interface », de manière à utiliser l'option de maillage glissant « sliding mesh ». Le maillage associé à l'agitateur glisse dans un mouvement de rotation par rapport au maillage fixe comprenant le reste de la cuve. La vitesse imposée à la zone de fluide en rotation correspond à la vitesse de rotation du mobile N . Sur chaque paroi (cuve, chicanes et agitateur), on impose une vitesse nulle par rapport à la zone de fluide adjacente. La pression de fonctionnement a été fixée à la surface du liquide à la pression atmosphérique 1.013×10^5 Pa. Toutefois, la pression n'apparaît pas explicitement dans l'équation de continuité et nous devons utiliser un algorithme de couplage « vitesses-pression » pour introduire la pression dans cette équation. Dans FLUENT, plusieurs algorithmes de couplage sont disponibles. Nous avons utilisé l'algorithme SIMPLE pour (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) qui résout de manière itérative les équations discrétisées [ANS].

➤ T de mélange

Pour le T de mélange, les conditions aux limites sont plus simples. Ce sont une vitesse aux parois nulle et des pressions imposées aux deux entrées.

1-5-4 Résultats

En première approximation, seul le solvant pur DEG a été considéré dans les conditions des expériences (Z1) et (Z4). La masse volumique ρ et la viscosité dynamique μ sont dépendantes de la température comme montré sur la Figure III-2. Un maillage tétraédrique non structuré et non uniforme a été généré à l'intérieur de chaque domaine de calcul et le nombre total d'éléments a été optimisé de façon à fournir un maillage suffisamment fin et un temps de calcul raisonnable. Après de nombreux tests de sensibilité de la solution au maillage, le nombre total d'éléments a été fixé à environ 335 000 pour le réacteur agité utilisé lors de l'expérience (Z1) et 4 000 000 pour le T de mélange utilisé lors de l'expérience (Z4). Ces deux maillages sont donnés sur la Figure III-11.

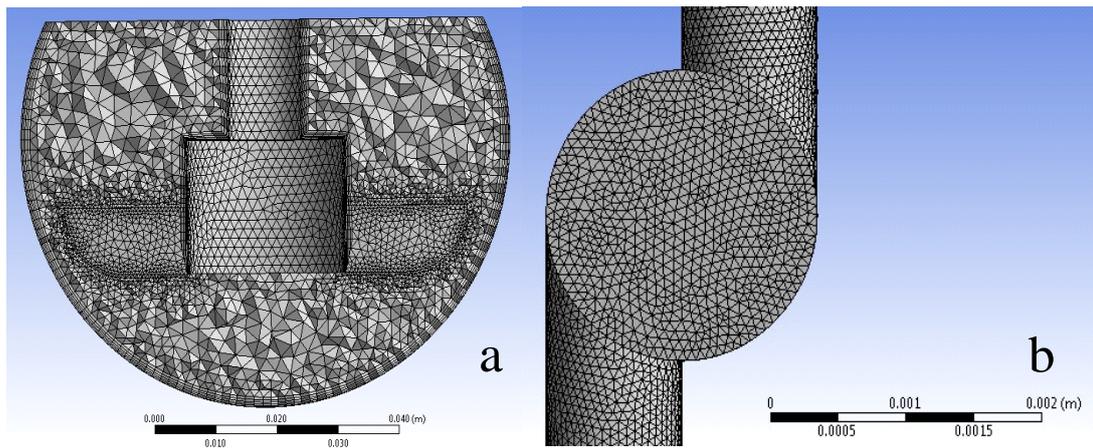


Figure III-11. (a) Maillage du réacteur de laboratoire et (b) Maillage du T de mélange.

Pour assurer la convergence, les résidus des équations discrétisées ont été fixés à une valeur de 5×10^{-05} pour toutes les équations de conservation. La solution du modèle RANS en coupe transversale est donnée sur la Figure III-12. Les résultats relatifs à d'autres plans sont donnés en Annexe III-B. Comme attendu, l'écoulement du fluide quantifié par sa vitesse, son nombre de Reynolds, et sa dissipation de l'énergie turbulente est beaucoup plus intense et spatialement mieux réparti dans le cas du T de mélange où la vitesse atteint 18 m s^{-1} dans le vortex, contre seulement 0.4 m. s^{-1} au niveau de la pale d'agitation du réacteur agité. Les valeurs de ε obtenues par la simulation sont aussi en bon accord avec ceux du Tableau III-3.

Conclusion partielle :

Les résultats de la simulation confirment l'intensification de la turbulence de près de 5 ordres de grandeur en passant du réacteur agité au T de mélange. Ils donnent par ailleurs une description locale des paramètres hydrodynamiques. Ces résultats appuient aussi l'effet de l'intensité du mélange sur la taille des nanoparticules, observés expérimentalement.

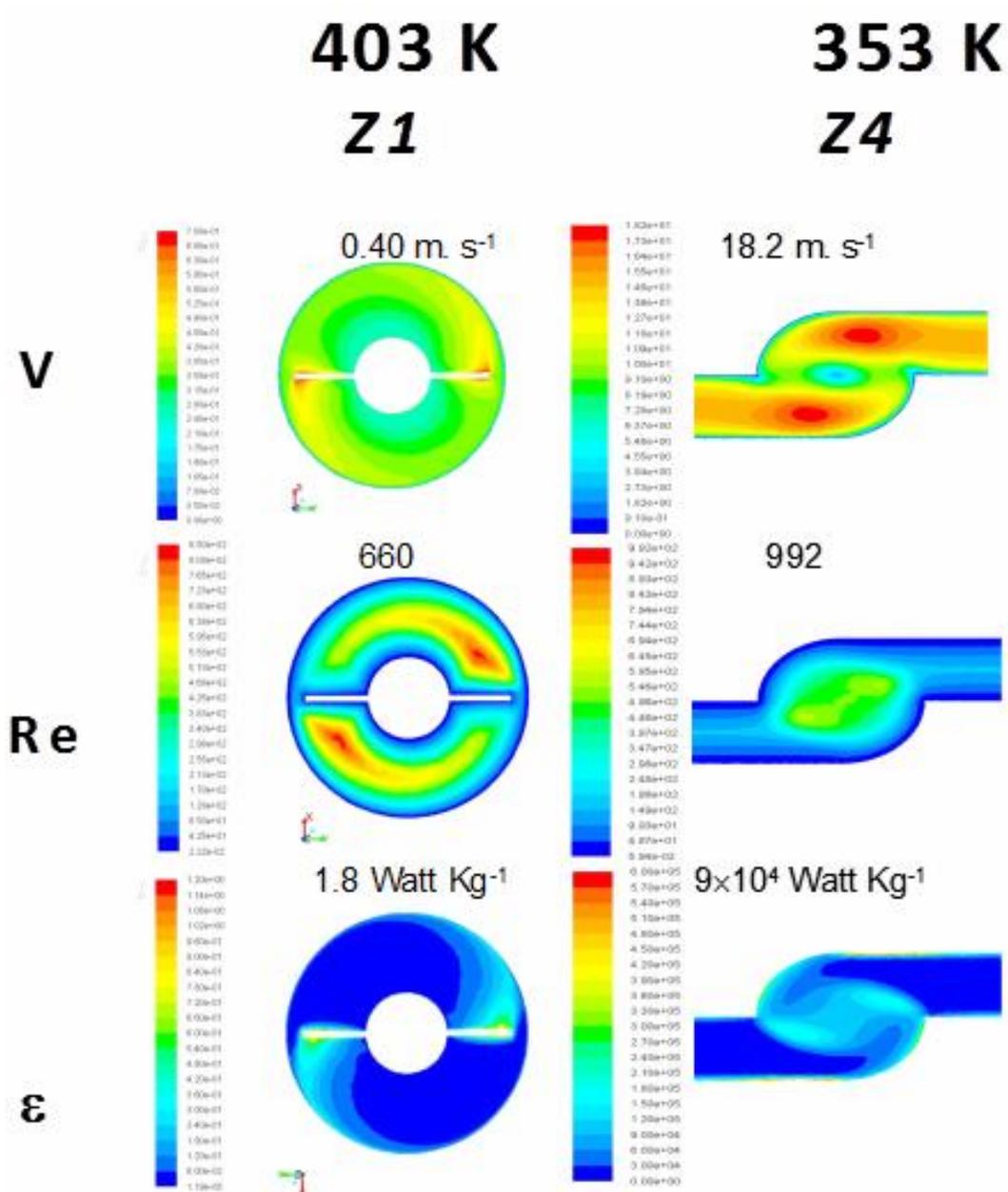


Figure III-12. Profils calculés de la vitesse du fluide v , du nombre de Reynolds Re et du taux de dissipation de l'énergie turbulente obtenus dans le plan de la pale du réacteur agité (Z1) et dans le plan du T de mélange (Z4). La température est indiquée pour chaque cas et le fluide est le DEG.

II- Mise à l'échelle du procédé polyol

Dans cette partie nous présentons les principaux résultats des synthèses effectuées dans le réacteur pilote. D'autres résultats peuvent se trouver dans [FAR2014; HOS2014-C; HOS2014-D]. Après la présentation du dispositif expérimental, nous analyserons les phénomènes thermiques, puis nous décrirons la stratégie de mise à l'échelle.

II-1 Protocole expérimental :

Pour toutes les synthèses, l'acétate de zinc dihydraté, l'hydroxyde de sodium ou l'acétate de sodium et une quantité appropriée d'eau distillée ont été dissous successivement dans du DEG et chauffé sous reflux à une température spécifique pendant 1 heure.

II-1-1 Description du grand réacteur

Ce réacteur a été conçu et réalisé au LSPM depuis 2010, pour produire en masse des nanoparticules variées de métaux, d'alliages métalliques, d'oxydes... par la voie polyol. Il s'agit d'une double enveloppe en verre de capacité totale 4.5 litres et d'un diamètre intérieur de 150 mm comme montré sur la Figure III-13. Lors de la synthèse, la surface externe du réacteur a été isolée de l'ambiante, ce qui permet un fonctionnement quasi adiabatique. Dans l'enveloppe, circule un fluide caloporteur en forme d'une huile transparente de marque Thermal dont les caractéristiques sont données en Annexe III-C. Ce fluide circule à travers la double enveloppe via un Cryothermostat de marque Julabo Presto LH40. Lors de la phase de chauffage, le fluide caloporteur subit une dilatation qui peut atteindre jusqu'à 25% de son volume. Un vase d'expansion permet d'accueillir le trop plein d'huile. Un système de régulation de la température (ICC - Intelligent Cascade Control) permet d'ajuster ce paramètre par un contrôleur PID dans une plage allant de -45 °C à +250 °C. La température du réacteur est mesurée par l'intermédiaire d'une sonde pt100 reliée au Cryothermostat via une sortie RS232.

Plusieurs pâles d'agitation montrées sur la Figure III-14 ont été testées pour générer différentes structures d'écoulement. Ces pâles sont surmontées d'un moteur d'agitation de puissance maximale 50 watts (Heidolph RZR 2021) permettant de contrôler la vitesse de rotation du mobile entre 40 et 2000 RPM. Par rapport au réacteur du laboratoire, cette configuration a été conçue pour améliorer le transfert thermique dans le réacteur. En outre, pour minimiser le vortex pouvant se former à haute vitesse d'agitation, quatre chicanes en téflon ont été installées à 90° les unes des autres, et collées contre la paroi interne du réacteur.

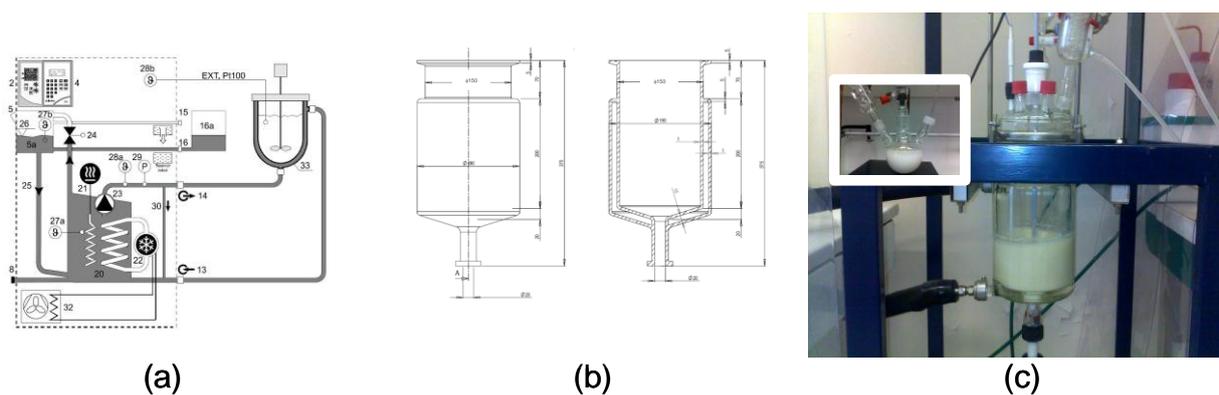


Figure III-13. (a) Schéma du réacteur pilote avec le circuit thermique (en gris) relié au cryothermostat. (b) Géométrie de la cuve. (c) Photographie du réacteur pilote. La photographie du petit réacteur est donnée à titre comparatif.

Le réacteur est muni d'un couvercle en verre avec un joint métallique et un joint torique en caoutchouc étanche. Quatre ouvertures ont été incorporées dans ce couvercle pour accueillir l'arbre d'agitation, le réfrigérant, l'ampoule à brome et le thermocouple. Deux autres ouvertures sont réservées à l'injection des réactifs et/ou à la modification du ciel du réacteur par l'ajout d'un gaz inerte par exemple. Pour éviter l'évaporation du solvant à haute température, un système de condensation des vapeurs alimenté par un débit d'eau constant équipe le réacteur. Ce dernier est par ailleurs muni d'une ampoule à brome permettant d'éventuelles injections de réactifs en continu pendant la synthèse. L'ensemble réacteur, couvercle et moteur d'agitation sont fixés sur un bâti métallique et placé sous une hotte ventilée.

Après chaque synthèse, la suspension colloïdale blanche visible sur la photographie de la Figure III-13-c et contenant les nanoparticules est récupérée via la vanne casse-croûte située en bas du réacteur. Ce dernier est alors lavé à l'eau régale, puis à l'eau distillée et à l'acétone pour être de nouveau opérationnel.

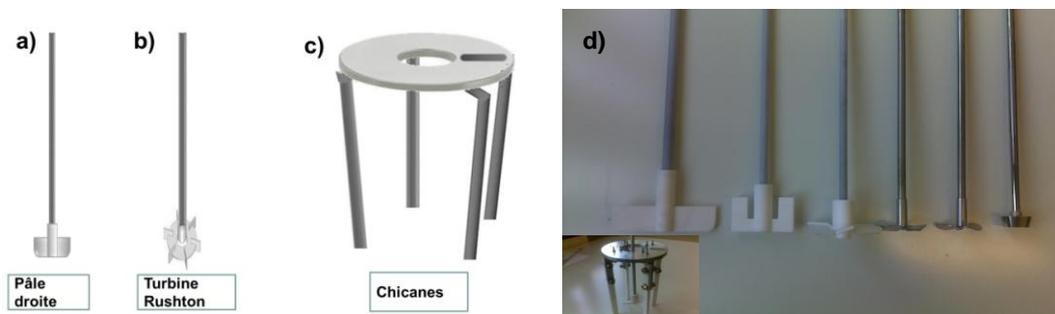


Figure III-14. Pâles d'agitation : (a) Pâle droite, (b) Turbine Rushton (c) chicanes et (d) Photographie des pâles et chicanes.

II-1-2 Etude thermique

Les phénomènes thermiques sont d'une importance majeure dans un réacteur. En effet, ces phénomènes influencent le transfert de matière et la réaction chimique. De plus, la viscosité du polyol est sensible à ce paramètre, comme nous l'avons déjà discuté lors de l'étude hydrodynamique. Ainsi, dans un contexte de synthèse de nanoparticules par voie liquide dans un réacteur fermé et agité, la distribution spatiale de la température peut influencer localement la taille et la morphologie des nanoparticules. La prédiction et le contrôle des transferts thermiques peuvent alors aider à améliorer l'homogénéité des tailles et des formes des nanoparticules pendant leur synthèse.

Dans le contexte de l'étude, la dynamique du transfert de chaleur est influencée par la géométrie du réacteur, le type d'agitateur utilisé ainsi que sa vitesse de rotation, la nature du fluide caloporteur ainsi que celle du liquide agité. Ainsi, le coefficient de transfert de chaleur entre le fluide caloporteur et le milieu réactionnel va dépendre de ces paramètres.

Pour prédire la quantité de chaleur transférée, dans le cas de la convection forcée dans un réacteur agité, nous utilisons le nombre sans dimension de Reynolds précédemment défini, le nombre de Prandtl Pr et le nombre de Nusselt Nu , dont les expressions sont données ci-après.

$$Pr = \frac{\mu \times Cp}{\lambda}$$

(Eq.III.27)

Où λ est la conductivité thermique (W/m.K) et Cp la capacité calorifique à pression constante (J/kg.K)

Le nombre de Nusselt, contient le coefficient de transfert de chaleur α lui-même, et est défini comme suit:

$$Nu = \frac{\alpha \times D}{\lambda}$$

(Eq.III.28)

Avec α le coefficient de transfert de chaleur (W.m⁻²K⁻¹), D est la longueur caractéristique (diamètre de la cuve), et λ est la conductivité thermique du liquide (W.m⁻¹K⁻¹). Les caractéristiques thermo-physiques du DEG sont données en ANNEXE III-C. Une corrélation générale dans le cas de la convection forcée relie le nombre de Nusselt aux nombres de Reynolds et de Prandtl ainsi qu'aux paramètres géométriques ; $Nu = f(Re, Pr, \text{paramètres})$

géométriques). Dans la pratique, l'influence de la température sur les propriétés thermo-physiques d'un liquide agité est souvent représentée par le facteur de correction de Sieder-Tate V_i^S . La représentation de la corrélation est :

$$\text{Nu} = c \text{Re}^m \text{Pr}^n V_i^S \quad (\text{Eq. III.29})$$

Où V_i est un rapport de viscosité défini par :

$$V_i = \frac{\mu_i}{\mu_w} \quad (\text{Eq. III.30})$$

et μ est la viscosité dynamique du liquide agité à la température du réacteur, et μ_w est la viscosité dynamique à la température de la paroi.

Les facteurs c , m , n et s sont des coefficients de corrélation qui dépendent de chaque système géométrique d'agitation.

Pour déterminer le coefficient de transfert de chaleur entre la paroi de la cuve et le liquide agité au sein du réacteur, des mesures ont été menées avec le DEG pur chauffé à différentes températures et agité à différentes vitesses. Deux géométries de pâles ont été retenues pour cette étude : la pôle droite et la turbine Rushton.

En première approche, nous avons supposé que le liquide est parfaitement agité, et que sa température T est uniforme dans tout le volume du réacteur. Par ailleurs, nous connaissons la température du fluide caloporteur T_A puisqu'elle est mesurée à chaque instant. En posant T_w la température de la paroi du réacteur (voir Figure III-15), nous pouvons déterminer le flux de chaleur q à travers la surface d'échange S par la relation :

$$q = \alpha S [T_w - T] \quad (\text{Eq. III.31})$$

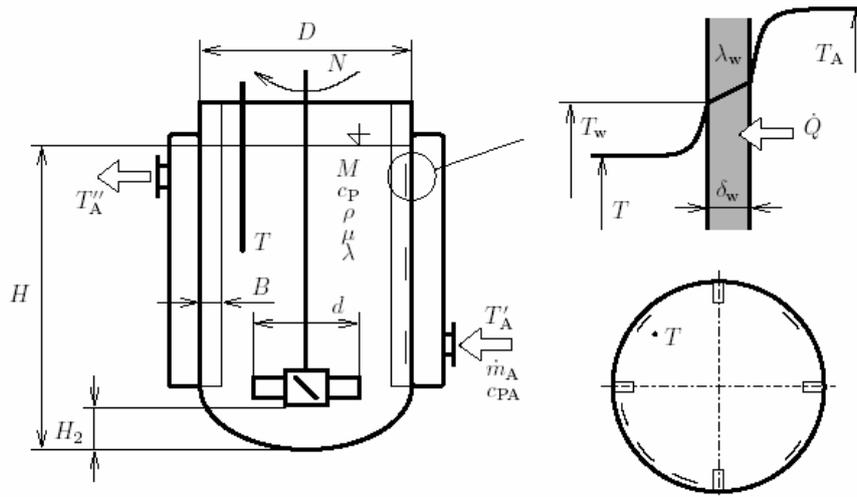


Figure III-15. Schéma représentant le flux thermique \dot{Q} depuis le fluide caloporteur à la température T_A jusqu'au cœur du réacteur à la température T . La paroi interne, d'épaisseur λ_w est supposée à la température intermédiaire T_w . D'après, [PET 2008].

Nous pouvons aussi écrire le bilan de chaleur pour un réacteur fermé en négligeant les pertes thermiques (hypothèse du réacteur adiabatique) et la dissipation de l'énergie mécanique de l'agitateur, on obtient alors :

$$M C_p \frac{dT}{dt} = \alpha S [T_w - T]$$

(Eq.III.32)

Où, M est la masse de liquide (kg) ; $M = \rho \cdot V$ avec V le volume de solvant chargé (m^3). ρ est la masse volumique du solvant (kg/m^3) et C_p est la capacité calorifique du fluide supposée constante ($J/kg.K$).

L'équation (Eq.III.32) peut être intégrée en vue de déterminer α . On obtient alors :

$$\frac{T - T_w}{T_0 - T_w} = e^{\frac{-\alpha S t}{M c_p}}$$

(Eq. III.33)

Avec T_0 la température initiale du liquide dans le réacteur, T est la température du fluide réactionnel dans le réacteur et T_w celle de la paroi interne en contact avec le fluide caloporteur lui-même à la température T_A . Connaissant T_0 , la mesure instantanée de T et de T_A permet de déterminer T_w et on peut alors calculer α :

$$\alpha = \frac{-MCp}{St} \ln \frac{T - T_w}{T_0 - T_w} \quad (\text{Eq. III.34})$$

Le coefficient α est calculé à chaque instant et nous pouvons estimer sa valeur moyenne en traçant α en fonction du temps. On obtient alors l'équation linéaire en temps (Eq. III.35) d'où on en déduit α .

$$\ln \frac{T_w - T_0}{T_w - T} = \frac{\alpha S}{MCp} t \quad (\text{Eq. III.35})$$

Pour réaliser les expériences de transfert thermique, un protocole de 24 expériences a été mené. Ainsi, un volume de DEG pur permettant de maintenir une hauteur de liquide égale au diamètre du réacteur soit 15 cm a été adopté pour toutes les expériences.

Les résultats obtenus avec la pale droite, de diamètre de 9.78 cm, sont consignés dans le Tableau III-5 où les valeurs moyennes des coefficients de transfert de chaleur α sont surlignées en gras. Les résultats de la turbine Rushton à six pâles droites et un diamètre de 5 cm sont donnés dans le Tableau III-6.

Tableau III-5. Transfert thermique dans le grand réacteur agité par la pale droite.

Manipulation	T _A , °C	N, RPM	T, °C	μ, cp	Re	T ₀ , °C	α, W/m ² .K	Nu
1	100	120	50.92	11.84	1769.95	17.44	81.71	39.09*
2	100	220	52.93	11.04	3471.48	18.67	84.81	40.52
3	100	320	57.09	9.61	5790.89	21.16	89.87	42.85
4	100	420	57.37	9.52	7669.98	19.52	91.54	43.66
5	165	120	120.3	1.65	12068.47	19.2	78.64	37.17
6	165	220	125.66	1.46	24933.49	20.54	77.99	36.82
7	165	320	126.17	1.44	36675.09	20.64	80.47	37.99
8	165	420	128.61	1.37	50763.01	21.05	81.49	38.46
9	185	120	144.56	0.97	20199.08	20.87	72.89	34.4
10	185	220	145.47	0.95	37707.74	19.94	76.51	36.12
11	185	320	146.11	0.94	55547.22	19.69	77.46	36.56
12	185	420	149.34	0.88	77673.32	20.81	80.46	37.98

TA : température du fluide caloporteur. **N** : vitesse d'agitation. **T** : température du réacteur sur le palier. **μ** : viscosité du fluide. **Re** : nombre de Reynolds de la cuve. **T₀** : température initiale du fluide. **α** : coefficient de transfert de chaleur. **Nu** : nombre de Nusselt.

* Le détail des calculs est donné en Annexe III-D.

Tableau III-6. Transfert thermique dans le grand réacteur agité par la **turbine Rushton** à six pâles droites.

Manipulation	T _A , °C	N, RPM	T, °C	μ, cp	Re	T ₀ , °C	α, W/m ² .K	Nu
1	100	120	44.46	14.85	370.2	19.65	63.94	15.66
2	100	220	47.32	13.42	749.94	19.55	73.76	18.05
3	100	320	48.51	12.87	1136.45	19.6	77.95	19.06
4	100	420	51.31	11.68	1640.62	19.79	80.68	19.71
5	165	120	108.32	2.20	2384.55	19.78	71.28	17.26
6	165	220	113.91	1.92	4992.57	19.69	75.01	18.14
7	165	320	114.94	1.87	7438.57	19.53	77.25	18.68
8	165	420	120.01	1.66	10968.14	19.77	79.49	19.20
9	185	120	134.56	1.20	4303.24	19.59	71.09	17.18
10	185	220	136.89	1.14	8282.03	19.66	73.62	17.78
11	185	320	143.41	0.99	13758.79	19.85	72.97	17.61
12	185	420	142.73	0.66	17813.52	19.75	76.66	18.51

TA : température du fluide caloporteur **N** : vitesse d'agitation **T** : température du réacteur sur le palier **μ** : viscosité du fluide **Re** : nombre de Reynolds de la cuve **T₀** : température initiale du fluide **α** : coefficient de transfert de chaleur **Nu** : nombre de Nusselt.

Conclusion partielle :

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que le coefficient de transfert thermique dans le DEG est plus élevé si on utilise la pôle droite plutôt que la turbine Rushton. Ainsi, comme attendu, **la pôle droite est plus efficace pour le transfert thermique**. En perspective, cette étude thermique pourrait être généralisée aux polyols étudiés dans le Chapitre II, pour comparer leur efficacité thermique. Par ailleurs, la simulation numérique des profils de température pourrait être effectuée à l'aide du logiciel FLUENT.

II-2 Synthèses et caractérisations

II-2-1 Synthèses

Pour tester la mise à l'échelle du procédé polyol, nous avons mené différentes expériences indexées ZE (E pour échelle) et consignées dans le Tableau III-7. Ces expériences ont été conçues pour tester la capacité de produire en grande échelle différentes morphologies allant de nano sphères à nanofils. Aussi, les conditions stœchiométriques ont été judicieusement sélectionnées à partir des résultats de l'étude paramétrique du chapitre II.

Les quatre premières expériences du Tableau III-7 sont réalisées à petite échelle et à titre comparatif. Les expériences suivantes (ZE5-ZE8), reprennent les conditions stœchiométriques des 4 premières, mais utilisent le grand réacteur muni d'un système d'agitation à pale droite. Les quatre dernières expériences (ZE9-ZE12), sont stœchiométriquement similaires aux précédentes, à la différence qu'elles utilisent un système d'agitation de turbine Rushton à six pâles droites dans le réacteur pilote.

II-2-2 Analyse structurale

➤ MET et DRX

Après la synthèse, toutes les poudres ont été lavées, séchées et caractérisées par microscopie électronique en transmission afin de déterminer leur morphologie et leur taille et par DRX pour confirmer la pureté de la phase. Le rendement obtenu dans le réacteur pilote est de l'ordre de ~50 g de nanoparticules par Batch, pour une concentration de précurseur $z=0.5$ mol/l. A partir des clichés MET montrés sur la Figure III-16, la Figure III-17 et la Figure III-18, nous pouvons constater que:

(i) il existe une forte similitude des tailles et des morphologies obtenues à petites et grandes échelles.

(ii) pour les conditions stœchiométriques des nanosphères, le diamètre d de ces derniers, obéit toujours à un ordre particulier : $d_{\text{grand réacteur avec turbine}} < d_{\text{grand réacteur avec pale droite}} < d_{\text{petit réacteur}}$. Ce résultat permet d'expliquer la forte agrégation des nanosphères obtenues dans le grand réacteur et visibles sur les clichés MET des expériences ZE5 et ZE9. Pour les fines particules, les fortes interactions de van der Waals entre les surfaces des nanoparticules peuvent être l'origine de cet auto-assemblage.

(iii) pour les conditions stœchiométriques des nanobâtonnets et des nanofils, la longueur L de ces derniers, obéit également au même ordre : $L_{\text{grand réacteur avec turbine}} < L_{\text{grand réacteur avec pale droite}} < L_{\text{petit réacteur}}$.

Tableau III-7 : Effet de l'échelle du réacteur sur la synthèse de ZnO dans le DEG.

Expérience	z	b	h	Température (°C)	Base	Morphologie attendue	Echelle
ZE ₁	0.05	0	5	227	-	Nanosphères	Petit
ZE ₂	0.5	4	20	126	NaOH	Nanosphères	Petit
ZE ₃	0.5	0	5	161	-	Nanofils	Petit
ZE ₄	0.5	4	20	130	Na(OAc)	Nanofils	Petit
ZE ₅	0.05	0	5	227	-	Nanosphères	Grand avec pâledroite
ZE ₆	0.5	4	20	126	NaOH	Nanosphères	Grand avec pâledroite
ZE ₇	0.5	0	5	156	-	Nanofils	Grand avec pâledroite
ZE ₈	0.5	4	20	128	Na(OAc)	Nanofils	Grand avec pâledroite
ZE ₉	0.05	0	5	227	-	Nanosphères	Grand avec turbine
ZE ₁₀	0.5	4	20	123	NaOH	Nanosphères	Grand avec turbine
ZE ₁₁	0.5	0	5	154	-	Nanofils	Grand avec turbine
ZE ₁₂	0.5	4	20	128	Na(OAc)	Nanofils	Grand avec turbine

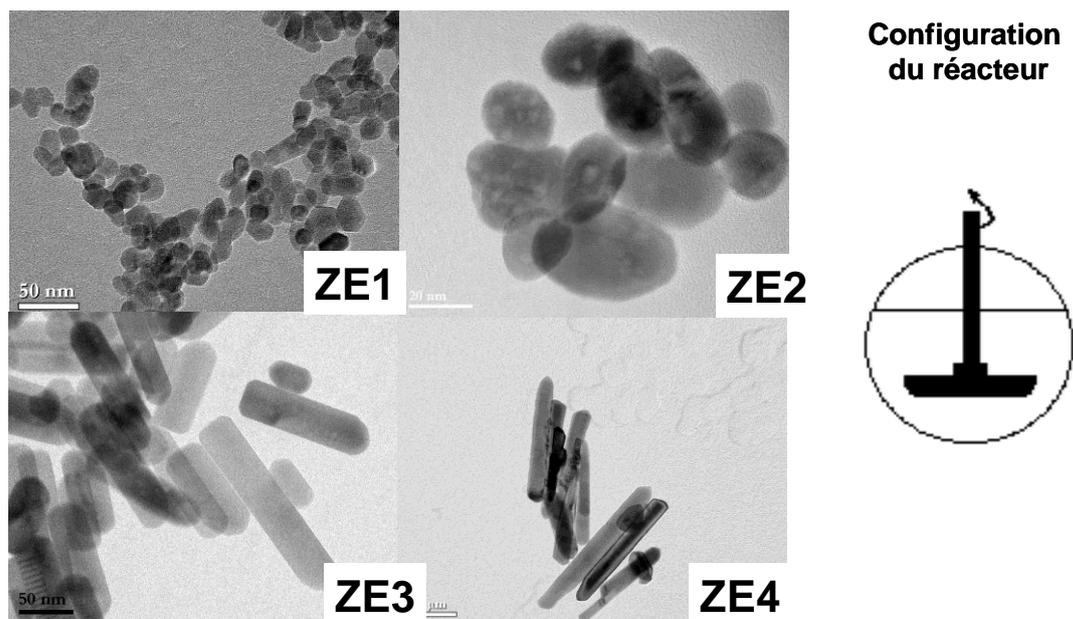


Figure III-16. Clichés MET montrant des nanoparticules de ZnO obtenues à petite échelle selon les conditions des expériences (ZE1 – ZE4) du Tableau III-7.

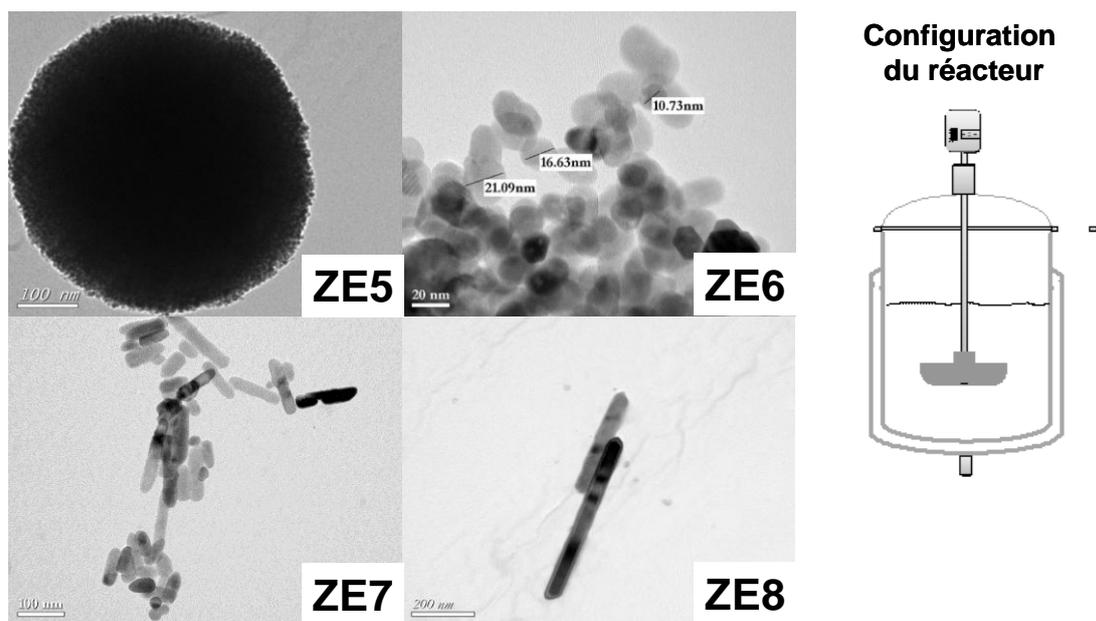


Figure III-17. Clichés MET montrant des nanoparticules de ZnO obtenues à grande échelle et pale droite selon les conditions des expériences (ZE5 – ZE8) du Tableau III-7.

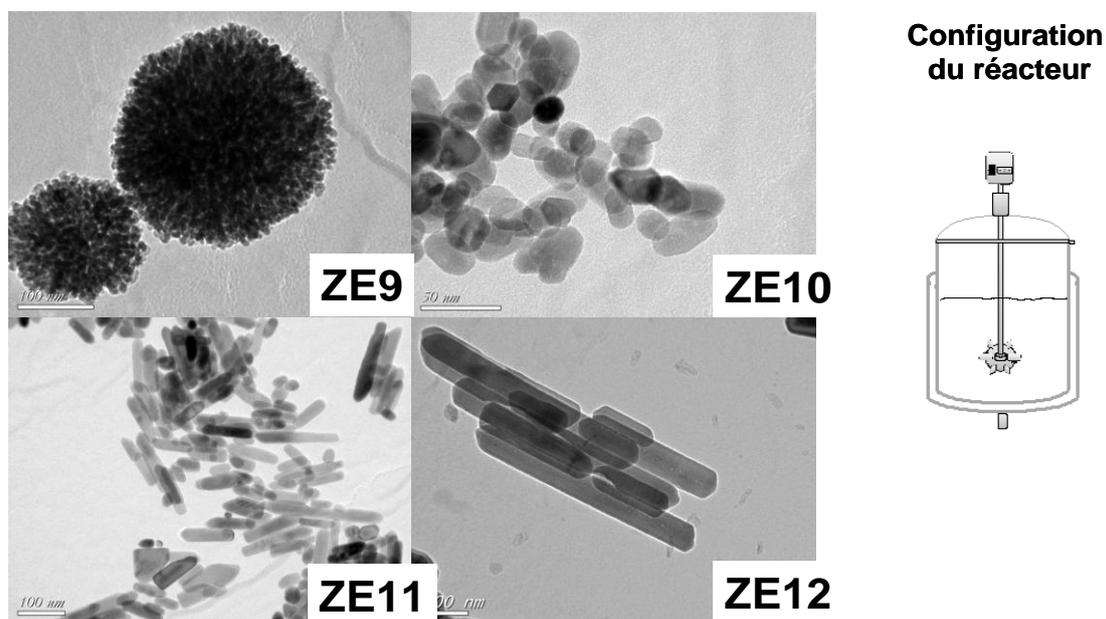


Figure III-18. Clichés MET montrant des nanoparticules de ZnO obtenues à grande échelle et turbine Rushton à six pâles droites selon les conditions des expériences (ZE9 – ZE12) du Tableau III-7.

Les distributions des tailles, les spectres DRX ainsi que les paramètres structuraux obtenus par l'analyse DRX et MET sont reportés dans la Figure III-19 et l'Annexe III-E.

Ainsi, pour les nanosphères, les paramètres cristallographiques décroissent toujours dans cet ordre :

$$D_{hkl} \text{ petit réacteur avec pale droite} > D_{hkl} \text{ grand réacteur avec pale droite} > D_{hkl} \text{ grand réacteur avec turbine Rushton}$$

Pour les nano bâtonnets et les nanofils, le paramètre D_{002} représentant la longueur de ces objets suit ce même ordre. Les nanofils sont donc plus courts pour les synthèses avec la turbine Rushton. Toutefois, pour le grand réacteur, l'utilisation de la turbine Rushton augmente les paramètres D_{100} et D_{110} laissant présager une augmentation du diamètre. En supposant un même taux de nucléation, ce résultat pourrait s'expliquer par la conservation de la matière. En effet, les atomes manquant à la construction de la longueur, serviront à augmenter le diamètre.

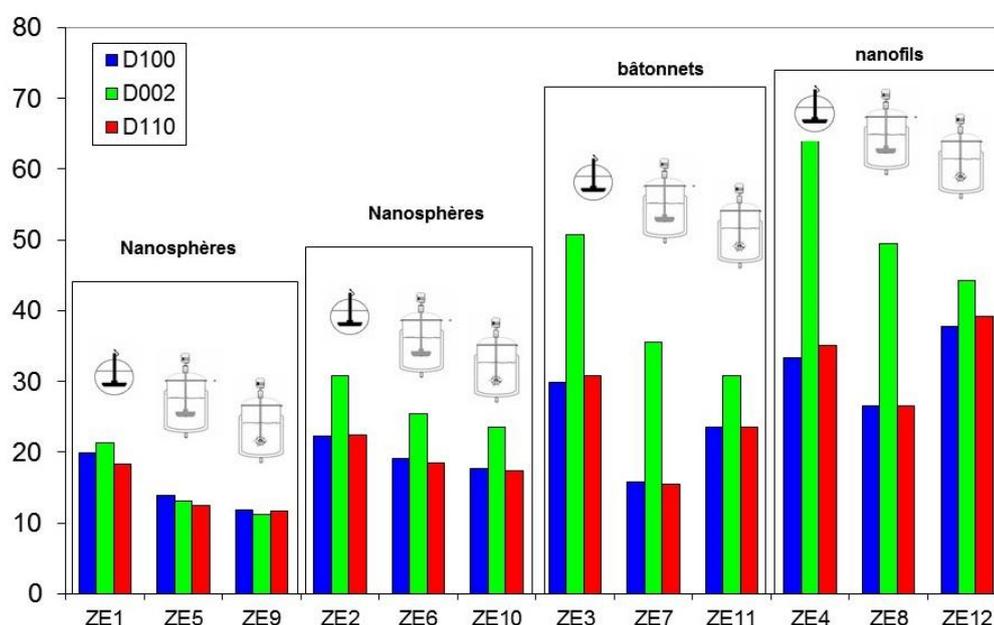


Figure III-19. Evolution des tailles caractéristiques des nanoparticules de ZnO obtenues par DRX selon les conditions des expériences du Tableau III-7 regroupées par classes de morphologies.

➤ Etude au Super MET

Pour confirmer la qualité structurale des échantillons obtenus dans le grand réacteur, des analyses quantitatives à haute résolution (MET-HR) sur des objets uniques ont également été effectuées en utilisant le microscope électronique JEOL JEM-ARM200F de l'Université Paris Diderot. Ce microscope combine un canon à émission de champ froide et un correcteur d'aberration de l'objectif [RIC2013] et permet une résolution atomique des objets.

Sur le cliché MET-HR de la Figure III-20, nous pouvons distinguer un arrangement quasi parfait d'atomes de zinc et d'oxygène, attestant du succès de la mise à l'échelle. En effet, ces objets correspondent à la structure hexagonale Würtzite avec une direction de croissance privilégiée le long de l'axe c. La distance entre les plans atomiques (100) est de

0.26 nm, en bon accord avec la littérature [THA2014]. Au bord du nanofil, nous pouvons distinguer des marches atomiques et un contraste grisâtre désordonné, due probablement à des molécules de polyol résiduelles adsorbées à la surface externe des nanofils. Le spectre de l'image obtenue par transformée de Fourier dans une zone centrale du nanofil, et inséré dans la figure III-20, confirme le caractère monocristallin de ZnO, en dépit de certains défauts d'empilement régulièrement espacés. Ces défauts expliqueraient la différence entre les longueurs obtenues par MET (97 nm) et par DRX (35 nm) et appuieraient le mécanisme d'attachement orienté discuté au paragraphe § I de ce chapitre. Toutes ces caractéristiques corroborent les résultats précédents dans le petit réacteur et confirment la validité de la mise à l'échelle.

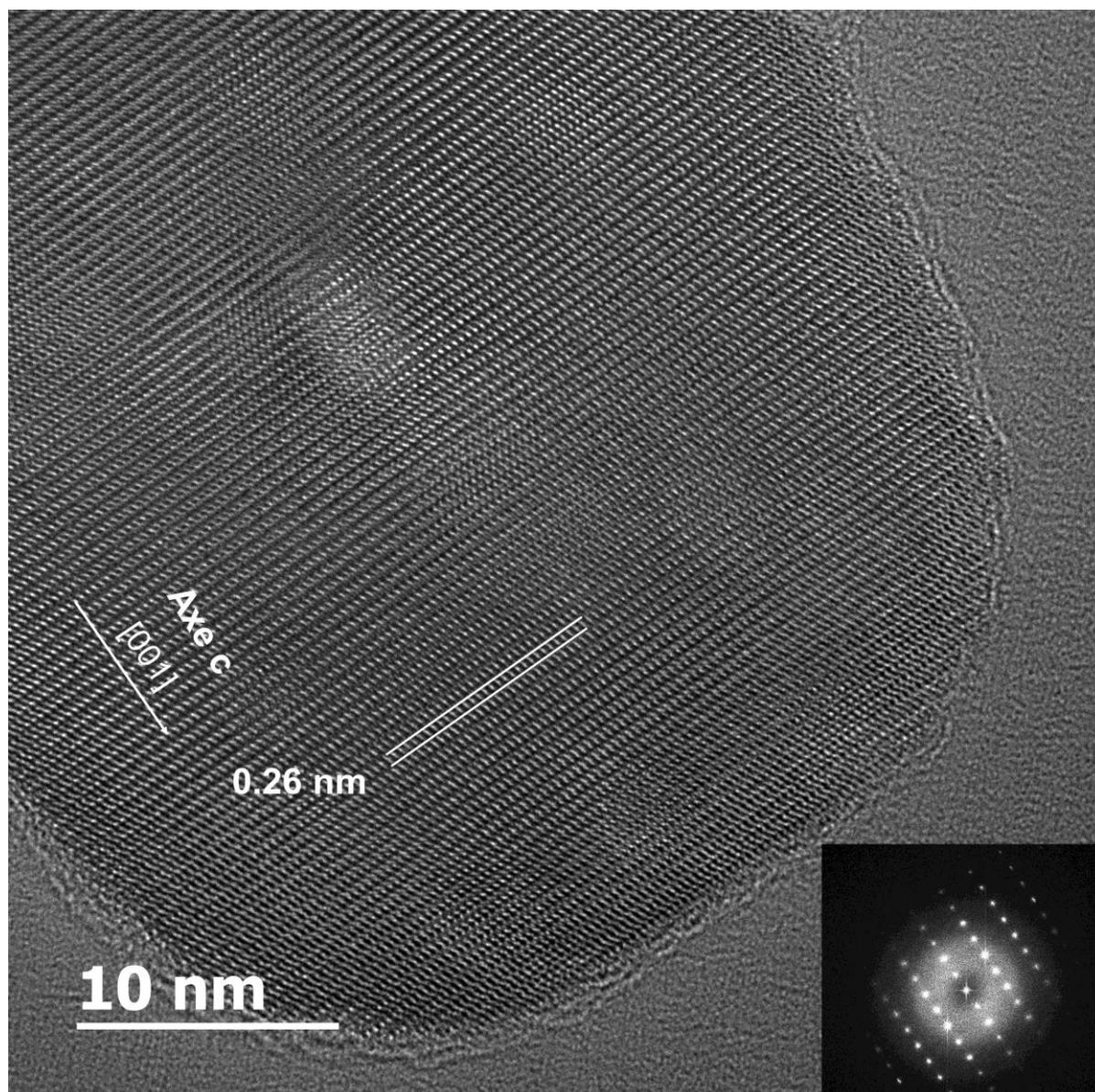


Figure III-20. Cliché au super MET de l'échantillon obtenu dans le grand réacteur (ZE7).

Conclusion partielle :

Le scale-up du procédé polyol a permis de synthétiser avec succès des quantités macroscopiques de ZnO nanométrique avec différentes tailles et formes. Le rendement obtenu est de l'ordre de ~ 50 g/Batch. La qualité structurale des objets obtenus confirme les résultats à petite échelle. Toutefois, la turbine Rushton permet de diminuer les tailles caractéristiques comme le diamètre dans le cas des sphères et la longueur pour les nanofils.

II-3 Simulations

L'objectif de ces simulations est de comparer la structure des écoulements dans les trois réacteurs qu'on vient de discuter. En particulier, la distribution spatiale de la vitesse, du nombre de Reynolds et du taux de l'énergie dissipée sera calculée. Le modèle de turbulence standard k- ϵ , présenté au paragraphe §I-5 de ce chapitre et implémenté dans le logiciel ANSYS FLUENT, a été appliqué au petit réacteur avec pale droite et au grand réacteur muni de chicanes et d'agitateurs de différentes géométries.

II-3-1 Comparaison entre petite et grande échelle

Pour cette comparaison, nous avons calculé l'écoulement généré par le petit réacteur agité et le grand réacteur muni d'une pale droite ou d'une turbine Rushton. Un schéma simplifié de ces réacteurs est donné sur la Figure III-21 et les caractéristiques géométriques des pâles sont consignées dans le Tableau III-8.

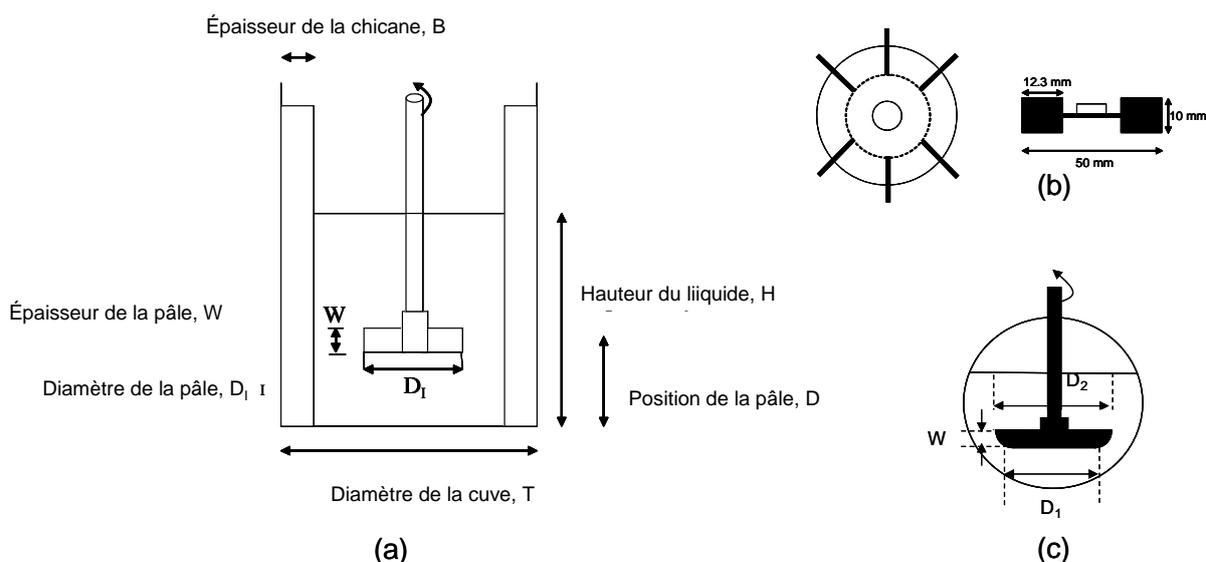


Figure III-21. (a) Schéma simplifié du grand réacteur. (b) Turbine Rushton en coupe transversale et latérale. (c) Schéma du petit réacteur.

Tableau III-8: Caractéristiques géométriques des réacteurs à différentes échelles

	Echelle laboratoire, ZE3	Echelle Pilote pâle droite ZE7	Echelle Pilote Turbine Rushton ZE11
Diamètre de la pâle	$D_1 = 50$ mm $D_2 = 70$ mm	$D_1 = 96$ mm	$D_1 = D_T/3 = 50$ mm
Hauteur de la pâle	$W = 10$ mm	$W = 30$ mm	$W = 10$ mm
Profondeur	$D = 30$ mm	$D = 50$ mm	$D = 50$ mm

Pour les simulations du petit réacteur, un volume de DEG de 200 ml a été utilisé. Pour le grand réacteur, un volume de DEG de 2.65 litres correspondant à une hauteur de liquide $T = H = 150$ mm a été retenu. Afin d'éviter la formation de vortex, quatre chicanes de largeur 16 mm et d'épaisseur 5.1 mm, ont été régulièrement placées sur la paroi interne du grand réacteur. Pour simplifier le calcul, nous avons considéré l'hydrodynamique du DEG pur dans les trois configurations correspondant aux expériences ZE3 (161°C), ZE7 (156°C) et ZE11 (154°C) du Tableau III-7. Pour harmoniser les résultats, les calculs ont tous été effectués à la même température soit 160 °C, qui représente les trois expériences, aux incertitudes expérimentales près. Le maillage avec le nombre de nœuds, d'éléments et le facteur de qualité «skewness» est donné dans la Figure III-22.

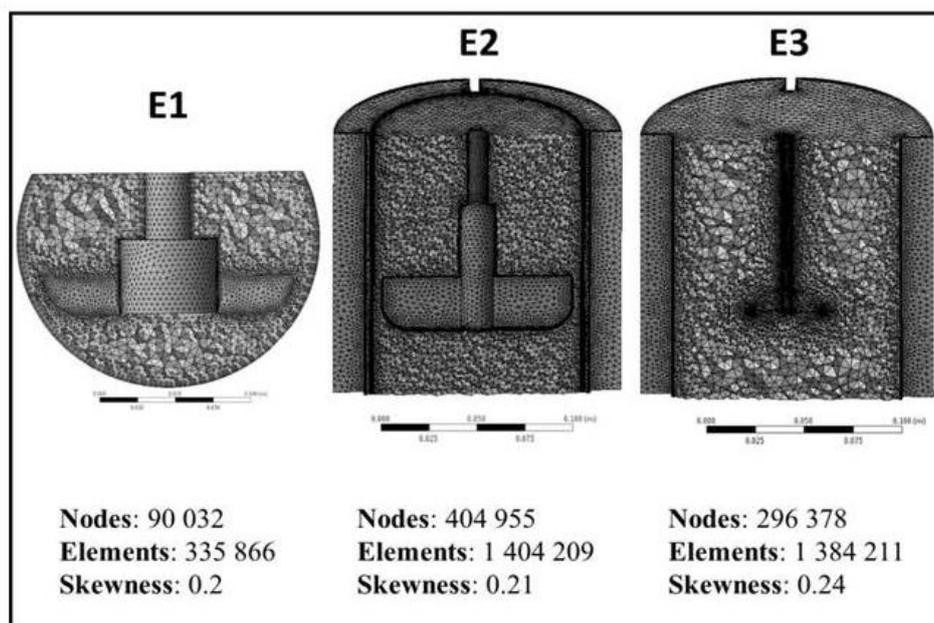


Figure III-22. Maillage des réacteurs utilisés en simulation. De gauche à droite, le petit réacteur, le grand réacteur avec une pâle droite et le grand réacteur avec une turbine Rushton. Les caractéristiques de chaque maillage sont données dans la légende.

Les profils de vitesse du fluide v , du nombre de Reynolds Re et du taux de dissipation de l'énergie turbulente ε sont donnés sur la Figure III-23. La vitesse maximale atteinte au niveau de la pale du petit réacteur est de (0.7 m.s^{-1}). Elle est légèrement supérieure à celle trouvée pour l'expérience Z1 (0.4 m.s^{-1}) discutée au paragraphe § I-5-4, en raison de la différence de température et donc de viscosité. Pour le grand réacteur cette vitesse est de 1.3 m.s^{-1} au niveau de la pale droite et de 0.7 m.s^{-1} au niveau de la turbine Rushton. Nous pouvons noter la différence du type d'écoulement qui est **axial pour la pale droite et radial pour la Turbine**. Cette structure d'écoulement impacte le temps de séjour des espèces dans la zone turbulente. Pour l'écoulement axial, le fluide subit un mouvement de refoulement de l'agitateur de haut en bas près de l'axe et de bas en haut près des parois. Ceci engendre le développement d'une boucle de circulation. Pour l'écoulement radial, nous avons le développement de deux boucles de circulation. La plus petite est localisée sous l'agitateur et la plus grande au-dessus, comme montré sur les profils de vitesse de la Figure III-23 et l'ANNEXE III-F. Concernant le nombre de Reynolds, sa distribution spatiale est plus homogène dans le cas de la Turbine Rushton. Le même résultat peut être avancé pour le taux de dissipation de l'énergie turbulente ε , (voir Figure III-23).

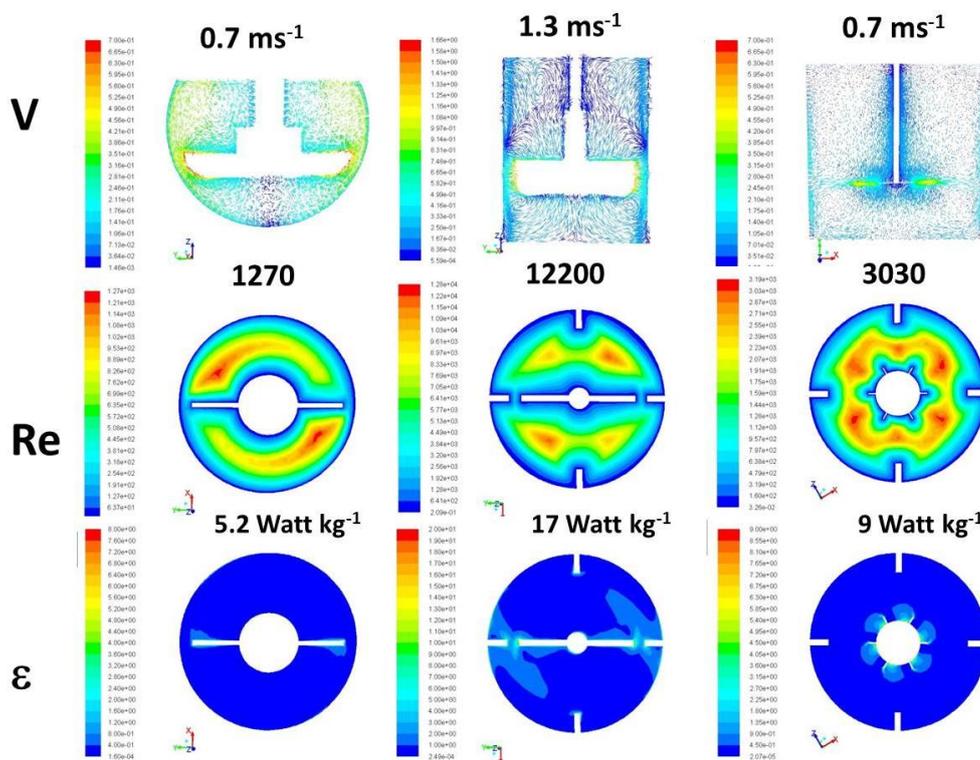


Figure III-23. Profils calculés de la vitesse du fluide v , du nombre de Reynolds Re et du taux de dissipation de l'énergie turbulente ε . $T=160^{\circ}\text{C}$ - $N=220 \text{ RPM}$ - Fluide = DEG.

Conclusion partielle :

La Turbine Rushton assure la meilleure distribution spatiale du taux de dissipation de l'énergie turbulente et peut être préconisée pour le scale-up de la synthèse de petites nanoparticules de ZnO par voie polyol. En revanche, la pâle droite peut être utilisée pour la synthèse de nanofils fins et longs. Toutefois, la valeur de ε trouvée dans les trois systèmes agités reste 4 ordres de grandeur plus faible que dans le T de mélange, qui pourrait servir à fabriquer des «quantum dots».

II-3-2 Simulations d'autres pâles

Forts des résultats de simulations, nous avons également comparé l'écoulement généré par différentes pâles dans le grand réacteur, le petit réacteur et le T de mélange. L'objectif de ces calculs étant de comparer qualitativement la distribution spatiale de l'énergie turbulente dans toutes les configurations. Ainsi, la Figure III-24 résume les profils du nombre de Reynolds Re obtenus dans ces différentes géométries. Tous les calculs ont été réalisés à 160 °C, excepté pour le T de mélange où l'on a conservé la température de 80 °C comme discuté dans le paragraphe § I de ce chapitre.

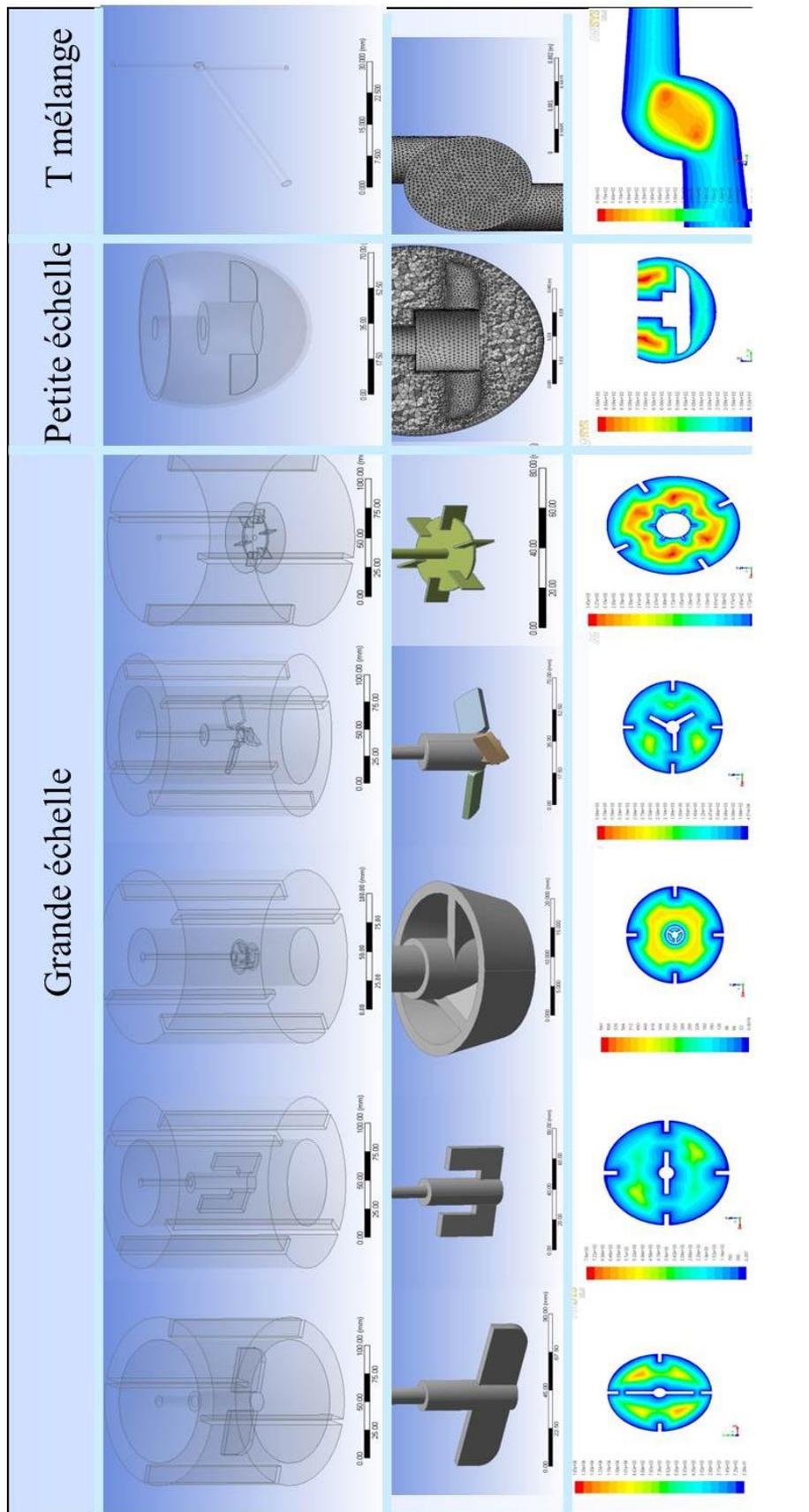


Figure III-24. Profils calculés du nombre de Reynolds Re obtenu dans différentes configurations. De gauche à droite : pale droite, ancre, centripète, hélice à pâles inclinées, turbine Rushton, petit réacteur et T de mélange. $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $N=220\text{ RPM}$ - Fluide = DEG.T de mélange $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III- Conclusions et perspectives

Le «mélange» est un paramètre essentiel qui impacte aussi bien la distribution de taille des nanoparticules et leur morphologie. Nous avons testé plusieurs configurations de mélange. De cette étude, ressort un couplage fort entre le nombre de Reynolds et le taux de dissipation de l'énergie turbulente d'une part et la taille des nanoparticules de l'autre. Augmenter ces deux paramètres, conduit à des temps de mélange caractéristiques plus faibles et donc à de plus petites nanoparticules. Bien que ce résultat soit connu dans la littérature scientifique pour des particules microniques, nous avons pu le confirmer pour les particules de tailles nanométriques à l'exemple de l'oxyde de zinc en forme sphérique et nanofilaire. La simulation des structures d'écoulement dans différentes configurations nous a permis de corroborer la taille des nanoparticules à la distribution spatiale de la dissipation de l'énergie turbulente. Ainsi, l'utilisation du T de mélange nous a permis de réduire considérablement la taille des nanoparticules d'oxyde de zinc jusqu'à ~6 nm de diamètre. A notre connaissance, ce résultat a été obtenu pour la première fois. Une réduction supplémentaire de la taille des nanoparticules pour atteindre les «quantum dots» en dessous de 4 nm de diamètre est une perspective envisageable par ce procédé moyennant des modifications. Ainsi, nous pouvons proposer l'ajustement des paramètres du T de mélange comme l'augmentation de la température et de la différence de pression ainsi que la diminution de la concentration des réactifs pour intensifier encore plus le mélange et tendre vers les « quantum dots ». Par ailleurs, le procédé peut être mis à l'échelle en injectant de façon continue les réactifs. La configuration du jet libre par injection manuelle des réactifs via des seringues offre une solution économique intermédiaire pour produire des nanoparticules par précipitation à petite échelle. Ce procédé appelé «flash nano précipitation» est déjà utilisé dans quelques laboratoires biologiques pour produire de petites quantités de principes actifs utilisés dans des médicaments sous la forme de nanoparticules fonctionnalisées [CHE2010]. L'injection des réactifs pourrait toutefois être améliorée par l'utilisation d'une pompe à seringue automatique, permettant de mieux contrôler la perte de charge et donc la dissipation de l'énergie.

La richesse du procédé polyol associée à une meilleure compréhension du mélange, pourrait offrir de nouvelles possibilités pour la synthèse de plusieurs classes de nouveaux nanomatériaux de taille uniforme et contrôlée comme : les structures cœur coquille, les alliages, les nanomatériaux dopés, etc.

Concernant le «scale-up» du procédé polyol, nous avons démontré à travers cette étude qu'il est non seulement possible, mais également, le choix judicieux des structures

d'écoulement via différentes pâles, fournit un paramètre de contrôle supplémentaire. Ainsi, nous avons reproduit la synthèse de trois variétés de tailles et de morphologies de ZnO, déjà démontré à petite échelle au Chapitre II, dans le grand réacteur mais avec un taux de production qui avoisine les ~50 g de nanoparticules sèches par Batch.

Ces résultats sont très encourageants et bien évidemment perfectibles. Nous pouvons proposer d'améliorer encore plus l'homogénéisation des tailles des nanoparticules par l'utilisation de «Tubes de guidage». En effet, une idée assez répandue en cristallisation industrielle consiste à utiliser des tubes de guidage pour neutraliser les courants radiaux secondaires et assurer un parcours de circulation interne bien défini [W1]. Des simulations préliminaires effectuées dans nos conditions sont données en Annexe III-G et la réalisation des expériences est prévue en perspective dans l'équipe.

Références bibliographiques

- [ANS] ANSYS FLUENT. Commercial Software Release 13.0, ANSYS Inc., Canonsburg.
- [ARM1989] Armenante P. M., Kirwan D. J. (1989), Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science*, 44,12, pp. 2781-2796.
- [AZO2010] Azouani R., Michau A., Hassouni K., *et al.* (2010), Elaboration of pure and doped TiO₂ nanoparticles in sol-gel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 88,9, pp. 1123-1130.
- [BAK1996] Bakker R. A. (1996). *Micromixing in Chemical Reactors: Models, Experiments and Simulations*, Delft University of Technology, Nederland,
- [BAL1999] Baldyga J., Bourne J. R. (1999). *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- [BAL2007] Bałdyga J., Makowski Ł., Orciuch W. (2007), Double-Feed Semibatch Precipitation Effects of Mixing. *Chemical Engineering Research and Design*, 85,5, pp. 745-752.
- [BAZ2007] Bazin B. H. (2007), Benoît Hervé-Bazin : « Nanoparticules, prudence ! ». *Recherche (Paris, 1970)*,404, pp. 78-81.
- [BEN2014] Bensaid S., Deorsola F. A., Marchisio D. L., *et al.* (2014), Flow field simulation and mixing efficiency assessment of the multi-inlet vortex mixer for molybdenum sulfide nanoparticle precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 238,0, pp. 66-77.
- [BOC2010] Bockhorn H., Mewes D., Peukert W., *et al.* (2010). *Micro and Macro Mixing Analysis, Simulation and Numerical Calculation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [CHE2012] Chen X., Ma M., Yang V. (2012). Dynamics and stability of impinging jets. In 24th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ILASS-Americas, ed.), San Antonio, TX, USA, .
- [CHE2010] Cheng J.-C. (2010). A comprehensive model study for Flash Nanoprecipitation: Computational fluid dynamics, micro- particle image velocimetry, and population balance modeling, , Iowa State University Ames,
- [COR1964] Corrsin S. (1964), The isotropic turbulent mixer: Part II. Arbitrary Schmidt number. *AIChE Journal*, 10,6, pp. 870-877.
- [DIP2012] Di Pasquale N., Marchisio D. L., Barresi A. A. (2012), Model validation for precipitation in solvent-displacement processes. *Chemical Engineering Science*, 84,0, pp. 671-683.
- [ETH2006-1] Ethayaraja M., Bandyopadhyaya R. (2006), Population Balance Models and Monte Carlo Simulation for Nanoparticle Formation in Water-in-Oil Microemulsions: Implications for CdS Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 128,51, pp. 17102-17113.
- [ETH2007] Ethayaraja M., Bandyopadhyaya R. (2007), Mechanism and Modeling of Nanorod Formation from Nanodots. *Langmuir*, 23,11, pp. 6418-6423.
- [ETH2006-2] Ethayaraja M., Dutta K., Bandyopadhyaya R. (2006), Mechanism of Nanoparticle Formation in Self-Assembled Colloidal Templates: Population Balance Model and Monte Carlo Simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110,33, pp. 16471-16481.
- [FAR2014] Farhat S., Ouar N., Hosni M., *et al.* (2014), Scale-Up of the Polyol Process for Nanomaterial Synthesis. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2, pp. 1-11.
- [GRA2006] Gradl J., Schwarzer H. C., Schwertfirm F., *et al.* (2006), Precipitation of nanoparticles in a T-mixer: Coupling the particle population dynamics with hydrodynamics through direct numerical simulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45,10, pp. 908-916.
- [HAR1997] Harnby N., Edwards M. F., Nienow A. W. (1997). *Mixing in the Process Industries* Oxford: Butterworth-Heinemann.

- [HOS2014-C] Hosni M., Farhat S., Hinkov I., *et al.* (2014), Mixing strategies for zinc oxide nanoparticles synthesis via polyol process. *submitted to AIChE Journal*, pp.
- [HOS2014-D] Hosni M., Hinkov I., Ricolleau C., *et al.* (2014), Mass Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Photovoltaic Applications. *submitted to Chemical Engineering Journal*, pp.
- [HUZ2003] Hu Z., Oskam G., Searson P. C. (2003), Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263,2, pp. 454-460.
- [KOL1991] Kolmogorov A. N. (1991), The Local Structure of Turbulence in Incompressible Viscous Fluid for Very Large Reynolds Numbers. *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences*, 434,1890, pp. 9-13.
- [LAY2012] Layek A., Mishra G., Sharma A., *et al.* (2012), A Generalized Three-Stage Mechanism of ZnO Nanoparticle Formation in Homogeneous Liquid Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* 116,46, pp. 24757-24769.
- [LIF1961] Lifshitz I. M., Slyozov V. V. (1961), The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19,1-2, pp. 35-50.
- [LIN2008] Lince F., Marchisio D. L., Barresi A. A. (2008), Strategies to control the particle size distribution of poly- ϵ -caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322,2, pp. 505-515.
- [LOR2011] Loria H., Pereira-Almao P., Scott C. E. (2011), Determination of Agglomeration Kinetics in Nanoparticle Dispersions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50,14, pp. 8529-8535.
- [LVW2014] Lv W., He W., Wang X., *et al.* (2014), Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: a review. *Nanoscale*, 6,5, pp. 2531-2547.
- [MAH1996] Mahajan A. J., Kirwan D. J. (1996), Micromixing effects in a two-impinging-jets precipitator. *AIChE Journal*, 42,7, pp. 1801-1814.
- [MAR2002] Marchisio D. L., Barresi A. A., Garbero M. (2002), Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation. *AIChE Journal*, 48,9, pp. 2039-2050.
- [MAR2006] Marchisio D. L., Rivautella L., Barresi A. A. (2006), Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation. *AIChE Journal*, 52,5, pp. 1877-1887.
- [MER1996] Mersmann A. (1996), Supersaturation and Nucleation.-In: Proceedings of the 13th Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, 16-19 Sept, 1996. Trans IChemE.74,Part A, pp. 812-820.
- [MER1999] Mersmann A. (1999), Crystallization and precipitation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38,4-6, pp. 345-353.
- [MOR2009] Morkoç H., Özgür Ü. (2009). Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [MUL2001] Mullin J. W. (2001). Crystallization, 4th Edition. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford U.K.
- [NAU2008] Nauman E. B. (2008). Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup, 2nd Edition. John Wiley & Sons.
- [PAU2004] Paul E. L., Atiemo-Obeng V., Kresta S. M. (2004). Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice. In, John Wiley & Sons, Inc., pp.
- [PEN2004] Penn R. L. (2004), Kinetics of Oriented Aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108,34, pp. 12707-12712.

- [PET 2008] Petera K., Dostál M., Rieger F. (2008), Transient measurement of heat transfer coefficient in agitated vessel. *The Institution of Chemical Engineers*, pp. e83–e89.
- [POL2001] Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. (2001). *The properties of gases and liquids*, 5th ed. McGraw-Hill, New York.
- [POP2000] Pope S. B. (2000). *Turbulent Flows*. Cambridge University Press ed.
- [PROSIM] PROSIM Logiciel de simulation de procédés.
- [RIC2013] Ricolleau C., Nelayah J., Oikawa T., *et al.* (2013), Performances of an 80-200 kV microscope employing a cold-FEG and an aberration-corrected objective lens *JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY - OXFORD-*, 62,2, pp. 283-293
- [SAN2012] Santillo G., Deorsola F. A., Bensaid S., *et al.* (2012), MoS₂ nanoparticle precipitation in turbulent micromixers. *Chemical Engineering Journal*, 207–208,0, pp. 322-328.
- [SCH2004] Schwarzer H.-C., Peukert W. (2004), Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles. *AIChE Journal*, 50,12, pp. 3234-3247.
- [SCH2006] Schwarzer H. C., Schwertfirm F., Manhart M., *et al.* (2006), Predictive simulation of nanoparticle precipitation based on the population balance equation. *Chemical Engineering Science*, 61,1, pp. 167-181.
- [SIL2008] Silva B. D. (2008). Contribution au contrôle de la distribution de la taille des particules lors d'un procédé de polymérisation en émulsion,
- [SMO1916] Smoluchowski M. V. (1916), Drei Vortrage uber Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. *Physik Zeitung*, XVII, pp. 557-599.
- [THA2014] T M K Thandavan, S M A Gani, C S Wong, *et al.* (2014), Synthesis of ZnO Nanowires via Hotwire Thermal Evaporation of Brass (CuZn) Assisted by Vapor Phase Transport of Methanol. *Journal of Nanomaterials*, 2014,105875, pp. 10.
- [THO2008] Thompson J., Vasquez A., Hill J., *et al.* (2008), The Synthesis and Evaluation of Up-scalable Molybdenum Based Ultra Dispersed Catalysts: Effect of Temperature on Particle Size. *Catalysis Letters*, 123,1-2, pp. 16-23.
- [VIL1989] Villermaux J. (1989), A simple model for partial segregation in a semi-batch reactor. *AIChE Annual Meeting, San Francisco*, pp. Paper 114a.
- [VIL1994] Villermaux J., Falk L. (1994), A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids. *Chemical Engineering Science*, 49,24, Part 2, pp. 5127-5140.
- [VOL2014] Vollmer J., Papke A., Rohloff M. (2014), Ripening and Focusing of Aggregate Size Distributions with Overall Volume Growth. *Frontiers in Physics*, 2, pp.
- [WAC1992] Wachi S., Jones A. G. (1992), Dynamic modelling of particle size distribution and degree of agglomeration during precipitation. *Chemical Engineering Science*, 47,12, pp. 3145-3148.
- [WAG1961] Wagner C. (1961), Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65,7-8, pp. 581-591.
- [WIN2012] Winkelmann M., Schuler T., Uzunogullari P., *et al.* (2012), Influence of mixing on the precipitation of zinc oxide nanoparticles with the miniemulsion technique. *Chemical Engineering Science*, 81,0, pp. 209-219.
- [ZHA2010] Zhang J., Huang F., Lin Z. (2010), Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale*, 2,1, pp. 18-34.

Webographies

[W1] (Mise à jour le Cours de l'Ecole de Mines d'Albi. Éléments de conception pour les cristallisoirs.
http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc_ConceptionCristallisoirs.html).

*Chapitre IV : Cellules photovoltaïques
à base de nanoparticules
d'oxyde de zinc*

Chapitre IV

Cellules photovoltaïques à base de nanoparticules d'oxyde de zinc

I- Contexte énergétique	181
II- La cellule de Grätzel	185
II-1 Description	185
II-2 Principe de fonctionnement	187
II-2-1 La cellule	187
II-2-2 Les colorants	190
II-2-3 Les semi-conducteurs :	193
III- Caractérisation	196
III-1 Le spectre solaire	196
III-2 Caractéristiques J –V de la cellule	197
III-3 Propriétés de transport et de recombinaison des électrons	198
IV- Elaboration et optimisation des cellules à base de ZnO	204
IV-1 Effet de la taille et de la morphologie sur les performances des DSC	205
IV-1-1 Position du problème :	205
IV-1-2 Préparation et caractérisation des cellules :	208
IV-1-3 Performances des cellules	209
IV-1-2 Propriétés de conduction	211
IV-1-3 Discussion	221
IV-2 Optimisation de la collecte de la lumière :	222
IV-2-1 Résultats:	224
V- Conclusions et perspectives	227
Références bibliographiques	229
Webographie	234

Chapitre IV

Cellules photovoltaïques à base de nanoparticules d'oxyde de zinc

Forts des résultats obtenus lors de l'étude paramétrique et la mise à l'échelle du procédé polyol, nous abordons dans ce chapitre l'utilisation de ces nanoparticules comme matériau semi-conducteur dans les cellules photovoltaïques à colorant. Après avoir présenté leur principe de fonctionnement, nous présenterons le protocole utilisé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris pour leur élaboration et caractérisation. Pour mieux comprendre la dynamique du transport des électrons dans les films semi-conducteurs, une étude a été menée pour analyser l'influence de la morphologie, et de la taille des particules d'oxyde de zinc sur les performances des cellules. L'effet de la quantité de colorant adsorbé, la conductivité des films et la nature chimique du colorant sur les performances des cellules et le temps de vie et de transport des électrons sera présenté. Trois classes de nanoparticules de ZnO seront retenues pour cette étude, les nanobâtonnets, les nanosphères et les agrégats. De même deux colorants ont été testés : un colorant organique, le D149 et un nouveau colorant à base de Ruthénium, le TG6.

I- Contexte énergétique

L'homme a toujours inventé et construit les objets de son quotidien qui sont nécessaires au progrès de la société, à son bien-être et parfois même à sa survie. La matière, l'énergie et l'information en sont les trois constituants, matériels et immatériels, que les technologies permettent de mettre en œuvre. Le développement technologique a commencé lors du passage de l'artisanat à une organisation rationnelle de type industriel utilisant des machines et s'est fait vers le toujours plus grand ou le toujours plus petit. Plus grand pour produire de l'énergie

et plus petit pour traiter l'information. La miniaturisation, des objets courants comme des objets techniques, a d'abord répondu au besoin de se déplacer et de voyager et donc de disposer d'objets transportables. Un exemple est celui de la mesure du temps, qui, en quelques siècles, est passée de l'infiniment grand, l'observation du mouvement de la terre et des étoiles, à l'infiniment petit, la détection de la vibration d'atomes dans un champ électromagnétique. Ensuite, l'invention du transistor mène à l'une des principales révolutions technologiques du 20^{ème} siècle, celle de la microélectronique. Elle se poursuit depuis plusieurs décennies à un rythme régulier, faisant passer les dimensions élémentaires des circuits intégrés de quelques microns (millionièmes de mètre) à quelques dizaines de nanomètres (milliardièmes de mètre), le nombre de transistors par circuit étant dans le même temps multiplié par plus de quatre ordres de grandeur. Depuis le début de la révolution industrielle, la consommation d'énergie de l'humanité n'a cessé de croître. Actuellement l'électricité est devenue indispensable. En 2009, 67.1 % de la consommation électrique mondiale est produite à partir d'énergie fossile non renouvelable telle que le pétrole, le charbon et le gaz, 32.9 % et à partir d'autres sources d'énergie : hydraulique, nucléaire et renouvelable (Figure IV-1)

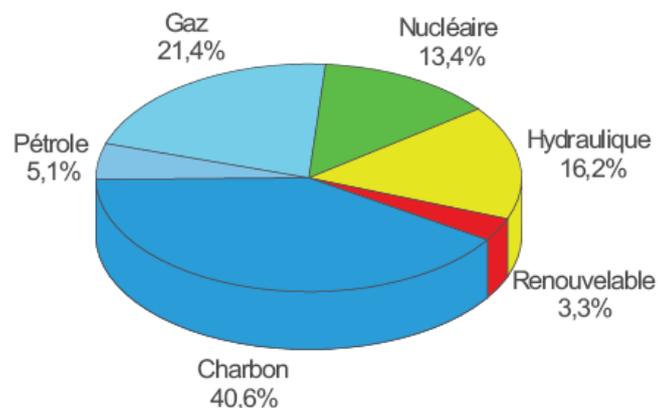


Figure IV-1. Répartition de la consommation énergétique par secteur. D'après [SCH2012]

Trois ans après la catastrophe de Fukushima au Japon survenue en mars 2011, la question de l'énergie nucléaire est au cœur de l'actualité et la tendance est à la fermeture des centrales nucléaires. En effet, le Japon, l'Allemagne et la Suisse ont décidé de sortir du nucléaire et la volonté des pouvoirs publics en France est la fermeture de la centrale nucléaire de Fessenheim en fin 2016.

Cependant, avec l'augmentation croissante de la population mondiale, le développement des pays émergents et l'explosion du développement industriel une augmentation des besoins énergétiques de manière quasi-exponentielle est à noter. Comme représenté sur la Figure IV-1, la production des énergies est actuellement fondée principalement sur des ressources non renouvelables. Par ailleurs, une hausse d'environ 50 % de la consommation en énergie fossile est à prévoir entre 2005 et 2030 [SHA2009]. En prenant en compte cette tendance et en sachant que cette énergie est limitée sur terre, on doit s'attendre à une pénurie en pétrole aux alentours de 2040, une pénurie de gaz et de charbon à l'orée des années 2042 et 2112, respectivement [SHA2009]. Bien que ces dates puissent encore évoluer avec la découverte probable de nouveaux gisements, la raréfaction des réserves d'énergie fossile est bien d'actualité.

Avec $\sim 1.5 \times 10^6$ kWh/an, l'énergie solaire arrivant à un rythme assez régulier sur terre représente environ 7000 fois la consommation mondiale actuelle d'énergie. Si elle est exploitée, cette énergie serait donc capable, à elle seule de combler largement les besoins actuels de la population mondiale.

Cependant, le verrou technologique principal consiste à récupérer cette énergie incidente et à la transformer en électricité. On distingue alors plusieurs filières incluant le silicium monocristallin, les cellules à jonction unique ou multiple et les couches minces [FRA2013]. La Figure IV-2 donne une compilation des rendements de cellules solaires élaborées entre 1976-2010. On peut y noter que le record de rendement atteint 44.7%. Cependant, ces dispositifs ont encore besoin de réduire leur coût et d'améliorer leur stabilité. Sur le plan de la commercialisation, l'Allemagne a enregistré une hausse des panneaux solaires installés de 75 % en 2010 avec une capacité de production d'électricité photovoltaïque de 17 000 MW contre environ 1000 MW raccordés au cours de l'année 2010 pour le parc photovoltaïque Français.

La Chine est devenue le principal fournisseur de modules photovoltaïques avec la fabrication de 35 % à 40 % des modules dans le monde et l'Europe reste le premier marché mondial. Ces modules sont aujourd'hui dominés à 85 % par la filière du silicium avec des performances élevées et une fiabilité reconnue mais des coûts de fabrication importants.

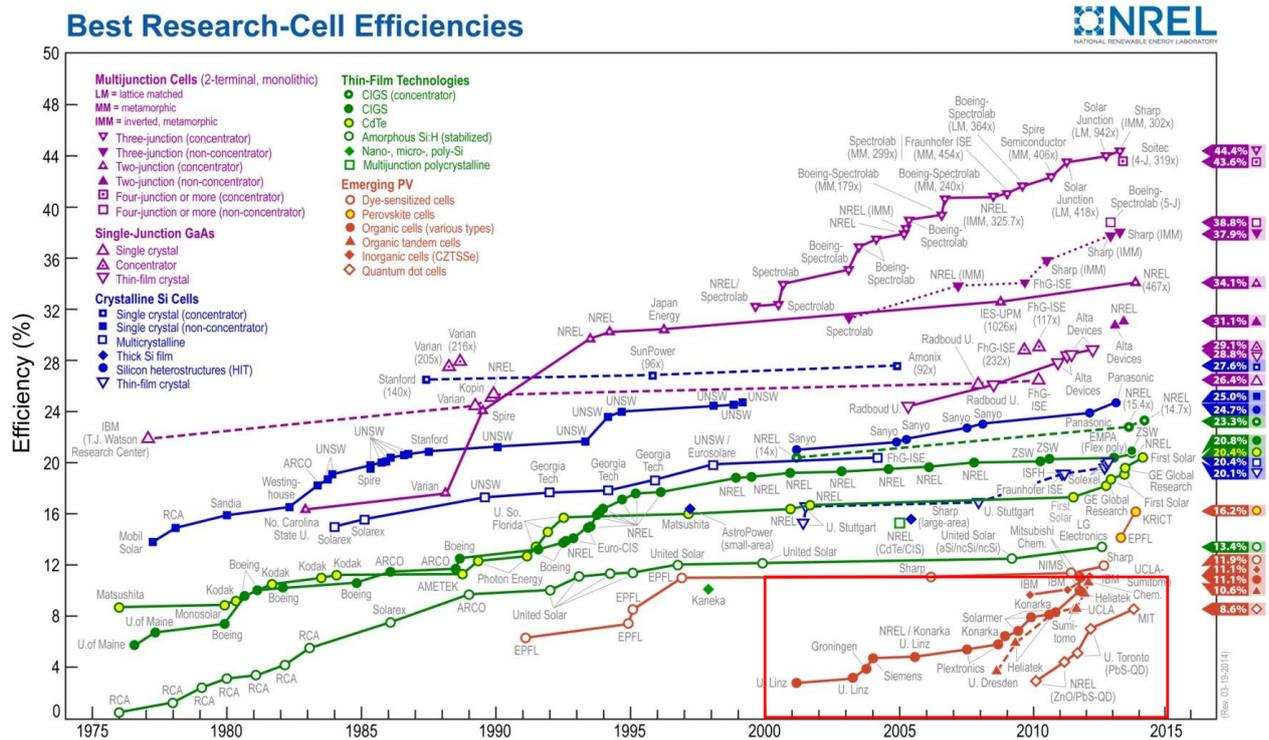


Figure IV-2. Compilation des meilleurs rendements de cellules solaires élaborées en laboratoires de recherche entre 1976-2010. D’après L. Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL).

Les rendements des cellules à base de silicium avoisinent les $25.6 \pm 0.5 \%$ [PAN2014] pour le silicium monocristallin m-Si [ZHA1998], $20.4 \pm 0.5 \%$ pour le silicium polycristallin p-Si [SCH2004] et $10.1 \pm 0.3 \%$ pour le silicium amorphe a-Si [BEN2009]. Les cellules sont mises en série et assemblées dans les modules photovoltaïques. On trouve aussi des modules fondés sur des technologies en couches minces inorganiques qui ont moins de maturité industrielle et présentent des performances standard plus faibles que le silicium cristallin mais des coûts de fabrication moindres. La structure en couche mince permet de réaliser des modules flexibles et légers souvent appliqués aux toits à faible capacité de charge.

Depuis le début des années 1990, une nouvelle technologie appelée cellules solaires à colorant photosensible, ou DSC (Dye-sensitized Solar Cell) a vu le jour suite aux travaux du chimiste suisse Michael GRÄTZEL à l’Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Les cellules DSC comportent une couche très mince de semi-conducteur, le plus souvent de l’oxyde de titane poreux et nanostructuré et un colorant adsorbé à sa surface. Leur principe de fonctionnement est inspiré de la photosynthèse végétale. Après excitation du colorant par le rayonnement solaire, les photons incidents sont transformés en électrons. La présence d’un électrolyte liquide ou solide compense l’électron perdu par le pigment excité avant que ce dernier ne se recombine. L’électron libéré par le pigment diffuse jusqu’à la paroi conductrice

de la cellule à travers le matériau semi-conducteur, ce qui génère une différence de potentiel. Ces dispositifs sont prometteurs car ils font intervenir des matériaux bon marché et des technologies relativement simples. L'efficacité de conversion de l'énergie de ces cellules à base de dioxyde de titane (TiO_2) culmine aujourd'hui à 11.1%, [CHI2006] (voir encadré sur la Figure IV-2). Une revue récente sur les cellules à colorant est publiée dans l'ouvrage de *Kalyanasundaram* [KAL2010] et l'article de revue de Hagfeldt *et al.* [HAG2010]. En plus de l'intégration dans le bâtiment, les cellules à colorant peuvent radicalement transformer les modes d'alimentation de produits électroniques grand public avec des produits durables et autoalimentés. En témoigne, la sortie en 2012 du premier clavier photovoltaïque intégré pour tablette numérique, le Solar Keyboard Folio de Logitech destiné à l'iPad de troisième génération d'Apple. Ce clavier est développé par le leader mondial des périphériques informatiques, Logitech et la société G24 Innovation (G24i), pionnière de la technologie photovoltaïque à base de DSSC. Cette technologie apparaît donc prometteuse, efficace et peu coûteuse pour répondre à un secteur du marché. En effet, une DSSC peut produire de l'électricité à partir de très faibles lumières, même à l'intérieur de bâtiments. Elle est également moins dépendante de l'angle de la lumière incidente et offre une plus faible épaisseur. Le caractère nanométrique du semi-conducteur assure de plus grandes surfaces de collection de la lumière que les cellules à base de silicium. Le matériau semi-conducteur peut être déposé sur des substrats souples en polymères tels que le polycarbonate ce qui réduit drastiquement le poids et le coût du dispositif [HUA2010]. Après avoir placé ces cellules dans le contexte énergétique, nous présenterons dans la suite leur principe de fonctionnement, leurs composantes ainsi que leur caractérisation.

II- La cellule de Grätzel

II-1 Description

Une cellule solaire à colorant est constituée d'une photoanode ou (photo-électrode), sensibilisée à la lumière solaire par un colorant, d'un électrolyte et d'une contre-électrode. La photo-anode est elle-même constituée d'un substrat en verre conducteur sur lequel est déposée une couche de semi-conducteur (TiO_2 , ZnO ,...). Afin de rendre le verre conducteur, un dépôt d'une fine couche conductrice d'oxyde métallique est nécessaire. Une électrode conductrice transparente (TCO : transparent conductive oxide) adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit à la fois avoir une bonne conductivité électrique, pour limiter les pertes ohmiques et une bonne transparence, pour ne pas absorber l'énergie lumineuse incidente et réduire ainsi le

rendement. Cependant, la transparence et la conductivité sont deux critères antagonistes pour les oxydes métalliques (In_2O_3 , SnO_2 etc..) [KAW2003]. Une bonne résistance à la température est aussi un critère important car le semi-conducteur nécessite le plus souvent une étape de frittage pour éliminer les agents structurants éventuels et consolider l'édifice. Il faudra donc adapter le protocole de réalisation aux propriétés du couple TCO/semi-conducteur. Deux types d'anodes conductrices et transparentes sont utilisés. Ce sont :

- l'ITO (indium tin oxyde) contenant 90% massique de In_2O_3 et 10% massique de SnO_2 [BOW2010] et présentant une mauvaise résistance à la température. Ce type de TCO est surtout utilisé pour les cellules solaires organiques qui ne nécessitent pas de recuit [LUP2010].
- Le FTO (Fluor-doped Tin Oxide), contenant une couche mince de SnO_2 dopé au fluor est le verre conducteur le plus utilisé dans le domaine des DSC. Contrairement à leurs homologues ITO, les verres dopés au fluor présentent une meilleure résistance aux hautes températures, ce qui les rend plus stables permettant ainsi leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques.

D'autres substrats flexibles en forme de films plastiques conducteurs sont actuellement en cours de développement [CHA2010; VOS2012]. Ces dispositifs à couches minces sur des substrats flexibles ont plusieurs intérêts substantiels comme la fabrication de cellules légères et solides à la fois, qui supportent mieux les déformations et s'intègrent plus facilement dans les dispositifs. De même, la mise en œuvre du procédé de dépôt est compatible au procédé industriel continu rouleau à rouleau ou roll-to-roll [KRE2009; WID2008].

La photoanode, est composée de couches semi-conductrices poreuses. Le fait que cette couche soit poreuse permet d'augmenter la surface d'accroche du colorant, comparé à une structure compacte, ce qui permet d'augmenter considérablement la quantité de lumière absorbée et l'efficacité quantique de la cellule. La contre-électrode, est composée d'un verre FTO sur lequel est déposé une fine couche de platine. Le colorant, constitue l'élément clef de la cellule. Il doit remplir trois critères majeurs. D'abord, son spectre d'absorption doit être le plus large possible et doit évidemment se situer dans le visible pour pouvoir utiliser de façon optimale la lumière solaire. Ensuite, il doit pouvoir transférer aisément les électrons excités jusqu'à la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2 , ZnO ,...). Enfin le colorant doit aussi pouvoir assurer des centaines de millions de cycles d'oxydo-réduction sans se dégrader.

Ce dernier critère élimine les principaux colorants organiques. Toutefois, les complexes de métaux tels que le ruthénium ou l'osmium, restent d'excellents candidats. La solution électrolytique contenant un médiateur redox va assurer la conduction dans la cellule et la régénération du colorant. Ce couple redox doit échanger les électrons de façon rapide et réversible, d'où l'emploi courant du couple triiodure / iodure (I^{3-}/I^-).

II-2 Principe de fonctionnement

II-2-1 La cellule

Le principe général de fonctionnement d'une cellule à colorant est illustré sur la Figure IV-3. Après absorption de lumière, le colorant adsorbé à la surface du semi-conducteur (ZnO ici) passe d'un état électronique fondamental S à un état excité S*. Cet état excité va permettre au colorant d'injecter un électron à la bande de conduction de l'oxyde de zinc. Les électrons ainsi injectés diffusent dans la couche nanoporeuse de ZnO, jusqu'à l'électrode de FTO, pour être finalement collectés par le circuit extérieur. Pendant que l'électron traverse le ZnO afin d'être acheminé vers le circuit extérieur, le colorant se trouvant dans un état oxydé S⁺ est réduit par l'ion iodure de l'électrolyte, qui passe en ion triiodure. Le médiateur oxydé (triiodure) est finalement réduit à la contre-électrode, ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial. Si on considère le bilan global, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule, seuls des électrons sont mis en mouvement du semi-conducteur vers la contre-électrode sous l'action de la lumière.

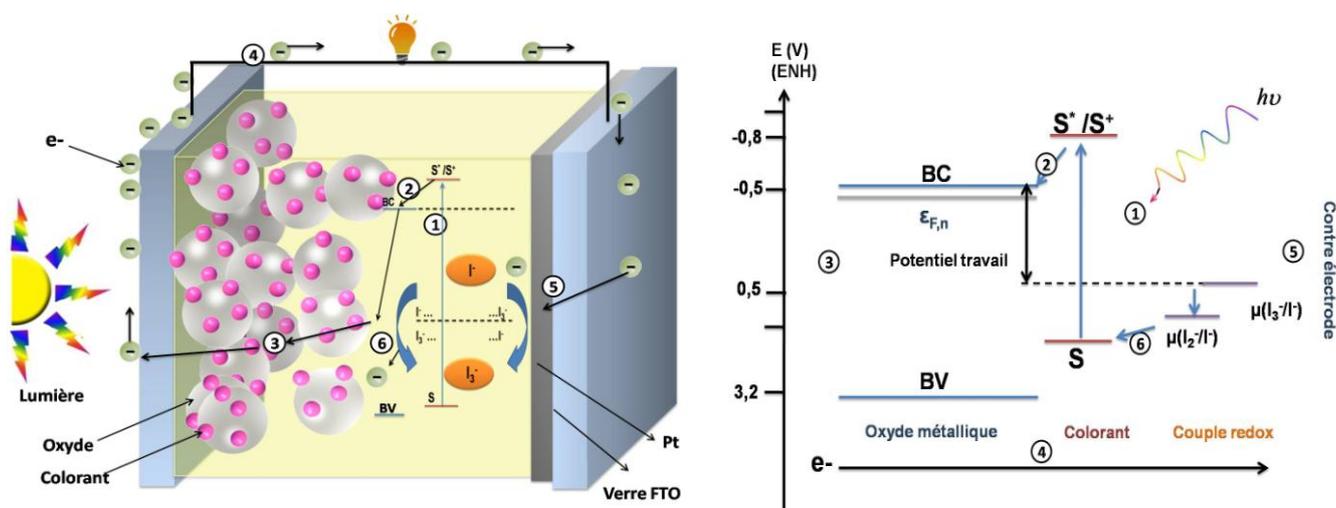


Figure IV-3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée par un colorant.

Le mécanisme conduisant à la production d'un photocourant peut être résumé en six étapes indexées de ① à ⑥ sur la Figure IV-3 :

Phénomènes à l'anode :

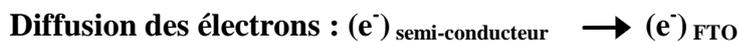
① Sous illumination, le colorant s'excite par l'absorption d'un photon et passe d'un état stable S à un état existé S*

Absorption : $S + hv \rightarrow S^*$

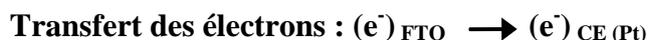
② Le colorant excité injecte alors un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Le colorant est alors oxydé et passe à un état S^+



③ La diffusion de l'électron photogénéré à travers la couche poreuse du semi-conducteur vers le substrat conducteur (FTO)



④ La collecte des électrons dans un circuit extérieur et leurs transferts à la contre-électrode (CE)

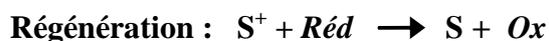


Phénomènes à la cathode :

⑤ Réduction de la forme oxydée **Ox** du médiateur redox (triiodure, I_3^- , ou complexe Co) à la contre-électrode pour former la forme réduite **Réd** (I) :



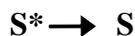
⑥ La régénération du colorant suite à sa réduction par le réducteur du médiateur redox :



Phénomènes indésirables :

Il faut noter qu'il existe un certain nombre de réactions parasites qui peuvent freiner la séparation de charges provoquant ainsi des pertes lors de la conversion de la lumière en électricité. Ces réactions sont principalement :

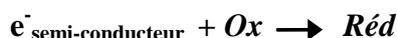
❖ La désexcitation du colorant :



❖ L'électron injecté par le colorant dans la bande de conduction du semi-conducteur, peut être capturé par le colorant oxydé S^+ (la recapture) :



❖ Recombinaison de l'électron du semi-conducteur par le médiateur redox I_3^- :



Les réactions intervenant dans les DSC sont schématisées sur la Figure IV-4.

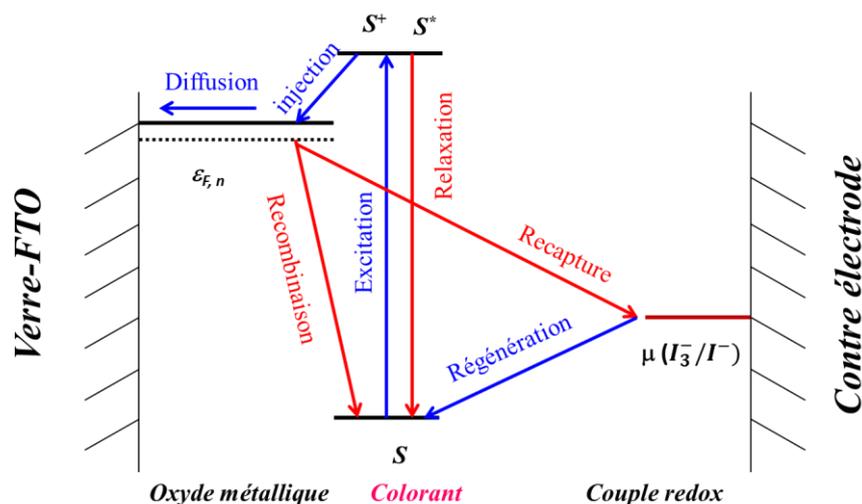


Figure IV-4. Les différentes réactions dans une DSC.

Le fonctionnement souhaité en bleu, les réactions parasites en rouge. D'après [LEB2011].

Le fonctionnement des cellules est rendu possible par la cinétique de ces réactions, en effet les réactions parasites comme les relaxations (d'un électron à l'état excité de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante à la plus haute occupée), les recombinaisons (d'un électron du semi-conducteur vers la HOMO du colorant), les recaptures (d'un électron du semi-conducteur par le médiateur redox I_3^-) de la colonne de droite Tableau IV-1 sont beaucoup plus lentes que les réactions principales de la colonne de gauche Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Cinétiques des réactions intervenant dans les DSC à base TiO_2 . La cellule fonctionne car les réactions principales (colonne de gauche) sont plus rapides que les réactions parasites (colonne de droite).

Réactions principales	Temps	Réactions parasites	Temps
Excitation	1 fs	-	
Injection	50 fs (84%) + 2 ps (16%)	Relaxation	10 ns
Interception	10 ns	Recombinaison	μs -ms
Diffusion	$D = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $\lambda_{diffusion} \approx 10 \mu m$	Recapture	10 ms

Ainsi, en vue d'améliorer le rendement de la cellule, il est nécessaire **de réduire au maximum les réactions de recombinaison**. Pour cela, différentes solutions peuvent être proposées comme :

- La réduction de la concentration en ions I_3^- (10 fois plus petites que celle de I^-)
- Le recouvrement maximal des particules du semi-conducteur, soit par le colorant en utilisant un co-adsorbant tel que l'acide octanoïque [MAG2012] lors

de l'étape de sensibilisation, soit par ajout d'additifs à l'électrolyte (comme par exemple le TBP ou le liquide ionique fonctionnalisé pyridinyle) dont les molécules s'insèrent sur les sites de surface laissés vacants par le colorant [XU2013].

- L'utilisation de colorants ayant des groupements stériquement encombrants comme des chaînes alkyles empêchant ainsi le rapprochement de Γ_3 de la surface du semi-conducteur [ITO-A2008; KRO2006].

II-2-2 Les colorants

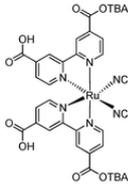
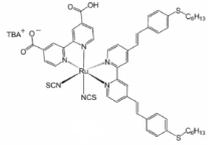
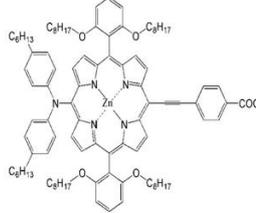
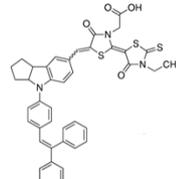
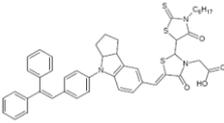
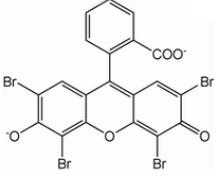
Le colorant peut être considéré comme étant le cœur des DSC. En effet, sa capacité à absorber efficacement les photons, affecte l'efficacité des cellules solaires. Plus précisément, le colorant est l'élément de la cellule qui déterminera quelle portion du spectre solaire sera utile pour la conversion énergétique, et avec quelle efficacité. Pour cela il doit satisfaire à quelques conditions avant son utilisation dans la cellule :

- Du point de vue optique, vu que plus de 40% d'énergie solaire est émise dans le visible, le colorant « idéal » doit absorber la lumière au-delà de 400 nm. En outre, il doit avoir un **coefficient d'extinction** ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) le plus élevé possible pour intercepter une grande partie de la lumière incidente.
- Du point de vue chimique, il doit présenter des **groupements d'accroche** qui lui permettent de s'adsorber correctement au matériau semi-conducteur (SC) à large bande interdite. Mais sans avoir non plus trop d'affinité avec lui pour ne pas le dégrader en formant un complexe en solution avec le noyau métallique. Ce complexe risque en effet de bloquer le transfert de charges. Par ailleurs, les groupements d'accroche doivent être **accepteurs d'électrons** afin de favoriser l'**injection** des électrons dans la bande de conduction du SC. Notons aussi que pour empêcher l'adsorption de l'eau à la surface du semi-conducteur qui est la cause principale de désorption du colorant, des groupements hydrophobes comme les chaînes alkyles peuvent aussi être greffés sur le colorant.
- Du point de vue énergétique, et afin d'assurer une meilleure injection des électrons, le niveau énergétique de son orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (ou LUMO, acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), doit être légèrement supérieure à l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur.

- Du point de vue thermodynamique, pour que la réaction de réduction du colorant ait lieu et pour que le colorant se régénère, le niveau d'énergie de la LUMO du colorant doit être plus bas que le potentiel de Nernst du couple redox.
- Le colorant doit avoir une bonne stabilité photochimique et électrochimique pour qu'il puisse supporter un grand nombre de cycles sans se détériorer (10^8 cycles couvrant ~ 20 ans d'ensoleillement) [CHO2010].
- Enfin, la synthèse du colorant doit être relativement simple pour permettre sa préparation en grande quantité.

Notons toutefois qu'il n'existe pas de colorant « universel » qui satisfait tous ces critères pour la large variété d'oxydes disponibles. Il faut donc trouver pour chaque semi-conducteur le colorant adéquat, ce qui n'est pas une tâche facile. Sur cette base, des recherches intenses ont été menées ces dernières années pour concevoir de nouveaux colorants photosensibilisateurs qui répondent aux exigences citées plus haut. Dans cette direction, des calculs fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu dans le principe de la cellule solaire et de concevoir de nouvelles familles de colorants adaptés à la génération de photocourant important [LEB2011]. Les colorants les plus utilisés dans la littérature peuvent être classés par famille et leurs caractéristiques sont consignées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2: Familles de colorants et caractéristiques d'un de leurs représentants.

Famille	Exemple	λ_{max} / nm ϵ / L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ (solvant)	Rendement %
<p>complexes organométalliques à base de ruthénium</p>	 <p>N719</p>	<p>535 nm 13740 (NH₃ 10%)</p>	<p>11 % TiO₂ [GRA2005]</p>
	 <p>TG6</p>	<p>(550 nm) 22.450 CH₂Cl₂</p>	<p>5.3% ZnO Ce travail [HOS-B2014]</p>
<p>Porphyrines</p>	 <p>YD2-o-C8</p>	<p>2 bandes : 480 nm (nr) 660 nm (nr)</p>	<p>12.3 % TiO₂ [YEL2011]</p>
<p>Indolines</p>	 <p>D149</p>	<p>550 nm 72353 (DMF)</p>	<p>9.0% TiO₂ [ITO2006] 5.6 % ZnO [YOS2009]</p>
	 <p>D205</p>		<p>4.66% ZnO Ce travail [HOS-A2014] 1.3% ZnO [ZHE2014]</p>
<p>Fluorescéine</p>	 <p>Eosine Y</p>	<p>515 nm 92000 (H₂O)</p>	<p>1.7 % ZnO [GUE2010]</p>

II-2-3 Les semi-conducteurs :

Le choix du semi-conducteur est primordial pour l'optimisation des cellules solaires à colorant. En effet, le semi-conducteur permet le transport des électrons jusqu'au verre conducteur et à ce titre il doit obéir à certains critères :

- Il doit être de type n (accepteur d'électrons) et à grand gap (> 3 eV) pour éviter d'absorber la lumière dans le visible et le proche infrarouge qui sont les domaines d'absorption du colorant.
- Le semi-conducteur doit avoir une grande surface spécifique afin de maximiser la quantité de colorant adsorbé sur sa surface et assurer un haut rendement de conversion.
- Un écart optimal entre le bas de la bande de conduction du semi-conducteur et le premier niveau excité du colorant est aussi nécessaire afin de permettre une injection rapide de l'électron.
- Enfin, d'autres paramètres importants comme l'injection des électrons, la mobilité des porteurs de charge et la durée de vie des électrons dans le semi-conducteur sont à considérer.

Aujourd'hui, le semi-conducteur le plus utilisé est l'oxyde de titane TiO_2 sous la forme d'anatase. Ceci est dû à ces performances encore inégalées, attribuées à l'injection plus rapide des électrons du colorant (jusqu'à 60 %) dans l'oxyde. Ce temps est de l'ordre de 100 femto secondes pour le colorant N_3 associé à TiO_2 et dépend fortement de la structure cristalline du semi-conducteur [SCH2012]. Comme démontré par Grätzel *et al.*, le taux de conversion des photons incidents en électrons en sortie d'une DSC définit par l'IPCE, « incident-photon-to-current conversion efficiency ») est multiplié par 700 lorsque l'on passe d'un monocristal d'anatase à une couche de nanoparticules de TiO_2 anatase de ~ 20 nm de diamètre et de grande surface spécifique [ORE1991]. De ce fait, la nanostructuration du semi-conducteur apparaît comme un paramètre clé de la cellule. Ainsi, un grand nombre de nouvelles architectures de couches d'oxyde ont été développées à l'échelle nanométrique telles que des nanoparticules [GUE2010; XIO2014], des nanofils [LUP2010; PAN2007; PLA2009], des nanofleurs [JIA2013] ou des nanotubes [LAM2013] avec des efficacités prometteuses mais moins performantes que les couches nanoporeuses de TiO_2 (≈ 20 nm) frittées de Grätzel [GRA2001].

Un rendement aussi élevé que 11.9 % a été obtenu avec une couche nanoporeuse de TiO_2 anatase de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur [KOM2011]. Mais, l'inconvénient de l'utilisation de l'oxyde de titane est sa haute température de frittage qui avoisine les 500°C . Ceci augmente le coût énergétique de la cellule et pourrait empêcher l'utilisation de substrats en plastique ne pouvant supporter de telles conditions thermiques. D'autres oxydes ont été testés comme les oxydes

d'indium, de tungstène, de tantale ou d'étain dans l'espoir d'améliorer le rendement mais leurs performances restent faibles [FER1997].

Par sa grande variété morphologique et ses propriétés intrinsèques, l'oxyde de zinc ZnO est un bon candidat alternatif au TiO₂ pour réaliser des cellules à colorant. Le Tableau IV-3 regroupe les propriétés comparées du ZnO et du TiO₂ [MAG2012].

Tableau IV-3 : Propriétés physiques des oxydes TiO₂ anatase et ZnO Würtzite. D'après [ZHA2009].

Propriété	ZnO	TiO ₂	Références
Structures cristallines possibles	Rocksalt, blende, Würtzite	Rutile, anatase brokite	[OZG2005; TAN1994]
Gap énergétique (eV)	3.2 - 3.3	3.0 – 3.2	[OSK2002; OZG2005; TAN1994]
Mobilité électronique (cm ² .V.s ⁻¹)	205 - 300 (bulk), 1000 (nanofil)	0.1 - 4	[BAE2003; OZG2005; TAN1994]
Indice de réfraction	2.0	2.5	[KEI2002]
Masse effective des électrons (m _e)	0.26	9	[OSK2002]
Constante diélectrique	8.5	170	[OSK2002]
Coefficient de diffusion des électrons (cm ² .s ⁻¹)	5.2 (bulk) 1.7×10⁻⁴ (film de nanoparticules)	0.5 (bulk TiO ₂), ≈ 10 ⁻⁸ -10 ⁻⁴ (film de nanoparticules)	[JIH2008; NOA2002]

Ainsi, le ZnO possède un gap de 3.3 eV du ZnO similaire au TiO₂. Il offre de nombreuses variétés morphologiques avec divers plans cristallins permettant de moduler la surface spécifique favorisant ainsi l'adsorption du colorant. Le ZnO a une meilleure mobilité électronique que le TiO₂ anatase [LAW2005; MAG2013] et une température de frittage plus basse pouvant être égale à 350°C selon le protocole de préparation de la cellule. Par ailleurs, il peut être synthétisé sous sa forme cristallisée dans des conditions plus douces que TiO₂ et offre ainsi de bas coût de fabrication et la possibilité d'utilisation de substrats flexibles. Le Tableau IV-4 regroupe une synthèse bibliographique récente des performances comparées des cellules DSC à base de ZnO incluant celles obtenues dans ce travail. On y précise la méthode de synthèse du semi-conducteur, le type de colorant et le rendement.

Tableau IV-4 : Performances comparées des cellules à colorant à base de ZnO.

Structure du film/nanoparticules de ZnO	Épaisseur du film	Méthode de synthèse du ZnO	Colorant	Rendement	Référence
Agrégats sphériques de taille polydispense de NPs D =15 nm	8 µm	Hydrolyse forcée en milieu polyol	<i>N719</i>	3.68 %	[LI2010]
Prismes hexagonaux	12 µm	Précipitation	<i>N719</i>	1.38 %	[JAN2014]
Nanofils	-	Électrodépôt	<i>N719</i>	0.32 %	[ZIM2014]
Film nano-poreux De poudre commerciale (20nm) Sur un substrat en plastique	20 µm	dépôt par électrophorèse	<i>D149</i>	3.13 %	[CHE2011]
Film nano-poreux	24 µm	dépôt chimique	<i>N719</i> <i>D149</i>	3.09 3.43	[BAV2014]
Film nano-poreux De poudre commerciale (20nm) Film nano-poreux	16 µm 6.8 µm	Enduction Électrodépôt en Présence d'éosine	<i>N719</i> <i>N719</i>	3.15 % 3.24 %	[PAU2014]
Nanofils + une couche nanocristalline nanoporeuse formée par croissance épitaxiale sur la surface des nanofils	-	dépôt électrochimique	<i>D149</i>	4.08 %	[GUE2012]
Agrégat de nanotiges	12 µm	Voie hydrothermale	<i>N719</i>	4.60%	[WIJ2014]
Nanofils ou nanofleurs	-	Voie hydrothermale	<i>N719</i>	2.22% 5.11%	[KIL2014]
Agrégats polydispenses (50-800nm)	16 µm	Hydrolyse forcée en milieu polyol	<i>N719</i> <i>D149</i>	4.5% 5.2%	[REN2012]
Agrégats de 100-500 nm de NPs D =15 nm	9 µm	Sol-gel	<i>N3</i>	5,4 %	[ZHA2008]
Nanofils (30-300 nm) NPs (D =15nm)		Hydrothermale	<i>Mercurochrome</i>	3,2 %	[CHE2007]
Nanotiges (D =35 nm et L =110 nm)	18.4 µm	Hydrolyse forcée en milieu polyol	<i>D149</i>	4.66%	Ce travail [HOS-A2014]
Nanotiges (D =35 nm et L=110 nm) Agrégats (200nm)	16.6 22.0	Hydrolyse forcée en milieu polyol	<i>TG6</i> <i>TG6</i>	5.3% 4.67%	Ce travail [HOS-B2014]

III- Caractérisation

III-1 Le spectre solaire

Afin de pouvoir normaliser les résultats obtenus dans les différents laboratoires de recherche à travers le monde, des conditions d'éclairage standard, comme une puissance incidente de 100 W.cm^{-2} à la température ambiante $25 \text{ }^\circ\text{C}$, doivent être respectées. La lumière qui nous parvient du soleil ne possède pas le même spectre que celle émise par celui-ci. En effet, lors de la traversée des différentes couches de l'atmosphère, les longueurs d'onde (λ) du spectre solaire sont absorbées par différents composés présents dans l'atmosphère comme l'ozone qui absorbe dans l'ultra-violet (UV) ou la vapeur d'eau qui absorbe dans l'infrarouge (IR). La masse d'air optique ou Air Mass (AM) est définie (par ciel clair) comme la masse d'atmosphère traversée par le rayonnement direct pour atteindre le sol, rapportée à la traversée verticale au niveau de la mer. Ce paramètre tient ainsi compte de l'inclinaison du soleil avec le zénith, définie par l'angle θ que fait le rayon incident par rapport à l'incidence normale à la surface terrestre au zénith (Figure IV-5 (a)). Le facteur AM est donné par la relation suivante :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta}$$

(Eq. IV-1)

Ce paramètre est souvent suivi d'un indice qui représente le nombre d'atmosphère traversé, AM0 est le spectre solaire hors atmosphère, AM2 est le spectre solaire ayant traversé 2 épaisseurs d'atmosphère (hauteur de 30° du soleil au-dessus de l'horizon). Le spectre réel du soleil à AM1.5 donne 827 W/m^2 , aussi pour les conditions standard de 1000 W/m^2 on multiplie l'irradiance de AM1.5 par $1000/827$.

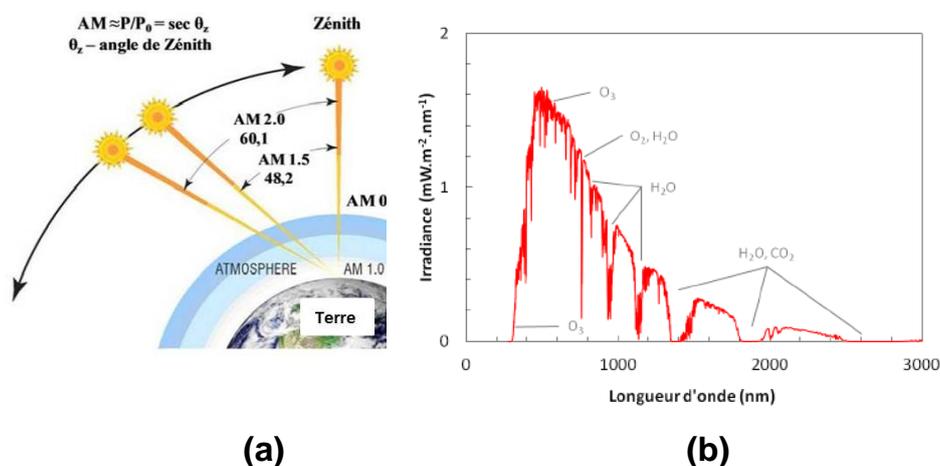


Figure IV-5. (a) Le paramètre AM (Air MAss) et (b) Spectre solaire [MAG2012].

Pour reproduire les conditions du soleil, il faut donc choisir une valeur d'AM = 1.5. Soit un angle d'inclinaison du soleil de 48.2°. Cet angle a été choisi pour servir de norme car il correspond à peu près à l'angle d'incidence moyen des rayons directs du soleil aux Etats-Unis, au Japon et en Europe. La Figure IV-5 (b) présente le spectre solaire où l'on tient compte de l'inclinaison du soleil et de l'absorption de l'atmosphère (O₂, O₃, CO₂, H₂O). La partie des longueurs d'onde inférieure à ~ 400 nm de ce spectre sera absorbée par le semi-conducteur et toute la partie restante sera absorbée par le colorant.

III-2 Caractéristiques J –V de la cellule

La caractérisation fondamentale d'une cellule photovoltaïque consiste à enregistrer le courant débité par la cellule J en fonction d'une tension V appliqué à ces bornes, ce qui permet d'accéder au rendement de photo conversion du dispositif (noté η). Dans ce travail, nous avons utilisé un sourcemètre digital *Keithley* 2400 et un simulateur sous lequel nous avons éclairé la cellule et mesuré le courant débité. La figure IV-6 présente une courbe caractéristique J-V d'une cellule solaire sensibilisée par le D149 et délimitée par un masque de surface ~ 0.160 cm², ce qui correspond à un carré de 4 mm de côté.

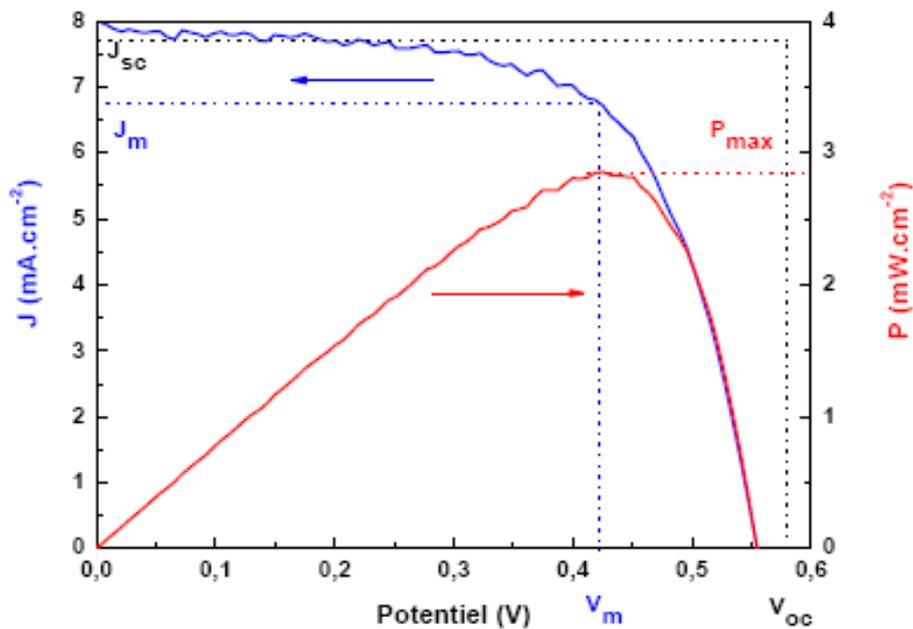


Figure IV-6. Courbe J-V d'une cellule fabriquée à partir d'une couche nanoporeuse de ZnO sensibilisée au D149 (en bleu). Puissance délivrée par la cellule en fonction de la tension (en rouge). Les paramètres de cette cellule sont $J_{sc} = 8.99 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.569 \text{ V}$, $FF = 70.6 \%$ et $\eta = 3,62 \%$.

Comme montré sur la caractéristique J-V, on peut déduire du tracé les différentes grandeurs caractéristiques de la performance de la cellule comme suit :

- **Le courant de court-circuit**, noté J_{sc} . Il correspond au courant de la cellule à 0 V.
- **La tension de circuit ouvert**, notée V_{oc} . Il s'agit de la tension que la cellule peut imposer lorsque le courant I débité est nul.
- **Le point de fonctionnement ($V_m ; I_m$)**, correspond au maximum de la puissance P_m que la cellule peut fournir. Cette puissance maximale est égale au produit entre la tension maximale et le courant maximale que la cellule débite, soit $P_m = V_m * I_m$.
- **Le facteur de forme FF** est une caractéristique de la cellule qui correspond à l'écart entre sa caractéristique réelle et sa caractéristique idéale de forme rectangulaire. Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$FF (\%) = \frac{V_m I_m}{V_{sc} I_{sc}} \times 100$$

(Eq. IV-2)

- **Le rendement** η qui traduit la performance de la cellule est calculé par :

$$\eta (\%) = \frac{P_m}{P_{inc}} \times 100 = \frac{V_m I_m}{P_{inc}} \times 100$$

(Eq. IV-3)

Où P_{inc} représente la puissance lumineuse incidente.

III-3 Propriétés de transport et de recombinaison des électrons

Pour étudier la cinétique des réactions électrochimiques et photoélectrochimiques qui se produisent dans de nombreux systèmes fonctionnels, y compris les cellules DSC, la spectroscopie d'impédance est une technique de choix. Elle permet notamment d'étudier des processus couplés comme le transport et la recombinaison [FAB2007; PAU2000; PAU2005]. Il s'agit d'un balayage fréquentiel qui permet justement le découplage de ces processus.

Principe

La spectroscopie d'impédance est une méthode élégante pour corrélérer des variables et des processus physico-chimiques qui se produisent par exemple dans une cellule composée

d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. Elle peut permettre d'analyser finement l'influence de paramètres comme la composition, la mobilité, les défauts, la microstructure et la concentration des espèces mobiles sur le transport. La mesure de l'impédance d'une cellule DSC est réalisée par le couplage d'un analyseur de fréquence et d'un potentiostat comme montré sur la Figure IV-7. On applique à la cellule une tension $V(\omega)$ qui est la somme d'une tension continue et d'une tension alternative pendant une mesure en obscurité ou sous éclairage. Pour chaque fréquence on applique un potentiel donné par :

$$V(\omega) = V_0 + \Delta V = V_0 + v \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. IV-4})$$

Où V représente une tension continue, V_0 est l'amplitude de la tension alternative égale à 10 mV, et $\omega = 2\pi f$ est la pulsation propre du signal alternatif proportionnel à la fréquence f .

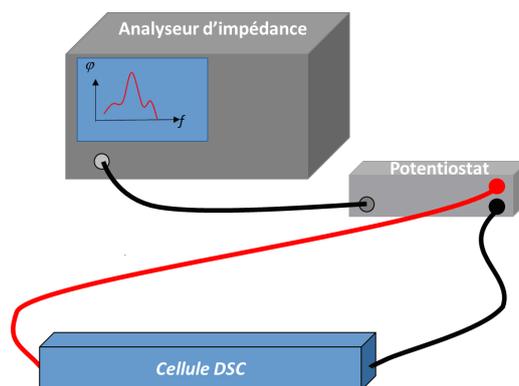


Figure IV-7. Principe de mesure par spectroscopie d'impédance.

Pour une tension appliquée, et pour chaque fréquence f comprise entre 0.1 Hz et 1 MHz, l'amplitude et le déphasage du courant électrique I circulant dans la cellule, sont mesurés :

$$I(\omega) = I_0 + \Delta I = I_0 + i \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. IV-5})$$

On définit ainsi l'impédance comme le nombre complexe Z déduit de la relation:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} = |Z|e^{j\varphi(\omega)} = Z' + jZ''$$

(Eq. IV-6)

Où Z' et Z'' représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe, $|Z|$ et $\varphi(\omega)$ sont respectivement l'amplitude et le déphasage de l'impédance complexe. La représentation dans le plan complexe de Z donne une courbe appelée spectre d'impédance ou diagramme de *Nyquist* qui permet une identification visuelle aisée des éléments électriques équivalents à la cellule mesurée.

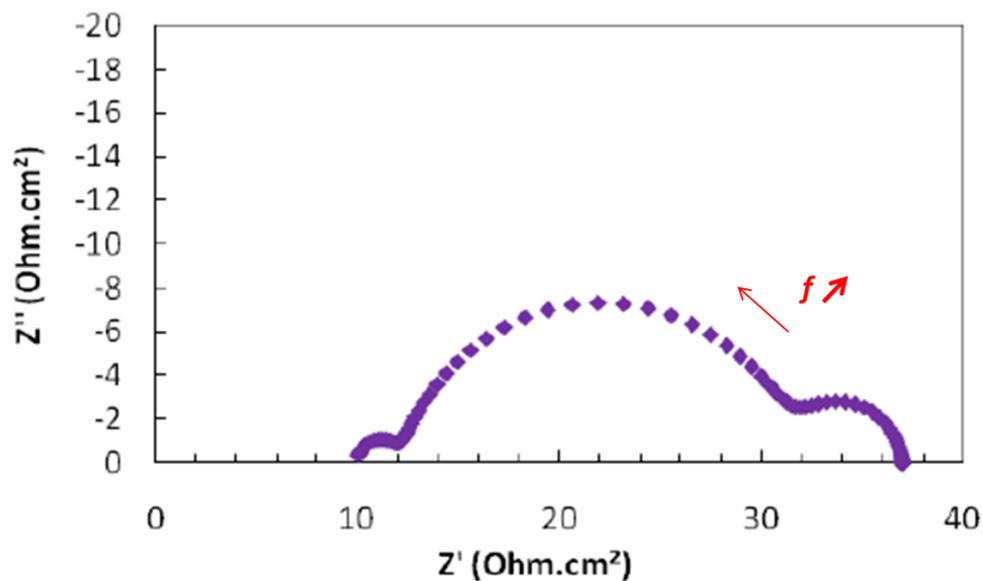


Figure IV-8. Spectre d'impédance d'une cellule à base de TiO_2 pour un potentiel appliqué [MAG2012].

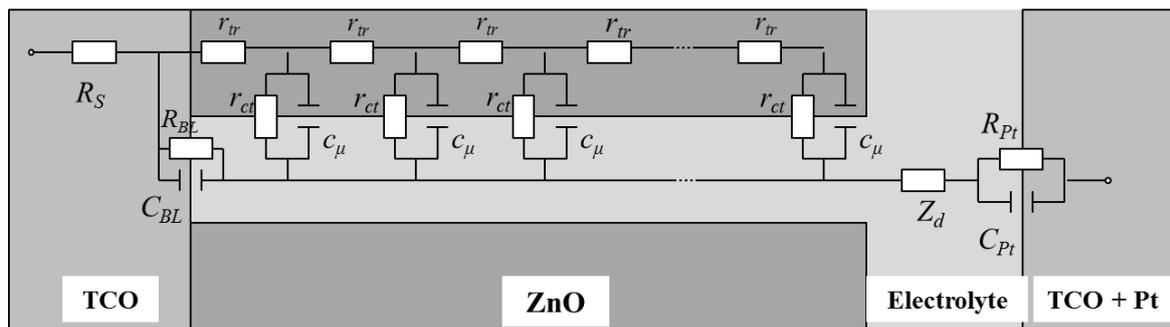
A partir du diagramme de Nyquist de la Figure IV-8 nous pouvons visuellement distinguer 3 demi-arcs de cercle qui correspondent à différents phénomènes qui peuvent se produire dans les cellules DSC :

- Le premier arc de cercle est caractéristique de **la haute fréquence**, il correspond au processus de régénération des ions I_3^- à la contre-électrode.
- Le second arc est caractéristique de **la moyenne fréquence**, il correspond au processus de diffusion et de recombinaison des électrons dans la photoélectrode.

- Et le troisième est caractéristique de **basse fréquence**, il correspond au processus de diffusion des ions I_3^- dans l'électrolyte et il n'est visible que pour les électrolytes visqueux.

Afin de découpler ces processus, nous pouvons modéliser notre cellule par un circuit électrique équivalent constitué d'un nombre fini d'éléments idéaux (R, L, C) présenté dans la figure IV-9. En somme, les phénomènes électrochimiques dans une cellule peuvent être modélisés en utilisant des circuits électriques équivalents. Ainsi, pour la description d'une électrode, le circuit RC est souvent utilisé, tandis que pour la résistance de l'électrolyte une résistance R est utilisée.

Tous les systèmes réels peuvent être représentés par des circuits équivalents, en revanche une telle représentation peut être réarrangée de multiples façons avec des valeurs différentes pour les éléments et toujours posséder la même impédance, ce qui est un inconvénient.



$$C_{\mu} = c_{\mu}L; R_{ct} = r_{ct}/L; R_{tr} = r_{tr}L$$

Figure IV-9. Circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement du spectre expérimental au spectre théorique. L est l'épaisseur de la photoélectrode.

Ce modèle est composé de circuits RC monté en série et en parallèle et incluant :

- R_s la résistance série due au contact électrique (pince/alliage/FTO),
- Une chaîne de transmission modélisée par plusieurs résistances r_{tr} en série donnant une résistance totale de transport R_{tr} ($R_{tr} = r_{tr} \times L$) et par un couple de résistance R_{ct} /capacité C_{μ} monté en parallèle. R_{ct} est la résistance de recombinaison et C_{μ} est la capacité chimique due à des états localisés sous le bord de la bande de conduction. Cette chaîne correspond aux phénomènes de recombinaison à l'interface semi-conducteur/électrolyte et aux phénomènes de transport dans le semi-conducteur.
- Z_d l'impédance de diffusion de l'espèce redox dans l'électrolyte,

- Et un couple résistance R_{Pt} / capacité C_{Pt} monté en parallèle pour décrire l'interface contre-électrode/électrolyte et qui peut être déterminé à haute fréquence.

Ce circuit électrique modélise la ligne de transfert dans la photoélectrode. Il possède une impédance complexe équivalente qui peut être exprimée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = \left(\frac{R_{tr}R_{ct}}{1+j\frac{\omega}{\omega_{rec}}} \right)^{1/2} \coth \left[\sqrt{\left(\frac{R_{tr}}{R_{ct}} \right) \left(1 + j \frac{\omega}{\omega_{rec}} \right)} \right] \quad (\text{Eq. IV-7})$$

Où ω_{rec} est la pulsation caractéristique du processus de recombinaison qui peut être exprimée par la relation suivante :

$$\omega_{rec} = \frac{1}{R_{ct}C_{\mu}} \quad (\text{Eq. IV-8})$$

Pour un potentiel appliqué donné, cette expression d'impédance complexe est utilisée pour ajuster sa partie réelle et imaginaire aux parties réelles et imaginaires des mesures effectuées par spectroscopie d'impédance afin de déduire les différents paramètres physiques R_{ct} , R_{tr} , et C_{μ} caractéristiques du processus de recombinaison, de diffusion, et de transport. Ces processus de recombinaison et de transport sont en compétition et correspondent respectivement aux pulsations ω_{rec} et ω_{tr} (avec $\omega_{tr} = \frac{1}{R_{tr}C_{\mu}}$). Pour mieux comprendre leurs

importances relatives, il faut déterminer le rapport :

$$\frac{\omega_{tr}}{\omega_{rec}} = \frac{R_{tr}}{R_{ct}} = \frac{\tau_n}{\tau_{tr}} = \left(\frac{L_n}{L} \right)^2 \quad (\text{Eq. IV-9})$$

Où L_n représente la longueur de diffusion des électrons dans le semi-conducteur et L l'épaisseur de la couche.

Deux constantes de temps peuvent alors être déterminées. Ce sont le temps de vie des électrons τ_n (nommé temps de recombinaison) et le temps de transfert τ_{tr} (nommé temps de transport d'électrons):

$$\tau_n = R_{ct} C_\mu$$

(Eq. IV-10)

$$\tau_{tr} = R_{tr} C_\mu$$

(Eq. IV-11)

La corrélation entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques de ce modèle permet par identification paramétrique de déterminer les trois paramètres C_μ , R_{ct} et R_{tr} qui à leur tour permettent de remonter aux constantes physiques des photo-électrodes :

- le temps de vie ou de **recombinaison** des électrons dans la photoélectrode, τ_n
- le temps de **transport** d'électrons, τ_{tr}
- le **coefficient de diffusion des électrons** dans le semi-conducteur, D_{eff} , qui est donné par la

formule suivante :

$$D_{eff} = \frac{L^2}{\tau_{tr}}$$

(Eq. IV-12)

- la **conductivité du film** semi-conducteur, σ_n , qui est définie par la relation suivante :

$$\sigma_n = \frac{L}{A(1-p)R_{tr}}$$

(Eq. IV-13)

Où A représente la surface géométrique de la cellule, et p la porosité de la couche de semi-conducteur déterminée expérimentalement.

- Enfin, la **densité d'état** (DOS) appelée aussi g, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau. Elle est calculée à partir de l'épaisseur, la surface et la porosité du film définie par :

$$g = \frac{C_\mu}{qAL(1-p)}$$

(Eq. IV-14)

Tous les paramètres discutés plus haut sont accessibles à partir de la spectroscopie d'impédance ce qui est en fait une méthode de choix, non seulement pour quantifier les

rendements des cellules et les comparer entre elles, mais également pour analyser finement les phénomènes physico-chimiques et électriques qui s'y produisent.

IV- Elaboration et optimisation des cellules à base de ZnO

A ce jour, l'optimisation des cellules solaires à colorant demeure complexe car les phénomènes qui s'y produisent sont encore mal compris. En plus, le grand nombre de paramètres impliqués dans leur élaboration comme la nature du substrat et de l'électrolyte, la nature du semi-conducteur, son épaisseur et sa porosité, le colorant, etc... influencent de façon interdépendante les performances et rend l'optimisation complexe du fait du nombre important de combinaisons possibles. Le remplacement du TiO_2 par le ZnO dans les cellules à colorant n'est pas évident a priori. Plusieurs techniques d'élaboration spécifiques aux films poreux de ZnO ont été développées. Parmi lesquelles nous pouvons citer la synthèse sol-gel [ITO-A2008; ITO-B2008; ZUK2008], la croissance hydrothermale [FEN2008; LAW2005], la pyrolyse d'aérosol [TRI2012], la pulvérisation cathodique [LUP2012] et l'électrodépôt [GUE2012; LUP2010; WAN2009; WES2008].

Historiquement, *Grätzel* et *O'Regan* ont mis en place en 1991 la technique de préparation d'un film poreux d'oxyde de titane pour les cellules solaires à colorant par frittage des particules colloïdales de TiO_2 . Depuis, cette technique est devenue très populaire en raison des bonnes performances de conversion qu'elle a démontré [ORE1991]. En appliquant cette technique, le record de performance pour les systèmes à base de ZnO n'a cessé de croître, alors que celui à base de TiO_2 a relativement stagné, laissant présager des opportunités sérieuses pour utiliser le ZnO comme semi-conducteur dans les cellules à colorant.

Dans ce travail, cette optimisation s'effectuera selon deux axes :

- Optimiser le transport des électrons en jouant sur la morphologie et la taille des nanoparticules de ZnO en utilisant le D149 comme colorant.
- Après avoir trouvé la morphologie optimale, l'optimisation de la collecte de lumière a été effectuée. Pour cela une autre configuration de nanoparticules a été utilisée et un autre colorant a été testé.

Toutes les cellules élaborées dans cette thèse ont été réalisées en utilisant des poudres de ZnO fabriquées au LSPM par voie polyol. Le protocole d'assemblage et l'étude des performances ont été réalisés dans l'équipe de T. Pauporté à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris d'après les étapes qu'on décrira brièvement dans le paragraphe suivant. Plus de détails pourront se trouver dans [HOS-A2014; HOS-B2014].

IV-1 Effet de la taille et de la morphologie sur les performances des DSC

IV-1-1 Position du problème :

Le fonctionnement d'une cellule solaire à colorant est gouverné par deux mécanismes fondamentaux qui sont en compétition à savoir le transport et la recombinaison. Pour obtenir un courant élevé, le mécanisme de transport doit être plus rapide que la recombinaison [BOS1999; WAN2001]. De même, pour atteindre de hautes efficacités de transformation de l'énergie solaire en énergie électrique, il est important de recueillir le maximum de porteurs de charge photogénéré avant qu'ils ne se recombinent. Dans un réseau d'oxyde, le transport des électrons se fait principalement par la diffusion de porteurs de charges selon le processus de piégeage-dépiégeage, dont les caractéristiques sont généralement expliquées par un modèle de piégeage multiple (PM) [GUI2011; ORE2009; PAR2013; VAN2001] où la majorité des électrons sont considérés comme piégés dans des états localisés (> 90% des électrons injectés). Dans un réseau composé de plusieurs nanoparticules, les électrons sont transportés d'une particule à une autre à travers le joint de grain formé entre eux. Pour l'optimisation de la cellule, il est donc important d'identifier clairement les paramètres qui affectent le transport dans la photoélectrode (PE). Magne et al. ont récemment étudié ce phénomène pour des films nanostructurés de ZnO préparés par différentes techniques [MAG2013]. Dans le cas des films de nanoparticules frittées, il est généralement admis que quatre paramètres principaux sont impliqués [CHO2007; NAK2003; PAR2013]:

- la taille des particules et leurs formes qui déterminent la distance de diffusion des électrons avant de rencontrer la limite où ils sont réfléchis ;
- la surface efficace de la particule, où la recombinaison et/ou la réflexion d'électrons se produisent ;
- la surface de contact du joint de grain, qui joue le rôle de chemin pour le transfert d'électrons d'une particule à l'autre;
- Le nombre de coordination désignant le nombre de chemins pour les électrons .Ce paramètre exerce un impact positif sur le transport des électrons, c'est-à-dire sur le nombre d'électrons qui peuvent passer à travers une particule donnée.

Pour distinguer clairement le rôle de chacun de ces paramètres, une étude par spectroscopie d'impédance sur des cellules élaborées avec des particules ayant différentes tailles et morphologie s'impose. Pour cela trois classes de particules de ZnO ont été utilisées :

- Des nanosphères de diamètre 8 nm et 28 nm indexées **NS8** et **NS28** respectivement et synthétisées par voie polyol dans le réacteur pilote.
- Des nanobâtonnets de diamètre 35 nm et de longueur 110 nm indexées **NR35** synthétisées en variant les conditions expérimentales du procédé polyol.
- Des particules commerciales DEGUSSA VP20 en forme mixte nanosphères et nanobâtonnets de diamètre moyen ~ 20 nm, indexées **NP20**.

Le détail de la synthèse des nanoparticules NS8, NS28 et NR35 est donné dans notre article Hosni *et al.*, J. Phys. Chem. C, reproduit dans l'Annexe.

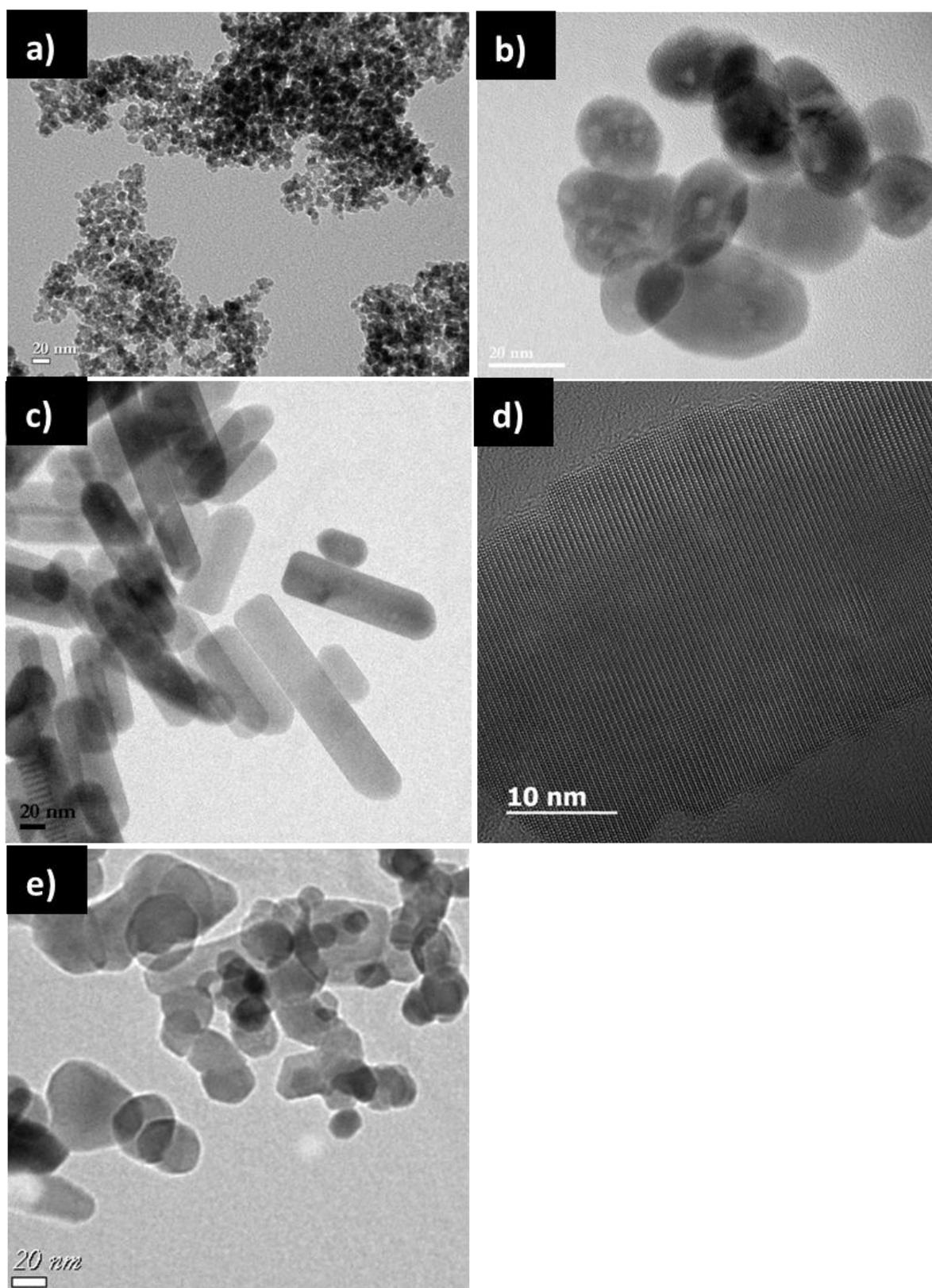


Figure IV-10. Images MET des nanoparticules de ZnO étudiés (a) NS8, (b) NS28, (c, d) NR35 et (e) NP20.

IV-1-2 Préparation et caractérisation des cellules :

Toutes les particules mentionnées plus haut ont ensuite été formulées pour former une pâte visqueuse formant une **encre** en mélangeant 1.5 g de poudre de ces nanoparticules avec 5 g d'éthanol, 0.28 g d'éthylcellulose (15-5), 0.11 g d'éthylcellulose (30 -70), et 4 g de terpinéol. Cette composition a donné lieu à une porosité p de l'ordre de 60% pour tous les films étudiés. Cette valeur est connue pour correspondre à un nombre de coordination supérieur à 4 [VAN2001]. D'après Lagemaat *et al.* [VAN2001], le nombre de coordination de 4 serait suffisant pour fournir des chemins pour le transport d'électrons sans contraintes dans un film.

Pour la préparation des **photoanodes**, nous avons utilisé des lames en verres d'oxyde d'étain SnO₂ dopé par le fluor FTO (TEC-15, Solaronix) comme substrat. Ces verres ont d'abord été soigneusement nettoyés en plusieurs étapes de 5 min en utilisant des bains à ultrasons dans du détergent, de l'eau désionisée, de l'acétone, et de l'éthanol. L'encre a été déposée par la méthode « doctor blade » en plaçant la pâte au-dessus du substrat FTO [GUE2010]. L'épaisseur de cette couche a été modulée entre 18 μm et 26 μm , en appliquant deux à quatre couches successives d'encre sur le verre suivi d'un recuit à 410 ° C pendant 30 min. Après un traitement thermique à 150 ° C pendant 30 min suivi d'un refroidissement, les films de ZnO poreux ont été immergés dans une solution contenant 0,5 mM du colorant D149 (Chemicrea) et 1 mM d'acide octanoïque de 1 mM (Sigma Aldrich) dans un mélange 1:1 en volume d'acétonitrile / tertbutanol [MAG2012]. Le temps d'imprégnation est de 2 h. L'étape de sensibilisation est cruciale pour le bon fonctionnement des cellules solaires car le recouvrement total des nanoparticules est nécessaire pour assurer un bon rendement. La quantité de colorant doit être optimisée pour tendre vers la formation d'une monocouche de ce dernier sur toute la surface géométrique des particules constituant le film. Ce paramètre a été étudié par l'analyse du phénomène inverse de désorption du colorant en plaçant la photoélectrode dans 4 ml d'une solution pure de diméthylformamide (DMF) qui se décolore progressivement jusqu'à revenir blanchâtre. La mesure de l'évolution de la concentration du colorant D149 relargué dans la solution au cours du temps a ensuite été mesurée par spectrophotométrie en utilisant le coefficient d'extinction molaire du colorant D149 soit $\epsilon = 72\,350 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 530 nm. Ceci permet d'accéder indirectement à la quantité de colorant adsorbée.

La **contre-électrode** (cathode) est préparée en utilisant un substrat en verre FTO (TEC-7, Solaronix) nettoyé en utilisant le même protocole que la photoélectrode. Ensuite, la contre-électrode est traitée dans un four pendant 30 min à 450 °C pour éliminer toutes traces

organiques. Le catalyseur Pt a été déposé sur le verre FTO en étalant une goutte de 10 μl de solution de H_2PtCl_6 (6 mg dans 1 ml d'éthanol). La contre-électrode résultante est ensuite chauffée à 400 ° C pendant 30 min. Cette étape a été répétée entre 3 à 4 fois pour recouvrir totalement le verre par le platine.

Enfin, les deux électrodes sont scellées avec une feuille thermoplastique de Surlyn de 50 μm d'épaisseur (DuPont), et l'espace interne entre elle est rempli avec l'**électrolyte** à travers un trou percé dans la contre-électrode, qui sera à son tour scellé avec une feuille de Surlyn et une feuille en aluminium. La composition de l'électrolyte est de 0.05 M en I_2 et 0.5 M en 1,2-diméthyl-3- propylimidazolium iodure (DMPII) dilué dans de l'acétonitrile CH_3CN .

Les courbes I-V sont enregistrées à l'aide d'un multimètre numérique *Keithley* (2400 digital), en utilisant une vitesse de balayage de tension de 0.01 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Les cellules ont été éclairées avec un simulateur solaire (*Abet Technology Sun 2000*) muni d'un filtre AM 1.5. La surface éclairée est délimitée par un masque noir et la densité de courant est étalonnée à 100 mWcm^{-2} par l'utilisation d'une cellule solaire de référence en silicium. Les cellules avec une surface de 0.36 cm^2 sont caractérisées par spectroscopie d'impédance dans l'obscurité en utilisant une large gamme de potentiel et un analyseur de fréquence (*Solartron FRA1255*) couplé avec un potentiostat PAR273. Le signal en courant alternatif est de 10 mV, et la plage de fréquence est de 0.05 Hz à 100 kHz. Les spectres sont mesurés et analysés en utilisant le logiciel *ZView* (*Scribner*). Pour tenir compte des chutes ohmiques (IR-drop) qui se caractérisent par des chutes de tensions au niveau des électrodes, un dimensionnement correct de ces paramètres est nécessaire. La tension corrigée sera notée V_{cor} [MAG2013].

IV-1-3 Performances des cellules

Les courbes J-V des 4 cellules élaborées avec les nanoparticules mentionnées plus haut sont présentées sur la Figure IV-11. Les caractéristiques de ces cellules déduites des courbes J-V, sont rassemblées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5: Epaisseur L, quantité de colorant, absorbance et performances des cellules réalisées à partir de 4 films de nanoparticules de ZnO sensibilisées par le colorant D149.

Cellule	Taille (nm)	L ^a (μm)	Densité du colorant (nmol cm^{-2})	Concentration en colorant (mM)	a ^b (cm^{-1})	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)
NS8	8	25.4	96	36 ^c	790	0.463	11.0	64.4	3.23
NP20	20	15.0	96	63	1380	0.540	10.5	69.8	3.90
NS28	28	18.9	93	49	1090	0.554	10.5	72.4	4.21
NR35	35×110	18.4	99	54	1192	0.547	12.7	66.9	4.66

^a L'épaisseur de la couche d'oxyde. ^b absorbance de la couche, ^c Estimation.

D'après les données du Tableau IV-5, la cellule NS8 présente la plus faible tension de circuit ouvert V_{oc} , tandis que les autres cellules ont des valeurs de V_{oc} similaires. La Figure IV-11 montre de façon évidente que la faible valeur de la tension V_{oc} de la cellule NS8 est liée à un courant d'obscurité plus élevé.

Notons que chaque cellule a été réalisée avec différentes épaisseurs d'oxyde. Les épaisseurs consignées dans le Tableau IV-5 sont les valeurs optimisées vis à vis du rendement. Les quatre cellules du Tableau IV-5 possèdent par ailleurs des densités de colorant voisines, qui varient entre 93 et 99 nmol.cm^{-2} . Les petites particules (NS8) ont la plus faible concentration en colorant. Cette faible valeur pourrait être attribuée à la faible porosité dans le film, comme déjà reporté par Chou *et al.* [CHO2007]. En outre, on observe une concentration de colorant plus élevée pour NR35 par rapport à celle des particules NS. Ceci pourrait être expliqué par la présence d'arêtes avec un plan de surface $\{10\bar{1}0\}$ prédominant non polaire qui favoriserait l'adsorption du colorant. L'échantillon NP20 étant composé aussi d'un mélange de nanosphères et de nanobâtonnets ont des valeurs de concentration de colorant intermédiaires. Ces résultats se répercutent aussi sur la valeur de l'intensité du courant de court-circuit J_{sc} et du rendement, qui sont plus élevées pour les cellules NR35. L'image au super MET montrée sur la Figure IV-10 de cet échantillon confirme la présence de plans cristallins de bonne qualité qui favoriserait une bonne adsorption du colorant dans la couche auto-assemblée.

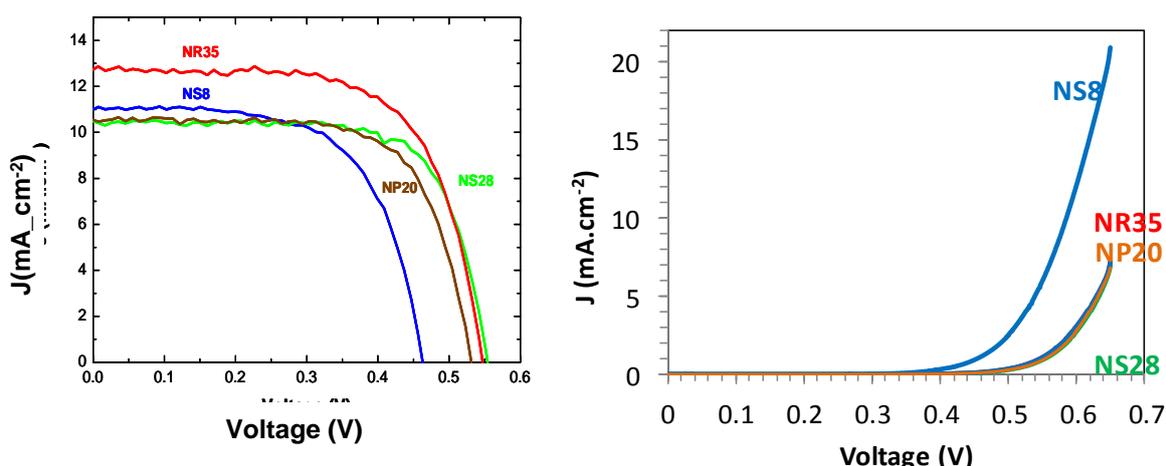


Figure IV-11. Les Courbes J-V des quatre cellules DSC avec des photoanodes composées de différentes nanoparticules de ZnO sensibilisé au D149. (à gauche) sous éclairement 1 soleil AM1.5; (à droite) dans l'obscurité.

Conclusion partielle :

Les particules en forme de nanobâtonnets assurent la concentration en colorant la plus élevée, le meilleur courant de court-circuit, J_{SC} et le meilleur rendement. Ces valeurs sont plus faibles pour les nanosphères obtenus par voie polyol mais également pour les particules commerciales.

IV-1-2 Propriétés de conduction

La spectroscopie d'impédance à potentiel variable permet d'étudier **la dynamique de transfert de charge** dans différents types de semi-conducteurs. Les spectres ont été mesurés à l'obscurité et sous différents potentiels appliqués. Si la diffusion des électrons est « visible », c'est-à-dire si l'on observe une partie linéaire au départ de la seconde boucle du spectre d'impédance, ces spectres sont corrélés par un circuit électrique équivalent et permettent de remonter au temps de vie τ_n (recombinaison) et de transfert τ_{tr} (transport) des électrons [MAG2012]. Les différents éléments du circuit équivalent traduiraient des réactions aux interfaces de la cellule. Une impédance apparaît lorsque le porteur de charge diffuse à travers le semi-conducteur. Une boucle haute fréquence de la contre-électrode (CE) peut être modélisée par un couple **capacitif** C_{CE} et **résistif** R_{CE} disposés en parallèle, comme montré sur la Figure IV-9, [MAG2012]. Les effets capacitifs sont corrélés à la profondeur des pièges électroniques dans le semi-conducteur qu'on appellera α . Les effets résistifs sont corrélés à l'ordre de la réaction de recombinaison, qu'on notera β .

Dans le contexte de la cellule, le transport des électrons vers le contact arrière est en compétition avec leur recombinaison. Pour tenir compte de cette compétition, un modèle de chaîne de transmission est généralement proposé pour décrire la diffusion dans un film d'épaisseur donnée, notée L (voir Figure IV-9). Le courant traversant la cellule, et donc l'impédance mesurée, dépend non seulement des gradients de potentiel électrique, mais aussi des gradients de concentration d'électron dans la photoélectrode.

Pour des cellules hybrides nanostructurées, les électrons et les trous sont séparés, puis transportés dans deux milieux distincts. **Une chaîne de transmission/diffusion/recombinaison** constituée de deux branches correspondant respectivement au transport de ces deux types de porteurs et modélisée par le circuit équivalent de la Figure IV-12 [MAG2012].

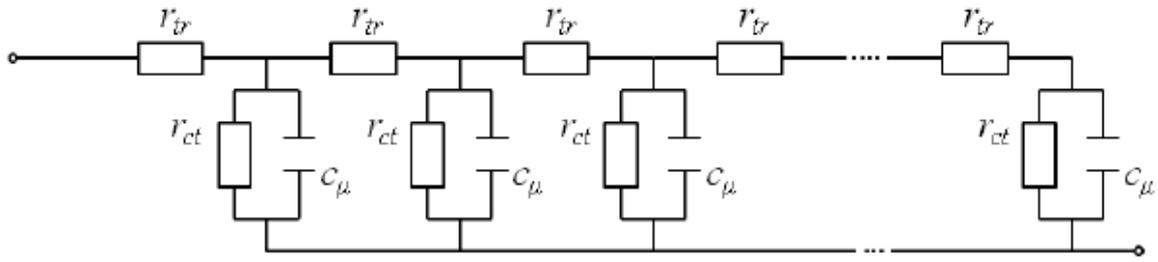


Figure IV-12. Chaîne de transmission/diffusion, d'après [MAG2012] $R_{tr} = r_{tr} \cdot L$, $R_{ct} = r_{ct} / L$ et $C_{\mu} = c_{\mu} \cdot L$ avec L est l'épaisseur du film.

La capacité électrochimique peut être définie comme la capacité d'un système à accepter ou céder des porteurs de charge i , lors d'un changement de leur potentiel électrochimique μ_i . C_{μ} est définie par unité de volume comme :

$$C_{\mu} = e^2 \frac{\partial N_i}{\partial \mu_i}$$

(Eq. IV-15)

Les temps de vie et de transfert de l'électron dans les niveaux situés sous le bord de la bande de conduction du semi-conducteur sont fonction de la différence d'énergie équivalente ($E_C - E_F$). Pour un semi-conducteur en forme de film nano structuré, cette différence d'énergie est proportionnelle au produit de α (profondeur des états) $\times q$ (la charge élémentaire) $\times V_{cor}$ (tension corrigée). Pour un électron de charge e , la densité d'état (g) encore appelée DOS (density of state), dépend de l'épaisseur L , de la surface S et de la porosité p du film, par la relation :

$$g = \frac{C_{\mu}}{eSL(1-p)}$$

(Eq. IV-16)

La relation entre potentiel et niveau de Fermi est schématiquement représentée sur la Figure IV-13. Si on travaille au même potentiel pour deux cellules différentes, les bandes de conduction ne seront pas au même niveau et un même potentiel correspondra à des densités

d'état différentes. En calculant la DOS, on peut ainsi comparer deux cellules qui n'ont pas les mêmes niveaux de bande de conduction.

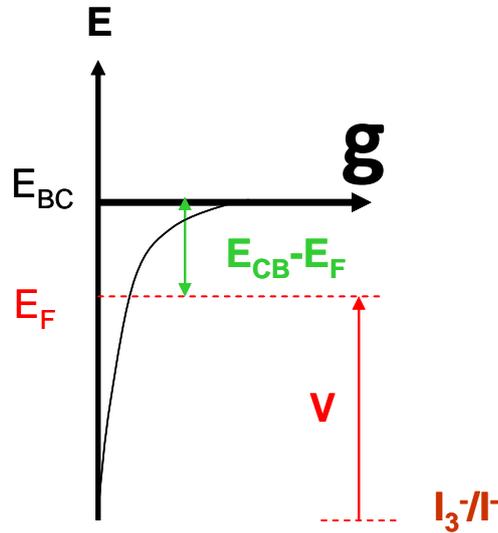


Figure IV-13. Relation entre potentiel et niveau de Fermi.

Le temps de vie des électrons, τ_n , c'est-à-dire le temps moyen avant recombinaison, est déduit de la constante de temps du circuit RC associé. Il est donné par convention dans la littérature consacrée aux DSC : $\tau_n = R_{ct} C_\mu$ (c'est l'équation Eq. IV-9).

Pour illustrer la spectroscopie d'impédance sur une cellule photovoltaïque à base de ZnO, les spectres de la Figure IV-14 sont donnés à titre d'exemple. Ils correspondent aux mesures de spectroscopie d'impédance à différentes tensions non corrigées, réalisées sur l'échantillon NS8. Le circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement et l'analyse des données est également reporté sur la Figure IV-9. Comme attendu, les mesures sont en forme de deux demi-cercles. A moyenne-basse fréquence, le demi-cercle est associé, comme discuté plus haut, à la résistance de transfert de charge R_{ct} due à la recombinaison des électrons à l'interface électrolyte-oxyde sensibilisé, et à la capacité électrochimique (C_μ) qui est couplée à la résistance R_{ct} . A haute fréquence, un second demi-cercle, a été trouvé et est attribué à la résistance de transfert de charge sur la contre-électrode de platine (R_{Pt}) couplée à la capacité de cette électrode, liée à sa charge de double-couche (C_{Pt}).

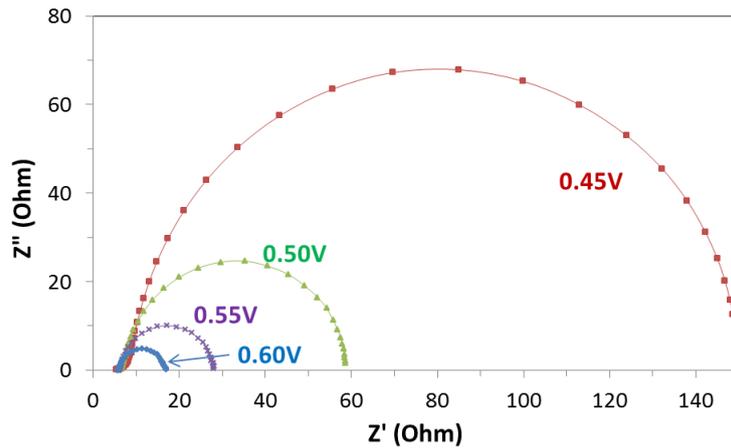


Figure IV-14. Spectres d'impédances des cellules DSC à base de nanoparticules ZnO (particules NS8, la tension appliquée non corrigé) et colorant D149.

Dans la gamme de fréquences intermédiaires, un segment de droite a pu être observé. Ce segment de droite faisant un angle de 45° à une tension appliquée pas trop élevée, qui est caractéristique du transport d'électrons par diffusion dans le semi-conducteur poreux et qui est modélisée par une résistance de transport R_{tr} dans la Figure IV-9. La résistance en série R_s de haute fréquence est due à des contacts électriques dans la cellule DSC (pince/matériau/FTO).

Le circuit électrique complet modélisant la cellule DSC et utilisé pour ajuster le spectre théorique avec le spectre expérimental est présenté sur la Figure IV-9. Sur cette figure, C_μ représente la capacité chimique due à des états de piégeage localisés en dessous du bord de la bande de conduction. Il est communément admis que les états de piège sont principalement localisés à proximité de la surface des particules et/ou autour des joints de grains existants entre les particules. Pour tenir compte des chutes ohmiques au niveau des électrodes, la capacité C_μ doit être tracée en fonction de la tension corrigée de la chute ohmique engendrée par R_s et R_{Pt} et notée V_{cor} . Le résultat est reporté dans une présentation semi log sur la Figure IV-15-a. La droite obtenue dans le diagramme semi log atteste d'une variation quasi exponentielle de la capacité C_μ avec la tension. Ces données expérimentales sont la signature de chaque cellule et l'objectif maintenant est de déterminer la profondeur de la répartition d'énergie des pièges en dessous de la bande de conduction, représentée par le paramètre α . Plus α est élevé, moins les états sont profonds.

Les **effets capacitifs** sont déduits par identification paramétrique des valeurs expérimentales et du modèle :

$$C_{\mu} = C_{0,\mu} \exp \left[\alpha \frac{qV_{cor}}{k_B T} \right] = C_{0,\mu} \exp \left[\frac{qV_{cor}}{k_B T_0} \right]$$

(Eq. IV-17)

Où k_B est la constante de Boltzmann, T_0 est la température absolue, q est la charge élémentaire et α est un paramètre qui prend en compte la profondeur de la répartition d'énergie des pièges en dessous de la bande de conduction.

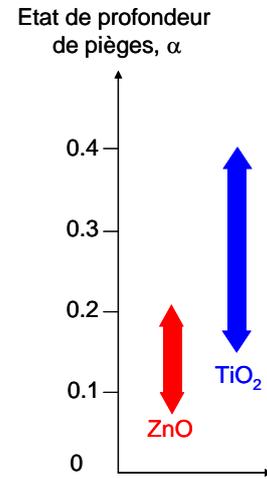
Les coefficients α et T_0 , sont obtenus en traçant C_{μ} en fonction du potentiel pour toutes les cellules dans l'obscurité et sous éclaircissement. La chute ohmique a préalablement été calculée à partir du courant d'obscurité et des valeurs des résistances R_s et R_{p_t} mesurées par spectroscopie d'impédance pour déterminer le potentiel véritablement imposé à la photoélectrode. A partir du coefficient α et de la température T , la profondeur des pièges peut être donnée sous la forme d'une température T_0 exprimée par $\alpha = T/T_0$. Les valeurs de α et de T_0 déduites des mesures d'impédance pour les quatre cellules élaborées avec différents types de ZnO sont consignées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Profondeur de piège α , T_0 et d'ordre de recombinaison β déterminées par l'impédance des DSC ZnO/D149 pour différentes morphologies.

Cellules	α	T_0 (K)	β
NS8	0.072	4088	0.57
NP20	0.085	3465	0.61
NS28	0.15	1951	0.59
NR35	0.084	3507	0.61

Conclusion partielle :

Les états de profondeur de piège du ZnO sont assez faibles et se situent entre 0.072 et 0.15. Ceci est en bon accord avec les résultats des études antérieures sur des nanoparticules de ZnO [GUI2011; MAG2013; PAU2014]. Notons également que les cellules solaires à base de ZnO ont des états de pièges plus profonds (α plus faibles) que ceux à base de TiO₂ anatase, pour lesquelles α varie entre 0.2 et 0.4 [PET2007; WAN2006] comme montré ci-contre. Les valeurs de la température T_0 déterminées par nos mesures varient entre 1951 K et 4088 K tandis que ceux de TiO₂ sont entre 800 K et 1200 K. Ce qui confirme évidemment la conclusion sur les états de profondeur de piège.



Par ailleurs, nous pouvons remonter à la **concentration en porteur dans le photoanode** g (DOS) à partir de la mesure de C_μ en utilisant la relation suivante :

$$g(V_{cor}) = \frac{C_\mu(V_{cor})}{qAL(1-p)}$$

(Eq. IV-18)

Les paramètres de la cellule comme sa surface A , l'épaisseur du film d'oxyde L qui la compose et la porosité p de ce film, sont déterminés expérimentalement pour chaque type de particule.

La fonction de densité d'état g est représentée sur la Figure IV-15-b. Nous l'avons tracé sous la forme communément utilisée $V_{cor} = f(g)$. Comme le montre cette figure, la taille des particules et leurs morphologies, ont un effet significatif sur la fonction de densité d'état. Ainsi, les cellules NS8 utilisant des nanoparticules en forme de sphères, ont une distribution très profonde de densité d'état. Ce paramètre diminue avec l'augmentation de la taille de la sphère. En revanche, les nanoparticules en forme nanofils, donnent lieu à des valeurs de g beaucoup plus faibles.

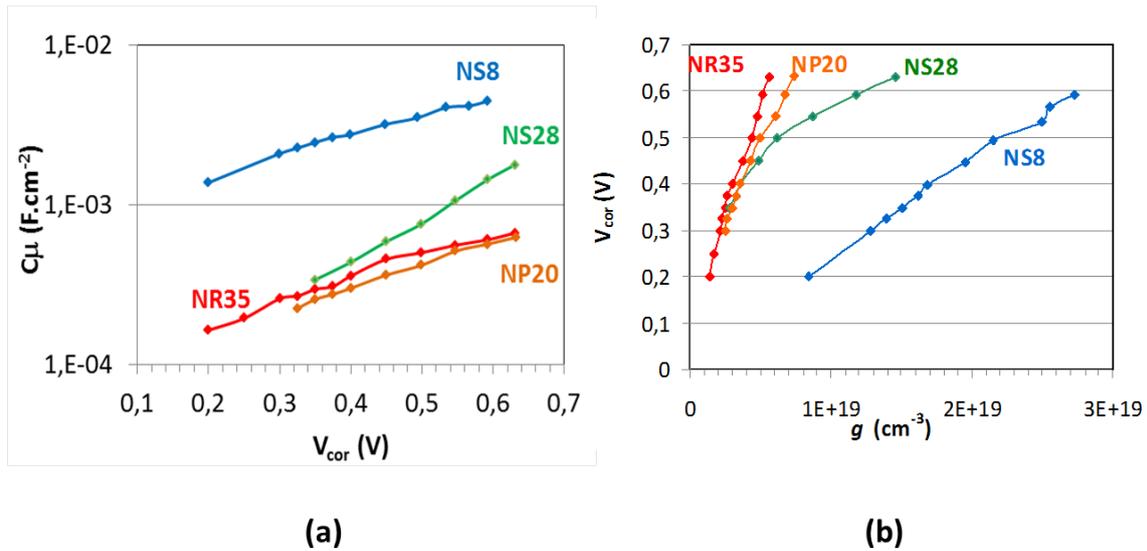


Figure IV-15. (a) Capacité chimique, C_μ , en fonction de V_{cor} ; (b) la distribution de la densité de l'état de piège, g , en fonction de V_{cor} . Colorant D149.

Les **effets résistifs** sont représentés par la résistance de recombinaison R_{ct} qui est tracée en fonction de la tension V_{cor} sur la Figure IV-17, pour les différentes particules. Cette courbe montre aussi une variation exponentielle en accord avec la relation théorique:

$$R_{ct} = R_{0,ct} \exp \left[-\beta \frac{qV_{cor}}{k_B T} \right]$$

(Eq. IV-19)

Où β est l'ordre de la réaction de recombinaison. Le coefficient β traduit la proportionnalité du flux de recombinaison à la densité d'électrons. Il est en général compris entre 0.5 et 0.7 [BIS2009]. Plus β est élevé, plus la recombinaison est faible, ce qui est un avantage. Les résultats de la Figure IV-16 indiquent que les nanoparticules NR35, NP20, et NS28 ont des valeurs de β voisines (droites quasi parallèles), de l'ordre de 0.6 plus faible pour NS8 et consignées dans le Tableau IV-6. En revanche, en dépit des pentes voisines, la valeur de R_{ct} est 8 à 10 fois plus faible (avant correction de l'effet de l'épaisseur mais cet effet est faible) pour les cellules à base de particules NS8. Ceci est le signe d'un taux de recombinaison plus grand à l'origine de la faible V_{oc} de ces cellules.

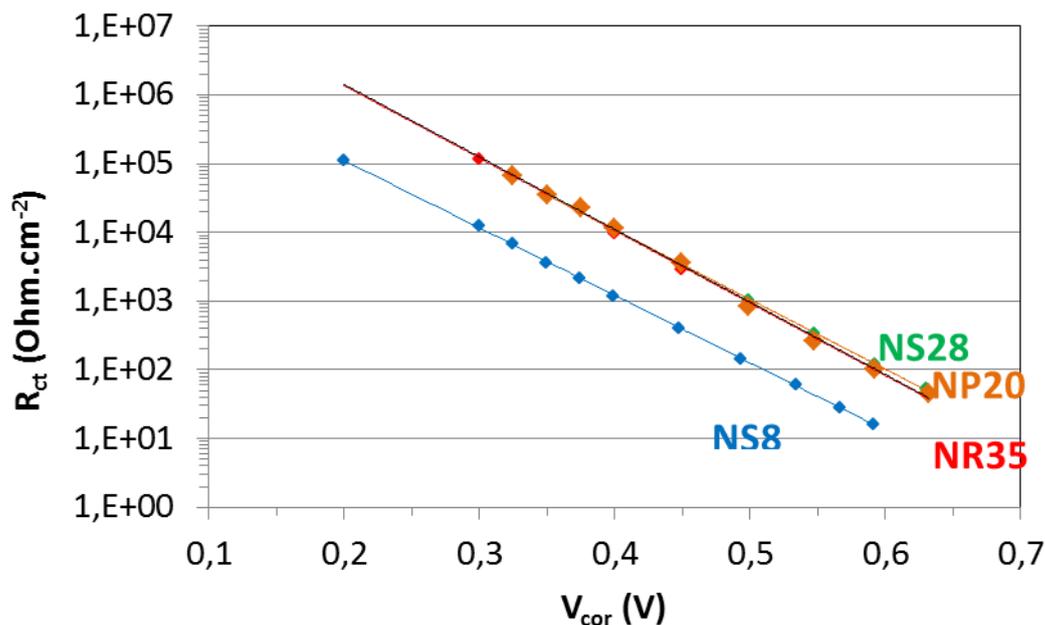


Figure IV-16. Mesure de la résistance de transfert de charge R_{ct} de cellules élaborées avec différentes morphologies en fonction du potentiel. Colorant D149.

Une fois la résistance de recombinaison R_{ct} et la capacité chimique C_{μ} déterminées, nous pouvons maintenant accéder à la **durée de vie des électrons** τ_n , encore appelée **temps moyen de recombinaison**, en utilisant l'équation (Eq. IV-9) discutée plus haut.

De même, la résistance de transport R_{tr} et la capacité chimique C_{μ} permettent ensemble d'accéder au temps de **transport des électrons** (aussi appelé **temps de collecte**) τ_{tr} via l'équation (Eq. IV-10).

Les deux constantes de temps τ_n et τ_{tr} (indexées indifféremment τ), sont tracées sur la partie gauche de la Figure IV-17-a en fonction du potentiel appliqué V_{cor} .

- La **durée de vie des électrons** τ_n (triangle, ligne continue) diminue avec le potentiel appliqué. Ceci est dû au fait que l'interception des électrons augmente avec la force motrice appliquée par le potentiel. Notons aussi que τ_n est légèrement plus élevé pour NS28 alors que des valeurs similaires ont été trouvées pour le reste des particules.
- Le **temps de transport** τ_{tr} (losange, ligne pointillée) est plus court pour les particules NR35 et NS8 par rapport aux autres particules. Un temps de transport assez long est constaté pour les particules NS28.

Le **rendement de collecte** au contact arrière des électrons injectés de la cellule η_{coll} est calculé à partir de la durée de vie des électrons τ_n et du temps de transport τ_{tr} en utilisant la relation suivante [GUE2010; HAG2010]:

$$\eta_{coll} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau_n}\right)}$$

(Eq. IV-20)

Ce paramètre combine donc les deux effets de durée de transport et de recombinaison et permet de classer les cellules élaborées. Idéalement ce rendement doit tendre vers 1. Comme le montre la Figure IV-17-b, ceci est le cas pour les particules NR35 et NS8, qui présentent de ce fait un J_{sc} relativement élevé. En revanche, des rendements moins élevés ont été obtenus pour les cellules NS28 et NP20 qui ont des J_{sc} moins élevés.

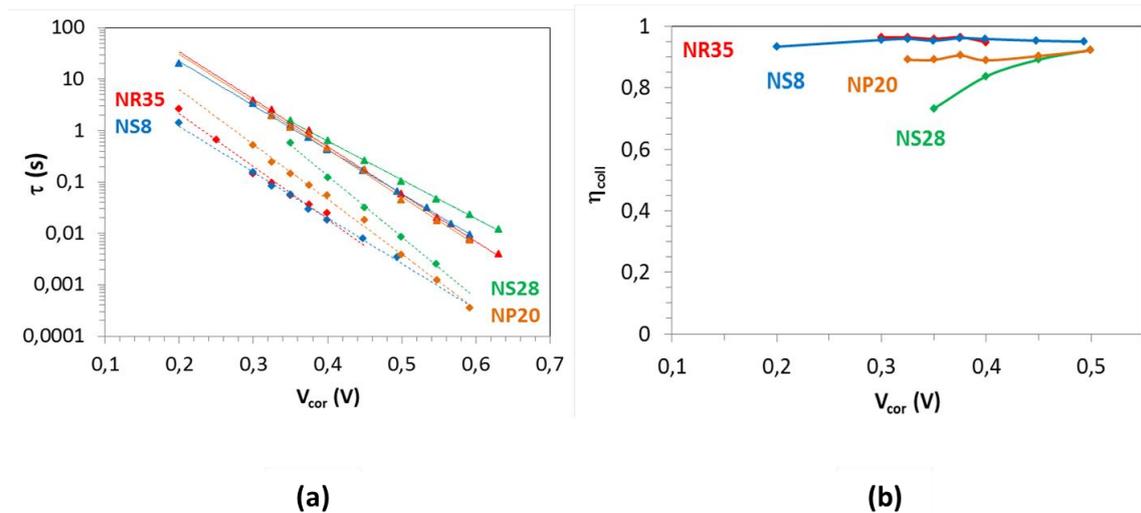


Figure IV-17. (a) Effet de la taille et de la morphologie des particules de ZnO sur τ_n (triangle, ligne continue) and τ_{tr} (losange, ligne pointillée); (b) rendement de collecte des électrons injectés, η_{coll} .

Un autre paramètre important peut être déduit des mesures de spectroscopie d'impédance est la **conductivité électrique** σ_n . Ce paramètre est déterminé à partir de la résistance de transfert de charge, en utilisant l'équation (Eq. IV-12) discutée plus haut et est tracé en fonction de g sur la Figure IV-18-a. Nos résultats indiquent que l'ordre des conductivités électriques est le suivant : NS8 < NS28 < NP20 < NR35. La meilleure conductivité électrique étant obtenue pour NR35.

Conclusion partielle :

Nous en concluons que les particules en forme de tige ou de nanobâtonnets présentent une conductivité sensiblement plus élevée que celle des particules sphériques.

Deux autres grandeurs physiques intéressantes sont déductibles des mesures d'impédance. Ce sont :

- le **coefficient de diffusion des électrons dans ZnO**, D_n est déterminée à partir de l'épaisseur L de la couche de ZnO et du temps de transport dans la photo-anode τ_{tr} :

$$D_n = L^2/\tau_{tr} \quad (\text{Eq. IV-21})$$

- et la **longueur de diffusion**, L_n c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par les électrons avant d'être recombinaisonnés. Ce paramètre est déductible de la même relation :

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = L \sqrt{\frac{\tau_n}{\tau_{tr}}} \quad (\text{Eq. IV-22})$$

La figure IV-18-b présente les résultats du coefficient de diffusion D_n en fonction de g pour toutes les cellules élaborées. On observe le même comportement que celui de σ_n . Ainsi, les états de pièges profonds sont préjudiciables à la fois pour le coefficient de diffusion des électrons et pour la conductivité électrique.

La figure IV-19 présente les résultats de la longueur de diffusion, L_n en fonction du potentiel appliqué V_{cor} pour toutes les cellules élaborées. Des valeurs de longueur de diffusion supérieures à 90 μm , sont trouvées pour NR35 et NS8. Pour ce dernier nous avons donc une très bonne collecte de charge malgré une épaisseur de photoélectrode optimisée la plus élevée (25 μm). Les valeurs sont plus faibles dans le cas des particules NP20 et NS28 mais restent beaucoup plus grandes que l'épaisseur L de la photoélectrode (15 à 25 μm) comme données dans le Tableau IV-5.

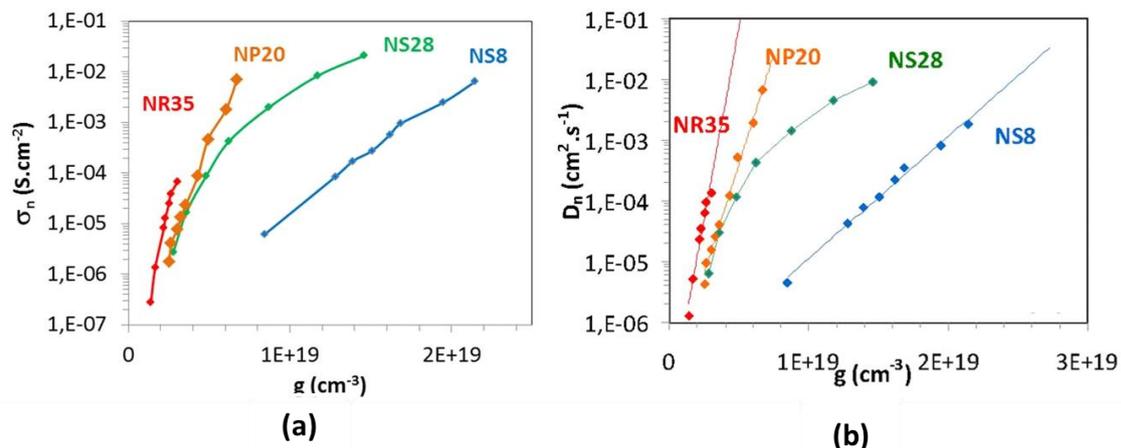


Figure IV-18. (a) Variation de la conductivité électrique en fonction de la densité d'état g de la photoélectrode; (b) variation du coefficient de diffusion d'électrons en fonction de la densité d'état g .

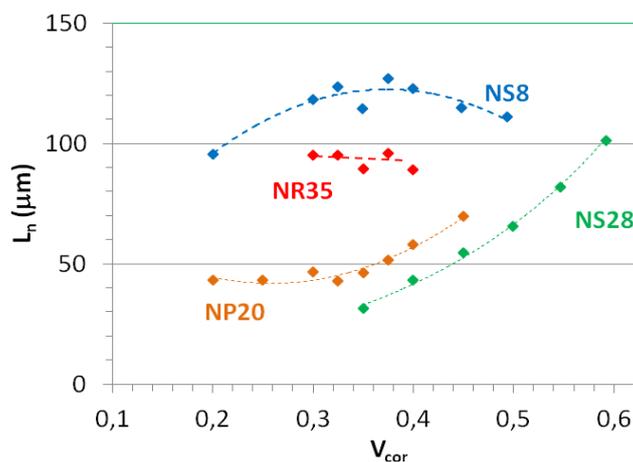


Figure IV-19. Longueur de diffusion des électrons, L_n , en fonction du potentiel V_{cor} .

IV-1-3 Discussion

Les performances des différentes cellules DSC à base de nanoparticules de ZnO peuvent être discutées à la lumière de tous les résultats précédemment présentés. Il en ressort que les plus petites particules, NS8, donnent un rendement de conversion modeste de 3.23% et ce en raison des faibles valeurs du potentiel à circuit ouvert V_{oc} et du facteur de forme FF. Ce faible rendement ne peut pas être expliqué par des phénomènes de recombinaison, car la mesure de l'impédance de cette cellule a montré, des rendements de collecte η_{coll} des électrons injectés au contact arrière, très élevées. D'autre part, la cellule NS8 possède des états beaucoup plus profonds avec une valeur de densité d'état, g , plus forte que les autres cellules. La V_{oc} plus faible que celle des autres cellules est lié à un flux de recombinaison plus important (faible R_{ct}). Les couches à base de NS8 ont une densité d'état de surface et une

densité de joints de grains plus élevée qui pourrait favoriser la recombinaison directe entre les niveaux occupés qui se trouvent en-dessous du seuil d'énergie de la bande de conduction et du colorant oxydé et des ions tri-iodure. La faible valeur du facteur de forme FF des cellules NS8 est donc liée au fait que ces cellules ont la plus faible valeur mesurée de β (tableau IV-6). La faible concentration du colorant dans la photoélectrode NS8 (tableau IV-5) a été expliquée par le fait que les pores ne sont pas assez grands et par la gêne stérique (encombrement) des particules dans le film qui réduisent la zone de surface disponible par rapport à celle de la poudre de départ. De plus, les petits pores rendent la formation d'une monocouche de colorant homogène de plus en plus difficile donnant ainsi des faibles valeurs de résistance de recombinaison R_{ct} (figure IV-16).

Conclusion partielle :

Cette étude met en évidence **l'effet de la morphologie des nanoparticules de ZnO sur le fonctionnement et les performances des cellules DSC**. Comparée aux nanobâtonnets, les nanosphères présentent plus de défauts à leur surface et moins de performance.

IV-2 Optimisation de la collecte de la lumière :

Dans une cellule photovoltaïque, la collecte de la lumière peut être optimisée en variant aussi bien la morphologie du semi-conducteur que la nature du colorant. Après avoir étudié l'effet de la morphologie du semi-conducteur sur les caractéristiques des cellules photovoltaïques, nous nous intéressons dans cette partie à l'influence du colorant. Par ailleurs, une nouvelle architecture des particules de ZnO en forme d'agrégats sphériques de taille sub-micrométrique sera testée avec deux colorants. Le premier est organique, le D149 déjà utilisé dans la le paragraphe §vIV-1. Le second est un colorant à base de ruthénium appelé le **TG6, ruthénium polypyridyl**. Le colorant TG6 est constitué d'un groupe hexasulfanyl-styrylique bipyridyl modifié. Sa structure moléculaire est donnée sur la Figure IV-20 et ses caractéristiques sont consignées dans le Tableau IV-7. Il est cependant très mal documenté dans la littérature des cellules DSC, malgré ses bonnes performances, lorsqu'il est associé à TiO_2 . En effet, des cellules à base de TiO_2 sensibilisées au TG6 ont donné des performances proches de celles sensibilisées par le N719, le colorant de référence [MAT2008; ORE2012].

Dans ce qui suit, la sensibilisation des photo-électrodes par les deux colorants D149 et TG6 sera effectuée sur deux classes de particules de ZnO élaborées au LSPM. La première est en forme d'agrégats indexés **AG200**. Cette configuration permet de coupler les effets d'une grande surface de contact (nanoparticules) et de diffusion de la lumière (gros agrégats) pour augmenter les performances [CHE2010; ZHA2008]. La seconde classe de nanomatériaux est constituée de nanobâtonnets **NR35**. Les mêmes qui nous avaient permis d'optimiser le rendement de la cellule lorsqu'ils étaient associés au D149. Toutes les cellules élaborées dans cette partie seront également analysées par spectroscopie d'impédance (SI).

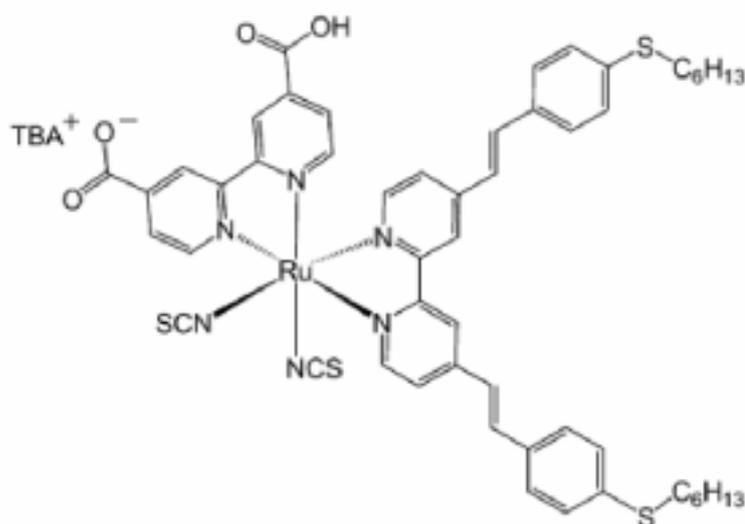


Figure IV-20. Structure moléculaire du colorant TG6.

Pour justifier le choix du colorant TG6 couplé au ZnO, rappelons que l'utilisation du D149 nécessitait un co-adsorbant comme l'acide octanoïque pendant la sensibilisation. Ce co-adsorbant a pour rôle de combler les parties de surface du ZnO non recouvertes de colorant, et empêcher ainsi leur contact avec l'électrolyte I_3^-/I^- , ce contact étant fatal pour le rendement. Cependant, l'acide octanoïque peut réagir avec le ZnO pour former des complexes métalliques et la stabilité de la cellule dans le temps se trouve biaisée [MAG2012-A]. En revanche, les deux longues chaînes alkyles présentes dans la structure du TG6 peuvent remplacer le co-adsorbant et éviter ses effets indésirables.

Pour obtenir les agrégats sphériques, nous avons modifié le procédé polyol en abaissant la concentration du précurseur métallique et la température du milieu réactionnel. Le détail de la préparation et de la caractérisation de ces agrégats, est détaillé dans la Ref. [HOS-B2014], qui se trouve dans l'Annexe IV-A. Leur caractérisation englobe l'étude MET, la caractérisation des films par diffraction aux RX et par spectroscopie de photoluminescence PL, les spectres

de réflectance des couches sans colorant, les coefficients d'extinction mesurés pour les deux colorants D149 et le TG6, les spectres d'absorption UV / VIS des deux colorants qui résultent d'un calcul DFT. Nous ne présenterons dans ce qui suit que les propriétés photovoltaïques et de transport des électrons dans les quatre cellules issus des combinaisons entre les deux types de particules et de colorants mentionnés plus haut : **NR35/D149**, **NR35/TG6**, **AG200/D149** et **AG200/TG6**.

IV-2-1 Résultats:

Avant d'adsorber le colorant, les films bruts ont d'abord été recuits à 410 °C. Les clichés au MEB des couches résultantes sont montrés sur la Figure IV-22. Ils montrent une différence nette d'organisation. Pour les nanobâtonnets (NR35), on peut remarquer qu'ils sont relativement uniformes et aléatoirement orientés dans le film. Cette organisation engendre aussi une porosité et des agrégations des facettes latérales des nanofils sont observées. Pour les agrégats sphériques, ils sont constitués d'un empilement de sphère de taille ~200 nm mais polydisperse. La vue en zoom d'une sphère individuelle confirme qu'elle est elle-même constituée de nanoparticules sphériques de plus petites tailles de ~20 nm de diamètre. Cette structure est très différente des nanosphères NS8 et NS28 étudiées précédemment dans le sens où la porosité induite est hiérarchisée sur des échelles micro (pores à l'intérieur des sphères) et méso (pores entre les sphères). L'étape de recuit a un rôle essentiel dans la formation des pores, car elle permet d'éliminer le liant organique utilisé pour préparer le film (le terpinéol et l'éthyle cellulose). La température de recuit comprise entre 400 et 410 ° C est largement suffisante pour éliminer le liant [REN2012]. Tous les détails de l'effet de la température de recuit sur les performances des cellules sont donnés dans la partie « *supporting information* » en Annexe.

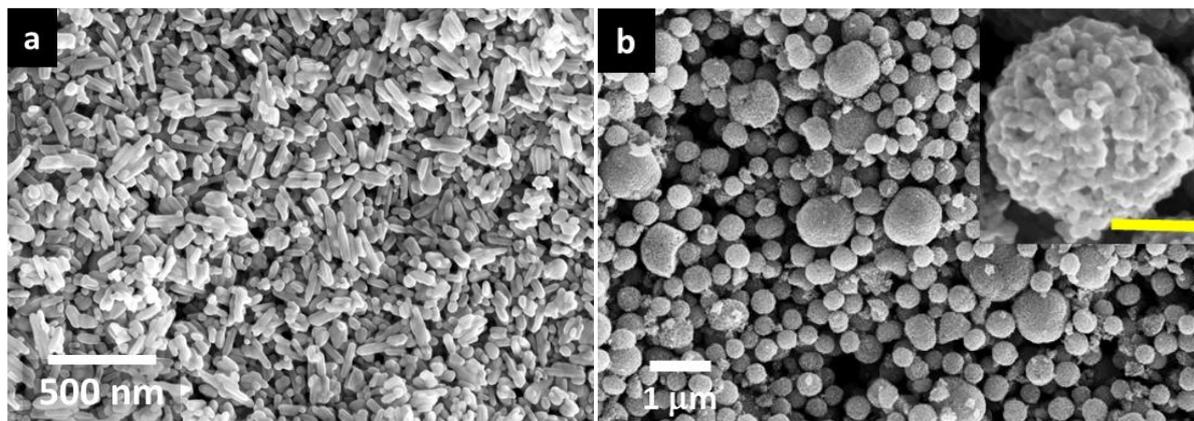


Figure IV-21. Cliché MEB en vue de dessus d'une couche de (a) nanobâtonnets NR35, et (b) d'agrégats AG200. Une vue en zoom d'une sphère de AG200 avec une barre d'échelle de 100 nm est insérée.

Après frittage, les deux types de films ont été sensibilisés avec le D149 ou le TG6, selon des conditions adaptées à chaque type colorant et consignées dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Conditions de sensibilisation des colorants TG6 et D149

Colorant	Solvant	Additif	Durée	Température
TG6	Dichloromethane	-	2h	Ambiante
D149	Acétonitrile/terbutanol 1/1	Acide octanoïque (1mM)	2h	Ambiante

Notons aussi, que chaque colorant a sa propre orbitale moléculaire, la plus haute occupée (HOMO), son propre coefficient d'extinction molaire, et par conséquent son propre spectre d'absorption et sa propre longueur d'onde au maximum d'absorption. Une fois le colorant oxydé, il doit être réduit par le couple redox de l'électrolyte qui est caractérisé par un potentiel spécifique. Ainsi, les niveaux d'énergie du colorant et du couple redox de l'électrolyte doivent concorder de façon à ce que la HOMO du colorant soit plus basse en énergie que le potentiel de Nernst du couple redox de l'électrolyte. Ainsi, à chaque colorant correspond un électrolyte qui a été optimisé dans l'équipe de l'école de Chimie de Paris et dont nous consignons la composition dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-8 : Composition des électrolytes utilisés pour chaque colorant employé.

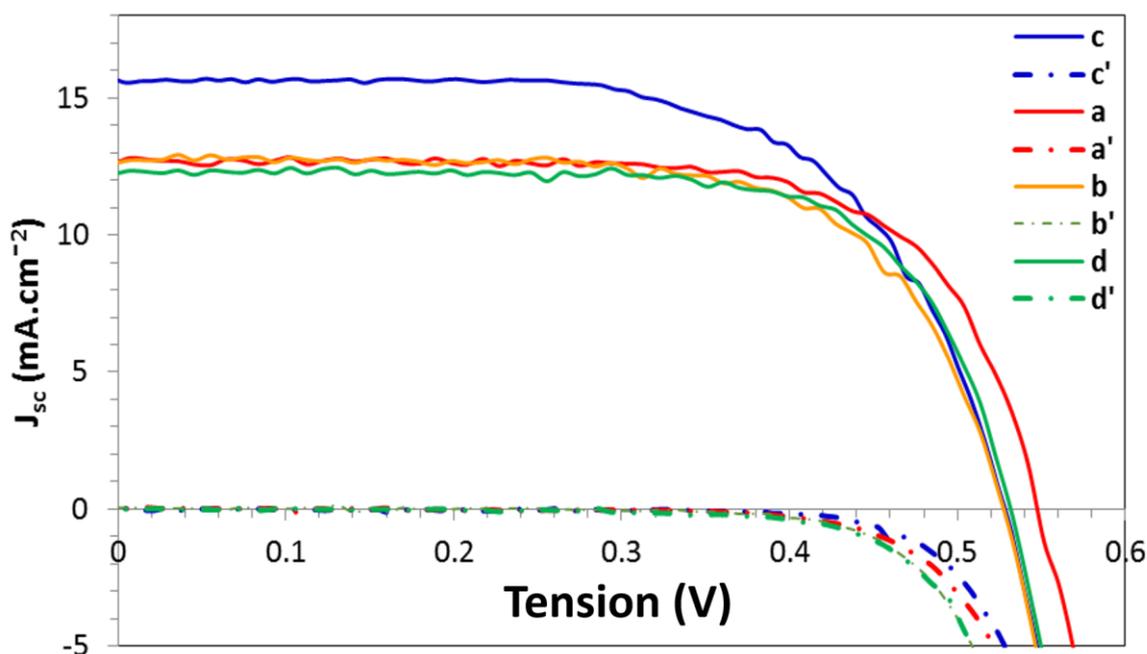
Colorant	Composition de l'électrolyte						
	I ₂ (M)	LiI (M)	DMPII (M)	Thiocyanate de guanidinium (M)	TBP (M)	Acétonitrile (%vol)	Valéronitrile (%vol)
TG6	0.05	0.1	0.6	0.1	0.5	85	15
D149	0.05	-	0.5	-	-	100	0

Après ajout de l'électrolyte, les cellules ont été scellées et leurs performances photovoltaïques caractérisées par mesures J-V et par spectroscopie d'impédance. Les caractéristiques des quatre cellules sont présentées dans le Tableau IV-9 et sur la Figure IV-22.

Tableau IV-9: Coefficients d'absorption des colorants et performances des cellules pour différentes morphologies de ZnO sensibilisées par D149 ou TG6.

Colorant	$\varepsilon / \text{mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} (\lambda_{\text{max}})^a$	Nanostructure	L / μm	V_{oc} / V	$J_{\text{sc}} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	FF / %	$\eta / \%$	α	β
D149	72.350 (530 nm)	NR35	19,4	0,548	12.68	69.3	4.82	0.103	0.613
		AG200	30,0	0,540	12.37	68.3	4.59	0.112	0.597
TG6	22.450 (550 nm)	NR35	16,6	0,530	15.70	64.2	5.30	0.118	0.670
		AG200	22,0	0,532	12.28	71.5	4.67	0.136	0.717

De l'analyse des résultats du Tableau IV-9, nous pouvons conclure que toutes les cellules possèdent une **tension de circuit ouvert V_{OC} voisine** de l'ordre de 0.53 à 0.55 V. Ce paramètre n'est donc pas affecté par la composition de l'électrolyte. Ceci permet de comparer les cellules sans tenir compte de ce paramètre. En revanche, la densité du courant de court-circuit J_{SC} varie avec la structure de l'oxyde et le type de colorant de 12.28 à 15.70 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.


Figure IV-22. Courbes I-V des cellules solaires.

— Sous éclaircissement : (a) NR35/D149, (b) AG200/D149, (c) NR35/TG6 et (d) AG200/TG6.
 -.- A l'obscurité : (a') NR35/D149, (b') AG200/D149, (c') NR35/TG6 et (d') AG200/TG6.

Conclusion partielle :

La meilleure performance a été obtenue pour la cellule à base de NR35 sensibilisée avec le colorant TG6 avec un rendement de conversion de 5.30%, atteint avec une $V_{oc} = 0.530V$, $J_{sc} = 15.70 \text{ mA.cm}^{-2}$ et un facteur de forme, $FF = 0.642$.

L'analyse des propriétés de transport des électrons par spectroscopie d'impédance et les spectres associés sont présentés dans l'Annexe IV-A. Comparés aux nanobâtonnets, cette étude a montré que la durée de vie des électrons est plus longue dans les agrégats mais que le temps de transport y est plus long aussi. Ainsi, **le rendement de collecte de charge est plus efficace dans les photoélectrodes NR35**. Les mesures de conductivité ont aussi montré que **les couches NR35 sont plus conductrices que celles à base d'AG200**. Les connexions électriques qui résultent de l'opération de frittage étant probablement meilleures pour des nanofils que pour des nanosphères.

V- Conclusions et perspectives

L'utilisation de nanoparticules d'oxyde de zinc comme matériau semi-conducteur dans les cellules photovoltaïques a permis de mettre en évidence l'effet de la morphologie des nanoparticules de ZnO sur le fonctionnement et les performances des cellules DSC. Comparée aux nanobâtonnets, les nanosphères présentent plus de défauts à leur surface et moins de performance. Ces défauts réduisent drastiquement la quantité de colorant adsorbé à la surface de la nanoparticule et plus particulièrement affecte la probabilité de greffage du groupement –OH attaché à la surface de la particule avec le groupement acide carboxylique du colorant D149 [MAG2013]. En revanche, la fixation du colorant semble être facilitée sur les nanofils et plus particulièrement sur les faces non polaires {100}. Des valeurs élevées de densité de courant à court-circuit JSC ont été trouvées pour les cellules NR35 en dépit de la taille assez grandes des nanoparticules qui les composent. Ce qui explique que la concentration en colorant trouvé pour les nanofils NR35 est plus élevée que celle pour les particules sphériques NS28. Les nanobâtonnets présentent aussi une conductivité sensiblement plus élevée que celle des particules sphériques. En effet, il est bien connu que du fait de leur plus faible section, les semi-conducteurs en forme (1D), comme les nanofils, les nanotubes, etc.. sont mieux adaptés à transporter des électrons ou des excitons dans une direction de l'espace. Ainsi, dans le contexte des cellules photovoltaïques, les nanobâtonnets même désorientés, semblent offrir de

meilleures conductivités. Nous observons également que la conductivité augmente avec la taille des particules. Les défauts de surface, la gêne stérique provoquée par les particules frittées et des joints de grains sont ainsi préjudiciable à la conductivité. Nous notons également que les performances des cellules solaires à base d'agrégats sphériques AG200 sont inférieures à celles obtenues à base de NR35, en dépit de la valeur élevée de la concentration du colorant, ce qui suggèrerait la présence d'agglomérats de colorants éventuels.

La meilleure performance a été obtenue pour la cellule à base de NR35 sensibilisée avec le colorant TG6 avec un rendement de conversion de 5.30%. Cela représente une amélioration significative par rapport aux précédents records pour des cellules sensibilisées au D149 à l'école de Chimie de Paris [GUE2010; HOS-A2014; MAG2013] mais également à travers plusieurs travaux réalisés dans différents laboratoires.

Références bibliographiques

- [BAE2003] Bae H. S., Yoon M. H., Kim J. H., *et al.* (2003), Photodetecting properties of ZnO-based thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 83, 25, pp. 5313-5315.
- [BAV2014] Baviskar P., Gore R., Ennaoui A., *et al.* (2014), Cactus architecture of ZnO nanoparticles network through simple wet chemistry: Efficient dye sensitized solar cells. *Materials Letters*, 116, 0, pp. 91-93.
- [BEN2009] Benagli S., Borrello D., Vallat-Sauvain E., *et al.* (September 2009). High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZNO TCO prepared in industrial KAI-M R&D reactor. . In 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference,, Hamburg.
- [BIS2009] Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Mora-Seró I., *et al.* (2009), Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 40, pp. 17278-17290.
- [BOS1999] Boschloo G., Fitzmaurice D. (1999), Spectroelectrochemical Investigation of Surface States in Nanostructured TiO₂ Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 12, pp. 2228-2231.
- [BOW2010] Bowers J. W., Upadhyaya H. M., Nakada T., *et al.* (2010), Effects of surface treatments on high mobility ITiO coated glass substrates for dye sensitized solar cells and their tandem solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 4, pp. 691-696.
- [CHA2010] Chang H., Chen T. L., Huang K. D., *et al.* (2010), Fabrication of highly efficient flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 504, Supplement 1, 0, pp. S435-S438.
- [CHE2007] Chen-Hao K., Jih-Jen W. (2007), Chemical bath deposition of ZnO nanowire–nanoparticle composite electrodes for use in dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 18, 50, pp. 505706.
- [CHE2011] Chen H.-W., Lin C.-Y., Lai Y.-H., *et al.* (2011), Electrophoretic deposition of ZnO film and its compression for a plastic based flexible dye-sensitized solar cell. *Journal of Power Sources*, 196, 10, pp. 4859-4864.
- [CHE2010] Cheng H.-M., Hsieh W.-F. (2010), High-efficiency metal-free organic-dye-sensitized solar cells with hierarchical ZnO photoelectrode. *Energy & Environmental Science*, 3, 4, pp. 442-447.
- [CHI2006] Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., *et al.* (2006), Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 7L, pp. L638.
- [CHO2010] Choi H., Raabe I., Kim D., *et al.* (2010), High Molar Extinction Coefficient Organic Sensitizers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry-A European Journal*, 16, 4, pp. 1193-1201.
- [CHO2007] Chou T. P., Zhang Q., Russo B., *et al.* (2007), Titania Particle Size Effect on the Overall Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 17, pp. 6296-6302.
- [FAB2007] Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Palomares E., *et al.* (2007), Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 17, pp. 6550-6560.
- [FEN2008] Feng X., Shankar K., Varghese O. K., *et al.* (2008), Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications. *Nano Letters*, 8, 11, pp. 3781-3786.
- [FER1997] Ferrere S., Zaban A., Gregg B. A. (1997), Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 23, pp. 4490-4493.

[FRA2013] Fraunhofer I. (Mise à jour le 1 Novembre 2014). Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems: World record solar cell with 44.7% efficiency. www.sciencedaily.com/releases/2013/09/130923204214.htm.

[GRA2001] Gratzel M. (2001), Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414, 6861, pp. 338-344.

[GRA2005] Grätzel M. (2005), Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, 44, 20, pp. 6841-6851.

[GUE2010] Guerin V. M., Magne C., Pauporté T., et al. (2010), Electrodeposited Nanoporous versus Nanoparticulate ZnO Films of Similar Roughness for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2, 12, pp. 3677-3685.

[GUE2012] Guérin V. M., Rathousky J., Pauporté T. (2012), Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102, 0, pp. 8-14.

[GUI2011] Guillén E., Peter L. M., Anta J. A. (2011), Electron Transport and Recombination in ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 45, pp. 22622-22632.

[HAG2010] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., et al. (2010), Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110, 11, pp. 6595-6663.

[HOS-A2014] Hosni M., Kusumawati Y., Farhat S., et al. (2014), Effects of Oxide Nanoparticle Size and Shape on Electronic Structure, Charge Transport, and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cell Photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 30, pp. 16791-16798.

[HOS-B2014] Hosni M., Y. Kusumawati, S. Farhat, et al. (Soumis octobre 2014), Ruthenium Polypyridyl TG6 Dye for the Sensitization of Nanoparticle and Nanocrystallite Spherical Aggregate Photoelectrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp.

[HUA2010] Huang C., Wu S.-Y., Chang Y.-C., et al. (2010), The Protection of Flexible DSSC Polymeric Substrate using Atmospheric Pressure Plasma Coating. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 5B, pp. 1208-1211.

[ITO-A2008] Ito S., Miura H., Uchida S., et al. (2008), High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chemical Communications*, 41, pp. 5194-5196.

[ITO-B2008] Ito S., Murakami T. N., Comte P., et al. (2008), Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films*, 516, 14, pp. 4613-4619.

[ITO2006] Ito S., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., et al. (2006), High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness. *Advanced Materials*, 18, 9, pp. 1202-1205.

[JAN2014] Jana A., Das P. P., Agarkar S. A., et al. (2014), A comparative study on the dye sensitized solar cell performance of solution processed ZnO. *Solar Energy*, 102, 0, pp. 143-151.

[JIA2013] Jiang Y., Li M., Ding R., et al. (2013), Enhanced the performance of dye-sensitized solar cells with a novel photoanode using TiO₂ nanoflower clusters and nanoparticles. *Materials Letters*, 107, 0, pp. 210-213.

[JIH2008] Jih-Jen W., Guan-Ren C., Chia-Chun L., et al. (2008), Performance and electron transport properties of TiO₂ nanocomposite dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 19, 10, pp. 105702.

[KAL2010] Kalyanasundaram K. (2010). Dye-sensitized solar cells. EPFL press.

[KAW2003] Kawashima T., Matsui H., Tanabe N. (2003), New transparent conductive films: FTO coated ITO. *Thin Solid Films*, 445, 2, pp. 241-244.

[KEI2002] Keis K., Roos A. (2002), Optical characterization of nanostructured ZnO and TiO₂ films. *Optical Materials*, 20, 1, pp. 35-42.

[KIL2014] Kilic B., Günes T., Besirli I., *et al.* (2014), Construction of 3-dimensional ZnO-nanoflower structures for high quantum and photocurrent efficiency in dye sensitized solar cell. *Applied Surface Science*, 318, 0, pp. 32-36.

[KOM2011] Komiya R., Fukui A., Murofushi N., *et al.* (November 2011). Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye-sensitized solar cell module. Technical Digest. In 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference. 2C-5O-08, Fukuoka.

[KRE2009] Krebs F. C. (2009), Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 4, pp. 394-412.

[KRO2006] Kroeze J. E., Hirata N., Koops S., *et al.* (2006), Alkyl Chain Barriers for Kinetic Optimization in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 50, pp. 16376-16383.

[LAM2013] Lamberti A., Sacco A., Bianco S., *et al.* (2013), An easy approach for the fabrication of TiO₂ nanotube-based transparent photoanodes for Dye-sensitized Solar Cells. *Solar Energy*, 95, 0, pp. 90-98.

[LAW2005] Law M., Greene L. E., Johnson J. C., *et al.* (2005), Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat Mater*, 4, 6, pp. 455-459.

[LEB2011] LE-BAHERS T. (2011). Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 222.

[LI2010] Li H., Xie Z., Zhang Y., *et al.* (2010), The effects of ethyl cellulose on PV performance of DSSC made of nanostructured ZnO pastes. *Thin Solid Films*, 518, 24, Supplement, pp. e68-e71.

[LUP2012] Lupan O., Guérin V. M., Ghimpu L., *et al.* (2012), Nanofibrous-like ZnO layers deposited by magnetron sputtering and their integration in dye-sensitized solar cells. *Chemical Physics Letters*, 550, 0, pp. 125-129.

[LUP2010] Lupan O., Guérin V. M., Tiginyanu I. M., *et al.* (2010), Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 211, 1, pp. 65-73.

[MAG2012] Magne C. (2012). Optimisation de couches d'oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant, 1 vol. (211 p.).

[MAG2013] Magne C., Moehl T., Urien M., *et al.* (2013), Effects of ZnO film growth route and nanostructure on electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 6, pp. 2079-2088.

[MAG2012-A] Magne C., Urien M., Ciofini I., *et al.* (2012), Amphiphilic acids as co-adsorbents of metal-free organic dyes for the efficient sensitization of nanostructured photoelectrode. *RSC Advances*, 2, 31, pp. 11836-11842.

[MAT2008] Matar F., Ghaddar T. H., Walley K., *et al.* (2008), A new ruthenium polypyridyl dye, TG6, whose performance in dye-sensitized solar cells is surprisingly close to that of N719, the 'dye to beat' for 17 years. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 36, pp. 4246-4253.

[NAK2003] Nakade S., Saito Y., Kubo W., *et al.* (2003), Influence of TiO₂ Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 33, pp. 8607-8611.

[NOA2002] Noack V., Weller H., Eychmüller A. (2002), Electron Transport in Particulate ZnO Electrodes: A Simple Approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 34, pp. 8514-8523.

[ORE1991] O'Regan B., Gratzel M. (1991), A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 6346, pp. 737-740.

[ORE2012] O'Regan B., Xiaoe L., Ghaddar T. (2012), Dye adsorption, desorption, and distribution in mesoporous TiO₂ films, and its effects on recombination losses in dye sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5, 5, pp. 7203-7215.

[ORE2009] O'Regan B. C., Durrant J. R. (2009), Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *Accounts of Chemical Research*, 42, 11, pp. 1799-1808.

[OSK2002] Oskam G., Hu Z., Penn R. L., *et al.* (2002), Coarsening of metal oxide nanoparticles. *Physical Review E*, 66, 1, pp. 011403.

[OZG2005] Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., *et al.* (2005), A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98, 4, pp. 041301.

[PAN2007] Pan K., Zhang Q., Wang Q., *et al.* (2007), The photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with TiO₂ nanoribbons and nanorods. *Thin Solid Films*, 515, 7–8, pp. 4085-4091.

[PAN2014] Panasonic Press Release P. H. (Mise à jour le solar cell achieves world's highest energy conversion efficiency of 25.6% at research level <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>).

[PAR2013] Park K., Zhang Q., Myers D., *et al.* (2013), Charge Transport Properties in TiO₂ Network with Different Particle Sizes for Dye Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 3, pp. 1044-1052.

[PAU2000] Pauporté T., Durand R. (2000), Impedance spectroscopy study of electrochromism in sputtered iridium oxide films. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 1, pp. 35-41.

[PAU2005] Pauporté T., Finne J., Kahn-Harari A., *et al.* (2005), Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range. *Surface and Coatings Technology*, 199, 2–3, pp. 213-219.

[PAU2014] Pauporté T., Magne C. (2014), Impedance spectroscopy study of N719-sensitized ZnO-based solar cells. *Thin Solid Films*, 560, 0, pp. 20-26.

[PET2007] Peter L. M. (2007), Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 18, pp. 6601-6612.

[PLA2009] Plank N. O. V., Howard I., Rao A., *et al.* (2009), Efficient ZnO Nanowire Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes and Core-shell Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 43, pp. 18515-18522.

[REN2012] Ren Y., Zheng Y.-Z., Zhao J., *et al.* (2012), A comparative study on indoline dye- and ruthenium complex-sensitized hierarchically structured ZnO solar cells. *Electrochemistry Communications*, 16, 1, pp. 57-60.

[SCH2012] Schlur L. (2012). Development of hybrid solid solar cells based on nanostructured zinc oxide, Université de Strasbourg, 222.

[SCH2004] Schultz O., Glunz S. W., Willeke G. P. (2004), SHORT COMMUNICATION: ACCELERATED PUBLICATION: Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12, 7, pp. 553-558.

[SHA2009] Shafiee S., Topal E. (2009), When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, 37, 1, pp. 181-189.

[TAN1994] Tang H., Prasad K., Sanjinès R., *et al.* (1994), Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75, 4, pp. 2042-2047.

[TRI2012] Tricoli A., Wallerand A. S., Righettoni M. (2012), Highly porous TiO₂ films for dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 28, pp. 14254-14261.

[VAN2001] Van de Lagemaat J., Frank A. J. (2001), Nonthermalized Electron Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Transient Photocurrent and Random-Walk Modeling Studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 45, pp. 11194-11205.

[VOS2012] Vosgueritchian M., Lipomi D. J., Bao Z. (2012), Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes. *Advanced Functional Materials*, 22, 2, pp. 421-428.

[WAN2001] Wang H., He J., Boschloo G., *et al.* (2001), Electrochemical Investigation of Traps in a Nanostructured TiO₂ Film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 13, pp. 2529-2533.

[WAN2009] Wang J., Lin Z. (2009), Dye-Sensitized TiO₂ Nanotube Solar Cells with Markedly Enhanced Performance via Rational Surface Engineering. *Chemistry of Materials*, 22, 2, pp. 579-584.

[WAN2006] Wang Q., Ito S., Grätzel M., *et al.* (2006), Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 50, pp. 25210-25221.

[WES2008] Wessels K., Minnermann M., Rathousky J., *et al.* (2008), Influence of Calcination Temperature on the Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Porous TiO₂ Films Electrodeposited from Ti(IV)-Alkoxide Solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 39, pp. 15122-15128.

[WID2008] Widjaja E. J., Delporte G., Vandeveld F., *et al.* (2008), Progress toward roll-to-roll processing of inorganic monolithic electrochromic devices on polymeric substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 2, pp. 97-100.

[WIJ2014] Wijeratne K., Bandara J. (2014), Aspect-Ratio Dependent Electron Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells fabricated with one-dimensional ZnO nanostructures. *Electrochimica Acta*, 148, 0, pp. 302-309.

[XIO2014] Xiong J., Yang B., Zhou C., *et al.* (2014), Enhanced efficiency and stability of polymer solar cells with TiO₂ nanoparticles buffer layer. *Organic Electronics*, 15, 4, pp. 835-843.

[XU2013] Xu D., Chen X., Wang L., *et al.* (2013), Performance enhancement for high performance dye-sensitized solar cells via using pyridinyl-functionalized ionic liquid type additive. *Electrochimica Acta*, 106, 0, pp. 181-186.

[YEL2011] Yella A., Lee H.-W., Tsao H. N., *et al.* (2011), Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, 334, 6056, pp. 629-634.

[YOS2009] Yoshida T., Zhang J., Komatsu D., *et al.* (2009), Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 19, 1, pp. 17-43.

[ZHA2008] Zhang Q., Chou T. P., Russo B., *et al.* (2008), Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie*, 120, 13, pp. 2436-2440.

[ZHA2009] Zhang Q., Dandeneau C. S., Zhou X., *et al.* (2009), ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 21, 41, pp. 4087-4108.

[ZHA1998] Zhao J., Wang A., Green M. A., *et al.* (1998), 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 73, 14, pp. 1991-1993.

[ZHE2014] Zheng Y.-Z., Ding H., Liu Y., *et al.* (2014), In-Situ Hydrothermal Growth of Bi-Hierarchical ZnO Nanoarchitecture with Surface Modification for Efficient Hybrid Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 145, 0, pp. 116-122.

[ZIM2014] Zi M., Zhu M., Chen L., *et al.* (2014), ZnO photoanodes with different morphologies grown by electrochemical deposition and their dye-sensitized solar cell properties. *Ceramics International*, 40, 6, pp. 7965-7970.

[ZUK2008] Zúkalová M., Procházka J., Zúkal A., *et al.* (2008), Structural parameters controlling the performance of organized mesoporous TiO₂ films in dye sensitized solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 361, 3, pp. 656-662.

Webographie

[W1] Notes de cours de spectroscopie d'impédance de l'Université de Picardie. http://www.u-picardie.fr/~dellis/Master_SI/cours.pdf.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Les recherches développées dans le cadre de cette thèse avaient pour motivation initiale la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par le procédé polyol en vue de leurs production en masse, puis leur incorporation comme élément semi conducteur dans des cellules photovoltaïques. Ceci a nécessité de développer un savoir-faire pluri disciplinaire, depuis l'élaboration et la caractérisation du matériau à l'échelle du laboratoire, jusqu'à l'extrapolation de la synthèse à l'échelle pilote et l'élaboration et la caractérisation des cellules photovoltaïques.

Dans le **chapitre I**, nous avons dressé l'état de l'art sur les nanoparticules d'oxyde de zinc et mis l'accent sur l'intérêt porté à ce matériau. Nous avons retenu pour la fabrication des nanoparticules d'oxyde de zinc un procédé par chimie douce, appelé procédé « polyol » qui fût proposé par Fiévet *et al.* depuis trois décades. Notre choix s'est porté sur ce procédé car d'après la littérature, il présente l'avantage de permettre l'élaboration de nanostructures de morphologie et de taille contrôlées. Ceci est attribué à l'effet chélatant du polyol, qui en raison de ses deux (ou plusieurs) groupements hydroxyle, maintient une taille nanométrique en formant un complexe avec le métal ou l'oxyde précipité. Sous l'angle du génie des procédés, ce procédé se présente donc comme un procédé de précipitation. Le bilan de l'état des connaissances scientifiques relatives aux aspects de mise à l'échelle du procédé de précipitation montre des résultats fragmentaires. Aussi, nous avons tenté de rationaliser la mise en échelle du procédé polyol en incorporant en plus des paramètres stoechiométriques et thermodynamiques du Chapitre II, les aspects de nucléation, croissance et mélange dans le Chapitre III. La mise à l'échelle du procédé de précipitation des nanoparticules reste assez mal documentée. En effet, les résultats publiés concernent des particules précipitées dans la gamme de tailles allant du micromètre au millimètre, le plus souvent des carbonates ou des sulfates de baryum ou de calcium, pour lesquels les cinétiques réactionnelles sont connues depuis les travaux de Villermaux et de Baldyga des années 80-90. L'analyse bibliographique révèle aussi que la mécanique des fluides numérique CFD, couplée aux bilans de population BP permet de rationaliser cette mise à l'échelle. Dans certains systèmes, la distribution de tailles des particules en fonction des paramètres du procédé est en effet prédictible, par la résolution numérique des modèles CFD-BP. Mais, la généralisation de ces approches aux nanoparticules reste un challenge car, non seulement leur diversité chimique et

morphologique ne cesse d'augmenter mais de plus, les informations disponibles quant aux cinétiques de nucléation, de croissance, d'agglomération etc... sont aujourd'hui incomplètes ou absentes. Dans ce contexte, il demeure difficile voire impossible de modéliser l'ensemble des phénomènes menant à la précipitation.

Ceci nous a amené au **chapitre II**, à séparer les paramètres et étudier leur effet sur la réaction de précipitation des nanoparticules d'oxyde de zinc dans un système discontinu. Les paramètres dont l'effet a été étudié sont d'abord **le taux de basicité b, le taux d'hydrolyse h, et la concentration initiale en précurseur z**. Nos résultats montrent que ces trois paramètres ont un effet crucial sur la croissance et par conséquent sur la morphologie et la distribution de taille des nanoparticules. Ces résultats sont conformes à la plupart des résultats antérieurs. **L'injection des réactifs** en mode semi fermé a permis également de moduler la morphologie entre nanosphères et nanofils. Tous ces résultats ont été obtenus par observations au microscope électronique en transmission (MET) et confirmés par diffraction aux rayons X (DRX). Une interprétation phénoménologique a été proposée pour expliquer la dépendance de la vitesse de croissance de chaque face (hkl) du cristal ZnO par rapport à la concentration des réactifs dans la solution. Ainsi, cette étude a permis de proposer une fenêtre de travail pour les trois paramètres b, h et z, permettant d'obtenir des particules de tailles et de morphologies contrôlées avec un facteur d'aspect σ variant entre 1 à 3. **L'effet de la nature du polyol** sur la croissance des nanoparticules a ensuite été abordé en testant six polyols différents. En augmentant la longueur de la chaîne carbonée du polyol, la taille des nanoparticules augmente. En éloignant les positions du groupement hydroxyle dans le α diol, le facteur d'aspect augmente. Ceci confirme l'effet chélatant du polyol. Un autre effet intéressant a été obtenu en changeant **la nature de la base**. En remplaçant la soude par l'acétate de sodium anhydre, de très longs nanofils de ZnO ont été obtenus le facteur d'aspect σ atteint 6.8. Enfin, nous avons démontré que la formation des nanoparticules d'oxyde de zinc dépend de l'activation de la réaction. Par les fortes conditions thermodynamiques de température et de pression, **l'activation par ultrasons** change drastiquement les conditions thermocinétiques et la distribution des précurseurs de croissance affectant la morphologie et la taille. La modélisation des processus thermocinétiques dans la bulle générée par cavitation a permis de déterminer de nouveaux précurseurs et de proposer un mécanisme réactionnel original.

Dans le **Chapitre III**, nous avons d'abord exploré la structure fine de l'écoulement, pour une meilleure compréhension de l'effet du **mélange** sur la taille et la morphologie. Trois

configurations de mélange sont proposées incluant un réacteur fermé et agité, un T de mélange et un jet libre confiné. Le **réacteur agité** nous a permis d'obtenir des particules présentant la plus grande taille et la plus large distribution. En revanche, **le T de mélange permet l'obtention de particules sphériques aussi fines que 6 nm avec une distribution très étroite**. Ce résultat, met en avant l'importance des phénomènes de mélange dans le contexte de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par le procédé polyol. Les **jets libres** confinés produisent, quant à eux, des particules intermédiaires aussi bien en tailles qu'en largeur de distribution. Pour interpréter quantitativement nos résultats, nous avons proposé un modèle qui permet d'estimer les **différents temps caractéristiques** du mélange afin de les comparer aux temps des autres processus élémentaires comme la nucléation, la croissance, etc. dans chaque type de mélangeur. Ainsi, les **temps de mélange**, de **nucléation**, de **croissance**, de **coagulation** par attachement orienté et de **mûrissement d'Ostwald** sont calculés. Les effets visqueux du polyol sont pris en compte par l'intermédiaire du nombre de Schmidt, introduit en terme correctif. Nos calculs indiquent **un temps de nucléation très faible**, et donc une vitesse de nucléation élevée. Ceci permet d'expliquer pourquoi le mélange des réactifs peut devenir un facteur déterminant. Ainsi, une augmentation de l'intensité de la turbulence, réduit considérablement le temps de mélange. La longueur de Kolmogorov et la taille des nanoparticules sont corrélées à l'échelle spatiale des tourbillons engendrés après la dissipation de l'énergie injectée. La distribution spatiale de l'énergie dissipée ε obtenue par simulation confirme l'intensification de la turbulence de près de 5 ordres de grandeur en passant du réacteur agité au T de mélange. Ces résultats confirment l'effet de l'intensité du mélange sur la taille des nanoparticules. La deuxième partie du Chapitre III a été dédiée à la mise à l'échelle du procédé polyol. Les protocoles développés au Chapitre II ont été extrapolés dans un réacteur pilote de capacité 4.5 litres, conçu et réalisé au LSPM. Se pose alors la question du choix du système d'agitation le mieux approprié pour obtenir telle ou telle classe de nanoparticules. Une étude thermique, nous a d'abord permis de conclure que **la pâle droite est plus appropriée que la turbine Rushton vis à vis du transfert thermique**. Les expériences de synthèse réalisées avec la pâle droite ont conduit à la synthèse de nanofils fins et longs. En revanche, la turbine Rushton assure la meilleure distribution spatiale du taux de dissipation de l'énergie turbulente et peut être préconisée pour le scale-up de la synthèse de petites nanoparticules de ZnO par voie polyol. Le scale-up du procédé polyol a permis de synthétiser avec succès des quantités macroscopiques de ZnO nanométrique avec différentes tailles et formes. Comme déterminée notamment par analyse au super TEM, la qualité structurale des objets est excellente, confirmant que notre scale-up est réussi avec une

précision atomique. Ceci valide également l'approche « bottom-up » à l'échelle pilote. **Une cinquantaine de grammes de nanoparticules de tailles et de morphologie variant de nanosphères de 8 nm de diamètre a nanobâtonnets aussi longs que 600 nm**, a été obtenue. Ce résultat est en soit très intéressant puisqu'il permet d'aborder l'application photovoltaïque avec des échantillons homogènes issus du même « batch ».

Dans le **Chapitre IV**, l'oxyde de zinc est proposé en remplacement à l'oxyde de titane pour élaborer des **cellules photovoltaïques**. L'avantage d'utiliser l'oxyde de zinc en remplacement à l'oxyde de titane provient du fait que l'efficacité de conversion de ce dernier culmine depuis l'année 2011 à $11.9 \pm 0.4\%$. Par sa grande variété morphologique et ses propriétés intrinsèques, les rendements de photoconversion des cellules à base d'oxyde de zinc n'ont pas cessé d'augmenter depuis le début de cette thèse en 2010. Toutefois, l'optimisation des cellules solaires à colorant demeure complexe du fait du grand nombre de paramètres impliqués dans leur élaboration. Ces paramètres influencent de façon interdépendante les performances et rendent l'optimisation de la cellule un problème combinatoire et complexe. Pour mieux cerner ce problème, deux axes de recherche ont été proposés. Le premier **optimise le transport des électrons** en variant la morphologie et la taille des nanoparticules de ZnO. Le second **optimise la collecte de lumière** en changeant de colorant. Pour le premier axe, 4 types de particules ont été étudiées, dont trois issus de nos synthèses (NS8, NS28, NR35), et une classe de particules commerciales de chez Degussa (NP20). Il s'est avéré que les nanobâtonnets NR35 donnent la concentration en colorant la plus élevée, le meilleur courant de court-circuit, JSC et le meilleur rendement. Ces valeurs sont plus faibles pour les nanosphères obtenues par voie polyol mais également pour les particules commerciales. Ensuite, la spectroscopie d'impédance à potentiel variable a permis d'étudier **la dynamique de transfert de charge** pour remonter à la **durée de vie des électrons** τ_n (recombinaison) et **temps de transport** τ_{tr} des électrons. Le rendement de collecte de la cellule η_{coll} étant corrélé à ces deux paramètres. Comparé à TiO_2 , ZnO présente une plus grande mobilité électronique qui serait favorable pour le transport d'électrons et une perte réduite par recombinaison. Cette étude nous a également permis de conclure que les particules en forme nanobâtonnets possèdent une conductivité électrique sensiblement plus élevée et présentent moins de défauts à leur surface que leurs homologues sphériques. En effet, il est bien connu que du fait de leur plus faible section, les semi-conducteurs en forme (1D), sont mieux adaptés à transporter des électrons dans une direction donnée de l'espace. Le second axe a été consacré à l'optimisation de la collecte de la lumière en testant un

nouveau colorant à base de ruthénium appelé le **TG6** qui a permis de booster le rendement de conversion à 5.30%.

En guise de **perspectives**, cette thèse peut trouver des prolongements dans quelques directions. Concernant la synthèse, il sera nécessaire d'élucider les mécanismes cinétiques de croissance. Ceci pourra se réaliser par mesures *in situ* de la décroissance des espèces réactives par chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse. Ces mesures peuvent également être complétées par Diffusion dynamique de la lumière pour corrélérer la déplétion des précurseurs de croissance à l'augmentation de la taille de la particule et séparer ainsi les étapes de nucléation et de croissance. Une meilleure compréhension de la **cinétique** pourra alimenter des modèles de bilans de population qui couplés aux équations de mécanique des fluides, permettra de façon plus rationnelle de prédire la distribution de taille en fonction des paramètres du procédé. Concernant la synthèse à grande échelle, l'introduction d'un **tube de guidage** pourrait être préconisée pour neutraliser les courants radiaux secondaires et assurer un parcours de circulation interne bien défini, permettant d'avoir des distributions plus uniformes. Concernant les **cellules photovoltaïques**, une ouverture intéressante concerne le remplacement de l'électrolyte liquide par la pérovskite solide pour obtenir des cellules plus stables dans le temps et des rendements plus élevés. Les **pérovskites** sont des composés hybrides organiques-inorganiques d'halogénure de plomb méthylammonium présentant des coefficients d'absorption élevés, de plus grandes mobilités de leurs porteurs de charges et une plus grande longueur de diffusion. L'intégration des pérovskites a fait décoller le rendement de ces cellules à 12 % à la fin de 2012, puis 15 % en 2013. En 2014, le record du rendement de ces cellules, appelées désormais "cellules pérovskites" atteint 20% d'efficacité pour une simple jonction, et 30 % pour une configuration en tandem sur une cellule solaire à base de silicium.¹ Enfin, les cellules DSSC peuvent évoluer vers des substrats flexibles avec des intérêts substantiels évidents comme la fabrication de cellules légères et solides à la fois rendant le procédé compatible avec une fabrication industrielle. Le semi conducteur pourra être déposé par sérigraphie sur le substrat en mode continu roll-to-roll.

En dépit des résultats originaux obtenus dans cette thèse, quelques points sont perfectibles et beaucoup de travail intéressant reste à faire.

¹ Peng Gao, Michael Grätzel and Mohammad K. Nazeeruddin, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, Energy Environ. Sci., **2014**, 7, 2448

Annexes

ANNEXE II-A*

Diffraction des rayons X

1- Principe

Le principe de la diffraction des rayons X sur poudre est relativement simple. L'échantillon très finement broyé est placé sur le trajet d'un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ . Dans le cas de la matière cristallisée, les ondes émises dans certaines directions particulières de l'espace ont une différence de marche δ multiple de leur longueur d'onde λ . Elles interfèrent donc en phase et s'additionnent pour constituer le rayonnement cohérent ou diffracté (Figure II-A.1). Ces directions particulières dépendent de la structure cristalline de l'échantillon, et vérifient la loi de Bragg:

$$2d \cdot \sin\theta = \delta = n \lambda$$

Avec d : la distance inter-réticulaire.

θ : l'angle d'incidence et d'émission des rayons X.

δ : la différence de marche des rayons qui interfèrent.

λ : la longueur d'onde de la source de rayons X utilisée.

n : un entier (ordre de la diffraction).

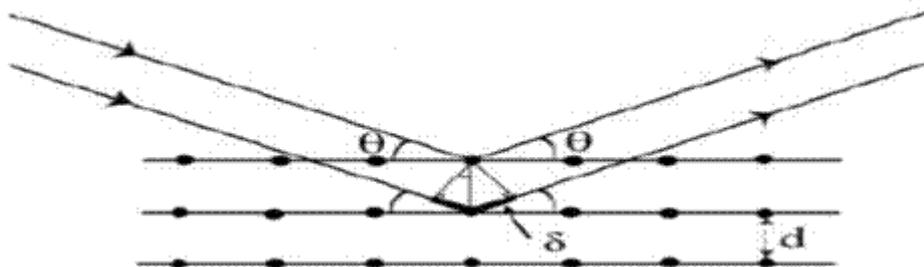


Figure II-A.1 : La loi de Bragg.

2- Taille des cristallites

Le logiciel Highscore du fournisseur Panalytical permet d'ajuster les diffractogrammes de rayons X expérimentaux à l'aide d'une série de raies de forme Pseudo-Voigt. Lorsque l'ajustement est satisfaisant, les largeurs expérimentales $B_{hkl}(2\theta)$ de chacune des réflexions (hkl) sont extraites et les tailles de cristallites peuvent être calculées pour les différentes réflexions.

La Figure A1 illustre cette mesure de la taille des cristallites. Un diagramme expérimental de l'échantillon Z_1 (Figure II-A.2 à gauche) a été ajusté par 3 pics représentant les axes cristallographiques (100), (002) et (101) de la phase hc. L'ajustement est correct comme le montre la superposition du diagramme expérimental des 3 pics (Figure II-A.2 à droite). Les largeurs à mi-hauteurs de ces 3 pics ont permis de calculer les tailles des cristallites en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

* Les annexes sont indexées par rapport aux numéros des chapitres correspondants.

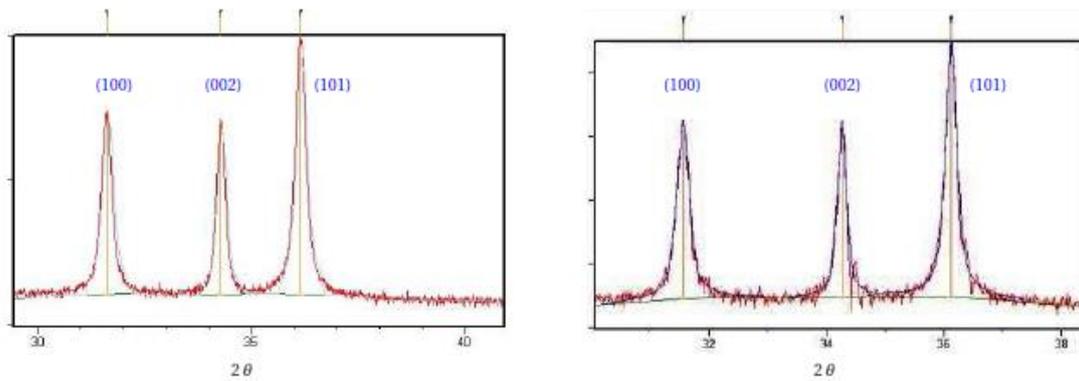


Figure II-A.2 : (à gauche) Diffractogramme de rayon X expérimental d'oxyde de zinc préparé dans le DEG à $b = 0$, $h = 20$ et $z = 0.5$; (à droite) Superposition du diagramme **calculé (en bleu)** et **expérimental (rouge)**.

3- Affinement du paramètre de maille

Le diagramme de diffraction obtenu est traité par le programme FULLPROF qui effectue un affinement de profil par moindres carrés selon la méthode de Rietveld. Cette méthode permet, à partir d'un modèle structural connu (groupe d'espace, forme des raies, valeur des paramètres de réseau approchée, etc.) et d'hypothèses plausibles sur les paramètres instrumentaux contribuant au diagramme de diffraction, de calculer un diagramme théorique qui est ajusté au diagramme expérimental.

Il est possible de traiter un diagramme correspondant à plusieurs phases cristallographiques (phase principale + phases parasites). Lorsque la phase est connue, la détermination des paramètres de maille, passe par une procédure d'affinement standard. Il s'agit au préalable de choisir une fonction de profil de raie chargée de répartir l'intensité intégrée d'une réflexion donnée en fonction de 2θ puis d'affiner les paramètres instrumentaux et structuraux de base pour reproduire au mieux le diagramme de diffraction expérimental. Nous avons choisi d'utiliser une fonction de profil de type pseudo-Voigt, c'est-à-dire une combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une Lorentzienne. Les paramètres que nous avons donc libérés dans la procédure d'affinement générale sont : (i) le facteur d'échelle qui permet de tenir compte du rapport d'intensité entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé pour chaque phase (c'est une façon de considérer les conditions expérimentales telles que le temps de comptage, le générateur ou la quantité de matière dans le calcul du diagramme théorique de diffraction des rayons X) (ii) le décalage de zéro du diffractomètre, (iii) les monômes du polynôme de degré inférieur ou égal à 5 choisi pour reproduire l'intensité du bruit de fond (Ybruit) (iv) le paramètre de maille et enfin les paramètres définissant la fonction de profil des raies. Nous ne nous sommes pas intéressés à affiner les positions atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques ou les facteurs d'agitation thermique (facteur de Debye-Waller). Les positions atomiques sont prédéterminées et ne peuvent être considérées comme des paramètres, sauf pour l'oxygène pour lequel une légère variation de la position est tolérée. Les taux d'occupation des sites sont fixés en fonction de la composition chimique du matériau et de sa structure connue à l'état massif. En fait, le fort élargissement des raies de diffraction lié à la petitesse de la taille des cristallites d'une part et la grande proximité des numéros atomiques des éléments métalliques présents dans la maille d'autre part, font que l'affinement des taux d'occupation est très peu fiable.

4- Appareillage

L'appareil utilisé est un modèle INEL conçu conformément à la géométrie Bragg-Brentano (mode θ - 2θ). Il est installé au laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) de l'Université Paris 13 (Figure II-A.3). Le diffractomètre de rayons X de poudre comporte une source de rayons X, constituée par une anticathode au cuivre $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5454 \text{ \AA}$, un goniomètre qui a pour but de mesurer les angles de diffraction et un détecteur qui mesure l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon.



Figure II-A.3: Le diffractomètre, utilisé dans notre étude, installé au laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) de l'Université Paris 13.

ANNEXE II-B

Microscope Electronique en Transmission (MET)

1- Principe

A basse résolution (mode conventionnel), la microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation structurale et microstructurale indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet d'évaluer la dispersion et la taille des objets observés ou d'enregistrer des diagrammes de diffraction des électrons. Elle consiste à envoyer un faisceau d'électrons de forte énergie (10 à 100 keV) sur un échantillon de faible épaisseur pour minimiser la perte énergétique des électrons dans la masse de l'objet lors de sa traversée. Les électrons traversant l'échantillon sont sélectionnés et conduisent à la formation d'images stigmatiques ou de clichés de diffraction. Un vide poussée au sein du microscope est nécessaire (10^{-6} Torr) pour que la propagation des électrons soit réalisable. L'onde associée aux électrons suit les lois classiques de l'optique.

L'observation de l'image n'est possible que si elle présente des contrastes, c'est à dire en changeant la focalisation des lentilles situées après l'objectif, appelé système de projection, on obtient sur le film photographique soit un diagramme de diffraction électronique soit une image des particules. Sur le mode image, le système de protection est mis au point sur le plan image de l'objectif appelé plan de Gauss, alors que le mode de diffraction, le système de projection est mis au point sur le plan arrière de Fourier. Le schéma de fonctionnement du microscope est donné pour plus de clarté sur la Figure II-B.1.a.

A haute résolution (HRTEM), cette technique permet d'identifier le type de réseau cristallin d'une nanoparticule, les défauts d'empilement, le changement de phase à l'échelle de la maille cristalline. Elle consiste à explorer la matière à l'échelle atomique en utilisant des très petites longueurs d'ondes associées à des électrons dont la vitesse est voisine de celle de la lumière.

2- Appareillage

Expérimentalement, les clichés de microscopie électronique en transmission conventionnelle ont été réalisés sur un microscope JEOL 2011 (Figure II-B.1.b), installé au Laboratoire des Science et des Procédés des Matériaux (LSPM) de l'Université Paris 13. Il est équipé d'un filament de tungstène soumis à une tension maximale de 200 keV correspondant à une longueur d'onde des électrons de $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$. Il est équipé aussi d'un canon à pointe d'hexaborure de lanthane (LaB6) et d'une caméra GATAN Dual Vision (1300 x 1000 pixels)

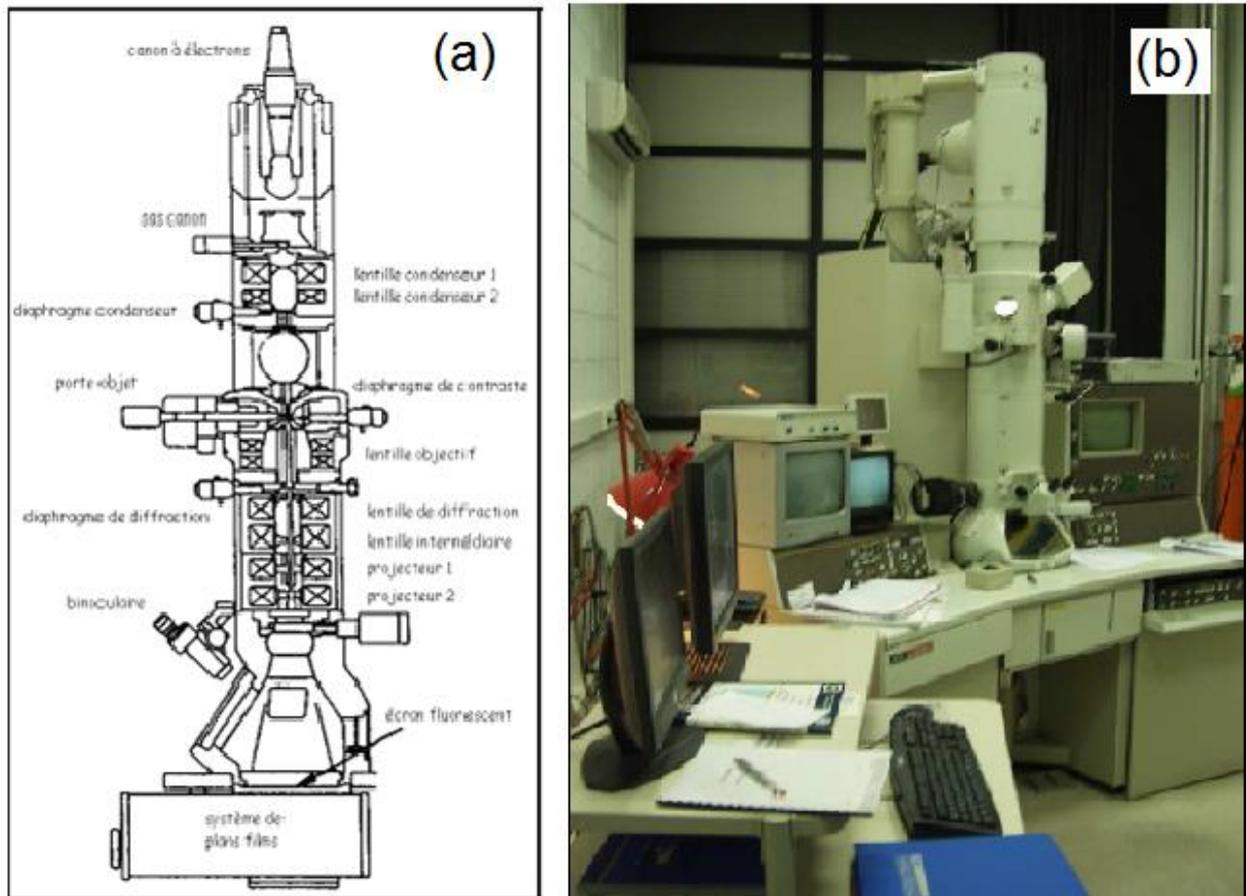
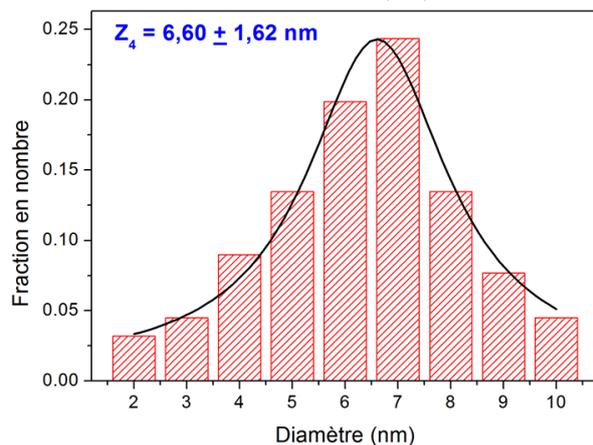
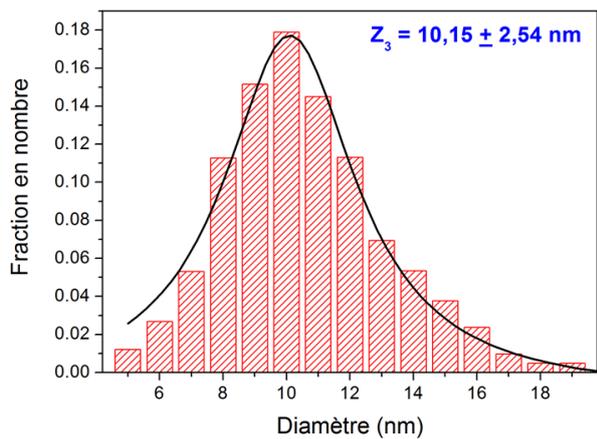
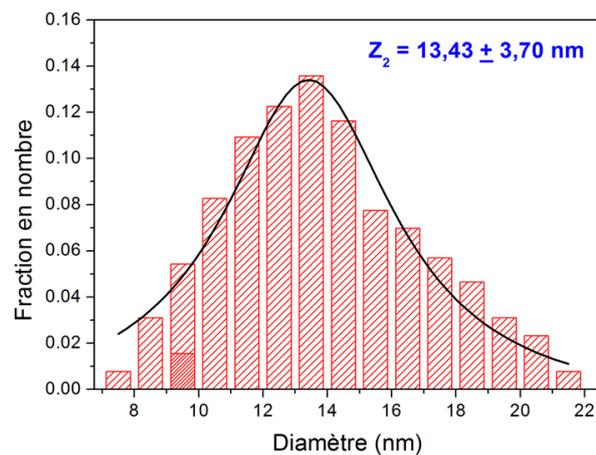
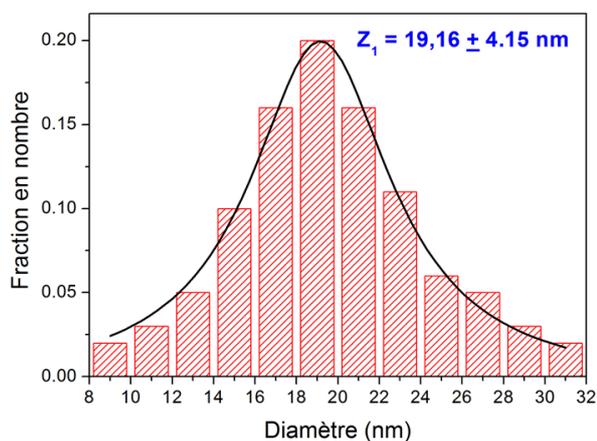


Figure II-B.1 : (a) Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission
(b) Photographie du microscope utilisé dans notre étude installé au sein du LSPM.

3- Préparation des échantillons

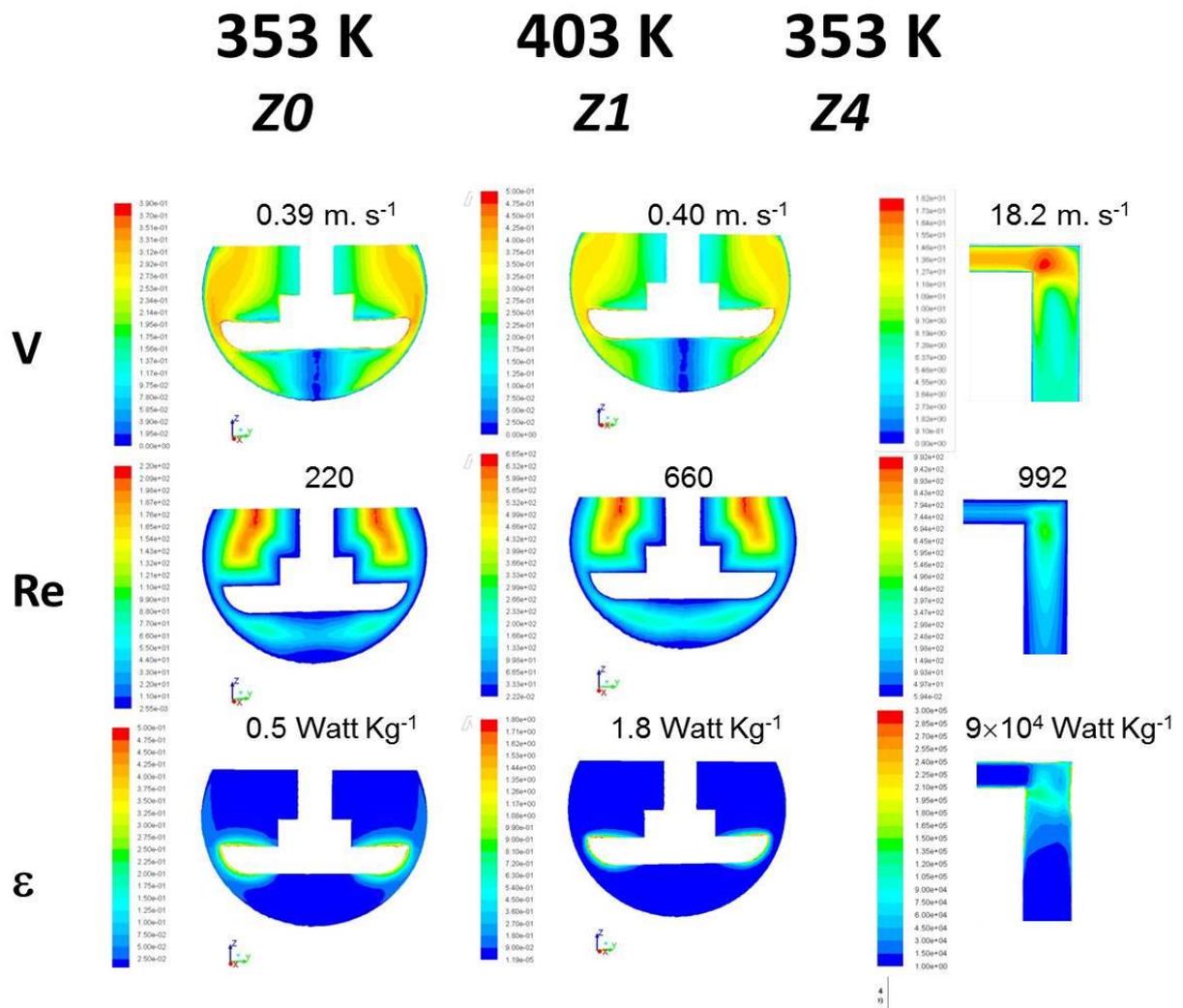
Avant observation au microscope électronique en transmission, la poudre est dispersée aux ultrasons dans l'éthanol absolu. On prélève ensuite à l'aide d'une pipette pasteur une goutte que l'on dépose sur une grille de cuivre carbonée prévue à cet effet. Ces grilles de microscope ont la forme d'un disque de 3 mm de diamètre et sont composées d'un quadrillage de fin fils de cuivre sur lequel est pré déposé un film de carbone amorphe, transparent aux électrons.

ANNEXE III-A

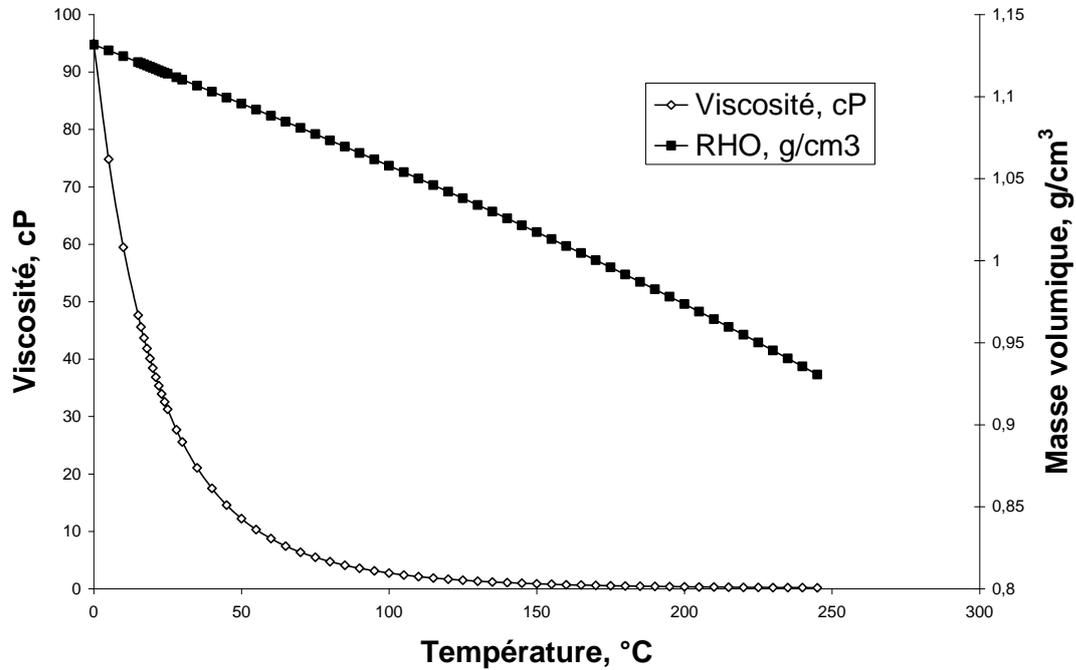
Détail de l'analyse statistique des clichés Z1 à Z4 de la Figure III-4

ANNEXE III-B

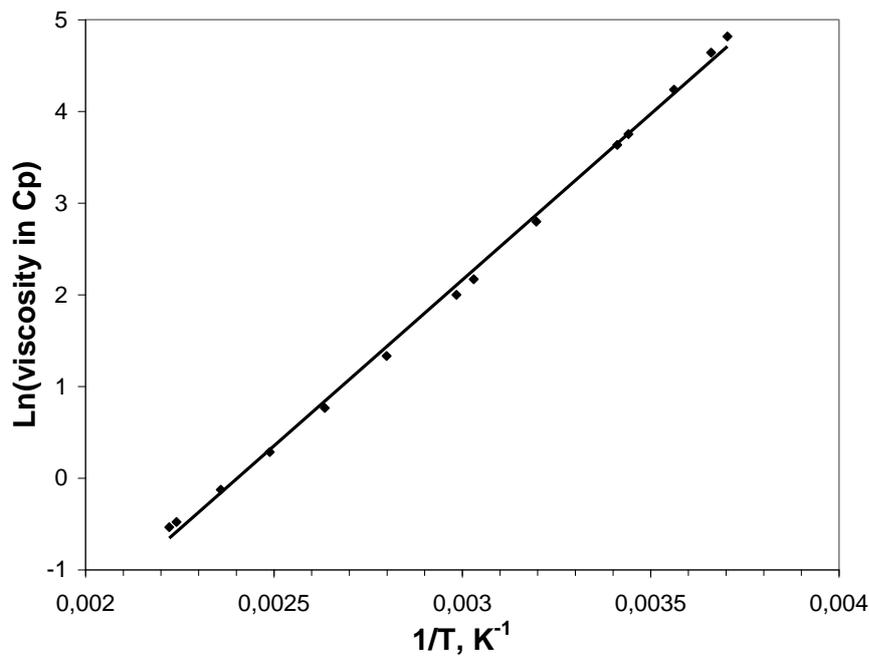
Profils calculés de la vitesse du fluide v , du nombre de Reynolds Re et du taux de dissipation de l'énergie turbulente obtenus dans le plan de la pale du réacteur agité (Z1) et dans le plan du T de mélange (Z4) La température est indiquée pour chaque cas et le fluide est le DEG.



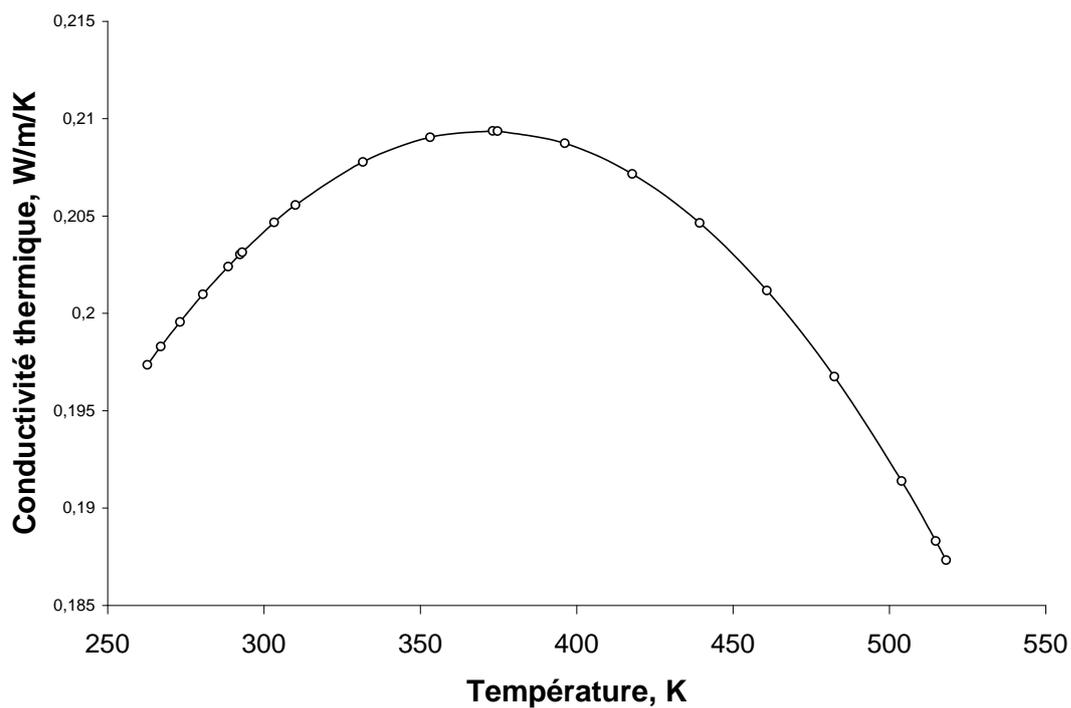
ANNEXE III-C

Caractéristiques thermophysiques du DEG et du fluide caloporteur

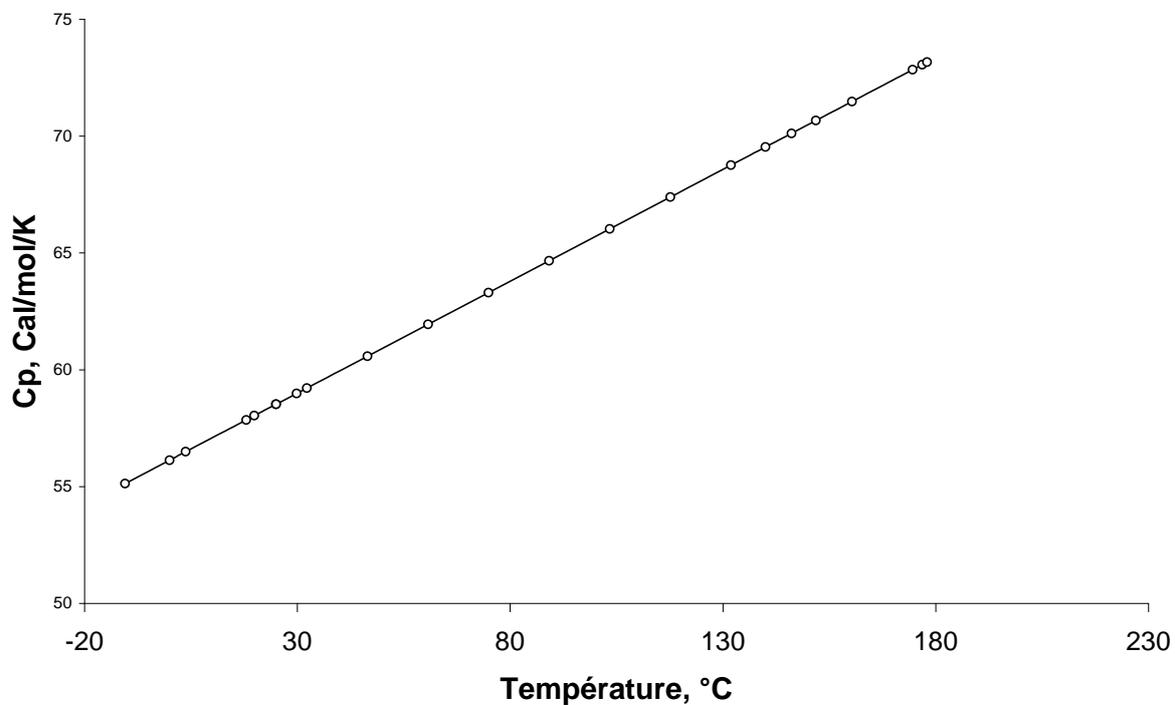
Viscosité et masse volumique du DEG en fonction de la température.



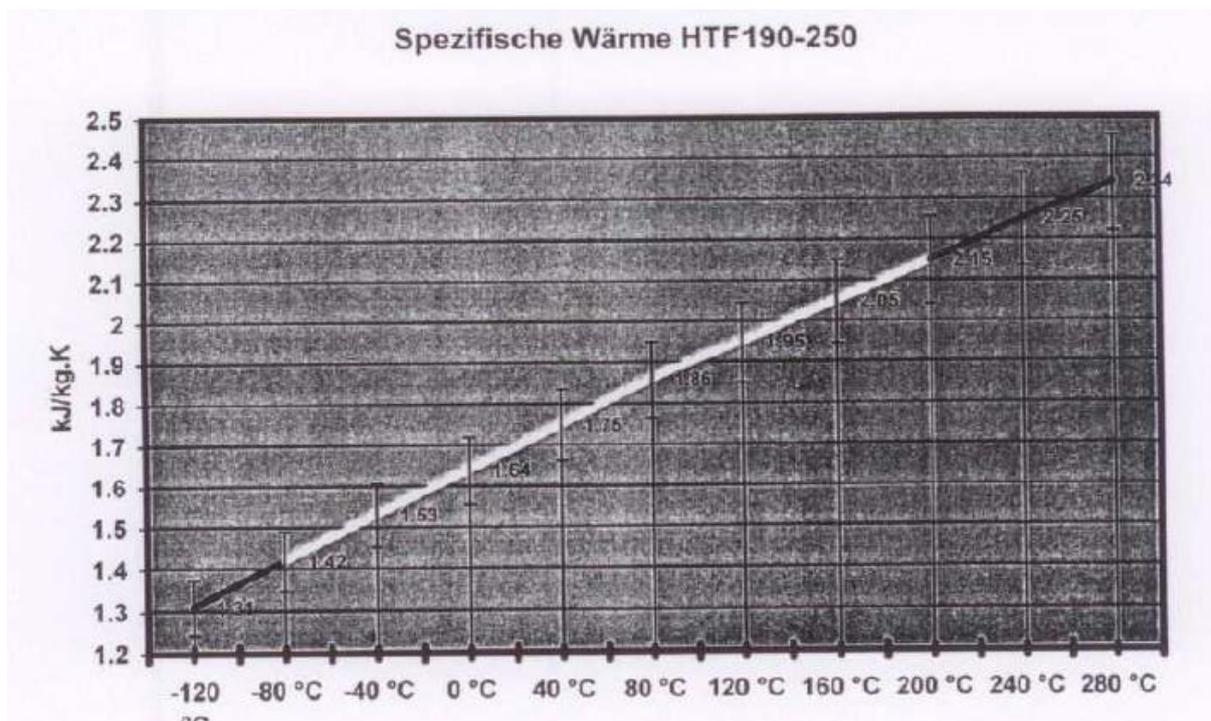
Viscosité du DEG en fonction de 1/T.



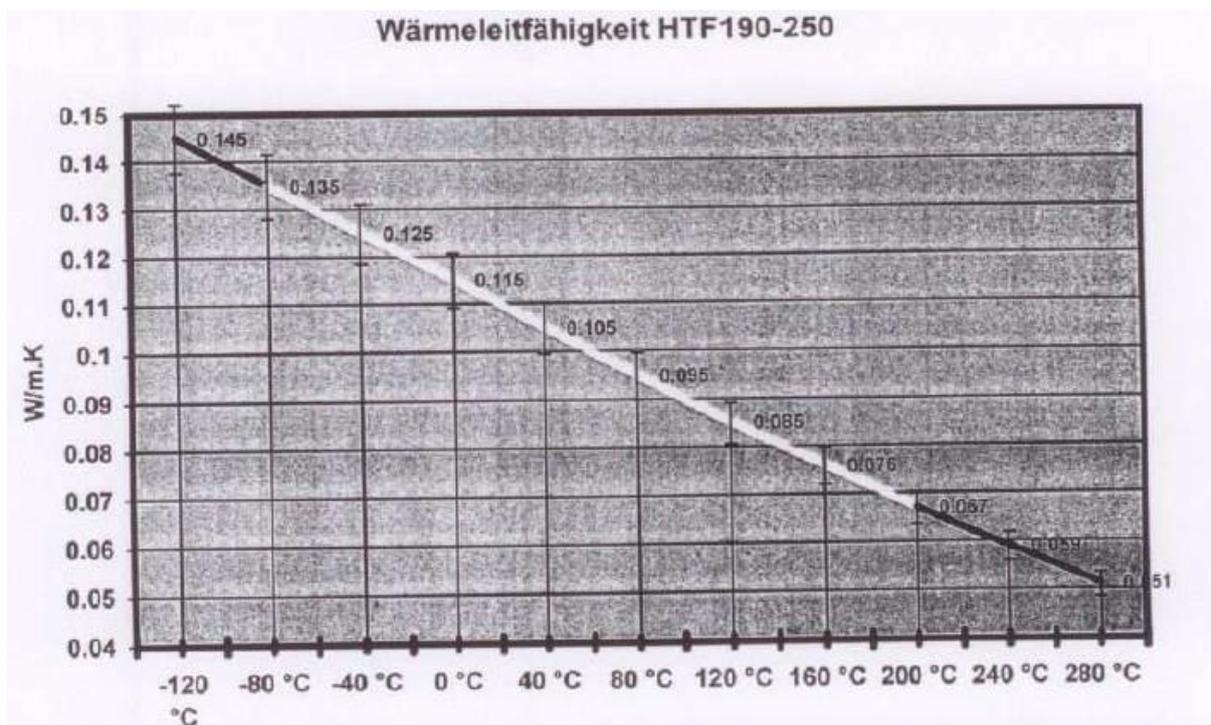
Conductivité thermique du DEG en fonction de la température.



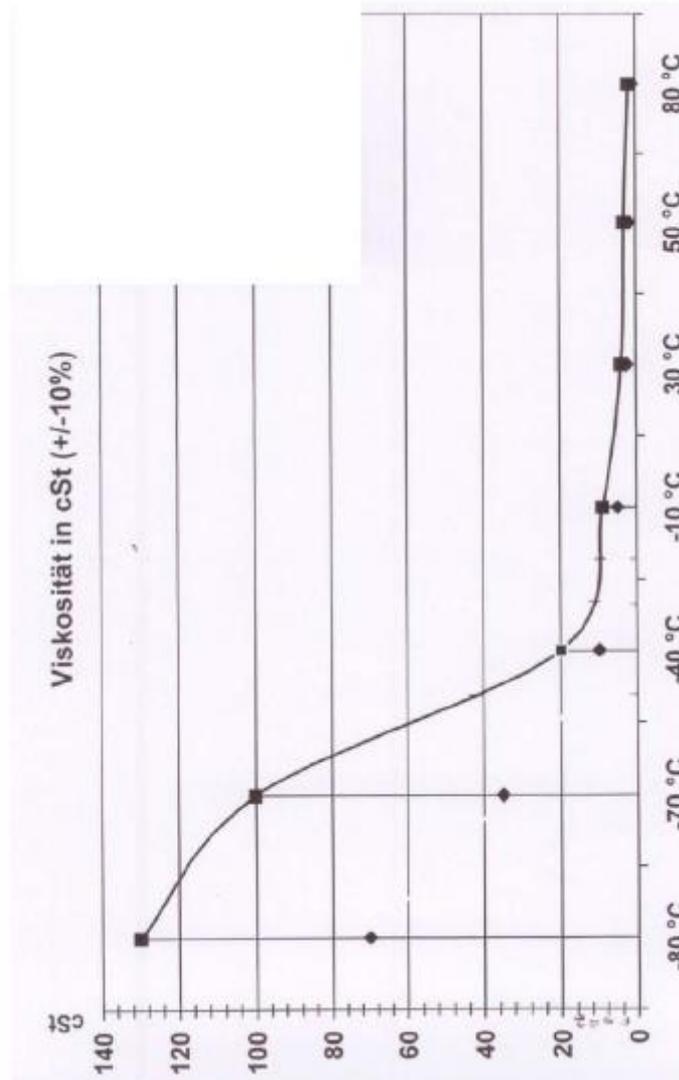
Capacité calorifique du DEG en fonction de la température



Capacité calorifique du caloporteur en fonction de la température



Conductivité thermique du caloporteur en fonction de la température



Viscosité du caloporteur en fonction de la température

ANNEXE III-D

Exemple de calcul du coefficient de transfert de chaleur pour le DEG pur

Pour illustrer le calcul de α , prenons pour exemple l'expérience 1, du Tableau III-5. Nous calculons les paramètres thermo-physiques ce qui nous permet de calculer les nombres adimensionnels. Lorsque l'huile atteint la valeur de 100 °C, la température du DEG dans le réacteur est de 50.92 °C. A cette température nous avons les données suivantes :

μ (cp)	μ_w (cp)	ρ (g/cm ³)	λ (W/mK)	C_p (cal/molK)
1184	538	1095	0207	6098

Pour un diamètre de la pale droite de 978 cm et les paramètres qu'on vient d'estimer, nous pouvons calculer les nombres adimensionnels Re, Pr et le paramètre Vi

$$Re = \frac{\rho \times N \times d^2}{\mu} = 1769,95$$

$$Pr = \frac{\mu \times C_p}{\lambda} = 137,28$$

$$Vi = \frac{\mu}{\mu_w} = 2,20$$

On calcule alors α à partir de l'équation :

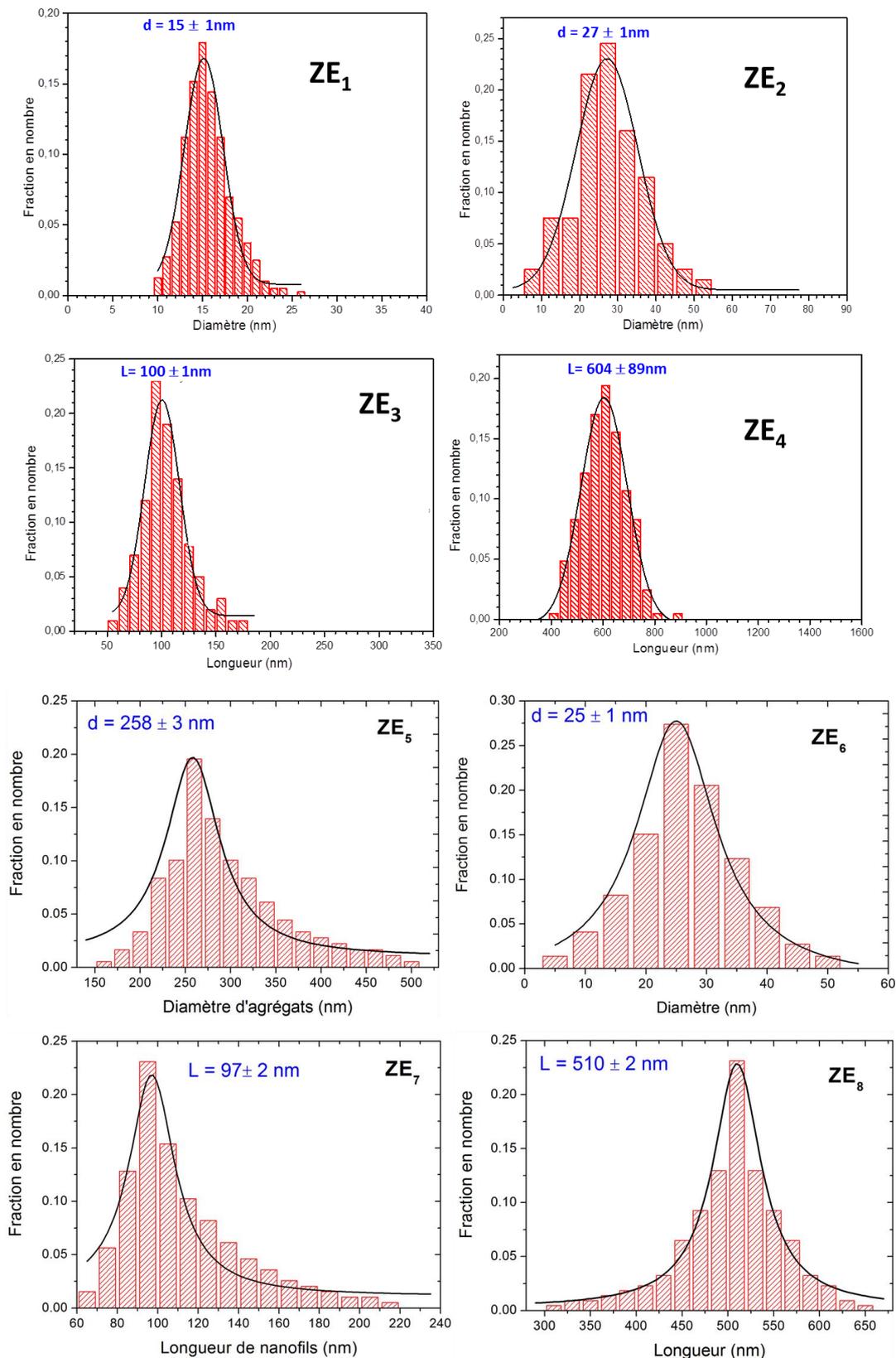
$$a = \frac{-M C_p}{S t} \ln \frac{T - T_w}{T_0 - T_w}$$

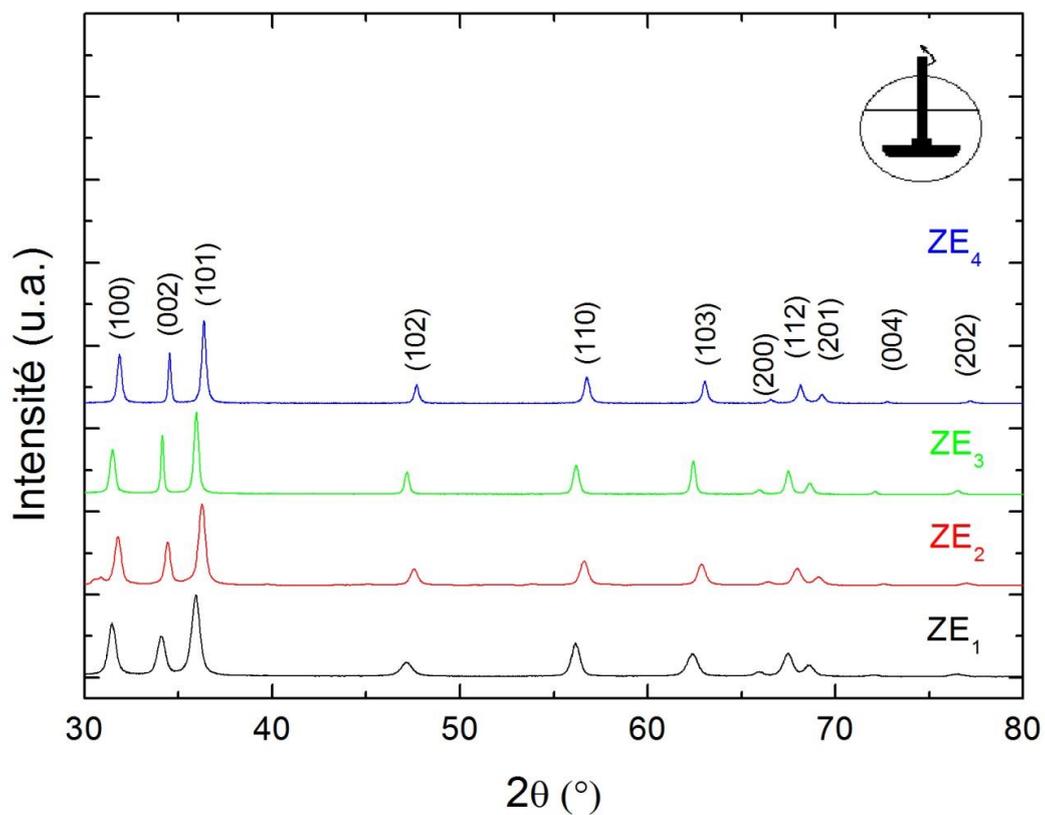
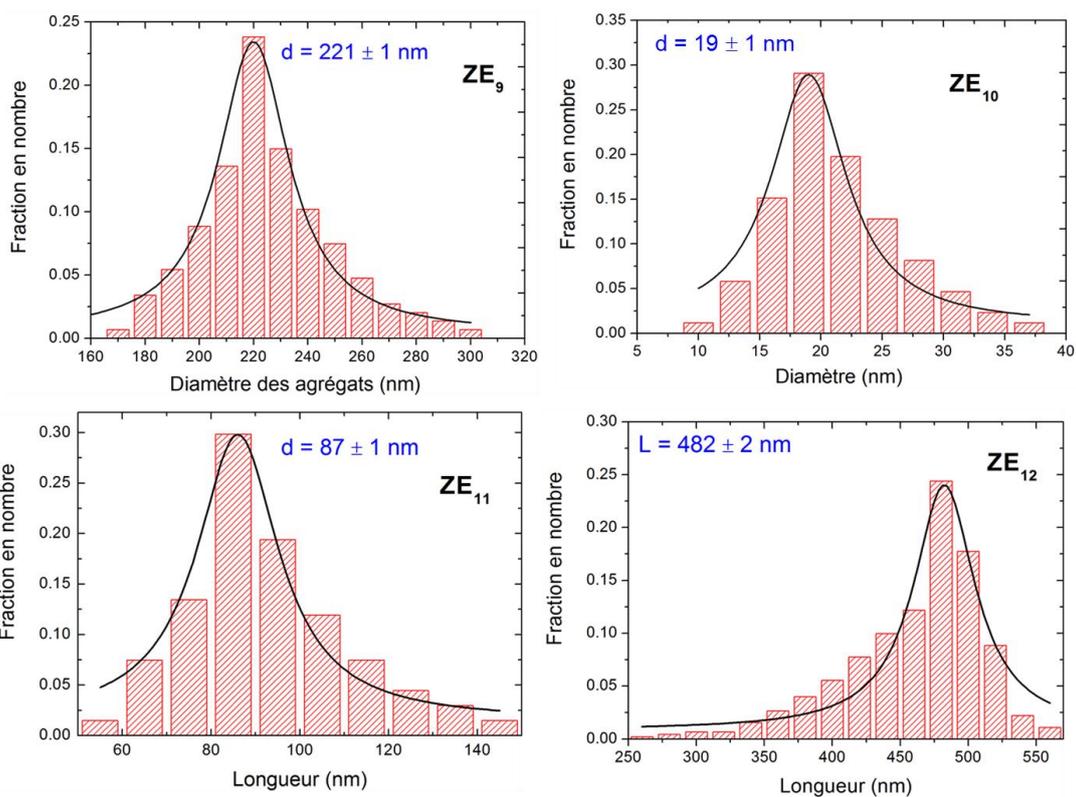
Avec $T_w = (T + T_A)/2$

Ce qui donne $\alpha = 8176$ W/m²K comme consigné dans le Tableau III-5

ANNEXE III-E

Distributions des tailles, spectres DRX et paramètres structuraux des expériences ZE1 à ZE12 obtenus par analyse DRX et MET.





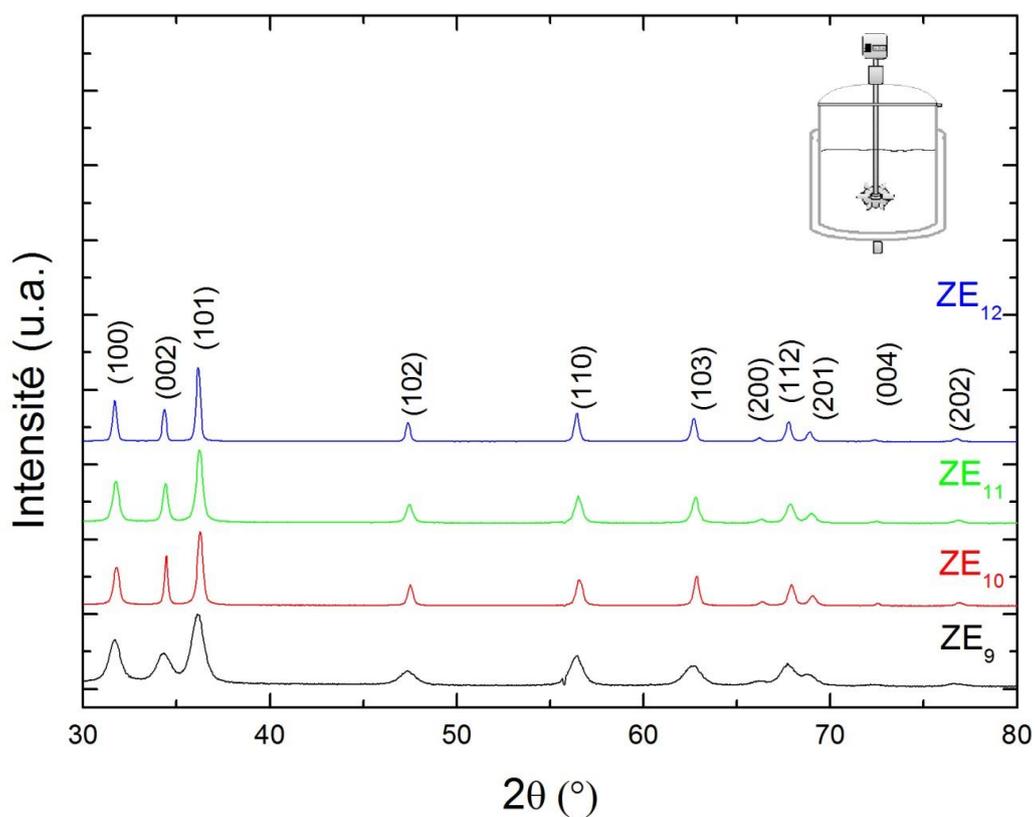
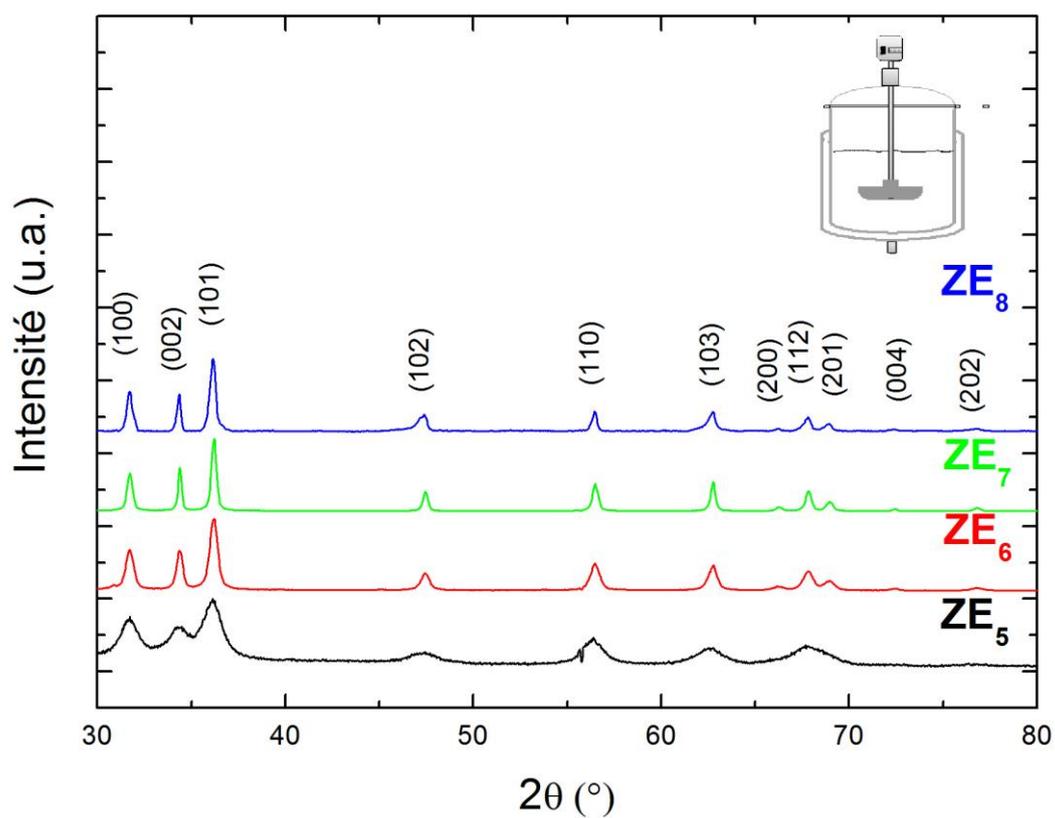


Figure III-E Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de ZnO obtenues à petite échelle, grande échelle avec pâle droite, et grande échelle avec turbine selon les conditions des expériences (ZE1 – ZE12) du Tableau III-7.

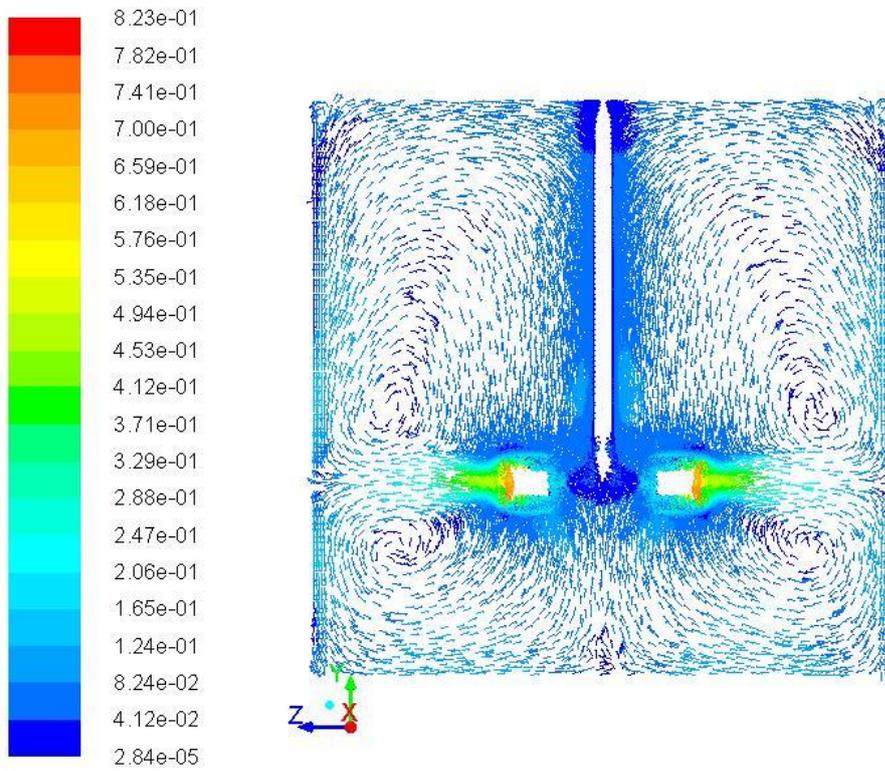
Tableau III-E : Taille des nanoparticules d'oxyde de zinc obtenues à partir de l'analyse DRX et comparées aux résultats MET ainsi que les paramètres de maille obtenue par affinement des DRX.

Echantillon	Taille par MET (nm)	Taille par DRX (nm)	Paramètres de maille a et c (Å)
ZE1	$D_{\text{MET}} = 15 \pm 1$	$D_{(100)} = 19.9$ $D_{(002)} = 21.3$ $D_{(101)} = 18.3$	a = 3.2655 (3) c = 5.2344 (7)
ZE2	$D_{\text{MET}} = 27 \pm 1$	$D_{(100)} = 22.3$ $D_{(002)} = 30.8$ $D_{(101)} = 22.5$	a = 3.2523 (1) c = 5.2107 (2)
ZE3	$L_{\text{MET}} = 100 \pm 1$	$D_{(100)} = 29.8$ $D_{(002)} = 50.7$ $D_{(101)} = 30.8$	a = 3.2619 (1) c = 5.2250 (1)
ZE4	$L_{\text{MET}} = 604 \pm 89$	$D_{(100)} = 33.4$ $D_{(002)} = 67.1$ $D_{(101)} = 35.1$	a = 3.2460 (1) c = 5.1994 (2)
ZE5	$D_{\text{MET}} = 258 \pm 3$	$D_{(100)} = 13.9$ $D_{(002)} = 13.1$ $D_{(101)} = 12.4$	a = 3.2652 (6) c = 5.2388 (1)
ZE6	$D_{\text{MET}} = 25 \pm 1$	$D_{(100)} = 19.1$ $D_{(002)} = 25.4$ $D_{(101)} = 18.5$	a = 3.2602 (2) c = 5.2221 (3)
ZE7	$L_{\text{MET}} = 97 \pm 2$	$D_{(100)} = 15.8$ $D_{(002)} = 35.5$ $D_{(101)} = 15.4$	a = 3.2594 (1) c = 5.2211 (2)
ZE8	$L_{\text{MET}} = 506 \pm 2$	$D_{(100)} = 26.5$ $D_{(002)} = 49.5$ $D_{(101)} = 26.5$	a = 3.2625(5) c = 5.2297(7)
ZE9	$D_{\text{MET}} = 221 \pm 1$	$D_{(100)} = 11.9$ $D_{(002)} = 11.2$ $D_{(101)} = 11.6$	a = 3.2633 (1) c = 5.2323 (5)
ZE10	$D_{\text{MET}} = 19 \pm 1$	$D_{(100)} = 17.7$ $D_{(002)} = 23.6$ $D_{(101)} = 17.3$	a = 3.2571 (1) c = 5.2171 (2)
ZE11	$L_{\text{MET}} = 87 \pm 1$	$D_{(100)} = 23.5$ $D_{(002)} = 30.8$ $D_{(101)} = 23.5$	a = 3.2591 (1) c = 5.2211 (2)
ZE12	$L_{\text{MET}} = 482 \pm 2$	$D_{(100)} = 37.8$ $D_{(002)} = 44.2$ $D_{(101)} = 39.2$	a = 3.2620 (1) c = 5.2250 (2)

ANNEXE III-F

Structures de l'écoulement généré par la turbine Rushton dans le DEG pur.

T=160 °C – N=220 RPM



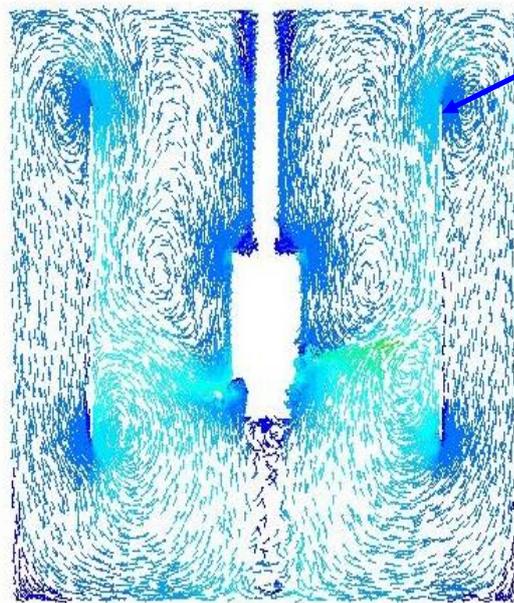
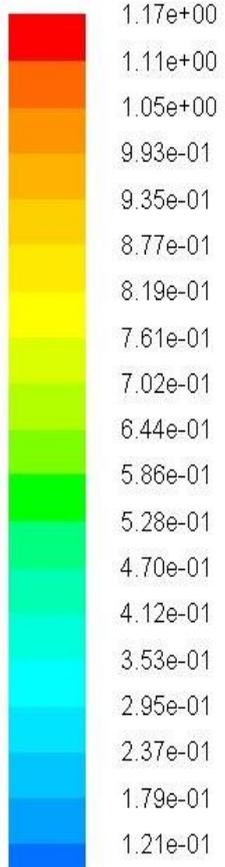
Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

Apr 02, 2013
ANSYS FLUENT 13.0 (3d, dp, pbns, ske)

ANNEXE III-G

Structures de l'écoulement simulées en présence d'un Tube de guidage et d'une tripale

Vitesse m.s⁻¹



Tube de Guidage

ANNEXE IV-A

Propriétés de charge et de conduction des films optimisés dans la partie IV-2[†]

Les spectres d'impédances (Figure IV-A.1) ont été ajustés avec le modèle de transmission diffusion et recombinaison du circuit électrique équivalent discuté dans le chapitre IV et illustré sur la Figure IV-9. En zoomant dans la zone du spectre des basses fréquences, la boucle de Warburg n'est plus visible, même à forte tension appliquée (non représenté). Ceci exclut la limitation des performances due à la diffusion des ions du couple redox I/I^{3+} .

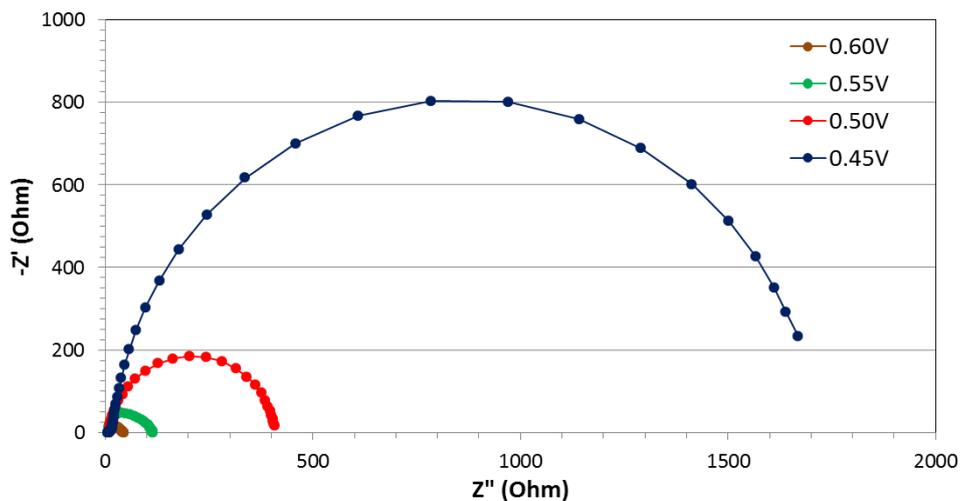


Figure IV-A.1 : Spectres d'impédance d'une cellule NR35/TG6, mesurée dans l'obscurité.

Les paramètres physiques de la cellule ont ensuite été obtenus par identification paramétrique. La capacité chimique C_{μ} ainsi déterminée est tracée en fonction de V_{cor} sur la Figure IV-A.2. Elle varie de manière quasi exponentielle avec V_{cor} , comme prévu par le modèle (Eq.IV-17). Cependant, la courbe de C_{μ} de la cellule solaire à base d'AG200 est décalée à des potentiels plus négatifs par rapport à celle à base de NR35. Ce qui suggère un changement d'énergie négative du minimum de la bande de conduction du ZnO dans le cas des agrégats. Les données expérimentales ont été affinées en utilisant l'équation (Eq. IV-17) afin de déterminer le paramètre α qui rend compte de la profondeur de la distribution d'énergie de piégeage en dessous de la bande de conduction.

[†] Les références bibliographiques citées dans cette partie sont données en fin de cette Annexe.

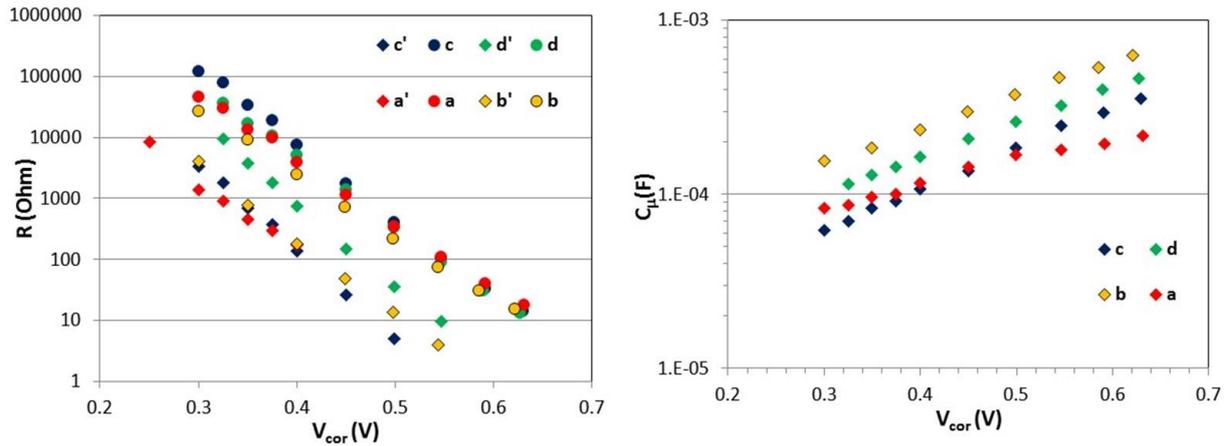


Figure IV-A.2 : (Droite) Variation de R_{ct} en fonction de V_{cor} . (Gauche) Variation de C_{μ} en fonction de V_{cor} (a) NR35/D149, (b) AG200/D149, (c) NR35/TG6 and (d) AG200/TG6. Variation de R_{tr} en fonction de V_{cor} . ($a' - d'$).

Dans la figure IV-A.2 à droite, α prend des valeurs comprises entre 0.10 et 0.13 (Tableau IV-9) et elles sont légèrement inférieures à celles des cellules TiO_2 de type anatase et brookite mesurés récemment entre 0.18 et 0.23 par Pauporté *et al.* [KUS2014]. Dans la figure IV-A.2 à gauche, R_{ct} est présenté en fonction de V_{cor} . Pour les cellules solaires sensibilisées par le TG6, nous avons trouvé moins de recombinaisons. Ceci peut être attribué à la présence des deux longues chaînes alkyles dans la structure moléculaire du colorant ainsi qu'à son caractère amphiphile. R_{ct} suit aussi une variation exponentielle, en accord avec le modèle de PM, qui suit la relation de l'équation (Eq. IV-19). Les valeurs de l'ordre de réaction de recombinaison, β , varient entre 0.61 et 0.71 selon la nature et la structure du colorant (tableau IV-9). Les valeurs de β des DSC sensibilisées par le TG6 sont plus élevées que celles qui ont été sensibilisées par le D149. La valeur de β (inférieur à 1) est une manière empirique de décrire la cinétique de recombinaison sous-linéaire qui prend en compte les électrons qui peuvent être transférés à partir de niveaux occupés situés dans la bande interdite d'énergie [BIS2009; GON2012; VIL2010].

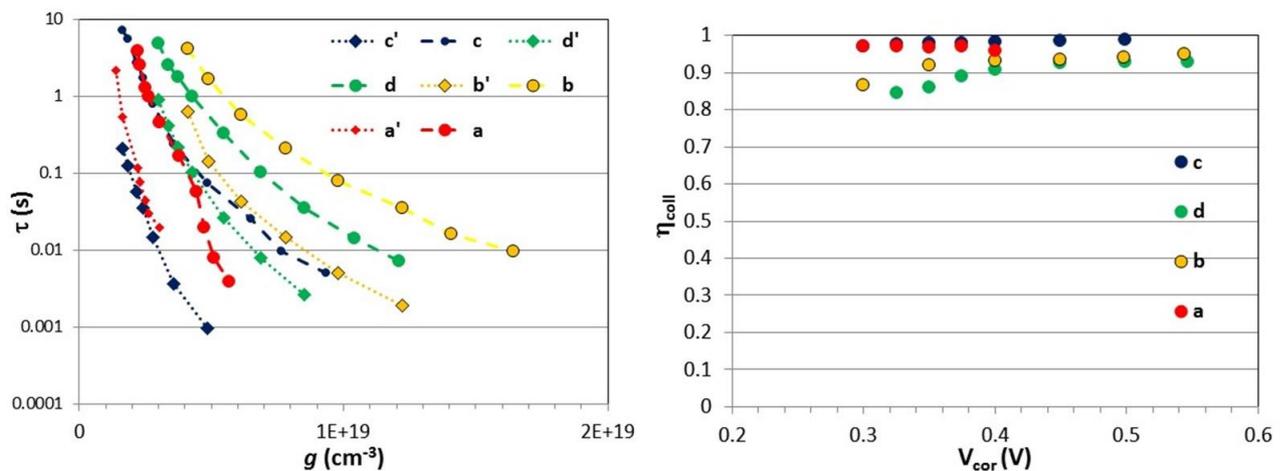


Figure IV-A.3 : (à gauche) Variation τ_n et τ_{tr} en fonction de la densité d'état g . (à droite) Variation du rendement de collecte η_{coll} en fonction de V_{cor} (a) NR35/D149, (b) AG200/D149, (c) NR35/TG6 et (d) AG200/TG6.

La durée de vie d'électrons, τ_n , est le temps moyen avant la recombinaison des charges avec les espèces triiodure en solution. Il a été calculé en utilisant l'équation IV-9 [FAB2007]. En raison de la différence de niveau de la bande de conduction et de la distribution d'état piège pour les différentes photoélectrodes, ce paramètre a été comparé en fonction de la densité d'état, g d'électrons piégés. A partir de la valeur de C_{it} , nous avons déterminé g en utilisant la relation (Eq. IV-14). Le temps de vie, τ_n , est présenté dans la figure IV-A.3 à gauche. Il diminue avec g et donc avec le potentiel appliqué V_{cor} car l'interception électronique augmente avec la force motrice. Le temps τ_n est significativement plus long pour les cellules à base d'agrégats (AG200), par rapport aux cellules à base de nanofils. Nous pouvons supposer que cela est dû à l'isolement de charge dans ces objets de grosse taille. Le temps de transport est le temps moyen pour les électrons photogénérés pour atteindre le contact arrière. Il a été calculé en utilisant la relation (Eq. IV-10) [FAB2007]. Le paramètre R_{tr} décrit les propriétés de transport des films. Les valeurs de la résistance de transport R_{tr} sont présentées dans la figure IV-A.2 à gauche. Pour toutes les cellules, cette résistance de transport varie de manière exponentielle et elle est nettement inférieure à la résistance de recombinaison R_{cr} . Dans la figure IV-A.3 à gauche, le temps de transport τ_{tr} est présenté en fonction de g . Il est plus long pour les couches à base d'agrégats. Ceci montre que ce type de structure est préjudiciable pour le déplacement d'électrons. Toutefois, pour toutes les cellules le temps de vie des électrons τ_n est d'un ordre de grandeur plus élevé que le temps de transport τ_{tr} , une différence qui assurent une assez bonne collecte d'électrons à l'avant du contact FTO. Le rendement de collecte des charges, η_{coll} , dans la photoélectrode a été calculé en utilisant la relation classique de l'équation (Eq. IV-20). Les résultats sont présentés dans la figure IV-A.3 à droite. Le rendement de collecte des électrons est très élevé dans le cas des cellules à base de NR35 avec des valeurs supérieures à 96%. D'autre part, les valeurs les plus faibles (86% -95%) se trouvent dans le cas des cellules solaires à base d'AG200. Par conséquent une diminution du rendement de conversion de la cellule est attendue pour les DSC à base d'agrégats de nanoparticules (AG200).

La conductivité des couches poreuses à base de ZnO a été déterminée en utilisant la valeur de la résistance de transport d'électrons et la relation (Eq. IV-13). La figure IV-A.4 à gauche présente la conductivité σ_n en fonction de la densité d'état g des couches à base de NR35 et d'AG200. σ_n augmente rapidement avec ce paramètre g du fait du remplissage des pièges. Nous observons aussi que la conductivité n'est pas modifiée de manière significative avec le type de colorant. Par contre, elle dépend de la nanostructure du ZnO. La conductivité des couches NR35 est beaucoup plus élevée que celle obtenue pour les couches à base d'AG200. Cela montre que la connexion électrique entre les sphères de taille submicrométrique est significativement plus faible que celle entre les nanofils. Les couches à base de ZnO nanosphères sont plus difficiles à fritter que les couches à base de nanofils. A partir des valeurs τ_{tr} mesurée par spectroscopie d'impédance, nous avons également évalué l'incidence de la morphologie du ZnO sur le coefficient de diffusion chimique d'électrons, noté D_n et calculé en utilisant l'équation (Eq. IV-21).

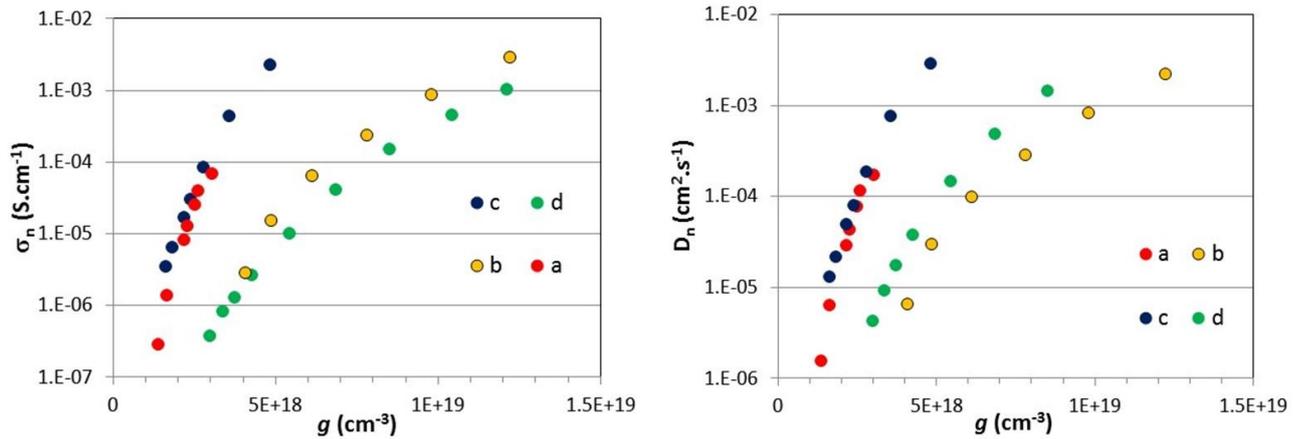


Figure IV-A.4 : (à gauche) Variation de σ_n en fonction de g . (à droite) Variation de D_n en fonction de g . (a) NR35/D149, (b) AG200/D149, (c) NR35/TG6 and (d) AG200/TG6.

Dans la figure IV-A.4 à droite, D_n est tracée en fonction de g . On observe un comportement similaire à celui trouvé pour σ_n . La valeur de D_n est beaucoup plus élevée pour les couches à base de NR35 par rapport à celles à base d'AG200. En utilisant les données de la spectroscopie d'impédance, nous avons également déterminé la longueur de diffusion des électrons (L_n), définie comme la distance moyenne parcourue par les électrons dans le ZnO avant la recombinaison. Ce paramètre a été évalué en utilisant l'équation (Eq. IV-22). Les résultats sont présentés dans la figure IV-A.5. On observe deux comportements différents. L_n est plus élevé que 100 nm dans le cas des couches à base de NR35 et significativement plus courte dans le cas des photoélectrodes à base d'AG200.

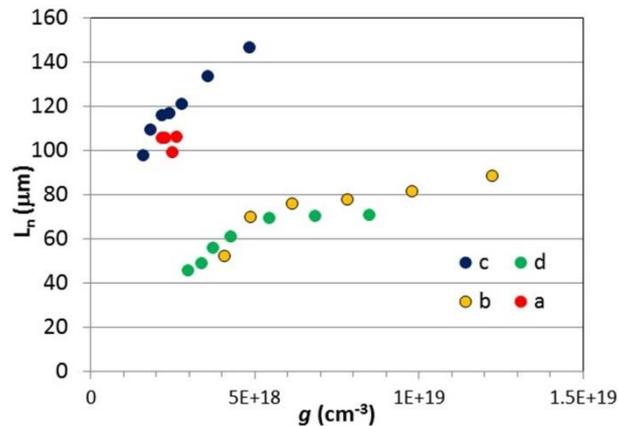


Figure IV-A.5 : Variation de L_n en fonction de g . (a) NR35/D149, (b) AG200/D149, (c) NR35/TG6 and (d) AG200/TG6.

Références bibliographiques de l'Annexe IV-A

[BIS2009] Bisquert J., Mora-Seró I. (2009), Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 1, pp. 450-456.

[FAB2007] Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Palomares E., *et al.* (2007), Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 17, pp. 6550-6560.

[GON2012] Gonzalez-Vazquez J. P., Oskam G., Anta J. A. (2012), Origin of Nonlinear Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells: Interplay between Charge Transport and Charge Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 43, pp. 22687-22697.

[KUS2014] Kusumawati Y., Hosni M., Martoprawiro M. A., *et al.* (2014), Charge Transport and Recombination in TiO₂ Brookite-Based Photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 41, pp. 23459-23467.

[VIL2010] Villanueva-Cab J., Wang H., Oskam G., *et al.* (2010), Electron Diffusion and Back Reaction in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Nonlinear Recombination Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 4, pp. 748-751.

Effects of Oxide Nanoparticle Size and Shape on Electronic Structure, Charge Transport, and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cell Photoelectrodes

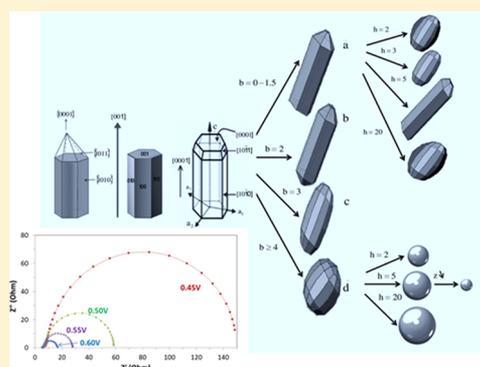
M. Hosni,^{†,‡} Y. Kusumawati,[†] S. Farhat,[‡] N. Jouini,[‡] and Th. Pauporté^{*,†}

[†]Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, UMR8247, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

[‡]Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM UPR 3407, Université Paris 13/CNRS, Sorbonne Paris Cite, 93430 Villetaneuse, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Forced hydrolysis in polyol medium is a versatile synthesis method for the preparation of metal oxide particles with controlled properties. We investigated the D149-dye-sensitized solar cell (DSSC) performance of ZnO film electrodes prepared with four different types of nanoparticles having various sizes and morphologies. The photoanode dye loading has been determined, and the cells have been studied by impedance spectroscopy (IS) at various applied voltages. From the analysis of the IS spectra, the key functioning parameters of the various photoelectrodes such as trap-state distribution, electron-transfer time, and electron lifetime have been determined. The particle shape and size deeply influence the dye loading and the electronic structures of the trap-state levels localized below the conduction band minimum. Low open circuit voltage and fill factor are found in the case of small (8 nm) spherical particles because of very deep energy states related to large particle necking and high density of grain boundaries. On the other hand, layers made of sintered large hexagonal rodlike particles (35 nm in diameter) of high crystalline quality show satisfying dye loading, shallower energy trap states, higher conductivity, and very high charge-collection efficiency.



2. INTRODUCTION

Interest in the study of dye-sensitized solar cells (DSSCs) has grown considerably in recent years from both fundamental and applied viewpoints.^{1–4} Owing to their simple fabrication and potential low production costs they can be regarded as attractive photovoltaic devices for mass energy production. The active layer in DSSCs consists of a porous film of a wide bandgap semiconductor sensitized by a dye whose role is to absorb solar light over a broad wavelength range. The cell is completed by a liquid electrolyte containing a redox couple (or by a solid hole transport material) and by a counter-electrode (metal contact). I^-/I_3^- is the classical redox shuttle. Many different techniques have been described in the literature for the preparation of the porous oxide films such as sol–gel,^{5,6} hydrothermal growth,^{7,8} aerosol pyrolysis,⁹ magnetron sputtering,¹⁰ electrodeposition,^{11–15} and so on. However, the technique of preparation by sintering colloidal particles, which was reported in the pioneering paper published in 1991 by Grätzel and O'Regan,¹ remains the most popular and successful in terms of conversion performance. It consists of using nanoparticle building blocks^{12,16–18} that are added to binders and incorporated in a paste. The latter is spread on top of a conducting glass and annealed in air.

Under light irradiation, charge separation occurs at the dye–metal oxide interface, where photoexcited electrons in the dyes

are injected into the conduction band of the metal oxide and the holes in the dyes are transferred to the redox couple. The injected electrons experience two types of processes: transport and recombination. The transport is a forward movement of electrons to a back contact collector as a result of gradient of electron concentration, whereas recombination is a back flow of electrons to oxidized dyes and tri-iodide ions. The competition between transport and recombination is a key phenomenon, and the transport must be significantly faster than recombination to achieve a high solar cell current.^{19,20} To reach high conversion efficiencies, it is important to collect these photogenerated charge carriers before they recombine. Transport of electrons in an oxide network occurs mainly through diffusion with numerous trapping–detrapping events, whose characteristics are commonly explained by a multiple trapping (MT) model.^{21–24} In the MT model, electrons are considered to be mostly trapped (>90% of injected electrons) at localized states and escape from them by thermal activation. In a network composed of numerous nanoparticles, electrons are transported

Special Issue: Michael Grätzel Festschrift

Received: December 30, 2013

Revised: April 1, 2014

Published: April 1, 2014

decreasing z for the same b and h decreases drastically the particle size (Scheme 1).

TEM views of the investigated particles prepared by the polyol process are presented in Figure 1, and their size

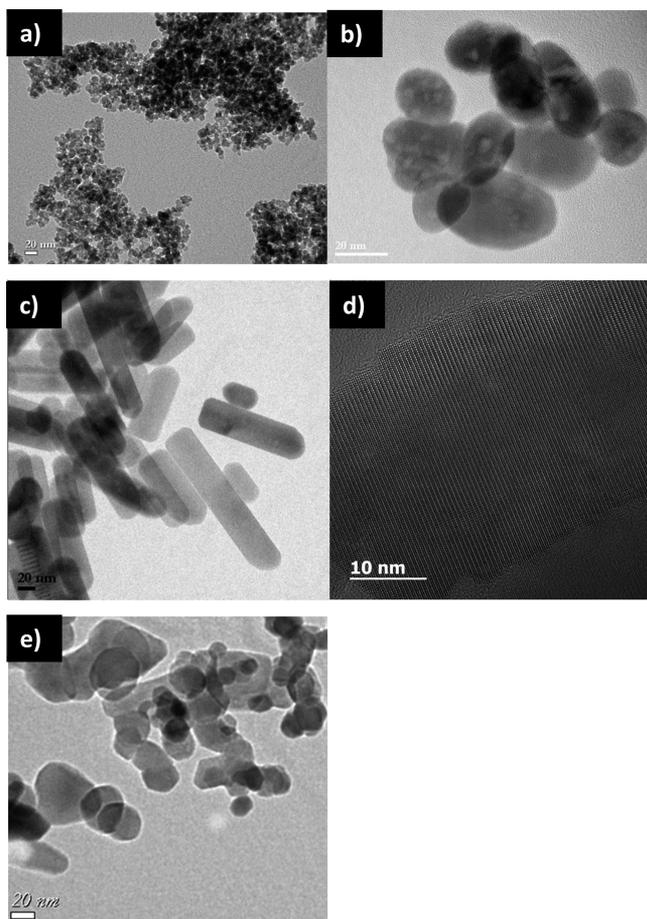


Figure 1. TEM images of the investigated ZnO nanoparticles: (a) NS8, (b) NS28, (c,d) NR35, and (e) NP20.

distribution is displayed in Figure S1 of Supporting Information. The NS8 particles were prepared in 1,3-butanediol at 164 °C with $z = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$, $b = 2$, and $h = 5$. They had a spherical shape with an 8 nm mean diameter (Figure 1a). The NS28 particles were prepared in DEG at 126 °C with $z = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$, $b = 4$, and $h = 20$. They showed spherical shape with a 28 nm mean diameter (Figure 1b). The spherical particles had no clear dominant surface crystal planes. The NR35 particles were prepared in DEG at 161 °C with $z = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$, $b = 0$, and $h = 5$. They had a nanorod shape with a 110 nm mean length and 35 nm mean diameter (Figure 1c,d). NP20 were commercial particles (Degussa VP20) with a mixed shape between nanorods and nanospheres (Figure 1e). They were sharper edged than the NS particles, and their mean size was 20 nm.

A viscous paste was prepared by mixing 1.5 g of ZnO nanoparticle powder, 5 g of ethanol, 0.28 g of ethyl cellulose (5–15), 0.11 g of ethyl cellulose (30–70), and 4 g of terpineol. This composition gave rise to a porosity p of about 60% for all the investigated films, a value which is known to correspond to a coordination number of 4 or higher.²¹ Under multiple trapping conditions (i.e., delayed electron diffusion), the coordination number of 4 would be sufficient to provide

pathways without any constraints arising from a film morphology for electron transport.²¹

2.2. Cell Preparation and Characterization. Fluorine-doped SnO₂ (FTO) coated glass sheets (TEC-15, Solaronix) were used as the substrate. They were carefully cleaned in steps with detergent, deionized water, acetone, and ethanol in an ultrasonic bath for 5 min each. A film was deposited by doctor-blading the paste on the top of the FTO substrate.¹⁸ The layer was then dried and annealed at 410 °C for 30 min. The layer thickness was optimized for the various particles to get high efficiency. After a heat treatment at 150 °C for 30 min, the porous ZnO films were immersed upon cooling in a solution containing 0.5 mM D149 dye (Chemicrea) and 1 mM octanoic acid (Aldrich) in a 1:1 volume mixture of acetonitrile/*tert*-butanol.³⁵ The impregnation time was 2 h.

The counter-electrode was prepared using a FTO glass substrate (TEC7, Solaronix) cleaned by ultrasound in acetone and ethanol for 5 min each. Then they were treated in a furnace for 30 min at 450 °C to remove organic contaminants. The Pt catalyst was deposited onto the FTO glass by spreading a 10 μL drop of H₂PtCl₆ solution (6 mg in 1 mL of ethanol) followed by heating at 400 °C for 30 min. This step was repeated once. The two electrodes were sealed with a 50 μm hot melt spacer (Surlyn, DuPont), and the internal space between the two was filled with the electrolyte through a hole drilled in the counter electrode, which was subsequently sealed with Surlyn and an aluminum foil piece. The electrolyte composition was 0.05 M I₂ and 0.5 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII) in acetonitrile.

The I – V curves were recorded by a Keithley 2400 digital sourcemeter, using a 0.01 V s^{−1} voltage sweep rate. The solar cells were illuminated with a solar simulator (Abet Technology Sun 2000) filtered to mimic AM 1.5G conditions. The illuminated surface was delimited by a black mask. The power density was calibrated to 100 mW cm^{−2} by the use of a reference silicon solar cell. The cells with a surface area of 0.36 cm² were characterized by impedance spectroscopy. The spectra were measured in the dark, over a large potential range, by a Solartron FRA1255 frequency response analyzer coupled with a PAR273 EGG potentiostat. The AC signal was 10 mV, and the frequency range was 100 kHz to 0.05 Hz. The spectra were fitted and analyzed using the Zview modeling software (Scribner). The electrochemical impedance spectroscopy results were corrected for IR-drop as described elsewhere.²⁵ The corrected voltage is noted V_{cor} .

The D149 dye loadings of the photoelectrodes were measured by dye desorption in 4 mL of dimethylformamide (DMF).¹² The D149 dye concentration in solution was subsequently titrated by spectrophotometry using the molar extinction coefficient of 72 350 L mol^{−1} cm^{−1} at 530 nm.

3. RESULTS

The cell I – V curves are presented in Figure 2a, and the cell characteristics are gathered in Table 1. The NS8 cell presents the lowest V_{oc} , whereas the other cells have similar V_{oc} . Figure 2b shows that the low V_{oc} of NS8 cell is linked to a higher dark current. The oxide layer thickness has been optimized to get high performance. The cells have similar dye loadings which range between 93 and 99 nmol cm^{−2} (Table 1). From Table 1, the lower dye concentration for the smallest particles (NS8) can be assigned to the small pore and to the necking of the particles that reduce the available surface area compared to that of the starting powdered material.¹⁷ Moreover, we observe a

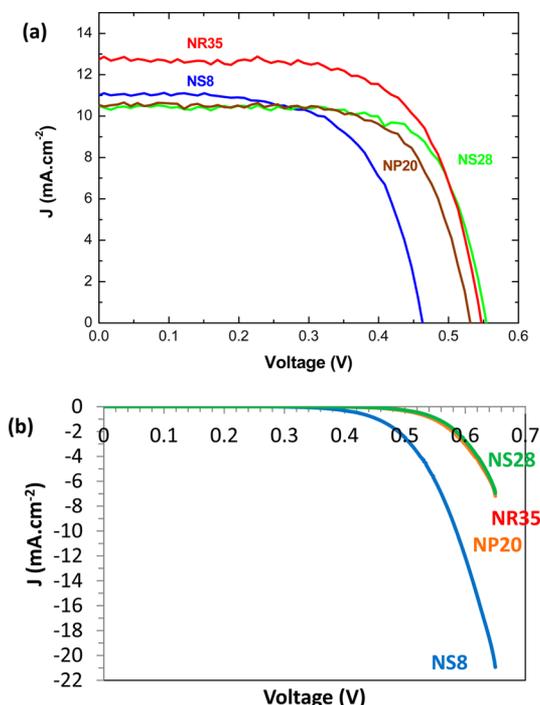


Figure 2. *I*–*V* curves of the four DSSCs with photoanode composed of different ZnO nanoparticles: (a) under AM1.5 filtered 100 mW cm⁻² illumination and (b) in the dark.

higher dye concentration for NP20 and NR35 compared to that of NS particles. It suggests that the presence of the sharp edges with predominant nonpolar {10 $\bar{1}$ 0} surface planes favors the dye adsorption (Schematic 1). In the case of NR35, which gives rise to the cell with highest J_{sc} and overall conversion efficiency, the TEM zoom view (Figure 1d) shows the high structural quality of the bulk material and of the nanostructure surface which favors the quality of the adsorbed dye self-assembled layer.

Impedance spectroscopy is a powerful technique that has been employed to a great extent to investigate the kinetics of electrochemical and photoelectrochemical reactions occurring in many functional systems, including DSSCs, in which coupled processes are involved.^{36–43} It is a sweeping frequency characterization technique that allows the decoupling of physical processes with different characteristic times. The impedance spectra of the various ZnO nanoparticle-based cells were measured in the dark over a large applied potential range to extract the kinetic data of the photoelectrodes at variable densities of state. Examples of spectra are presented in Figure 3a. They all showed a characteristic low-middle frequency semicircle because of the resistance to charge transfer (recombination) R_{ct} across the sensitized oxide–electrolyte interface coupled to the total electrode capacitance (denoted as

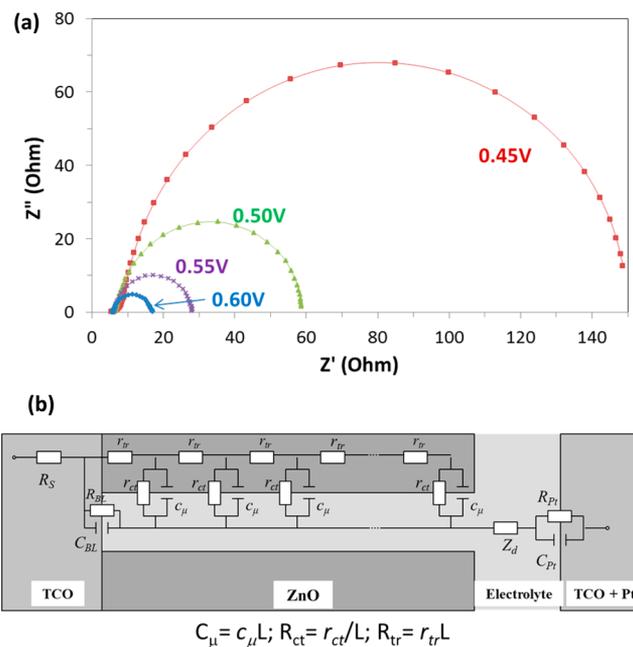


Figure 3. (a) Typical EIS spectra of a nanoparticle ZnO DSSC (NS8 particles, uncorrected applied voltage); (b) equivalent electrical circuit used for the fit and data analysis.

C_{μ}). At high frequency, a second semicircle was found because of the resistance R_{Pt} and capacitance C_{Pt} of the charged counter-electrode–electrolyte interface. In the intermediate frequency range, a $\sim 45^{\circ}$ straight line segment could be observed at not too high of an applied voltage, which is characteristic of the electron transport by diffusion and is modeled by a transport resistance R_{tr} in Figure 3b. The high-frequency series resistance R_s is due to the electrical contacts. The full equivalent circuit used to fit the spectra is presented in Figure 3b.

C_{μ} is a chemical capacitance due to trap states localized below the conduction band minimum. It is commonly believed that the localized states are mainly located near the particle surface and/or at the necks between particles.²⁴ C_{μ} is reported as a function of V_{cor} in Figure 4a. It varies more or less exponentially, and the experimental data have been fitted by the relationship

$$C_{\mu} = C_{0,\mu} \exp\left[\alpha \frac{qV_{cor}}{k_B T}\right] = C_{0,\mu} \exp\left[\frac{qV_{cor}}{k_B T_0}\right] \quad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T the absolute temperature, and q the elementary charge. α is a parameter that accounts for the depth of the trap energy distribution below the conduction band. α values are low and range between 0.072 and 0.15 (Table 2). They are in good agreement

Table 1. Film Thickness, Dye Loading Parameters, Layer Absorbance, and Performance Characteristics of Optimized Photovoltaic Cells Based on Nanoparticle ZnO Films Sensitized by D149

cell	size (nm)	d^a (μ m)	dye density (nmol cm ⁻²)	dye concentration (mM)	a^b (cm ⁻¹)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
NS8	8	25.4	96	38 ^c	790	0.463	11.0	64.4	3.23
NP20	20	15.0	96	63	1380	0.540	10.5	69.8	3.90
NS28	28	18.9	93	49	1090	0.554	10.5	72.4	4.21
NR35	35 × 110	18.4	99	54	1192	0.547	12.7	66.9	4.66

^aLayer thickness. ^bLayer absorbance. ^cEstimated value from the layer absorbance because NS8 layers could not be fully dye desorbed.

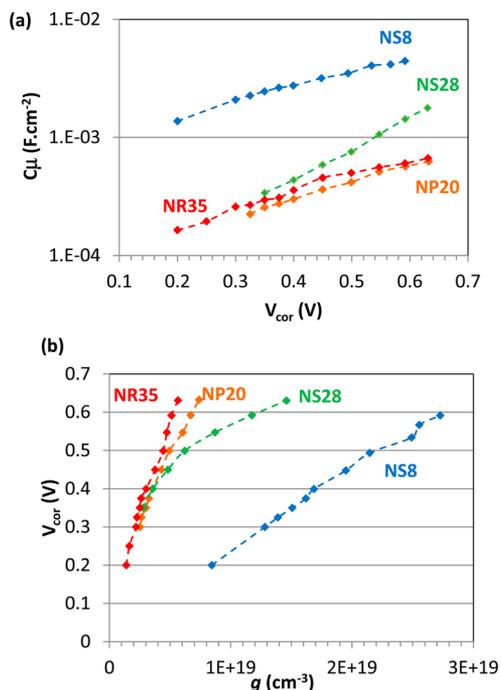


Figure 4. (a) Chemical capacitance C_{μ} as a function of V_{cor} ; (b) as a function of V_{cor} .

Table 2. Effect of ZnO Photoelectrode Structure on α , T_0 , and β Parameters of D149-Octanoic Acid/Nanoparticle ZnO Cells

cell	α	T_0 (K)	β
NS8	0.072	4088	0.57
NP20	0.085	3465	0.61
NS28	0.15	1951	0.59
NR35	0.084	3507	0.61

with previous studies on nanoparticle ZnO PE.^{23,25,34} ZnO has states deeper than those of anatase TiO₂ solar cells for which α is reported to range between 0.2 and 0.4.^{44,45} The trap-state depth can also be expressed as a temperature T_0 according to eq1. The fits give values ranging between 1950 and 4090 K (Table 2).

From C_{μ} , the density of states due to the traps, g , has been calculated:

$$g(V_{\text{cor}}) = \frac{C_{\mu}(V_{\text{cor}})}{qAd(1-p)} \quad (2)$$

where A is the geometric area of the cell, d the oxide layer thickness, and p the film porosity. The g function is presented as an energy diagram in Figure 4b. It varies in a large extent with the particle size and morphology. The NS8 cells have a very deep state distribution. This parameter decreases with the nanosphere particle size. We can also observe that the nanoparticles with the best defined surface planes, especially the nanorods with hexagonal shape, give rise to significantly lower g values.

R_{ct} is plotted versus V_{cor} in Figure 5 for the various particles. It shows a logarithmic variation following the relationship

$$R_{\text{ct}} = R_{0,\text{ct}} \exp \left[-\beta \frac{qV_{\text{cor}}}{k_{\text{B}}T} \right] \quad (3)$$

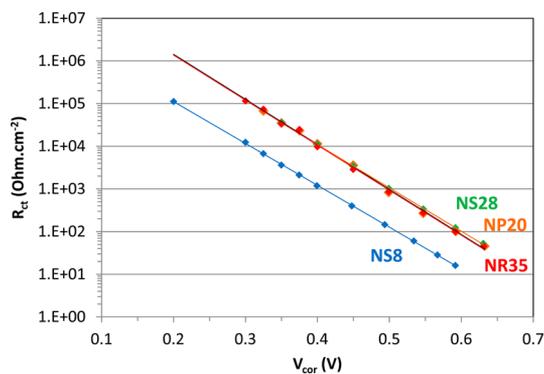


Figure 5. Effect of ZnO particle size and shape on R_{ct} parameter.

where β can be considered an empirical estimation of the reaction order. NR35, NP20, and NS28 have similar R_{ct} values and variation with V_{cor} . In contrast, R_{ct} is 8–10 times lower for the NS8 particle, showing a greater recombination rate in this case in agreement with the measured dark current curve in Figure 2b. β values determined from the fits are gathered in Table 2 and range between 0.57 and 0.61. β is lower than in the case where cholic acid is used as coadsorbant²⁵ or in the case of N719 dye sensitization,³⁴ showing the sensitivity of β on dye and coadsorbant parameters. A β value lower than 1 is an empirical indicator that is believed to describe sublinear recombination kinetics that takes into account that electrons may be transferred from occupied levels located in the energy gap.^{46,47}

With the charge carrier diffusion interpretation of the data, the lifetime of the electrons in the photoelectrode τ_n could be approximated to

$$\tau_n = R_{\text{ct}} C_{\mu} \quad (4)$$

The transport times (also named collection times) τ_{tr} have been determined from the IS data under conditions that are the same as those for τ_n . They derived from the relationship

$$\tau_{\text{tr}} = R_{\text{tr}} C_{\mu} \quad (5)$$

The two time constants are plotted in Figure 6a as a function of V_{cor} . τ_n decreases with the applied potential (and then g) because the electron interception increases with the driving force. τ_n is slightly higher for NS28 and similar values are found for the other particles. τ_{tr} is the shortest for NR35 and NS8 particles. On the other hand, rather long transport time is found for NS28 particles. The charge-collection efficiency has been calculated using the following classical relationship:^{3,18}

$$\eta_{\text{coll}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_{\text{tr}}}{\tau_n}\right)} \quad (6)$$

The results are plotted in Figure 6b. The NR35 and NS8 particles present very high η_{coll} values. The worst collection is found for the NS28 particles; if these particles exhibit the longest lifetime, they also have the longest transport time. However, we can note that the value calculated from eq 6 is somehow underestimated if compared to that obtained using relationships deduced from first principles.^{34,48} Therefore, we can conclude that the collection of charge in the present ZnO nanoparticle PEs is excellent in most case.

The conductivity of ZnO material in the photoelectrodes was determined from the charge transport resistance, by

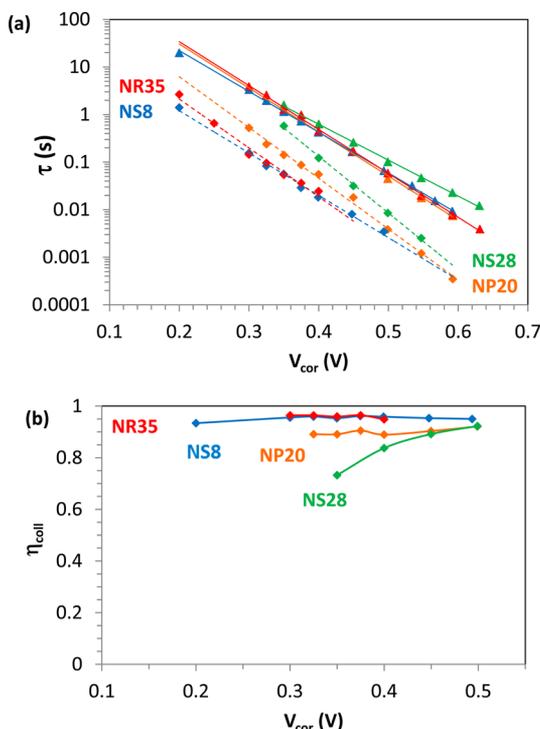


Figure 6. (a) Effect of particle size and morphology on τ_n (solid triangles, solid lines) and τ_{tr} (solid diamonds, dashed lines); (b) charge-collection efficiency η_{coll} as a function of V_{cor} .

$$\sigma_n = \frac{d}{A(1-p)R_{tr}} \quad (7)$$

We have chosen to compare the conductivity of the various nanoparticle PE at constant g because this parameter varies to a great extent with the particle type and therefore is a better comparison factor than V_{cor} . In Figure 7a, the following conductivity order is found: NS8 < NS28 < NP20 < NR35. We conclude that the rod-shaped particles have a conductivity significantly higher than that of the spherical particles. We also observe that the conductivity increases with the particle size; the surface defects, neckings, and grain boundaries are detrimental to σ_n .

The chemical diffusion coefficient of the electrons in ZnO, D_n , was determined by

$$D_n = d^2/\tau_{tr} \quad (8)$$

In Figure 7b, D_n is plotted as a function of g and exhibits the same behavior as σ_n . Deep trap states are detrimental for both the conductivity and electron diffusion coefficient.

Using the IS data, we have calculated the electron diffusion length L_n defined as the average distance traveled by the electrons in ZnO before recombination. This parameter is given by

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = d \sqrt{\frac{\tau_n}{\tau_{tr}}} \quad (9)$$

The results are displayed in Figure 8. Long distances, higher than 90 μm , are found for the particles with two extreme sizes: NR35 and NS8. They are lower in the case of NP20 and NS28 particles but remain much longer than the PE thickness d (Table 1).

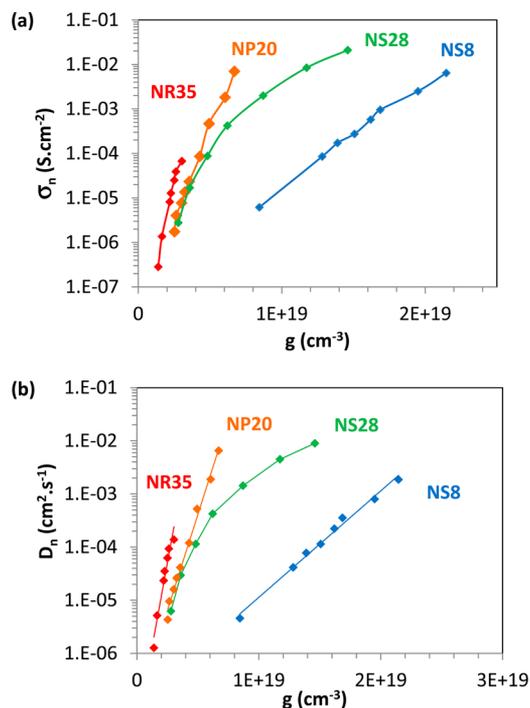


Figure 7. (a) Variation of the photoelectrode conductivity with g ; (b) variation of electron diffusion coefficient with g .

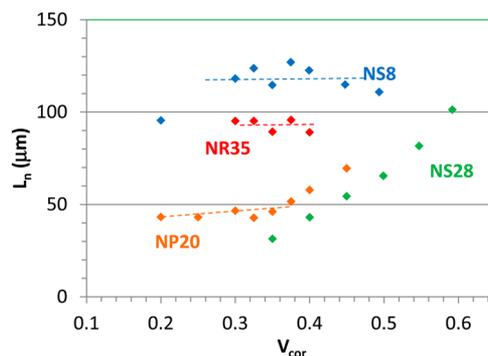


Figure 8. Electron diffusion length L_n versus V_{cor} .

4. DISCUSSION

The cell performances for the various ZnO nanoparticle-based DSSCs can be discussed in the light of the preceding reported results. The smallest investigated particles, NS8, give rise to cells with the worst overall conversion efficiency because of significantly lower V_{oc} and FF. The low V_{oc} cannot be explained by large recombinations because very high η_{coll} measured by IS has been found for these cells. On the other hand, Figure 4b clearly shows that the NS8 cells have much deeper and higher density of states, g , compared to the other cells. Therefore, under light illumination, the energy of their quasi-Fermi level is rather low, giving rise to a lower V_{oc} . The low FF of NS8 cells can be linked with the fact that these cells have the lowest measured β value (Table 2). The NS8-based layers have a higher density of surface state and grain boundary density, which favor the direct recombination between occupied levels located below the conduction band energy edge and the oxidized dye and tri-iodide ions. The rather low dye concentration in NS8 PE (Table 1) has been explained by the small pores and by the necking of the particles which

reduce the available surface area compared to that of the starting powder. Moreover, the small pores render more difficult the deposition of a well-covering homogeneous dye self-assembled monolayer as evidenced by the lower R_{ct} values measured for these cells (Figure 5).

Our study highlights the effect of ZnO nanoparticle shape on cell functioning and performance. Compared to the nanorod-shaped particles, more defects are found on the surface of the spherical particles. The defects reduce the amount of adsorbed dye because of less surface $-OH$ group available for bonding the carboxylic acid group of D149 dye.²⁵ On the contrary, dye attachment is favored on the nonpolar $\{10\bar{1}0\}$ facets of the rods and high J_{sc} could be achieved for NR35 cells in spite of the rather large size of these particles. This explains the slightly higher dye concentration found for the large NR35 nanorods compared to that of spherical NS28 particles. Some variations of J_{sc} have been found with the nanoparticle type in spite of similar dye loading density. The NP20 and NS28 cells exhibited the lowest J_{sc} , which can be mainly explained by their lowest charge-collection efficiency η_{coll} (Figure 6b).

5. CONCLUSIONS

The thorough investigation by impedance spectroscopy of nanoparticle ZnO-based solar cells has been reported. We have shown that the size and morphological variation of ZnO nanoparticle starting building blocks have a substantial impact on the PE electronic structure as well as on the charge transport and recombination kinetic parameters. Small size and spherical shape are detrimental parameters for the dye loading. Moreover, small particles PE with deep and high density of state, g , have significantly lower V_{oc} and FF because of quasi-Fermi level lowering and low charge-transfer resistance. On the other hand, films consisting of large rodlike particles with hexagonal well-faceted shape and high-quality surface planes were revealed to be favorable for charge transport, providing a long diffusion path, less collision with the boundaries, and high charge-collection efficiency. Rather good V_{oc} and FF were found for these cells. The presence of larger pores facilitates the penetration and filling of the porous layer with the electrolyte solution. They also promote the accurate sensitization by the dye and the formation of a self-assembled dye layer with reduced defects and recombination centers. These very high quality nanoparticle building blocks can be produced in a reproducible way, at low-cost and at a very large scale, by the forced hydrolysis in polyol medium method described in the paper. They are thus very promising for further applications in the photovoltaic field.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Plots of particle size distribution. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel: (33)1 55 42 63 83. E-mail: thierry.pauporte@chimie-paristech.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the French SEAM labex for financial support (PR-F-2012 project).

■ REFERENCES

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films. *Nature (London, U.K.)* **1991**, *353*, 737–740.
- (2) *Dye-Sensitized Solar Cells*; Kalyanasundaram, K., Ed.; EPFL Press: Lausanne, Switzerland, 2010.
- (3) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev. (Washington, DC, U.S.)* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (4) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Wei-Guang Diao, E.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12% Efficiency. *Science* **2011**, *334*, 629–634.
- (5) Ito, S.; Murakami, T. N.; P. Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Fabrication of Thin Film Dye Sensitized Solar Cells with Solar to Electric Power Conversion Efficiency Over 10%. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613–4619.
- (6) Zukalova, M.; Prochazka, J.; Zukal, A.; Yum, J. H.; Kavan, L. Structural Parameters Controlling the Performance of Organized Mesoporous TiO_2 Films in Dye Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 656–662.
- (7) Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. D. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 455–459.
- (8) Feng, X. J.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A. Vertically Aligned Single Crystal TiO_2 Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3781–3786.
- (9) Tricoli, A.; Wallerand, A. S.; Righettoni, M. Highly Porous TiO_2 Films for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14254–14261.
- (10) Lupan, O.; Guérin, V. M.; Ghimpu, L.; Tiginyanu, I. M.; Pauporté, T. Nanofibrous-Like ZnO Layers Deposited by Magnetron Sputtering and their Integration in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *550*, 125–129.
- (11) Lupan, O.; Guérin, V. M.; Tiginyanu, I. M.; Ursaki, V. V.; Chow, L.; Heinrich, H.; Pauporté, T. Vertically-Oriented Well-Aligned ZnO Nanowires Arrays Electrodeposited on ITO-Coated Glass and their Integration in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol., A* **2010**, *211*, 65–73.
- (12) Guérin, V. M.; Pauporté, T. From Nanowires to Hierarchical Structures of Template-Free Electrodeposited ZnO for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2971–2979.
- (13) Guérin, V. M.; Rathousky, J.; Pauporté, T. Electrochemical Design of ZnO Hierarchical Structures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *102*, 8–14.
- (14) Wang, J.; Lin, Z. Q. Dye-Sensitized TiO_2 Nanotube Solar Cells with Markedly Enhanced Performance via Rational Surface Engineering. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 579–584.
- (15) Wessel, K.; Minnermann, M.; Rathousky, J.; Wark, M.; Oekermann, T. Influence of Calcination Temperature on the Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Porous TiO_2 Films Electrodeposited from Ti(IV)-Alkoxide Solution. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15122–15128.
- (16) Nakade, S.; Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. Influence of TiO_2 Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8607–8611.
- (17) Chou, T. P.; Zhang, Q.; Russo, B.; Fryxell, G. E.; Cao, G. Titania Particle Size Effect on the Overall Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6296–6302.
- (18) Guérin, V. M.; Magne, C.; Pauporté, T.; Le Bahers, T.; Rathousky, J. Nanoporous Electrodeposited versus Nanoparticulate

ZnO Porous Films of Similar Roughness for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3677–3685.

(19) Boschloo, G.; Fitzmaurice, D. Spectroelectrochemical Investigation of Surface States in Nanostructured TiO₂ Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2228.

(20) Wang, H.; He, J.; Boschloo, G.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Electrochemical Investigation of Traps in a Nanostructured TiO₂ Film. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2529–2533.

(21) Van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. Nonthermalized Electron Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Transient Photocurrent and Random-Walk Modeling Studies. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11194–11205.

(22) O'Regan, B. C.; Durrant, J. Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *J. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799–1808.

(23) Guillen, E.; Peter, L. M.; Anta, J. A. Electron Transport and Recombination in ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22622–22632.

(24) Park, K.; Zhang, Q.; Myers, D.; Cao, G. Charge Transport Properties in TiO₂ Network with Different Particle Sizes for Dye Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1044–1052.

(25) Magne, C.; Moehl, T.; Urien, M.; Grätzel, M.; Pauporté, T. Effects of ZnO Film Growth Route and Nanostructure on Electron Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2079–2088.

(26) Feldmann, C. Polyol Mediated Synthesis of Oxide Particle Suspensions and Their Applications. *Scr. Mater.* **2001**, *44*, 2193–2196.

(27) Lee, S.; Jeong, S.; Kim, D.; Hwang, S.; Jeon, M.; Moon, J. ZnO Nanoparticles with Controlled Shapes and Sizes Prepared Using a Simple Polyol Synthesis. *Superlattice Microstruct.* **2008**, *43*, 330–339.

(28) Poul, L.; Jouini, N.; Fiévet, F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3123–3132.

(29) Couto, G. G.; Klein, J. J.; Schreiner, W. H.; Mosca, D. H.; De Oliveira, A. J. A.; Zarbin, A. J. G. Nickel Nanoparticles Obtained by a Modified Polyol Process: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311*, 461–468.

(30) Kodama, D.; Shinoda, K.; Sato, K.; Sato, Y.; Jeyadevan, B.; Tohji, K. Synthesis of Size-Controlled Fe–Co Alloy Nanoparticles by Modified Polyol Process. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 2396–2398.

(31) Collins, I. R.; Taylor, S. E. Non-Aqueous Thermal-Decomposition Route to Colloidal Inorganic Oxides. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1277–1281.

(32) Dakhloui, A.; Jendoubi, M.; Smiri, L. S.; Kanaev, A.; Jouini, N. Synthesis, Characterization and Optical Properties of ZnO Nanoparticles with Controlled Size and Morphology. *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 3989–3996.

(33) Bell, N. S.; Tallant, D. R. Ripening and Growth of Zinc Oxide Nanorods from Nanoparticles in 1,4-Butanediol Solvent. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *51*, 158–168.

(34) Pauporté, T.; Magne, C. Impedance Spectroscopy Study of N719-Sensitized ZnO-Based Solar Cells. *Thin Solid Films*. **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.121>.

(35) Magne, C.; Urien, M.; Ciofini, I.; Tuguszu, T.; Pauporté, T. Use of Amphiphilic Fatty Acids as Co-adsorbent for the Improvement of Metal-Free Organic Dye-Sensitized Solar Cell. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11836–11842.

(36) Pauporté, T.; Durand, R. Impedance Spectroscopy Study of Electrochromism in Sputtered Iridium Oxide Films. *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 35–41.

(37) Pauporté, T.; Andolfatto, F.; Durand, R. Some Electrocatalytic Properties of Anodic Iridium Oxide Nanoparticles in Acidic Solution. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 431–439.

(38) Pauporté, T.; Finne, J.; Kahn-Harari, A.; Lincot, D. Growth by Plasma Electrolysis of Zirconium Oxide Films in the Micrometer Range. *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *199*, 213–219.

(39) Bisquert, J. Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 325–333.

(40) Bisquert, J.; Vikhrenko, V. S. Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2313–2322.

(41) Wang, Q.; Moser, J. E.; Grätzel, M. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14945–14953.

(42) Adachi, M.; Sakamoto, M.; Jiu, J.; Ogata, Y.; Isoda, S. Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13872–13880.

(43) Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Palomares, E.; Otero, E.; Kuang, D.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6550–6560.

(44) Peter, L. M. Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6601–6612.

(45) Wang, Q.; Ito, S.; Grätzel, M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Bessho, T.; Hachiro, I. Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25210–25221.

(46) Bisquert, J.; Mora-Sero, I. Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 450–456.

(47) Villanueva-Cab, J.; Wang, H.; Oskam, G.; Peter, L. M. Electron Diffusion and Back Reaction in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Nonlinear Recombination Kinetics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 748–751.

(48) Bertoluzzi, L.; Ma, S. On the Methods of Calculation of the Charge Collection Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4283–4285.

Ruthenium Polypyridyl TG6 Dye for the Sensitization of Nanoparticle and Nanocrystallite Spherical Aggregate Photoelectrodes.

M. Hosni^{a,b}, Y. Kusumawati^{a,c}, S. Farhat^b, N. Jouini^b, A. L. Ivansyah^c, M. A. Martoprawiro^c, Th. Pauporté^{a*}

^aInstitut de Recherche de Chimie-Paris, CNRS – Chimie ParisTech, UMR8247, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

^bLaboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM UPR 3407, Université Paris 13/ CNRS, Sorbonne Paris Cite, 93430 Villetaneuse, France.

^cInorganic and Physical Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi Bandung (ITB), Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia.

Abstract

A ruthenium polypyridyl dye containing a hexasulfanyl-styryl modified bipyridyl group as ancillary ligand, coded TG6, is investigated as a sensitizer for ZnO-based dye-sensitized solar cells (DSSCs). The advantage of this dye is a broad wavelength absorption spectrum, a large loading in ZnO photoelectrodes, a significantly larger extinction coefficient compared to more classical Ru-polypyridyl dyes and the formation of less agglomerate in the pores of the ZnO layers. TG6 has been used to sensitize ZnO nanorod particle layers of high structural quality and ZnO layers made of sub-micrometer spheres composed of aggregated nanocrystallites and that develop an internal surface area. The latter are highly light-scattering in the visible wavelength region but more difficult to sensitize correctly. The TG6 dye has been compared with the metal-free D149 dye and has been shown more efficient. The best performances have been obtained by combining TG6 with the nanorod layer, the optimal power conversion efficiency being measured at 5.30% in that case. The cells have been investigated by impedance spectroscopy over a large applied voltage range. We especially show that the sub-micrometer sphere layers exhibit a less conductivity and a less charge collection efficiency compared to the nanorod particle ones.

*Author for correspondence: Tel.: (33)1 55 42 63 83; E-mail : thierry.pauporte@chimie-paristech.fr.

Keywords : TG6, ZnO, Polyol hydrolysis, Dye-sensitized solar cells, Impedance spectroscopy.

Introduction

During the last two decades, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted increasing attention from both academic research and technological development viewpoints owing to their low cost, easy handling, and relatively high conversion efficiency [1-4]. A typical DSSC consists of a mesoporous TiO_2 film sensitized by a monolayer of dye molecules, impregnated by an electrolyte containing a redox shuttle and completed by a counter electrode [2]. The use of ZnO as an alternative to TiO_2 as a wide bandgap electron transport material has focused much less attention. The potential advantages of ZnO in DSSC include a fast charge transport with an electron mobility and conductivity several orders of magnitude higher compared to anatase TiO_2 [5,6]. Fast transport is required for high charge collection efficiency and to facilitate the change of the redox shuttle in the solar cells notably to get higher open circuit voltage (V_{oc}). [4,7] ZnO can be easily grown as nanostructured films and many ZnO nanostructures have been described during the last fifteen years such as nanoparticles, nanorods, nanowires, nanotubes, tetrapods, hierarchical structures, micro-urchins and so on [8-15]. Moreover, highly crystalline ZnO layers can be processed at low temperature by techniques compatible with substrates that do not stand heat treatments.

Many techniques of preparation of the mesoporous oxide films have been reported in the literature. In the case of TiO_2 , the sintering of colloidal particles, which was reported in the pioneering DSSC paper, [1] remains the most popular and successful in term of energy conversion performances. [4] In the case of ZnO particles, the forced hydrolysis in polyol medium technique is a very attractive synthetic route for the preparation of both nanoparticles and nanoparticle superstructures. [16-23] This technique is easy to implement, cost-effective and simple to scale-up with reproducible results. It has been used for the synthesis of various inorganic compounds [16,17] as well as of pure metals [18–20] at moderate temperatures. Diols media have interesting properties since, owing to their high dielectric constants

(between 20 and 40), they act as solvents that can dissolve many inorganic precursors.[21] Moreover, owing to their relatively high boiling points, they offer a wide operating-temperature range for the preparation of inorganic compounds. The polyol molecules have a multifaceted role, acting as a solvent in the synthesis, as a complexing agent and as a surfactant agent which adsorbs on the surface of the elementary particles preventing or controlling their aggregation. The technique has been used in a large extent for the preparation of ZnO nanoparticles with a precise morphological control.[23] Moreover, it can produce nanoparticle superstructures such as spherical aggregates with controlled sub-micrometer size.[9-11,24,25] These structures are attractive for DSSC application since they are highly visible light scattering and they consequently present light trapping properties.[10]

Finding appropriate dyes to raise the ZnO-DSSC performances at the level of the TiO₂ based-ones remain challenging. The ZnO solar cell efficiency is clearly limited by a less attached dye density and by more recombination side reactions.[6,26] In the literature, the best ZnO-based DSSC performances have been achieved using the N3/N719 ruthenium-based dyes since some authors have reported overall conversion efficiencies ranging between 6.5% and 7.5 % for these systems.[27-29] The best short circuit current, J_{sc} , was measured above 19 mA.cm⁻², a value that is not far from that of the best TiO₂-based DSSCs [4]. However, all our attempts to reproduce these data have proved to be unsuccessful.[26] The low conversion efficiency of most ZnO-based DSSC prepared using N719 is likely due to the dissolution of the ZnO to Zn²⁺ by the adsorbed acidic dye, followed by the formation of agglomerates (giving an insulating layer of Zn²⁺ and ruthenium photosensitizer molecules), and eventually followed by the blocking of the injected electrons from the dye molecules to the semiconductor by the insulating layer [30-32]. On the other hand some efficient organic sensitizers, called indoline derivatives, have been developed during the last years for the sensitization of ZnO. Their molar extinction coefficients are significantly higher than those of

the common ruthenium photosensitizers [33,34]. The D149 indoline dye has a rhodanine dimer as the acceptor group and a carboxylic acid as the anchoring group. D205 is an amphiphilic derivative of D149 in which the ethyl chain bound to a N of rhodanine is replaced by an octyl chain that is supposed to limit the dye aggregation upon the sensitization step. Using the D149 dye, we have reported a power conversion efficiency (PCE) of 4.64% with electrodeposited mesoporous ZnO films [35] and 4.66% with nanoparticle films.[23] Cheng and Hsieh obtained a PCE of 4.95% and 5.34% for self-assembled ZnO secondary nanoparticles photoelectrodes sensitized with D149 and D205 dyes, respectively.[10]. Magne et al have recently shown that the D149 dye could be co-sensitized with the complementary D131 dye to get an incident photon to electron conversion efficiency of about 80% between 400 nm and 600 nm and an increase of the PCE by 8% compared to the use of the D149 dye alone.[36] Higashijima et al. have reported that two novel indoline dyes, coded DN319 and DN350, developed for ZnO-based DSSCs, could raise the PCE up to 5.01% [37] and 5.55%,[38] respectively.

In the present work, we introduce the use of a ruthenium polypyridyl dye containing a hexasulfanyl-styryl modified bipyridyl group as ancillary ligand, coded TG6, for ZnO photoelectrode sensitization. This dye has been very poorly documented in the DSSC literature in spite of performances reported close to that of the reference N719 dye in the case of TiO₂ sensitization.[39,40] We show that TG6 is highly relevant combined with porous photoelectrodes made of ZnO rod-like nanoparticles and ZnO nanocrystallite spherical aggregates. Due to the two long alkyl chains in its molecular structure, the ZnO degradation and the agglomeration are markedly reduced. We compare TG6 performance with the D149 reference indoline dye. To better understand the effect of dye and nanostructure on the cell functioning, a detailed study by impedance spectroscopy (IS) has been carried out.

2. Experiments

2.1 ZnO structure and layer preparations

For the ZnO nanostructure preparation, a controlled amount of zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and an appropriate volume of distilled water were successively added to diethylene glycol (DEG, with formulae $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$). The size and morphology of the particles were controlled by adjusting the zinc concentration (z), the hydrolysis ratio defined as $h = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Zn}^{2+}}}$ and the basicity ratio defined as $b = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{Zn}^{2+}}}$ where n_{NaOH} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ and $n_{\text{Zn}^{2+}}$ account for the number of moles sodium hydroxide, water and zinc precursor, respectively.[23] The mixture was then heated under reflux at a specified temperature for 1 hour. After hydrolysis, the white precipitate of zinc oxide nanocrystallites (NR35) or aggregates (AG200) was centrifuged, washed several times with ethanol and acetone, and dried at 60°C. The NR35 rod-shaped particles were prepared in DEG at 161°C with $z = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$, $h = 5$ and $b = 0$. The ZnO nanocrystallite hierarchical aggregates (AG200) were prepared in DEG at 130°C with $z = 0.09 \text{ mol.L}^{-1}$, $h = 2$ and $b = 0$.

For the layer preparation, first a viscous paste was created by mixing 1.5 g of NR35 ZnO nanoparticles powder or 1 g of AG200 ZnO aggregate powder with 5g of ethanol, 0.28g of ethyl cellulose (5-15), 0.11g of ethyl cellulose (30-70) and 4g of terpineol. These compositions gave rise to porosity, p , of about 60% for all the investigated films. Fluorine-doped SnO_2 (FTO) coated glass sheets (TEC-15 from Solaronix) were used as the substrate. They were carefully cleaned in steps with detergent, deionized water, acetone and ethanol in an ultrasonic bath for 5 min each. A film was deposited by doctor-blading the paste on the top of the FTO substrate.[6] The nanoparticle layer was annealed at 410°C for 30 min as described elsewhere. In the case of the AG200 ZnO nanocrystallite aggregate, we have investigated the effect of the sintering layer temperature on the cell performances. As shown

in the Supporting Information Table S1 and Figure S1, the best efficiency was achieved using 400°C as the annealing temperature.

The layer thicknesses were measured with a Dektak 6M stylus profiler. It was optimized for the various particles in order to get high efficiency. The effect of this parameter on the AG200 cell performance is presented in the supporting Information (Table S2 and Figure S2). The best performances were achieved for layers with a thickness ranging between 27 and 32 μm . The XRD patterns were determined by a Phillips X'pert high-resolution X-ray diffractometer operated at 40 kV and 45 mA using the $\text{CuK}\alpha$ radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. The size and the shape of the ZnO particles/aggregates were determined using a JEOL 2011 transmission electron microscope (TEM) operated at 200 kV. The sample morphologies were examined with a high resolution Ultra 55 Zeiss FEG scanning electron microscope (FE-SEM) at an acceleration voltage of 10 kV.

2.2 Solar cell preparation and characterizations.

The layers were sensitized with the TG6 dye (cis-bis(thiocyanato)(2,20-bipyridyl-4,40-dicarboxylato){4,40-bis[2-(4-hexylsulfanylphenyl)vinyl]-2,20-bipyridine}ruthenium(II) mono(tetrabutylammonium) salt) (Borun chemicals) which molecular structure is presented in the Schematic 1a. The ZnO layers were immersed upon cooling in a 0.3 mM TG6 in dichloromethane CH_2Cl_2 solution. For the sake of comparison, cells prepared with the D149 indoline dye (Chemicrea Inc.) (5-[[4-[4-(2,2-Diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3-3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]methylene]-2-(3-ethyl-4-oxo-2-thioxo-5-thiazolidinylidene)-4-oxo-3-thiazolidineacetic acid) (Schematic 1b) were also investigated. The D149 sensitization was performed in a solution of 0.5 mM of the dye and 1 mM octanoic acid co-adsorbant in a 1:1 volume mixture of acetonitrile/tert-butanol.[36] For the two dyes,

the impregnation time was 2h. The counter-electrode was prepared using a FTO glass substrate (TEC7, Solaronix) cleaned ultrasonically in acetone and ethanol for 5 min each. Thereafter, they were treated in a furnace for 30 min at 450°C to remove organic contaminants. The Pt catalyst was deposited onto the FTO glass by spreading a 10 μL drop of H_2PtCl_6 solution (6 mg Pt in 1 mL ethanol) followed by subsequent heating at 400°C for 30 min. This step was repeated once. The two electrodes were sealed with a 50 μm hot melt spacer (Surlyn, DuPont) and the internal space between the two was filled with the electrolyte through a hole drilled in the counter electrode, which was subsequently sealed with Surlyn and an aluminum foil. The electrolyte composition used in the TG6 cells was 0.6 mol.L⁻¹ 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII), 0.1 mol.L⁻¹ LiI, 0.05 mol.L⁻¹ I₂, 0.10 mol.L⁻¹ guanidinium thiocyanate and 0.5 mol.L⁻¹ 4-tertbutylpyridine in a mixture of acetonitrile and valeronitrile (85/15 volume ratio). The D149 cell electrolyte was 0.05M I₂ and 0.5M 1-2, dimethyl,3-propylimidazolium iodide (DMPII) in acetonitrile.

The I-V curves were recorded by a Keithley 2400 digital sourcemeter, using a 0.01 V.s⁻¹ voltage sweep rate. The solar cells were illuminated with a solar simulator (Abet Technology Sun 2000) filtered to mimic AM 1.5G conditions. The illuminated surface was delimited by a black mask. The power density was calibrated to 100 mW.cm⁻² by the use of a reference silicon solar cell. The cells with a surface area of 0.36 cm² were characterized by impedance spectroscopy (IS). The spectra were measured in the dark over a large potential range, by a Solartron FRA1255 frequency response analyzer coupled with a PAR273 EGG potentiostat. The AC signal was 10 mV and the frequency range was 100 kHz-0.05 Hz. The spectra were fitted and analyzed using the Zview modeling software (Scribner). The electrochemical impedance spectroscopy (IS) results were corrected for IR-Drop as described elsewhere.[6] The corrected voltage is noted V_{cor} . The optical properties (total transmission and total reflection) of the sensitized layers were recorded with a Carry 5000 UV-Vis-NIR

spectrophotometer equipped with an integrating sphere. The sensitized layer absorbance curves were deduced from the transmittance and reflectance data.

2.3 Computational Details

The calculations were carried out using the Gaussian 09 program package [41] with B3LYP exchange-correlation functional [42]. The dye geometries were optimized using the 6-311G* basis set for C, H, O, N and S atoms [43-44] together with the Los Alamos effective core potential LanL2DZ for Ruthenium [45-47]. Solvation effects were evaluated by the conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) [48-49], using DMF as a solvent for D149 and CH₂Cl₂ for TG6. The single point TD-DFT calculation [50] then was carried out to the optimized structure to gain insight into the electronic properties and detailed excited states behavior that contribute to the UV/VIS spectra.

3. Results and discussion

In our previous work on ZnO nanoparticles prepared by the forced hydrolysis in polyol technique, we have investigated the effect of the size and the shape of these particles on the DSSC performance and photoanode functioning.[23] We have shown that the rod shaped ones, viewed in Figure 1a, yielded to the best PCE. The size distribution of these particles is disclosed in Figure S3a (Supporting Information). Their mean diameter is measured at 35 nm and their mean length at 100 nm. High resolution TEM images of the rods (Figure 1b) show the high structural quality of the bulk material with perfectly stacked (001) planes and no structural defects. Moreover, the images also show the remarkable high structural quality of the rod surface. In the present work, we introduce the hierarchical spheres made of aggregated nanocrystallites prepared by same polyol technique but with different conditions. By lowering zinc concentration, the shape of the nanoparticle changed from rods to aggregated small particle arrangement as clearly observed on the TEM view of the Figure 1c. The size analysis

of the spheres is presented in Figure S3b. The sub-micronic spheres were polydispersed in size with a diameter ranging between 100 and 400nm and the presence of larger spheres of 600-800 nm. Their mean value was measured at 219 nm. The mean diameter of the nanocrystallites composing the spheres was 19 nm. It may be possible that Van Der Waals interaction between the surfaces of these small nanocrystallites is the driving force for self-assembly. Due the chelating effects of diethylene glycol, primary particles grow up separately and then, due to their high surface reactivity assemble to form secondary ZnO nanoparticles.

The particles have been used as building blocks to prepare porous ZnO films by following the protocol described in the experimental section. In the layer preparation procedure, the annealing step has a key role since it eliminates the organic binder to release the porosity and it ensures the connection and necking of the particles and/or of the spheres. Their good electrical connection is required for the efficient electron transport in the final device. The optimized annealing temperature was found to range between 400-410°C, for which the ethyl cellulose is reported to be fully eliminated.[25] Figure 2a is a FESEM view of a NR35 layer. The layer is porous and some aggregations of the rods by their lateral facets are observed. Figure 2b is a FESEM view of the AG200 layer. It is made of the stacked sphere with a polydispersed size. The inset zoom view of a sphere confirms its porous nature, and it illustrates that the pores inside the spheres are small in size.

In Figure S4, the XRD patterns of the films are indexed by the wurtzite hexagonal structure of ZnO with no preferential orientation. The peak enlargement in the AG200 pattern is due to the small size of the aggregated nanocrystallites composing the spheres. Using the Scherrer method described in Figure S4 (Supporting Information) for the (100), (002) and (101) reflections, we have determine an average crystallite size of 19 nm in good agreement with the TEM view analysis (Figure S3, Supporting Information). The films have also been characterized by PL measurements (Figure 3A). They show a strong near-band edge emission centered around 382 nm. The high structural and surface quality of the NR35-film is attested

by the strong UV emission and the very weak emission in the visible wavelength region. On the other hand, the AG200 film has a weaker emission in the UV and a marked broad emission peak in the orange-red region (centered at 604 nm). The latter can be assigned to surface defects.[6]

The reflectance spectra of the bare layers are presented in the Figure 3B. The NR35 layers are light scattering with a maximum of reflectance measured at 40% and centered at 398 nm. The reflectance of the aggregate layer is much stronger. Mie theory[51] and Anderson localization of light [52] provide the analytical description for the scattering of light by spherical particles and predict that resonant scattering may occur when the particle size is comparable to the wavelength of incident light. The aggregates within ZnO films are submicrometer-sized, and they are therefore particularly efficient scatterers for visible light due to multiple scattering of light within the hierarchical ZnO layers. We measured a maximum total reflectance, R%, of 72% for a wavelength of 460 nm which is red-shifted compared to the maximum of the NR35 layer. The curve of the AG200 film is better adapted to the visible light absorption by the dyes. The reflectance is remarkably high, even higher than that reported recently for films prepared from a sub-micrometer sized ZnO powder by the occlusion electrolysis technique.[53]

In the present study, TG6 Ru-polypyridyl has been studied as a new dye for ZnO-based DSSCs. It has been compared with the D149 organic dye. Their extinction coefficients measured in DMF are reported in Table 1. D149 has a large ϵ which is about 3.2 times that of TG6. However, TG6 is a ruthenium polypyridyl dye engineered in a way to have a high absorption coefficient and extended absorption in the visible region of the solar spectrum due to the extended π -conjugation of the ancillary ligand.[39] Consequently, ϵ of TG6 is higher by 65% than that of the N719 dye.

The UV/VIS-absorption spectra of both dyes that resulted from TD-DFT calculations are presented in Figure 4 and the calculated electronic transitions with their oscillator strengths are gathered in the Table S3 of the Supporting Information. They are in agreement with the experimental measurements performed in CH₂Cl₂ and also reported in the same figure. This calculation informs us that absorption at 567 nm results from the electron transition between the HOMO-2 and the LUMO orbitals. Further computational investigation found out that HOMO-2 orbital is composed dominantly by d orbital on ruthenium atom, which indicate that this electronic transition is a metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transition (Table S3 and Figure S5b). TD-DFT calculation of D149 dyes shows a 30 nm red-shift on UV/VIS-absorption spectra compare to the experimental one. The maximum wavelength at about 530 nm is the result of the HOMO to LUMO electron transition. Figure S5a shows that the HOMO of D149 is located on the main chain of molecule (indoline moiety), whereas the LUMO is mainly located on the rhodanine moiety. The separation in the HOMO and LUMO positions indicate that the transition has an ICT (Intra-molecular Charge Transfer) character.[54] This result is in line with the previous onest which compared the electronic structure of the D149 dye. [55,56].

The calculated molecular orbital energy level for both dyes that involved in main electronic transition together with the energy level of conduction band (CB) and valence band (VB) of ZnO also energy position of I/I₃⁻ is presented in Figure S6. The energy levels of ZnO were extracted from Ref. [57]. Figure S6 informs us that the position of the LUMO energy of both dyes meet the criteria for an efficient charge injection to the ZnO conduction band. It requires the position of LUMO to be above the semiconductor conduction band. Similarly, for the dye regeneration, the position of the HOMO energy level must be below the electrolyte potential redox. These positions guaranty a sufficient driving force for electrons to flow.

Our computational analysis outlines two important differences between the electronic properties of D149 and TG6 dyes. Firstly, from the absorbance spectra, we can see that there are more electronic transitions in TG6 in the UV/Vis range compared to that in D149, which make the TG6 spectra broader compare to that of D149. Secondly, Figure S5c shows us that in TG6 the LUMO orbital is localized closer to the anchoring site carboxylate compared to that of D149, which indicate that the electron will transfer easily from the LUMO to the conduction band of ZnO.

The absorbance curves of the sensitized layers are presented in the Figure 5A. For the sake of comparison they are reported per micrometer thickness unit. The maximum of the layer absorbance is higher for D149 compared to TG6 but in a much less extent than the difference in their absorption coefficient. Therefore, we conclude to a higher TG6 dye concentration in the layers compared to D149. We also observe that the maxima of absorbance for the D149 and the TG6 dyes are higher for the AG200 films compared to the NR35 ones. In the Figure 5B, the spectra have been normalized in order to show the effect of the aggregate on the optical properties. The absorbance of AG200-based layers is extended, especially in the red spectral region, due to multiple light scattering and then to prolonged light-traveling distance in these layers. The aggregates within ZnO films act as efficient scatterers for visible light, resulting in a significant increase in the light-harvesting capability of the photoelectrodes.

DSSCs have been prepared with the two different ZnO nanostructures and the organic metal-free and the Ru-polypyridyl complex dyes. Figure 6 shows typical I-V curves of the various investigated solar cells optimized for their performances. The cell PV parameters are gathered in the Table 1. All the cells possessed a similar open circuit voltage of approximately 530-540 mV. This parameter was not significantly affected by the electrolyte composition. However, the short circuit current density varied with the oxide structure and dye. The best

performance was achieved for the NR35_TG200 cell and a power conversion efficiency of 5.30% was achieved with $V_{oc} = 0.530V$, $J_{sc} = 15.70 \text{ mA.cm}^{-2}$ and a fill factor, $FF = 0.642$. This represents a significant improvement compared to our previous record cells that were based on indoline dyes.[23,34,36] We also note that the performances of the AG200-based solar cells were lower than those of the NR35-based ones in spite of a higher dye concentration. It suggests the presence of dye agglomerates in that case. The performances of DSSCs depend on the two types of processes experienced by the electrons injected to the oxide conduction band from the excited dye: the transport and the recombination reaction. The transport is a forward movement of electrons to a back contact collector as a result of a gradient of electron concentration. It is a field-free random walk process. In the generally accepted multiple trapping (MT) model,[58-60] the electrons are considered to be mostly trapped in localized states below the conduction band edge, from which they can escape by thermal activation. The electron movement is characterized by the transport time (τ_{tr}), which is the mean time for the electron to reach the back contact. Recombination is a back flow of electrons to tri-iodide ions (and oxidized dyes) characterized by the electron lifetime (τ_n).

Impedance spectroscopy (IS) is a powerful technique that has been employed in a large extent to investigate the coupled kinetics of electrochemical and photoelectrochemical reactions occurring in DSSCs.[6,58-64] DSSCs of similar thickness (between 16-17 μm) have been prepared and investigated by IS. Examples of spectra are presented in Figure S7 (Supporting Information). They have been analyzed according to the multiple trapping (MT) model described in the introduction.[65] They all showed a characteristic low-middle frequency semicircle due to the resistance to charge transfer (recombination) (R_{ct}) across the sensitized oxide-electrolyte interface coupled to the total electrode capacitance, denoted as C_{μ} , which is a chemical capacitance due to filled trap states localized below the conduction band minimum. At high frequency, a second semicircle was found due to the resistance (R_{Pt}) and

capacitance (C_{PI}) of the charged counter-electrode/electrolyte interface. In the intermediate frequency range, a $\sim 45^\circ$ straight-line segment could be clearly observed for cells polarized at not too high applied voltage, which is characteristic of the electron transport by diffusion and is modeled by a transport resistance, noted R_{tr} in Figure 7A. The high frequency series resistance, R_s , is due to the electrical contacts. The full equivalent circuit used to fit the spectra is presented in Figure 7A. We noted that for all the investigated cells the IS spectra did not exhibit a clear Warburg loop at low frequency, even at a high applied voltage (not shown). This clearly excludes a performance limitation due to the diffusion of the I^-/I_3^- redox shuttle.

C_μ is a chemical capacitance due to filled trap states localized below the conduction band minimum (sub-band gap state). C_μ is plotted as a function of V_{cor} in Figure 7B and it varies more or less exponentially as expected for the model used. The experimental data have been fitted by the relationship:

$$C_\mu = C_{0,\mu} \exp\left[\alpha \frac{qV_{cor}}{k_B T}\right] = C_{0,\mu} \exp\left[\frac{qV_{cor}}{k_B T_0}\right] \quad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), T the absolute temperature and q the elementary charge ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). The C_μ curves of AG200 based solar cells are negatively shifted compared to the NR35 ones which suggests a negative energy shift of the conduction band minimum (CBM) of ZnO in the case of the aggregates. α is a parameter that accounts for the depth of the trap energy distribution below the conduction band. In Figure 7B, α value ranges between 0.10 and 0.13 (Table 1) and are slightly lower than those of anatase and brookite TiO_2 that we have measured recently as ranging between 0.18 -0.23.[66]

In Figure 7C, R_{ct} is presented versus V_{cor} . Slightly less recombinations are found for the TG6-sensitized solar cells that can be assigned to the presence of the two long alkyl chains in

the molecular structure of the dye and to its amphiphilic character. R_{ct} show an exponential variation, in agreement with the MT model, that follows the relationship:

$$R_{ct} = R_{0,ct} \exp \left[-\beta \frac{qV_{cor}}{k_B T} \right] \quad (2)$$

where β can be considered an estimation of the reaction order. β values range between 0.61 and 0.71 depending on the dye and on the structure (Table 1). β of TG6-sensitized DSSC is significantly higher than β of D149-sensitized ones. β lower than 1 is an empirical way to describe sublinear recombination kinetics that takes into account that electrons may be transferred from occupied levels located in the energy gap.[67-69]

The electron lifetime, τ_n , is the mean time before the charge recombination with the triiodide species in solution. It has been calculated according to: $\tau_n = R_{ct} C_{\mu}$. [64] Due to the different trap state distribution and conduction band level for the various photoelectrodes, this parameter has been compared as a function of the trapped electron concentration, g . From C_{μ} , g was calculated according to:

$$g(V_{cor}) = \frac{C_{\mu}(V_{cor})}{qAd(1-p)} \quad (3)$$

where A is the geometric area of the cell, d the oxide layer thickness and p the film porosity. τ_n is displayed in Figure 8A. It decreases with the applied potential (and then g) because the electron interception increases with the driving force. τ_n is significantly longer for the aggregate-based cells compared to the nanorod ones. We can suppose that it is due to the charge confinement in these rather large objects. The transport time is the mean time for the photogenerated electrons to reach the back contact. It was calculated as $\tau_{tr} = R_{tr} C_{\mu}$. [64] The R_{tr} parameter describes the transport properties of the films and are presented in Figure 7C. For

all the cells it varies exponentially and is significantly lower than R_{ct} . τ_{tr} is plotted as a function of g in Figure 8A. Longer transport times are found for the aggregates. It shows that this structure is detrimental for the electron travelling. However for all the cells τ_n is more than one order of magnitude higher than τ_{tr} , a difference that ensure a rather good charge collection at the FTO front contact. The charge collection efficiency, η_{coll} , in the photoelectrodes was calculated using the following classical relationship:[70]

$$\eta_{coll} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau_n}\right)} \quad (4)$$

The results are displayed in Figure 8B. The collection efficiency is very high in the case of NR35-based cells with values higher than 96%. On the other hand, significantly lower values (86%-95%) are found in the case of AG200 solar cells. Therefore cell performance losses are expected for the AG200-based DSSCs.

The conductivity of ZnO porous layers was determined from the charge transport resistance:

$$\sigma_n = \frac{d}{A(1-p)R_{tr}} \quad (5)$$

Figure 9A shows the conductivity of NR35 and AG200 layers as a function of g . σ_n increases rapidly with this parameter due to the trap filling. We observe that the conductivity is not significantly changed with the sensitizer. On the other hand, it depends on the ZnO nanostructure. The conductivity of the NR35 layers is much higher than the AG200 one. This shows that the electrical connection between the sub-micrometer sized spheres is significantly poorer than that between the nanorods. These spheres are more difficult to sinter than the

nanorods. From τ_n and τ_{tr} measured by IS, we have also estimated the effect of the ZnO structure on the chemical diffusion coefficient of electrons, noted D_n .

$$D_n = d^2/\tau_{tr} \quad (6)$$

In Figure 9B, D_n is plotted as a function of g . As expected, the behavior is similar to that found for σ_n and D_n is much larger for NR35 layers compared to the AG200 ones.

Using the IS data, we have also determined the electron diffusion length (L_n) defined as the average distance traveled by the electrons in ZnO before recombination. This parameter is given by:[6]

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = d \sqrt{\frac{\tau_n}{\tau_{tr}}} \quad (7)$$

The results are displayed in Figure 10. Two different behaviors are observed. L_n is longer than 100 nm in the case of the NR35 layers and significantly shorter in the case of AG200 photoelectrodes.

Conclusions

In conclusion, we have introduced the use of a ruthenium polypyridyl dye containing a hexasulfanyl-styryl modified bipyridyl group as ancillary ligand, coded TG6, for ZnO photoelectrode sensitization. This dye has been investigated for the sensitization of porous layers made of sintered nanorods particles and nanocrystallites spherical aggregates and it has been compared to the metal-free D149 organic dye. The AG200 layers show a remarkable reflectance in the visible wavelength region, but poor crystallographic quality. They adsorb more dye than the NR35 layers but do not generate more current when they are used as building blocks of photoelectrodes. TG6 attached to ZnO has a broaden absorbance spectrum in the blue and red regions compared to the D149 dye and then ensures a better sunlight harvesting. We have shown that TG6 is highly relevant combined with porous NR35

photoelectrodes made of ZnO rod-like nanoparticles and the optimal power conversion efficiency has been measured at 5.30%. The impedance spectroscopy study carried out over a large applied voltage range has shown that the electron lifetime is longer in the aggregates but that the transport time is also longer. On the whole, the charge collection is more efficient in the NR35 photoelectrodes. The conductivity measurements show that the NR35 layers are more conducting than the AG200 ones. The electrical connections that results from the sintering process are much better for the nanorods compared to the spheres.

Acknowledgements :

Borun chemicals is acknowledged for providing us with the TG6 dye. The authors acknowledge the French SEAM labex for financial support (PR-F-2012 project). Yuly Kusumawati acknowledges Campus France and the Higher Education Ministry of Indonesia (DIKTI) government for financial support in the framework of the DDIP collaboration program. Dr. Bruno Viana and Patrick Aschehoug (IRCP_Paris, France) are thanked for PL spectrum measurements.

References :

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737-740
- (2) K. Kalyanasundaram ed., Dye-Sensitized Solar Cells, EPFL press, Lausanne, 2010
- (3) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663
- (4) Yella A.; Lee, H.-W.; Tsao, H.N.; Yi, C.; Chandiran, A.K.; Nazeeruddin, M.K.; Wei-Guang Diao, E.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin S.M.; Grätzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, **2011**, *334*, 629-634
- (5) Law, M.; Greene, L.E.; Johnson, J.C.; Saykally R. and Yang P., Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 455.
- (6) Magne, C.; Moehl, T.; Urien, M.; Grätzel, M.; Pauporté, T. Effects of ZnO Film Growth Route and Nanostructure on Electron Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 2079-2088.
- (7) Martinson, A.B.; Goes, M.S.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Pellin M.J. and Hupp, J.T Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Nanotubes: Evidence for Highly Efficient Charge Collection and Exceptionally Rapid Dynamics, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4015.
- (8) Le Bahers, T.; Labat, F.; Pauporté T. and Ciofini, I. Solvent and Additives Effects on the Open Circuit Voltage of ZnO Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14710–14719.
- (9) Zhang, Q.; Chou, T.P.; Russo, B.; Jenekhe S.A. and Cao, G. Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2402 –2406.
- (10) Cheng, H.; Hsieh, W. High Efficiency Metal-Free Organic-Dye-Sensitized Solar Cells with Hierarchical ZnO Photoelectrode. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 442–447.
- (11) Cheng, H.; Hsieh, W., Electron Transfer Properties of Organic Dye-Sensitized solar Cells based on Indoline-Sensitizers with ZnO Nanoparticles. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 485202.
- (12) Lupan, O.; Guérin, V.M.; Tiginyanu, I.M.; Ursaki, V.V.; Chow, L.; Heinrich H.; and Pauporté, T. Vertically-Oriented Well-Aligned ZnO Nanowires Arrays Electrodeposited on ITO- Coated Glass and their Integration in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. A* **2010**, *211*, 65-73.
- (13) Elbelghiti, H.; Pauporté, T.; Lincot, D. Mechanistic Study of ZnO Nanorod Array Electrodeposition. *Phys. Status Solidi (a)* **2008**, *205*, 2360-2364.
- (14) Guérin, V.M. ; Pauporté, T. From Nanowires to Hierarchical Structures of Template-Free Electrodeposited ZnO for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2971-2979.

- (15) Guérin, V.M. ; Elias, J. ; Nguyen, T.T. ; Philippe, L. ; Pauporté, T. Ordered Networks of ZnO-Nanowire Hierarchical Urchin-like Structures for Improved Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12948–12955.
- (16) Lee, S.; Jeong, S.; Kim, D.; Hwang, S.; Jeon, M.; Moon, J.; ZnO Nanoparticles with Controlled Shapes and Sizes Prepared using a Simple Polyol Synthesis. *Superlattice Microst.* **2008**, *43*, 330-339
- (17) Poul, L.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt and Nickel) : Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3123-3132
- (18) Couto, G.G.; Klein, J.J.; Schreiner, W.H.; Mosca, D.H.; De Oliveira, A.J.A.; Zarbin, A.J.G.; Nickel Nanoparticles Obtained by a Modified Polyol Process: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311*, 461-468
- (19) Kodama, D.; Shinoda, K.; Sato, K.; Sato, Y.; Jeyadevan, B.; Tohji, K.; Synthesis of Size-Controlled Fe–Co Alloy Nanoparticles by Modified Polyol Process. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 2396-2398.
- (20) Collins, I.R.; Taylor, S.E. Non-Aqueous Thermal-Decomposition Route to Colloidal Inorganic Oxides. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1277-1281
- (21) Dakhlaoui, A.; Jendoubi, M.; Smiri L.S.; Kanaev, A.; Jouini. N. Synthesis, Characterization and Optical Properties of ZnO Nanoparticles with Controlled Size and Morphology. *J. Crystal Growth.* **2009**, *311*, 3989-3996
- (22) Bell, N.S.; Tallant, D.R. Ripening and Growth of Zinc Oxide Nanorods From Nanoparticles in 1,4 Butanediol Solvent. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *51*, 158-168
- (23) Hosni, M.; Kusumawati, Y.; Farhat, S.; Jouini, N.; Pauporté, Th. Effects of Oxide Nanoparticle Size and Shape on Electronic Structure, Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cell Photoelectrodes, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 16791–16798.
- (24) Trenque, I ; Mornet, S ; Duguet, E ; Gaudon, M New Insights into Crystallite Size and Cell Parameters Correlation for ZnO Nanoparticles Obtained from Polyol-Mediated Synthesis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12811-12817.
- (25) Ren, Y.; Zhen, Y.Z.; Zhao, J.; Chen, J.F.; Zhou, W.; Tao, X. A comparative Study on Indoline Dye- and Ruthenium Complex-Sensitized Hierarchically Structured ZnO Solar cells. *Electrochem. Commun.* **2012**, *16*, 57-60.
- (26) Pauporté, T.; Magne, C. Impedance Spectroscopy Study of N719-Sensitized ZnO-Based Solar Cells. *Thin Solid Films* **2014**, *560*, 20-26.
- (27) Saito, M; Fujihara, S. Large Photocurrent Generation in Dye-Sensitized ZnO Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 280–283
- (28) Memarian, N.; Concina, I. ; Braga, A. ; Rozati, S.M. ; Vomiero, A.; Sberveglieri, G. Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 12529–12533.

- (29) Chen, L.Y.; Yin, Y.T. Efficient Electron Transport in ZnO Nanowire/Nanoparticle Dye-Sensitized Solar Cells via Continuous Flow Injection Process. *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 8480-8488.
- (30) Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.E.; Hagfeldt, A. Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes. *Langmuir* **2000**, *16*, 4688-4694.
- (31) Bedja, I.; Kamat, P.V.; Hua, X.; Lappin, P.G.; Hotchandani, S. Photosensitization of Nanocrystalline ZnO Films by bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II). *Langmuir* **1997**, *13*, 2398-2403.
- (32) Horiuchi, H.; Kaoh, R.; Hara, K.; Yanagida, M.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. Electron Injection Efficiency from Excited N3 into Nanocrystalline ZnO Films: Effect of(N3-Zn²⁺) Aggregate Formation. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2570-2574.
- (33) Howie, W.H.; Claeysens, F.; Miura, H.; Peter, L.M. Characterization of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Utilizing High Absorption Coefficient Metal-Free Organic Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1367-1375.
- (34) Guérin, V.M.; Magne, C.; Pauporté, T. ; Le Bahers, T. ; Rathousky, J. Nanoporous Electrodeposited versus Nanoparticulate ZnO Porous Films of Similar Roughness for Dye Sensitized Solar Cell Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2010**, *2*, 3677-3685.
- (35) Yoshida, T.; Zhang, J.; Komatsu, D.; Sawatani, S.; Minoura, H.; Pauporté, T.; Lincot, D.; Oekermann, T.; Schlettwein, D.; Tada, H.; Wörhle, D.; Funabiki, K.; Matsui, M.; Miura, H. and Yanagi, H. Electrodeposition of Inorganic / Organic Hybrid Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 17-43.
- (36) Magne, C.; Urien, M.; Pauporté, T. Enhancement of Photovoltaic Performances in Dye-Sensitized Solar Cells by Co-Sensitization with Metal-Free Organic Dyes, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 6315-6318.
- (37) Higashijima, S.; Miura, H.; Fujita, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Yoshida, T.; Matsui, M. Highly Efficient New Indoline Dye Having Strong Electron-Withdrawing Group for Zinc Oxide Dye-Sensitized Solar Cell. *Tetrahedron* **2011**, *167*, 6289-6293
- (38) Higashijima, S.; Inoue, Y.; Miura, H.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Yoshida, T.; Matsui, M. Organic Dyes Containing Fluorene-Substituted Indoline Core for Zinc Oxide Dye-Sensitized Solar Cell. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2721-2724.
- (39) Matar, F.; Ghaddar, T.H.; Walley, K.; DosSantos, T., Durrant, J.R.; O'Regan, B. A New Ruthenium Polypyridyl Dye, TG6, whose Performance in Dye-Sensitized Solar Cells is Surprisingly Close to that of N719, the Dye to Beat for 17 Years. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4246-4253.
- (40) O'Regan, B.; Li Xiaoe, L.; Ghaddar T.; Dye Adsorption, Desorption, and Distribution in Mesoporous TiO₂ Films, and Its Effects on Recombination Losses in Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 7203-7215.
- (41) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, et al. Gaussian 09, Revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

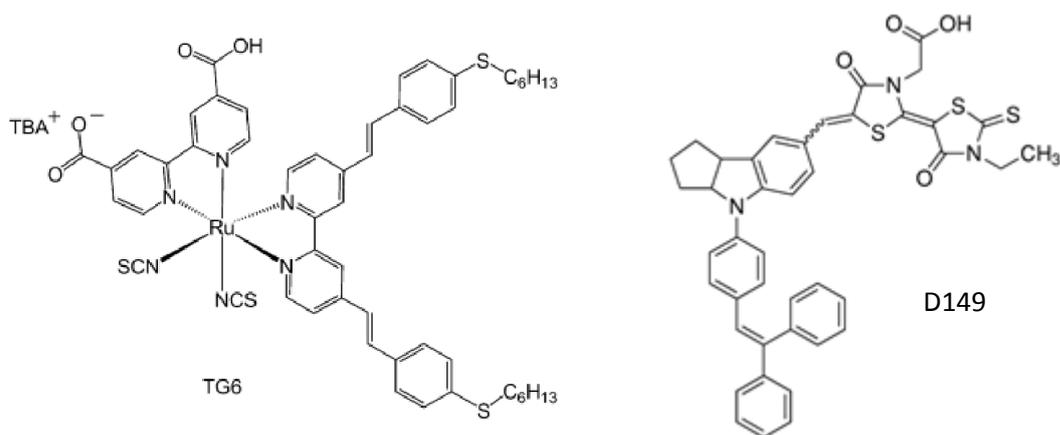
- (42) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648– 5652.
- (43) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Set for Molecular Calculations. I. Second Row Atom, Z=11-18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639– 5648.
- (44) R, Krishnan.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Function. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650– 654.
- (45) Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum: New York, **1977**; Vol. 3, pp 1– 28.
- (46) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Transition Metal Atom Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270– 283.
- (47) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including Outermost Core Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- (48) Cossi, M.; Barone, V. Polarizable Dielectric Model of Solvation with Inclusion of Charge Penetration Effects. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708–4717.
- (49) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. Energies, Structures, and Electronic Properties of Molecules in Solution with C-PCM Solvation Model. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- (50) Runge, E., Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*, 997-1000.
- (51) Van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957.
- (52) Wolf, P.E; Maret G., Weak Localization and Coherent Backscattering of Photons in Disordered Media. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2696- 2699.
- (53) Magne, C; Urien, M.; Pauporté, Th. Growth of Porous Light Scattering Sub-micrometer particle films by Occlusion Electrolysis for Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochim. Acta*, **2013**, *110*, 382-386.
- (54) Ham, H, W; Kim, Y. S. Theoretical Study of Indoline Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Thin Solid Films*, **2010**, *518*, 6558-6563.
- (55) Le Bahers, T. ; **Pauporté, T.** ; Scalmani, G ; Adamo, C ;, Ciofini, I. A *TD-DFT* Investigation of Ground and Excited State properties in Indoline Dyes used for Dye-Sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11276–11284.
- (56) Kim, J. Y; Kim, Y. H; Kim Y. S. Indoline Dyes with Various Acceptors for Dye-Sensitized Solar Cells. *Current Applied Physics*, **2011**, S117-S121.
- (57) Lee, T-H; Sue, H-J; Cheng, X. Solid-state Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Nanoparticle and Nanorod Array Hybrid Photoanodes. *Nanoscale Research*. **2011**, *6*, 517.

- (58) Bisquert, J.; Vikhrenko, V. S. Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2313-2322.
- (59) Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 949-958.
- (60) Bisquert, J. Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 325-333.
- (61) Bisquert, J. Chemical Diffusion Coefficient of Electrons in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2323-2332.
- (62) Hauch, A.; Georg, A. Diffusion in the Electrolyte and Charge-Transfer Reaction at the Platinum Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 3457-3466.
- (63) Adachi, M.; Sakamoto, M.; Jiu, J.; Ogata, Y.; Isoda, S. Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 13872-13880.
- (64) Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Palomares, E.; Otero, E.; Kuang, D.; Zakeeruddin, S.M.; M. Grätzel, M. Correlation Between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6550-6560.
- (65) Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F. In *Dye-Sensitized Solar Cells*; Kalyanasundaram, K., Ed.; EPFL Press: Lausanne, Switzerland, 2010; Chapter 12, pp 457-554.
- (66) Kusumawati, Y.; Hosni, M.; Martoprawiro, M.A.; Cassaignon, S.; Pauporté T. *Charge Transport and Recombination in TiO₂ Brookite Photoelectrode*. *Phys. Chem. C* **2014**, DOI: 10.1021/jp5047479.
- (67) Bisquert, J.; Mora-Sero, I., Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 450-456.
- (68) Villanueva-Cab, J.; H. Wang, H.; G. Oskam, G.; L.M. Peter, L.M. Electron Diffusion and Back Reaction in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Nonlinear Recombination Kinetics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 748-751.
- (69) Gonzalez-Vazquez, J.P.; Oskam, G.; Anta, J.A. Origin of Nonlinear Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells: Interplay Between Charge Transport and Charge Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22687-22697.
- (70) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.

Table 1: Dye absorption coefficients and solar cell I-V curves characteristics under 100 mW.cm⁻², AM 1.5G filtered illumination.

Dye	$\epsilon / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ (λ_{max}) ^a	Nanostructure	d ^b / μm	V _{oc} / V	J _{sc} / mA.cm ⁻²	FF/ %	η / %	α	β
D149	72,350 (530 nm)	NR35	19.4	0.548	12.68	69.3	4.82	0.103	0.613
		AG200	30.0	0.540	12.37	68.3	4.59	0.112	0.597
TG6	22,450 (550 nm)	NR35	16.6	0.530	15.70	64.2	5.30	0.118	0.670
		AG200	22.0	0.532	12.28	71.5	4.67	0.136	0.717

^a Absorption coefficient measured in DMF. For comparison $\epsilon_{\text{N719}} = 13,610 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$). ^b Film thickness.



Schematic 1 : Molecular structures of TG6 and D149 dyes.

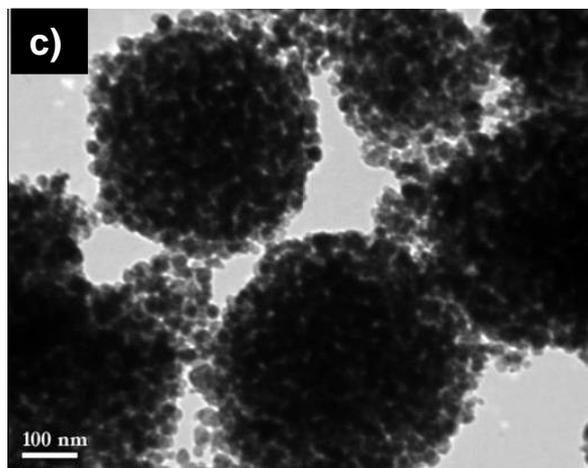
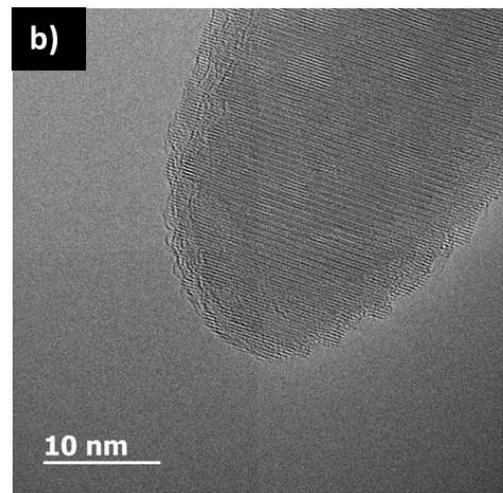
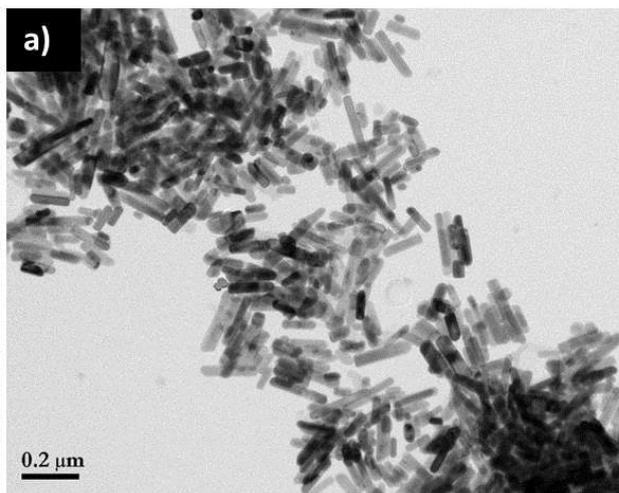


Figure 1 : (a) TEM image of NR35 nanorods; (b) High resolution TEM image of a NR35 nanorod; (c) TEM image AG200 nanocrystallite aggregates.

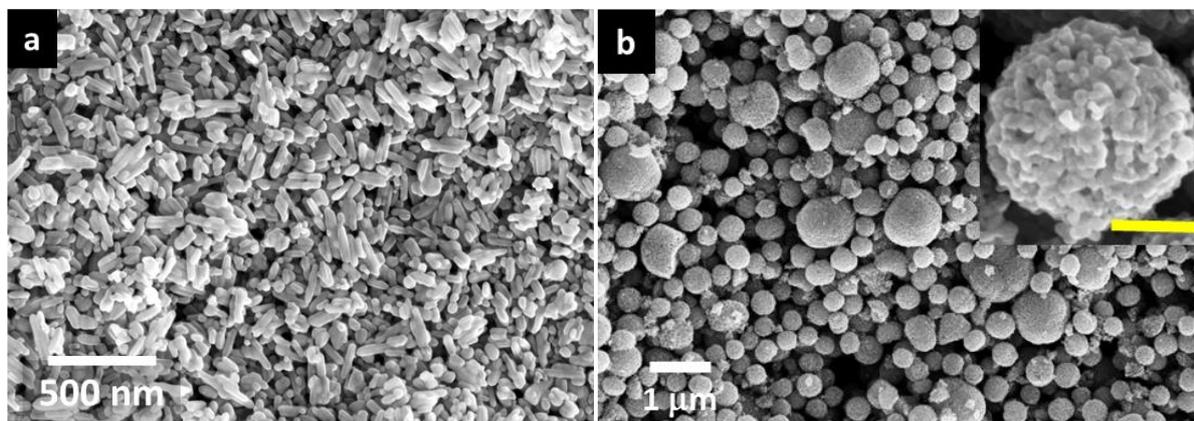


Figure 2 : SEM top view of (a) a NR35 layer and (b) a AG200 layer. The inset is a zoom view of a sphere with a scale bar of 100 nm.

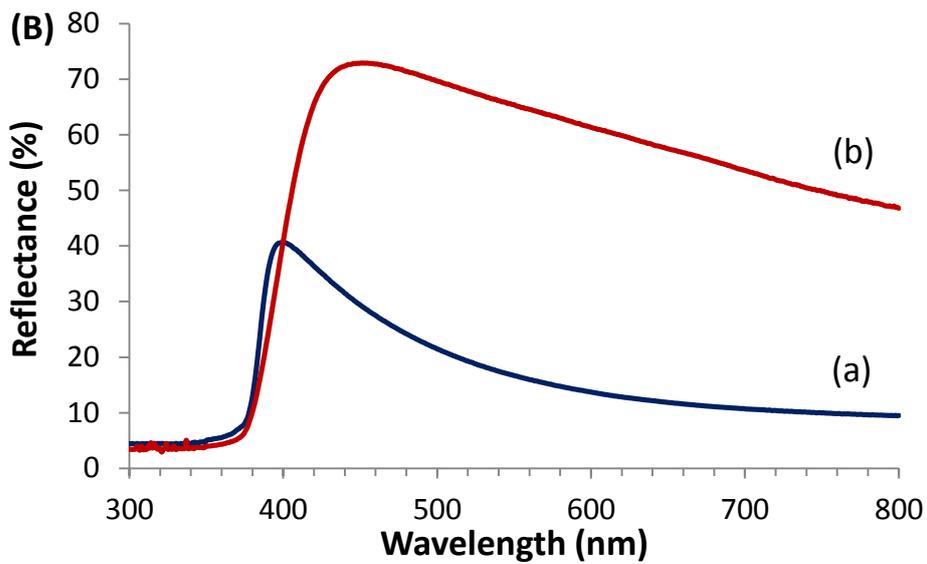
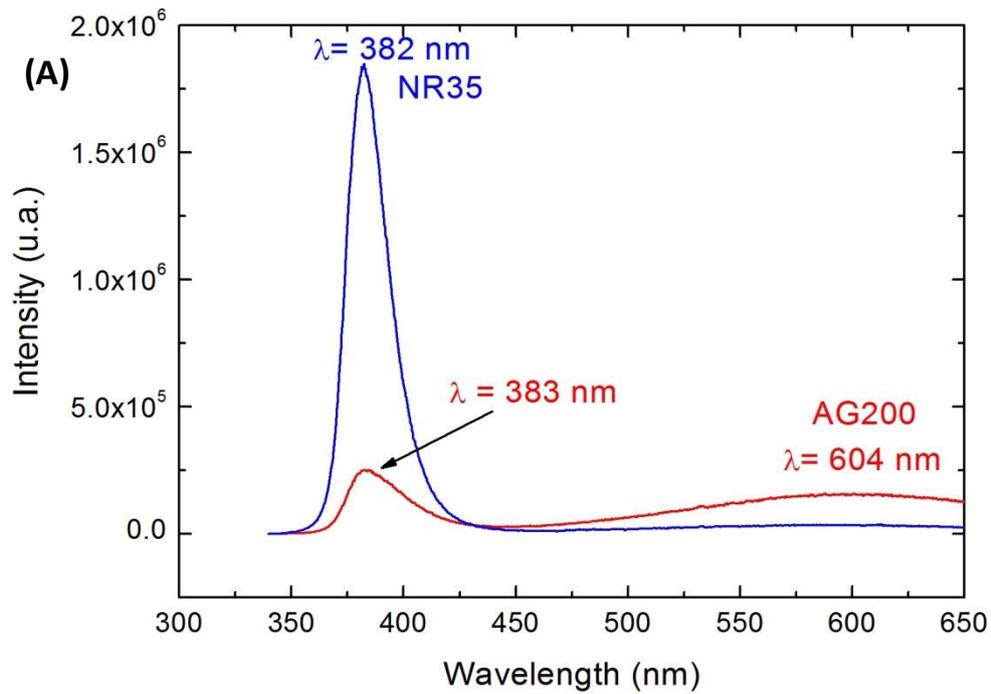


Figure 3: (A) PL spectra at room temperature of naked NR35 and AG200 porous films (excitation at 266 nm). (B) Reflectance of the naked films : (a) NR35 and (b) AG200 films.

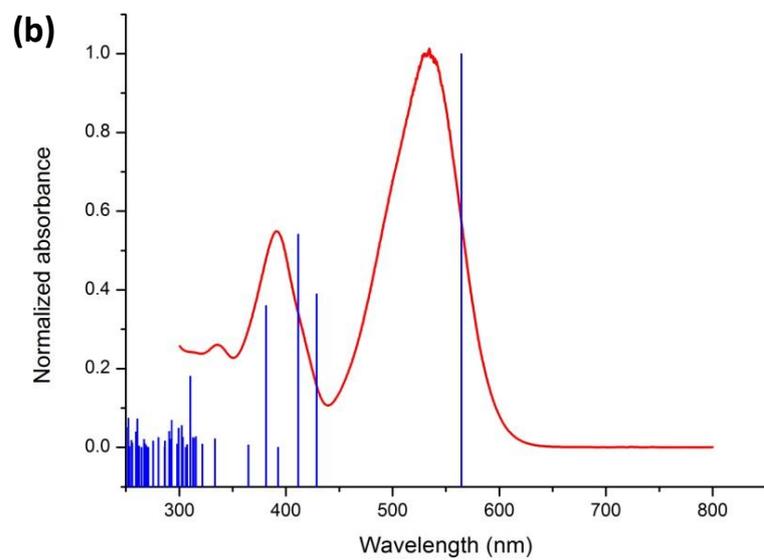
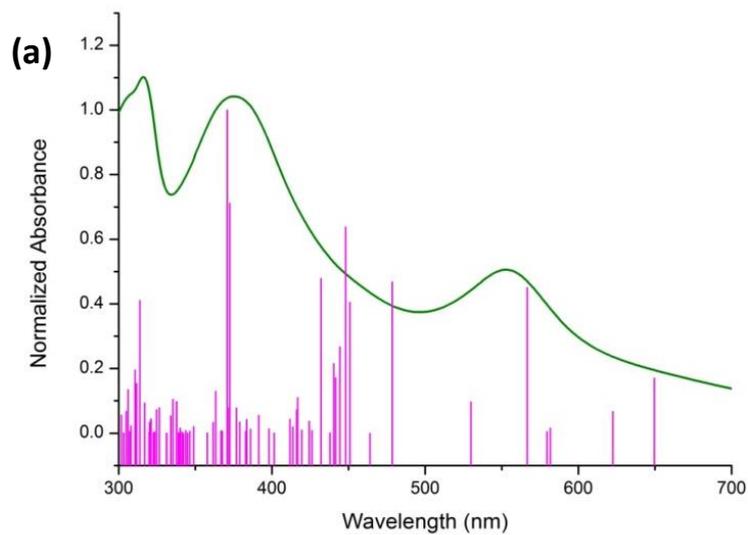


Figure 4. UV-Vis Spectra of (a) TG6 in CH_2Cl_2 (Green: experimental, purple: computational) and (b) D149 in DMF (Red: experimental; blue: computational)

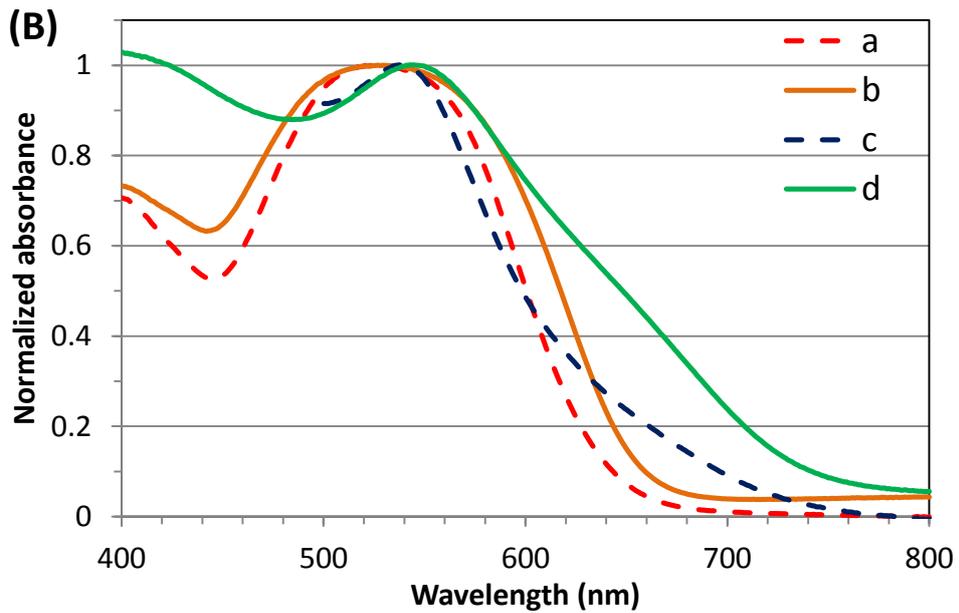
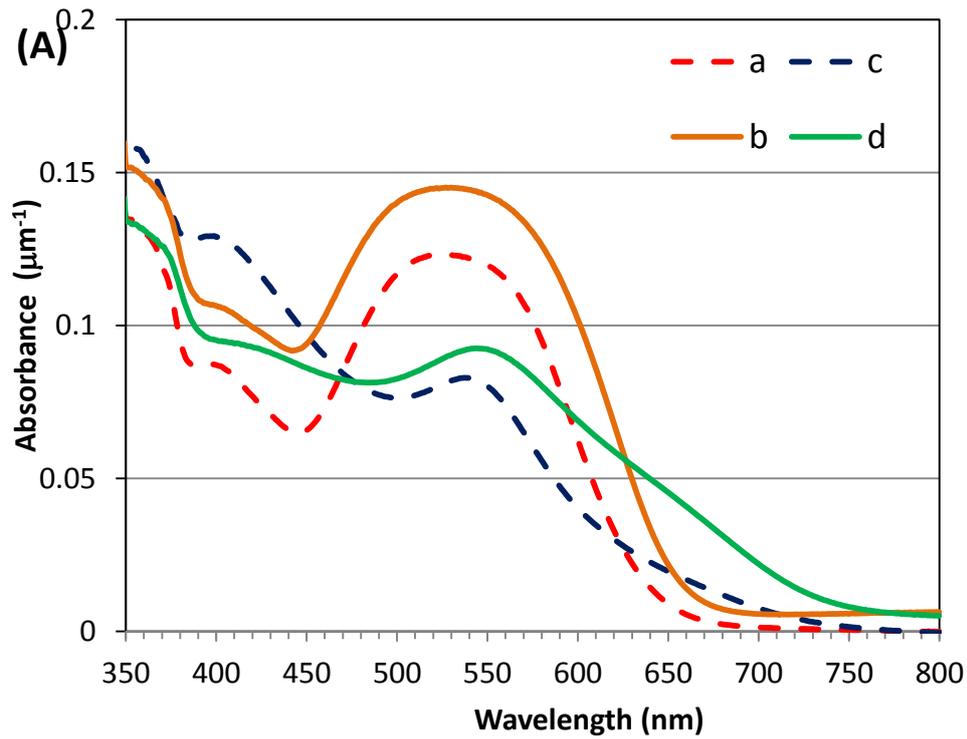


Figure 5 : (a) Absorbance of the sensitized layers (reported by micrometer). (B) Absorbance at the dye absorption maximum. (a) NR35_D149, (b) AG200_D149, (c) NR35_TG6 and (d) AG200_TG6.

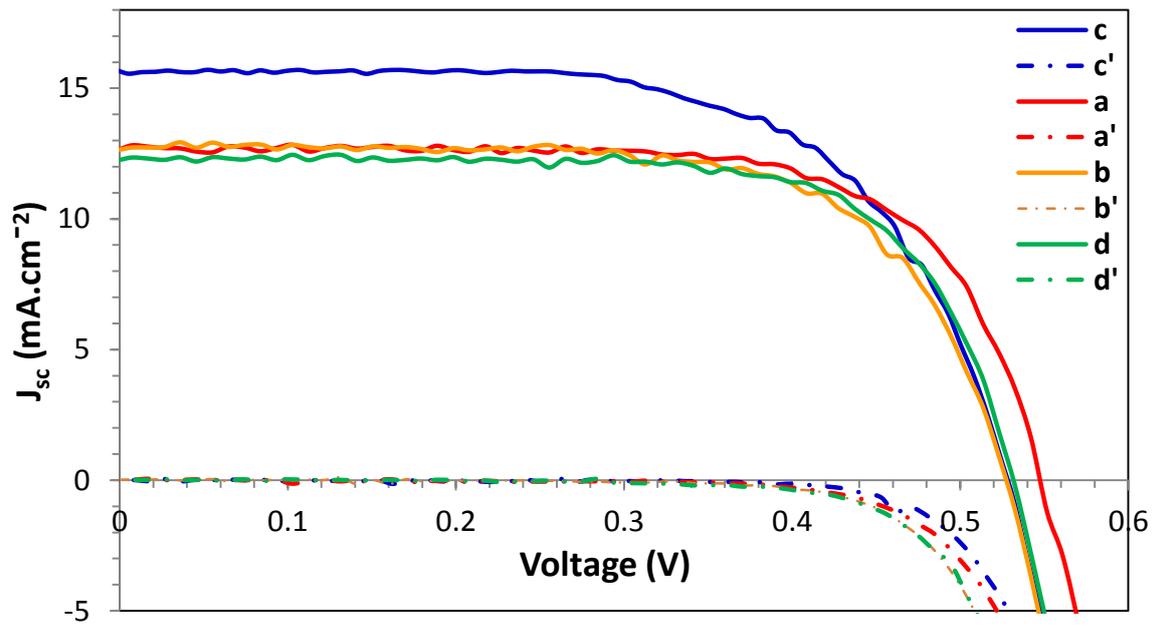


Figure 6 : I-V curves under 1 sun illumination of the investigated solar cells. (a) NR35_D149, (b) AG200_D149, (c) NR35_TG6 and (d) AG200_TG6. The dashed lines are the dark currents of the cells (a'-d').

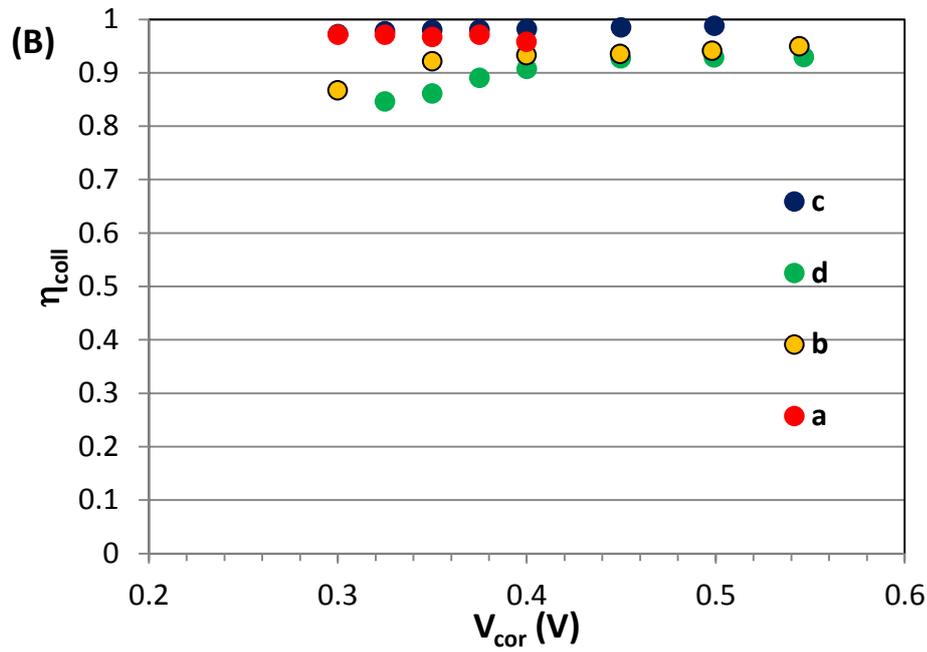
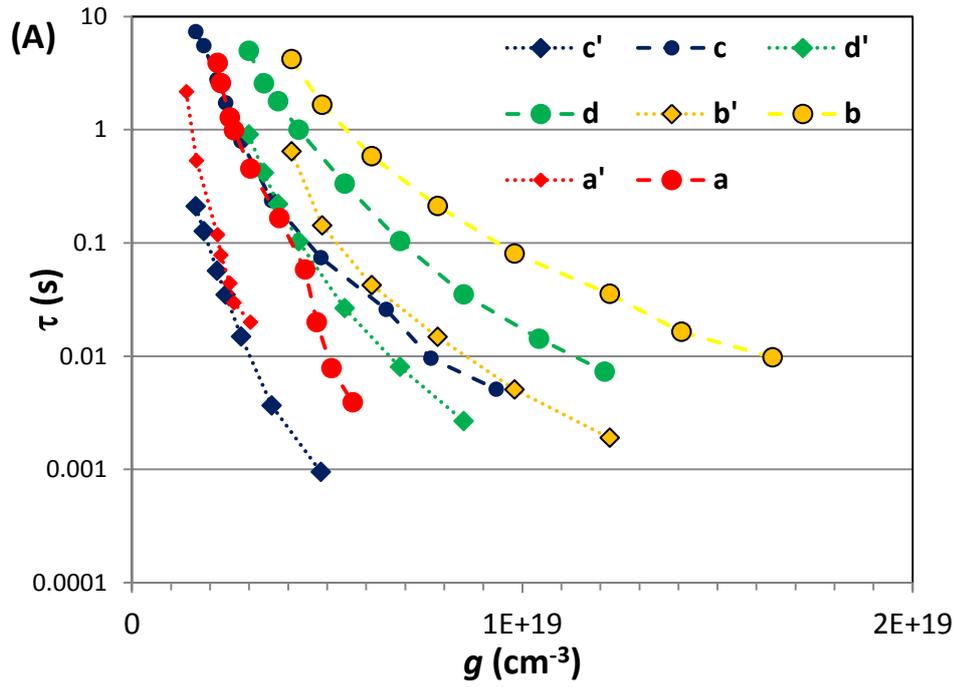


Figure 8 (A) τ_n and τ_{tr} versus g . (B) η_{coll} versus g (a) NR35_D149, (b) AG200_D149, (c) NR35_TG6 and (d) AG200_TG6.

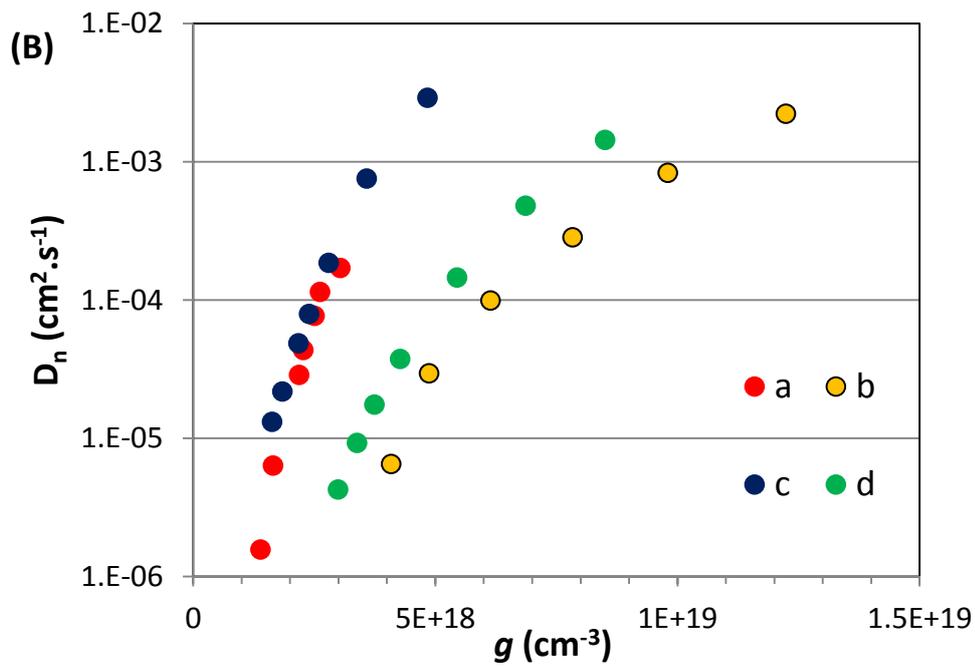
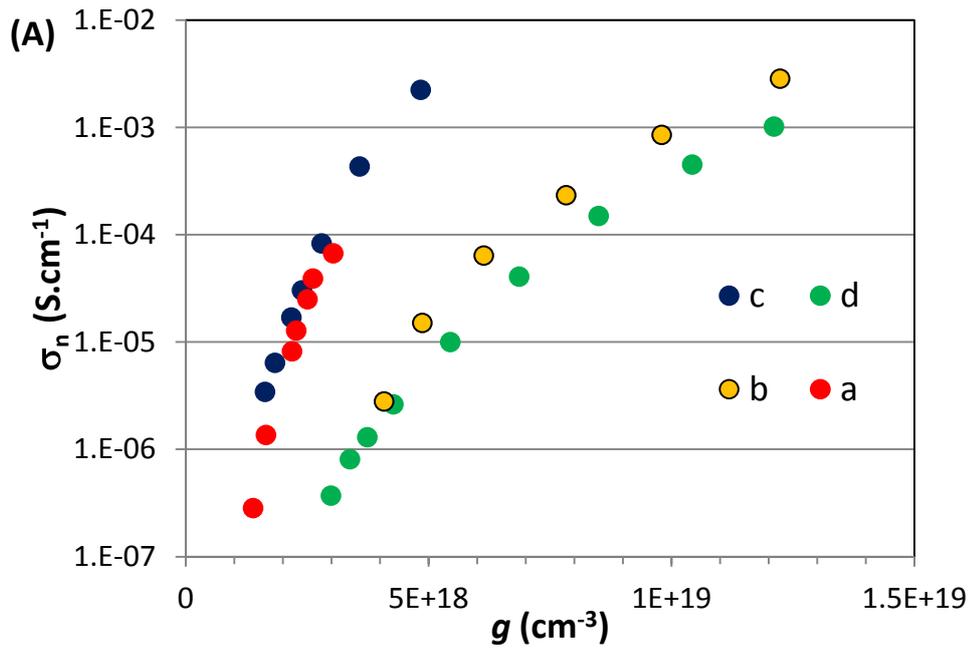


Figure 9: (A) σ_n versus g . (B) D_n versus g . (a) NR35_D149, (b) AG200_D149, (c) NR35_TG6 and (d) AG200_TG6.

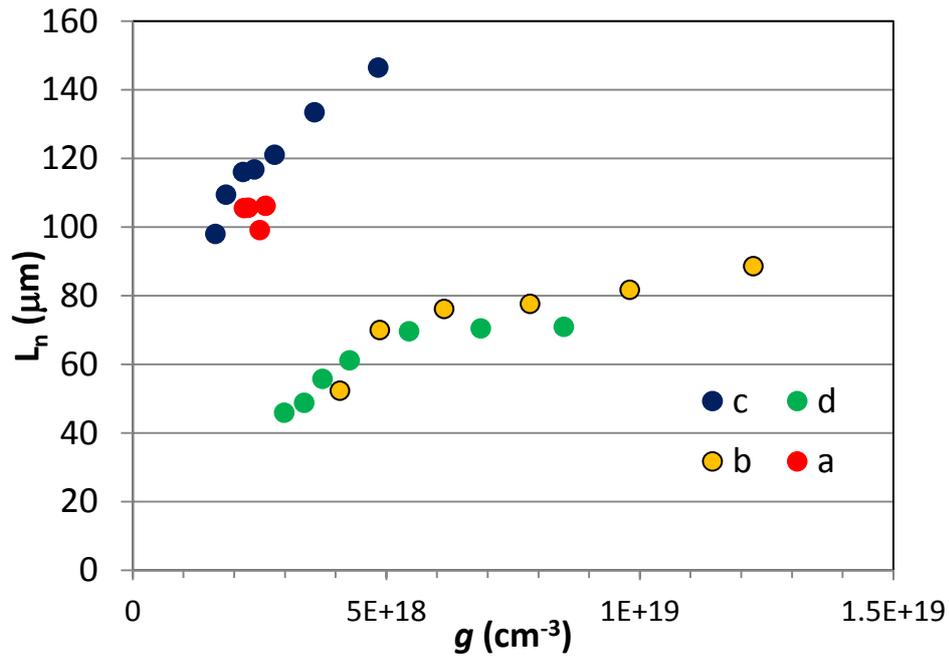


Figure 10 : L_n versus g . (a) NR35_D149, (b) AG200_D149, (c) NR35_TG6 and (d) AG200_TG6.

Ruthenium Polypyridyl TG6 Dye for the sensitization of Nanoparticle and Nanocrystallite Spherical Aggregate Photoelectrodes.

M. Hosni^{a,b}, Y. Kusumawati^{a,c}, S. Farhat^b, N. Jouini^b, A. L. Ivansyah^c, M. A. Martoprawiro^c, Th. Pauporté^{a*}

^aInstitut de Recherche de Chimie-Paris, CNRS – Chimie ParisTech, UMR8247, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

^bLaboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM UPR 3407, Université Paris 13/ CNRS, Sorbonne Paris Cite, 93430 Villetaneuse, France.

^cInorganic and Physical Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi Bandung (ITB), Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia.

Table S1: Effect of annealing temperature of AG200 porous films on the I-V parameters of DSSCs sensitized by the D149 dye measured under AM1.5G filtered 100 mW.cm⁻² illumination.

T° annealing/°C	d/ μm	V_{oc}/ V	J_{sc}/ mA.cm⁻²	FF/ %	η/%
350	14.6	0.517	9.16	70.4	3.33
375	16.9	0.530	11.19	71.0	4.21
400	16.2	0.527	12.67	68.6	4.58
425	17.0	0.545	11.31	68.2	4.21

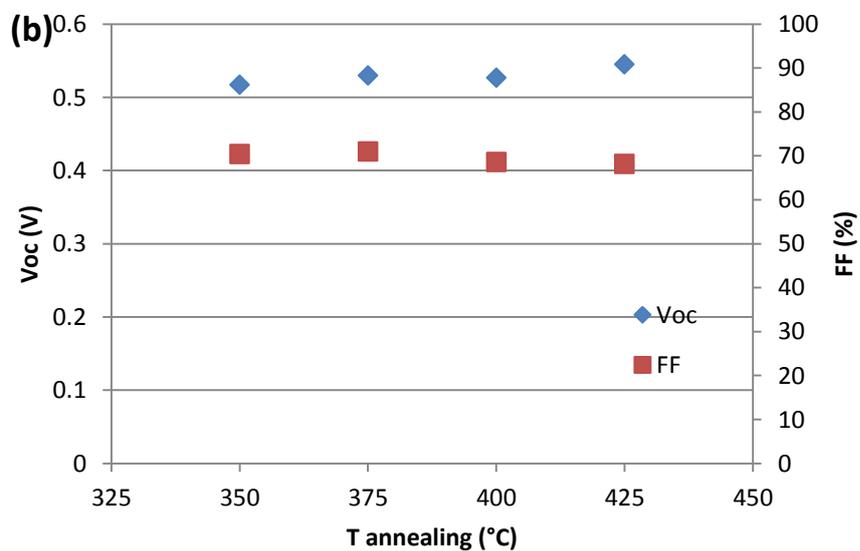
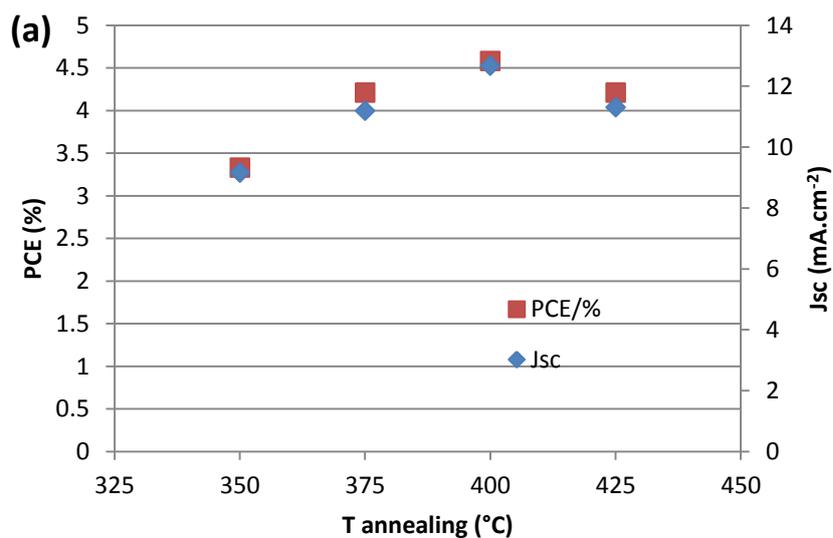


Figure S1: Effect of annealing temperature on the I-V curve characteristics of AG200 DSSCs sensitized with the D149 dye.

Table S2 : Effect of AG200 porous film thickness on the I-V parameters of DSSC sensitized by the D149 dye measured under AM1.5G filtered 100 mW.cm⁻² illumination. ZnO layer annealed at 400°C.

d/ μm	V _{oc} / V	J _{sc} / mA.cm ⁻²	FF/ %	η / %
9	0.61	7.31	57.7	2.56
20	0.55	11.72	60.1	3.85
27	0.54	12.45	67.9	4.58
30	0.54	12.37	68.3	4.59
35	0.54	12.13	68.3	4.46
38.7	0.53	10.07	68.3	3.62

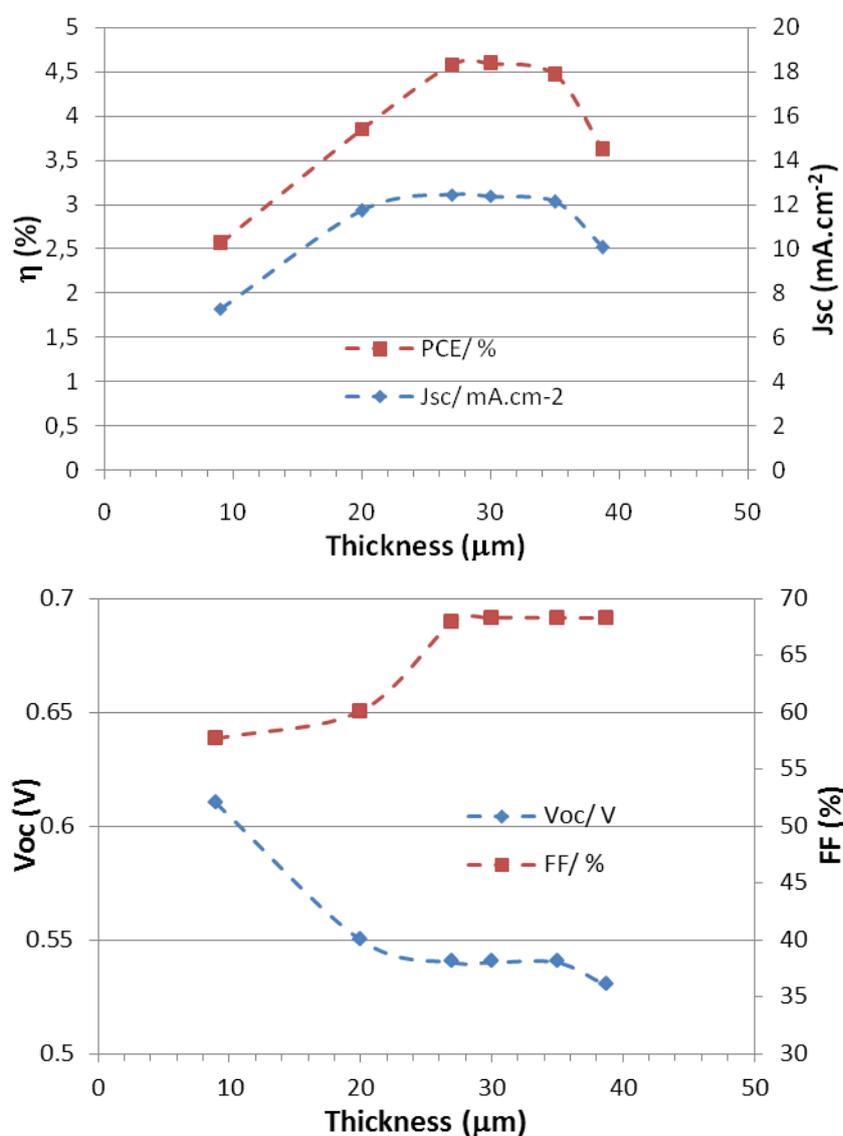


Figure S2 : Effect AG200 layer thickness on the I-V curve characteristics of AG200 solar cells sensitized with the D149 dye.

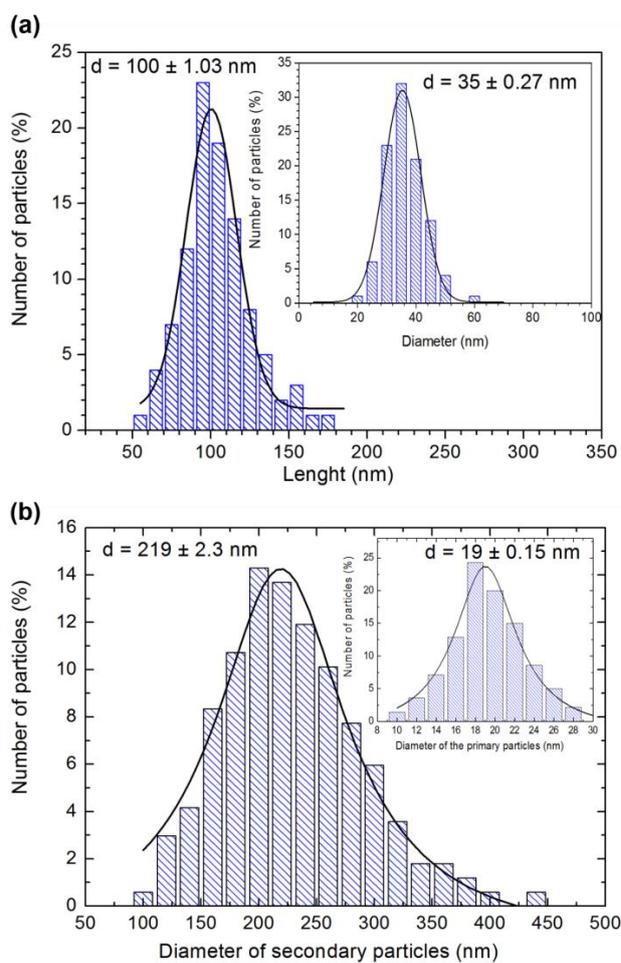
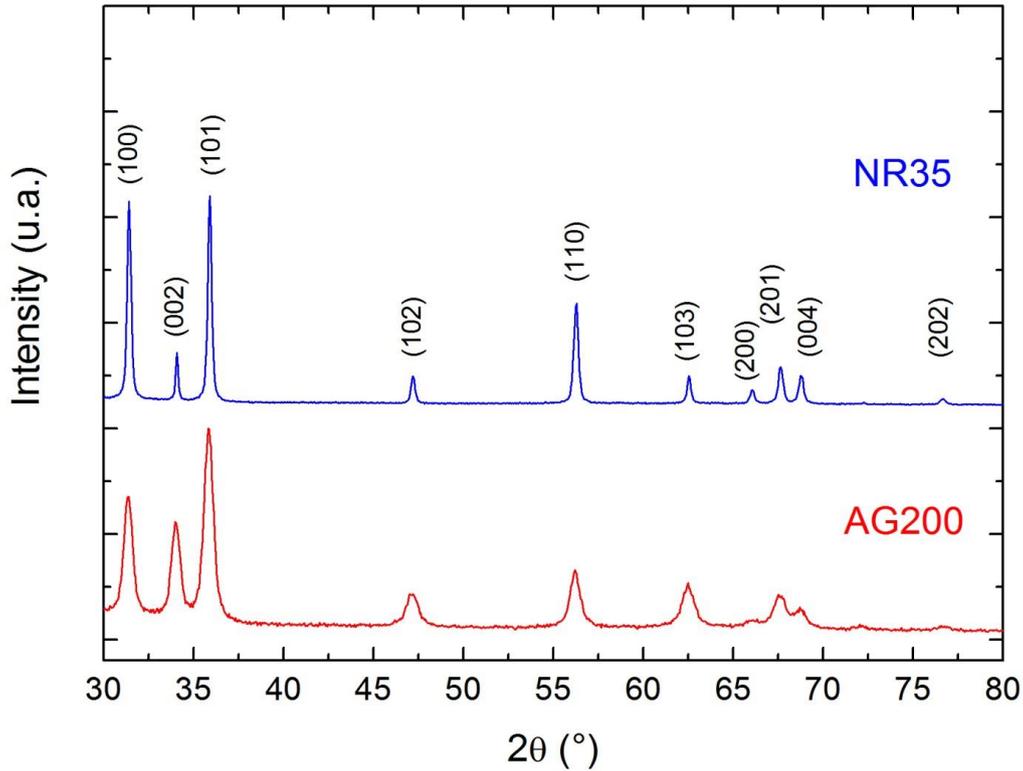


Figure S3 : Size distribution diagrams. (a) NR35 nanorod length (the inset shows the NR35 diameter). (b) AG200 aggregate diameter (the inset show the size distribution of the nanocrystallites that form the aggregates).



The average crystalline size of the ZnO film was estimated from X-ray diffraction patterns using the Scherrer method:

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{(\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2)^{1/2} \cdot \cos \theta_B}$$

where β_{obs} is the measured broadening of a diffraction peak or full-width-half-maximum (FWHM), β_{ins} the instrumental broadening, K is Scherrer's constant (0.89), λ is the wavelength of the X-ray radiation (0.154056 nm) and θ_B is the Bragg diffraction angle. $\beta = (\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2)^{1/2}$ is the FWHM of the peak after correction for peak broadening which is caused by the diffractometer. The crystallite sizes $D_{(hkl)}$ were determined from the (hkl) peaks with the Software X'Pert HighScore (by PANalytical B.V.).

Size for AG200 using the XRD peak FWHM :

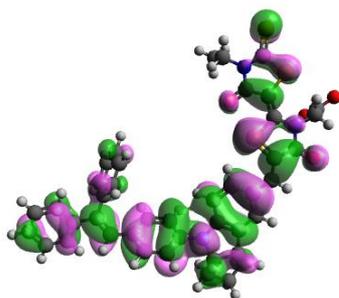
$$D_{(100)} = 18.2 \text{ nm}; D_{(002)} = 20.4 \text{ nm}; D_{(101)} = 17.4 \text{ nm}$$

Figure S4 : XRD patterns of NR35 and AG200 ZnO films. Analysis of the nanocrystallite size in AG200 aggregates.

Table S3: Calculated TD-DFT spectra of TG6 and D149 above 350 nm with oscillator strength, $f > 0.1$.

Wavelength , λ (nm)	Oscillator strength, f	Major contribution
TG6		
566.54	0.2585	HOMO-2 \rightarrow LUMO
478.41	0.2681	HOMO \rightarrow LUMO+2
450.89	0.2323	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2
448.11	0.3656	HOMO \rightarrow LUMO+3
444.36	0.1534	HOMO-4 \rightarrow LUMO
440.28	0.1238	HOMO-2 \rightarrow LUMO + 2
431.91	0.2749	HOMO-6 \rightarrow LUMO
372.50	0.4082	HOMO-5 \rightarrow LUMO+3
370.1	0.5729	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2
D149		
564.54	1.0766	HOMO \rightarrow LUMO
428.87	0.4214	HOMO-1 \rightarrow LUMO
411.47	0.5847	HOMO \rightarrow LUMO+1
381.41	0.3892	HOMO-2 \rightarrow LUMO

HOMO (194)



LUMO (195)

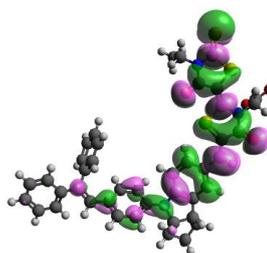
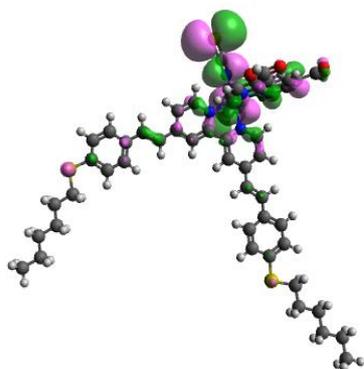


Figure S5a: HOMO and LUMO orbitals of the D149 dye. (Positive = green, Negative = purple, isovalue = 0.01)

HOMO-2



LUMO

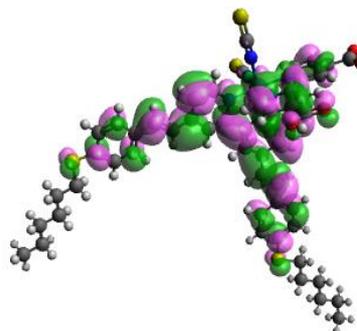
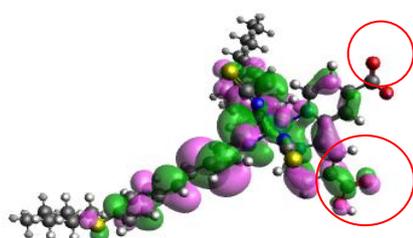


Figure S5b: HOMO-2 and LUMO orbitals of the TG6 dye. (Positive = green, Negative = purple, isovalue = 0.01).

TG6



D149

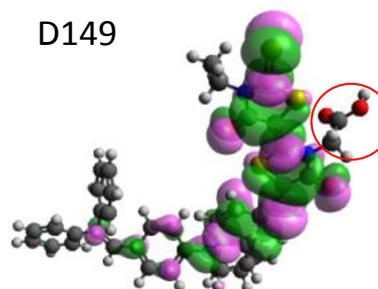


Figure S5c: Location of the carboxylate anchoring group of TG6 (left) and D149 (right) dyes.

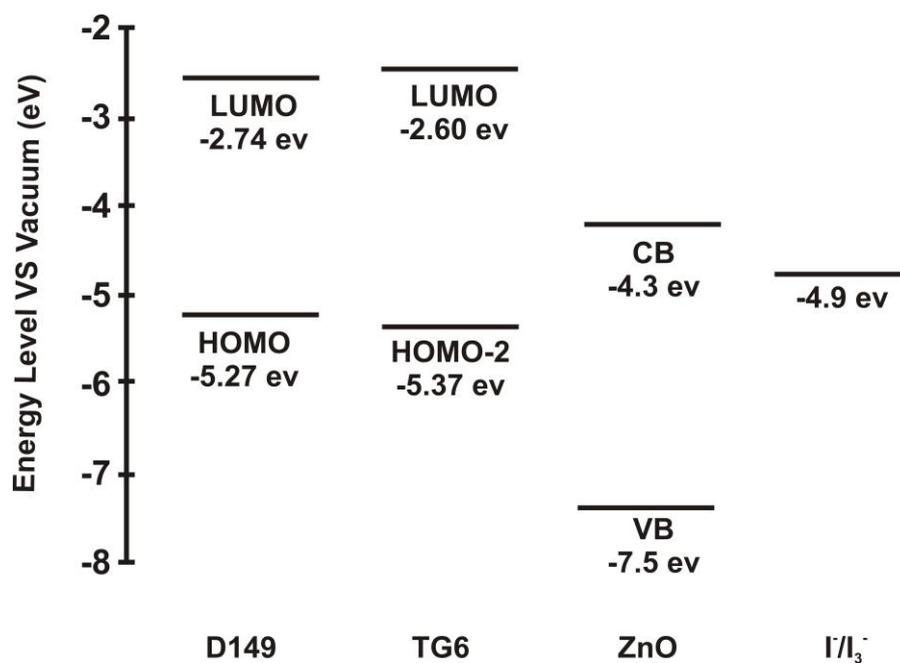


Figure S6: Energy diagram of dye orbitals, conduction band (CB)-valence band (VB) of ZnO and I₃⁻.

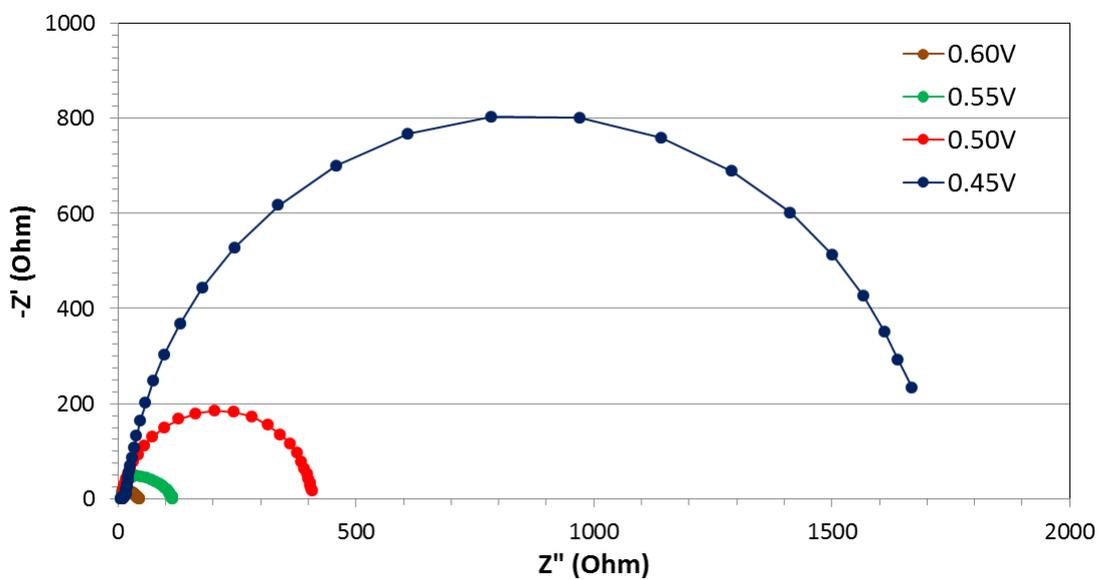


Figure S7: Typical EIS spectra of a ZnONR35_TG6 DSSC measured in the dark.

Résumé :

Optimisation du Procédé Polyol pour la synthèse de nanoparticules d'Oxyde de zinc : Mise à l'échelle du procédé et applications photovoltaïques

Grâce aux développements des méthodes de synthèse et de caractérisation, les nanomatériaux constituent un champ d'investigation de plus en plus actif et attractif. Cette thèse s'attache à étudier un procédé de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par voie polyol. Ce procédé a l'avantage de fournir une large variété morphologique de particules présentant une bonne qualité cristalline. Dans cette thèse, nous montrons qu'en variant les paramètres de synthèse nous pouvons moduler la taille, la distribution de taille et la morphologie des nanoparticules pour les obtenir en forme de nanosphères aussi fines que 6 nm ou des nanofils aussi longs que 600 nm. Notre étude systémique a porté sur un ensemble de paramètres qui contrôlent la réaction d'hydrolyse forcée incluant la stoechiométrie, la température, la nature du polyol mais également l'agitation, l'injection des réactifs et l'activation par ultra sons du milieu. Nous montrons que la forme des nanoparticules est déterminée par la compétition entre les réactions de croissance de différentes faces du cristal d'oxyde de zinc. Notre étude a permis aussi de comparer différents dispositifs de mélange comme le réacteur du laboratoire, le T de mélange et les jets libres. Par ailleurs, pour produire en masse ces nano objets nous avons développé une stratégie originale pour comprendre l'effet du mélange sur la taille des nanoparticules. Notre approche s'appuie sur la résolution numérique des équations de Navier-Stokes et la corrélation entre les profils d'énergie turbulente dissipée et la taille des nanoparticules mesurée expérimentalement. L'application au cas spécifique de l'oxyde de zinc nous a permis de produire jusqu'à ~50 g de nanoparticules par Batch. Ces nanoparticules ont par la suite été incorporées comme matériau semi conducteur dans des cellules photovoltaïques à colorant préparées à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. En effet, la richesse morphologique de ZnO obtenu par voie polyol laisse présager une bonne adsorption du colorant à sa surface. Nos résultats montrent que les rendements de photoconversion dépendent aussi bien de la morphologie que de la taille. Les meilleures cellules élaborées dans cette thèse ont un rendement qui avoisine 5.3 %.

Mots clés : Oxyde de zinc – nanoparticules – Procédé polyol – Mise à l'échelle – Cellules solaires à colorant DSC

Abstract:

Optimization of the polyol process for zinc oxide nanoparticles synthesis: Scale-up of the process and photovoltaic applications:

Thanks to developments in synthesis methods and characterization techniques, nanomaterials research field is increasingly active and attractive. This thesis aims to investigate the polyol process for zinc oxide nanoparticles synthesis. Indeed, this method has the advantage of providing a wide variety of particle morphology with a good crystalline quality. In this thesis, we show that by varying the synthesis conditions we can adjust the size, the size distribution and the morphology of nanoparticles to obtain either shaped nanospheres as small as 6 nm or nanowires as long as 600 nm. Our systemic study focused on a set of parameters that control the forced hydrolysis reaction including stoichiometry, temperature, nature of the polyol but also mixing, injection of reagents and ultrasound activation. We show that the shape of the nanoparticles is determined by the competition between growth rates of different zinc oxide crystal facets. Our study also compared different mixing devices such as laboratory reactor, T- mixer and impinging jets. Moreover, to mass produce zinc oxide nanoparticles, we developed an original strategy to understand the effect of mixing on nanoparticle size. In our approach, we correlate the turbulent energy dissipated as obtained from Computation Fluid Dynamics with the measured nanoparticle size. The application to the specific case of zinc oxide has allowed us to produce sample aliquots of ~50 g per Batch. These nanoparticles were subsequently incorporated into dye-sensitized solar cells as semi conducting material at the École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Indeed, the morphological richness of the zinc oxide produced via polyol process suggests good adsorption of the dye on their surfaces. Our results show that the photoconversion efficiencies depend both on the morphology and the size. Our best photoconversion efficiency approaches 5.3%.

Keywords: Zinc oxide – Nanoparticles – Polyol Process – Scale-up - Dye-sensitized solar cell DSC